

مقایسه خواص فیزیکی پارچه‌های پلی استری پوشش‌دهی شده با نانو ذرات پلی (۳- آلکیل تیوفن) با روش پلیمرشدن همزمان و روش رسوب دهی بخار شیمیایی

مریم جهان بیگلری^۱، جواد مختاری^{۲*}، مهدی نوری^۳، علی اصغر سرابی^۴، مجتبی ابوالقاسم پوراصفهانی^۱

چکیده

در این تحقیق، پارچه پلی استری با پوششی از نانوذرات پلی (۳- آلکیل تیوفن) به روش پلیمرشدن شیمیایی و لایه نشانی بخار شیمیایی تهیه شده است. پوشش‌دهی منسوج در محفظه پلیمرشدن در مدت زمان مشخص و دمای مورد نیاز (40°C و 8 h در پلیمرشدن همزمان و 65°C و 2 h در روش لایه نشانی بخار شیمیایی) انجام شده است. مقاومت سطحی نمونه‌های پوشش‌دهی شده توسط ولت متر دیجیتال اندازه‌گیری شده است که در روش لایه نشانی بخار شیمیایی هدایت الکتریکی نسبت به روش پلیمرشدن همزمان افزایش چشمگیری دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) نشان می‌دهد که سطح پارچه به صورت مطلوب توسط ذرات پلیمری در ابعاد نانومتری پوشش یافته است. تصاویر بدست آمده از کالای پلی استری با پوششی از نانو ذرات پلی (۳- متیل تیوفن) در ابعاد (50 nm در روش لایه نشانی بخار و 80 nm در روش همزمان) و منسوج پلی استری با پوششی از نانوذرات (۳- هگزیل تیوفن) در ابعاد (60 nm در روش لایه نشانی بخار و 85 nm در روش همزمان) را نشان می‌دهد که در روش بخار شیمیایی لایه به صورت کاملاً یکنواخت شکل گرفته است. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) جهت تایید شکل‌گیری ذرات پلیمری روی سطح نمونه، انجام شده است که پیک‌های بدست آمده حضور نانو ذرات را کاملاً تایید می‌کند. آنالیز طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به منظور بررسی مقاومت سطحی نمونه‌های پوشش‌دهی شده انجام شده است (PES>PES-P3MT>PES-P3HT). توسط آنالیز گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) رفتار حرارتی نمونه‌های پوشش‌دهی شده با نانوذرات پلی (۳- متیل تیوفن) و پلی (۳- هگزیل تیوفن) به دو روش لایه نشانی بررسی شده است و شکل‌گیری نانو ذرات بر روی سطح کالا کاملاً مشخص شده است. PES-P3H) $T_g = 65^{\circ}\text{C}$ و $T_m = 255^{\circ}\text{C}$ و PES-P3MT) $T_g = 45^{\circ}\text{C}$ و $T_m = 255^{\circ}\text{C}$.

واژه‌های کلیدی: پلی (۳- آلکیل تیوفن)، نانوذرات، پلیمرشدن همزمان شیمیایی، رسوب دهی بخار شیمیایی، پارچه پلی استری

^۱ - پژوهشگاه استاندارد

^۲ - دانشیار گروه مهندسی نساجی دانشکده فنی گیلان

^۳ - استادیار دانشگاه صنعتی امیرکبیر

* - نویسنده مسوول مقاله: j.mokhtari@guilan.ac.ir

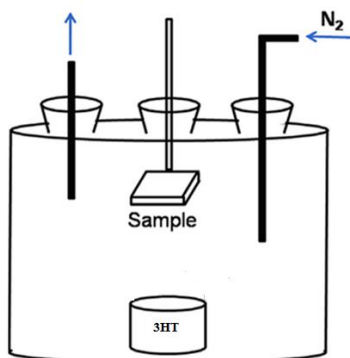
پیشگفتار

پلیمرهای هادی مانند پلی‌پیرول [۱-۳]، پلی‌آنیلین [۴، ۵]، پلی‌تیوفن‌ها و مشتقاتشان [۶-۸] در سال‌های اخیر توجه بسیاری باتوجه به پتانسیل کاربردی آنها در زمینه‌های مختلف [۹] مانند باتری‌های لیتیومی [۱۰] و مخازن با خواص الکتروکرومیکی با قدرت بالا و طول عمر طولانی به خود جلب کرده است. پلی تیوفن‌ها اهمیت بیشتری با توجه به پایداری محیطی، راحتی سنتز و طول موج جذبی بالاتر در مقایسه با بقیه پلمرها هادی پیدا کرده‌اند [۱۱]. از پلی تیوفن‌ها در بقیه کاربردها نظیر نمایشگرهای الکتروکرومیکی، حسگرهای شیمیایی گازی [۱۲] و سل‌های فتوشیمیایی نیز استفاده می‌شود. پلی تیوفن‌ها عموماً از طریق روش‌های شیمیایی [۱۳]، الکتروشیمیایی [۱۴] فتوشیمیایی [۱۵-۱۶] سنتز می‌شود در روش پلیمر شدن اکسیداسیونی شیمیایی از اکسیدانت‌های مختلف و سطح فعال‌های گوناگون جهت افزایش خواص الکتریکی، الکتروشیمیایی و حرارتی استفاده می‌شود [۱۷]. پوشش‌دهی منسوج امروزه یکی از رایج‌ترین روش‌های تولید منسوجات هوشمند با خواص ویژه می‌باشد. روش‌های پوشش‌دهی با یک لایه پلیمر هادی با استفاده از چندین شیوه ممکن صورت می‌گیرد [۱۸]. و پلی استر به عنوان یکی از رایج‌ترین بسترها مورد استفاده قرار می‌گیرد. [۱۹، ۲۰] بقیه منسوجات مانند پنبه [۲۳-۲۱] پشم [۲۴] نیز مورد استفاده قرار گرفته است. روش‌های پوشش‌دهی عموماً براساس پلیمر شدن همزمان شیمیایی منومرهای مثل تیوفن و آنیلین و پیرول بر روی سطح منسوج انجام می‌شود. روش پلیمر شدن همزمان شیمیایی در دو مرحله انجام می‌شود در مرحله اول واکنش پلیمر شدن، ۱- جذب فیزیکی الیگومرها و پلیمرها بر روی الیاف منسوج، ۲- پلیمر شدن محلول شکل‌گیری پوشش پلیمری بر روی بستر از رسوب منومر بر سطح آغاز می‌شود، گسترش می‌یابد و تمام سطح را می‌پوشاند. بسیاری محققین از روش‌های پوششی روش پلیمر شدن درجا استفاده می‌کنند که انتظار می‌رود این روش بدلیل سادگی و راحتی کنترل هدایت الکتریکی یکی از مناسبترین روش‌ها باشد [۲۵]. در این روش ضخامت لایه پوششی رابطه مستقیمی با میزان واکنشگر ندارد. ضخامت

زیر لایه عامل بسیار مهمی در هدایت و کاربرد نهایی منسوج بسیار حائز اهمیت است. یکی دیگر از روش‌های پوشش‌دهی که در چندسال اخیر بسیار مود توجه قرار گرفته است روش رسوب دهی بخار شیمیایی یا (CVD) می‌باشد. در روش CVD یک واکنش شیمیایی بین واکنشگر گازی شکل بر روی و یا نزدیکی سطح بستر است در این روش یک پوشش پلیمری بسیار خالص ایجاد می‌کند [۲۶] که بر خلاف روش پلیمر شدن همزمان دارای گونه شناسی سطحی بسیار یکنواختی است و در این روش پوشش بدون تغییر در خواص پلیمر اولیه تولید می‌شود. از زمانی که تهیه منسوجات پوشش داده شده با پلی (۳-آلکیل تیوفن) از طریق رسوب‌دهی بخار شیمیایی انجام شد، بسیاری گروه‌های محقق در این حوزه در حال کار می‌باشند [۲۷، ۲۸]. بر اساس بسیاری تحقیقات [۲۹، ۳۰]، پلیمرهای هادی مشتقات پلی تیوفنی پلی (۳-آلکیل تیوفن) منومرهای نظیر ۳-هگزیل تیوفن و ۳-متیل تیوفن بسیار مورد استفاده قرار گرفته است، چرا که دارای خواص فوق العاده الکتریکی و شیمیایی، راحتی سنتز و قیمت ارزان می‌باشد و کاربردهای فراوانی داراست [۳۱، ۳۲].

در این تحقیق، تهیه پارچه پلی استری با پوشش نانوذرات پلی (۳-آلکیل تیوفن) هادی به روش پلیمر شدن همزمان شیمیایی و رسوب‌دهی بخار شیمیایی انجام شده است و پس از شکل‌گیری لایه پلیمری بر روی سطح منسوج به بررسی خواص منسوج هادی بدست آمده پرداخته می‌شود و نمونه‌های بدست آمده از طریق دو روش پلیمر شدن همزمان شیمیایی و رسوب دهی بخار شیمیایی و خواص آنها مورد مقایسه قرار می‌گیرد و در نهایت بهترین روش پوشش‌دهی منسوج به خواص فوق-العاده الکتریکی و شیمیایی مشخص می‌شود. گونه شناسی سطحی پارچه‌های پوشش‌دهی شده از طریق میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی شده است و نانوذرات به صورت یکنواخت بر روی سطح منسوج شکل گرفته است. از طریق آنالیزهایی مانند گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) مورد بررسی قرار گرفته است. هم‌چنین مقاومت سطحی نمونه‌های پوشش‌دهی شده از طریق ولت سنج دیجیتال اندازه-

خریداری شدند و در روش پلیمرشدن همزمان شیمیایی مورد استفاده قرار گرفت و در روش رسوب دهی بخار شیمیایی از الکل (متانول واتانول) در نسبت‌های مشخص و هم‌چنین کلرید آهن (III) به عنوان اکسیدان برای نمونه قرار داده شده در محفظه رسوب‌دهی بخار شیمیایی که شامل یک محفظه واکنش که در شکل ۲، نشان داده شده است می‌باشد.



شکل ۲- محفظه رسوب دهی بخار شیمیایی که شامل یک محفظه واکنش، محل قرار گیری نمونه و خروجی هوا [۳۳]

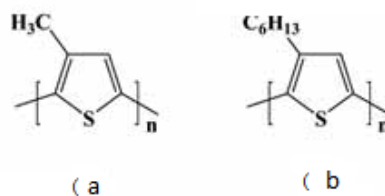
دستگاه‌ها

گونه شناسی سطحی پارچه پلی‌استری با پوشش پلیمری توسط تحلیل میکروسکوپی الکترون روبشی مدل XL۳۰ مطالعه گردید. طیف‌سنجی مادون قرمز توسط دستگاه طیف سنج مادون قرمز Nicolet magna-ir ۵۶۰ در محدوده $4000-500\text{ cm}^{-1}$ به منظور شناسایی تشکیل پلی (۳- آلکیل تیوفن) روی سطح پلی‌استر صورت گرفت که در مقایسه با پارچه خام می‌باشد. در بررسی خواص حرارتی پارچه های پوشش‌دهی شده از هر دو روش پلیمرشدن همزمان شیمیایی و رسوب دهی بخار شیمیایی از دستگاه آنالیزگر طیف سنجی گرمایشی تفاضلی (DSC) مدل ۳۰۲ Albahr ساخت آلمان استفاده شده است. مقاومت سطحی الکتریکی از پلی‌استر هادی با استفاده از یک ولت سنج دیجیتال اندازه‌گیری شد. از دستگاه آنالیز طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مدل ۳۰۲ N Autolab پتانسیواستات/گالوانواستات که در محدوده بسامد $10^5 - 10^{-2}\text{ Hz}$ و در دامنه ولتاژ $\pm 10\text{ mV}$ و در حضور دو الکتروود اندازه‌گیری شده است. در مرحله اول، نمونه در بین دو الکتروود مسی به ابعاد $A = 1/5\text{ cm}^2$ قرار گرفتند و سپس نمونه‌ها $1/5\text{ cm}$ در بین الکتروودهای مسی

گیری شده است و نتایج آن در دو روش مورد مقایسه قرار گرفته است. از روش آنالیز امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مقاومت نمونه‌های پوشش‌دهی شده با پلی (۳- متیل تیوفن) و پلی (۳- هگزیل تیوفن) مورد مقایسه و بررسی قرار گرفت. در نهایت روشی که از طریق آن می‌توان به یک پوشش کاملاً یکنواخت از نانو ذرات پلیمر هادی بر روی سطح کالا که منجر به تولید یک منسوج هوشمند با خواص فوق العاده الکتریکی و شیمیایی می‌شود مشخص می‌گردد که روشی آسان و کار آمد با کاربردهای بسیاری در صنایع نظامی و تولید حسگرهای شیمیایی بدون تغییر در ساختار منومر اولیه می‌باشد که مقایسه و بررسی همزمان بستر انعطاف پذیر با دو روش پلیمرشدن گزارش نشده است. در این مطالعه تولید نانو ذرات از منومرهای پلیمر هادی به عنوان یک پوشش پلیمری بر روی بستر از اهمیت بسیاری برخوردار است که برای این منظور در پلیمرشدن همزمان شیمیایی از روش هم‌زدن مداوم در طول فرآیند پلیمرشدن و پوشش‌دهی و در روش بخار شیمیایی از رسوب دهی منومر گازی شکل بر روی کالا استفاده شده است.

مواد مورد نیاز آزمایش

منومر ۳- متیل تیوفن (۳MT) و ۳- هگزیل تیوفن (۳HT) به صورت کلی با فرمول مشخص شده در شکل ۱، از شرکت شیمیایی Aldrich تهیه شد و در هر دو روش پوشش دهی بکار برده شد.



شکل ۱- فرمول کلی منومر ۲- متیل تیوفن (۳ MT) و

۳- هگزیل تیوفن (۳HT) [۳۲]

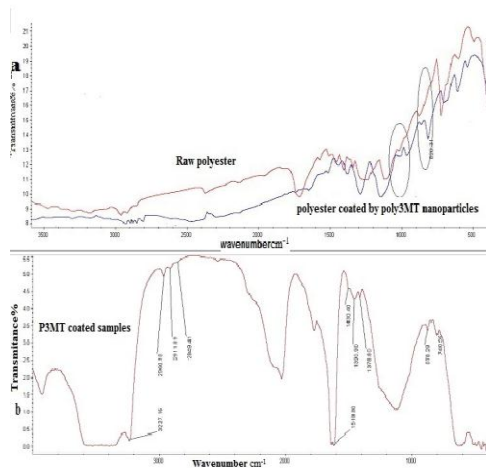
حلال کلروفرم و کلرید آهن (III) بدون آب به عنوان اکسیدان از شرکت شیمیایی Merck آلمان خریداری گردید و حلال‌های متانول و استن نیز جهت تخلیص و شستشو، از شرکت Merck آلمان با درجه خلوص بالا

شود و پارچه در ابعاد مشخص $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ به مدت 120min در دمای 40°C در محلول فرو برده می‌شود تا رنگ آن به زرد تغییر پیدا کند سپس نمونه‌ها در داخل مخفظه CVD در مجاورت منومر (۳-آلکیل تیوفن) قرار داده می‌شود. پلیمر شدن در مدت زمان 2h و در دمای 65°C انجام می‌شود. نمونه‌های پوشش‌دهی شده بعد از اتمام واکنش توسط آب دوبار تقطیر و استن شسته می‌شود و در دمای اتاق خشک می‌شود.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

شکل ۳، طیف FTIR مربوط به پارچه‌های پلی استری پوشش‌دهی شده با نانو ذرات پلی (۳-آلکیل تیوفن) از طریق روش پلیمر شدن همزمان شیمیایی و رسوب دهی بخار شیمیایی در مقابل پارچه خام نشان داده شده است.



شکل ۳- طیف FTIR پارچه پوشیده شده بانانوذرات پلی (۳-متیل تیوفن) (a) روش پوشش دهی همزمان (b) روش لایه نشانی بخار شیمیایی

همانطور که در شکل ۳a، مربوط به نمونه‌های پوشش‌دهی شده از روش پلیمر شدن همزمان شیمیایی و نمودار ۳b مربوط به رسوب دهی بخار شیمیایی پلی (۳-متیل تیوفن) می‌باشد و شکل ۳a، نمودار پارچه‌های پوشش‌دهی شده با روش پلیمر شدن همزمان شیمیایی و نمودار ۳b مربوط به رسوب‌دهی بخار شیمیایی پلی (۳-هگزیل تیوفن) است.

با ابعاد ($1/5\text{cm} \times 1/5\text{cm}$) قرار داده شدند و بدین صورت مقاومت سطحی در مقیاس (Ω/Cm^2) اندازه‌گیری شد.

روش‌ها

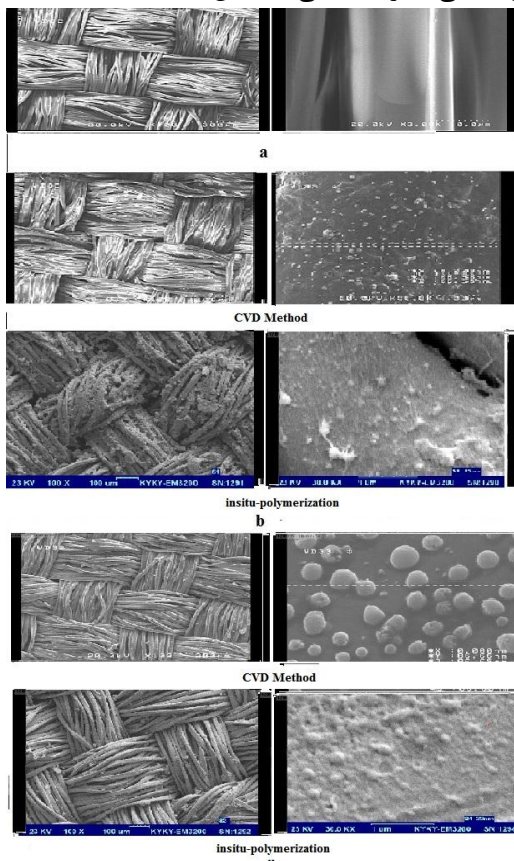
پوشش‌دهی نمونه‌ها از طریق پلیمر شدن همزمان شیمیایی

در روش پوشش‌دهی منسوج پلی استری با استفاده از روش پلیمر شدن همزمان شیمیایی از یک مخفظه پلیمر شدن که شامل یک بالون سه دهانه متصل به گاز نیتروژن خالص با نرخ قابل کنترل می‌باشد استفاده می‌شود. ابتدا 0.200mol از اکسیدان FeCl_3 و 20ml از حلال CHCl_3 به مدت 15min در دمای 25°C در دستگاه مافوق صوت قرار داده می‌شود و سپس با استفاده از پیپت مدرج محلول حلال و منومر به صورت کاملاً کنترل شده و قطره‌ای به سوسپانسیون اکسیدان و حلال اضافه می‌گردد و تحت هم زدن مداوم قرار می‌گیرد. به منظور پوشش‌دهی منسوج پلی استری، نمونه‌های پارچه در ابعاد $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ تهیه می‌گردد و 24h قبل در ظرف در بسته و تیره در منومر (۳-آلکیل تیوفن) قرار داده می‌شود. با استفاده از وزن کردن نمونه قبل و بعد از فروردن در منومر میزان برداشت منومر توسط کالا 15% تخمین زده می‌شود سپس نمونه در مخفظه پلیمر شدن در هنگام اضافه کردن محلول (حلال/منومر) قرار داده می‌شود و پلیمر شدن در مدت زمان 8h و در دمای 25°C تحت هم زدن مداوم انجام می‌شود. هنگامی که رنگ سوسپانسیون از آبی به قهوه‌ای تغییر کرد پلیمر شدن به صورت کامل انجام شده است. بعد از اتمام پلیمریزاسیون نمونه پارچه‌ای از مخفظه پلیمر شدن خارج شده و توسط آب دوبار تقطیر و استن شسته می‌شود و در دمای اتاق خشک می‌گردد.

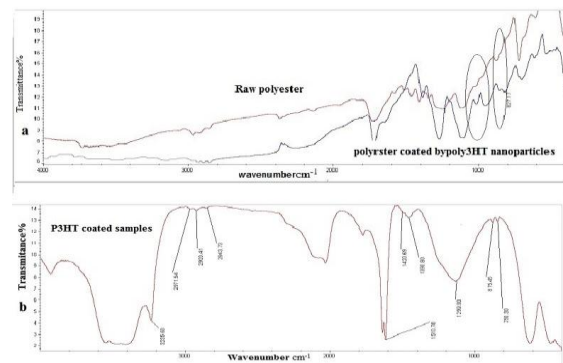
پوشش‌دهی نمونه‌ها از طریق رسوب‌دهی بخار شیمیایی

در روش پوشش‌دهی منسوج پلی استری با نانو ذرات پلی (۳-آلکیل تیوفن) با استفاده از رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) ابتدا محلول کلرید آهن (III) در مخلوط متانول/اتانول به نسبت $1:1$ و 5% وزنی اکسیدان تهیه می‌-

می‌باشد که سطح کاملاً صاف را نشان می‌دهد). همان‌گونه که کاملاً مشخص است پوششی از نانو ذرات بر روی سطح پلی استر قرار گرفته است که در مقایسه بین دو روش مشاهده می‌شود که در روش CVD لایه‌ای بسیار نازک و کاملاً یکنواخت از نانو ذرات P3HT در ابعاد ۶۵ nm شکل گرفته است. همان‌گونه که مشخص شده است در مقایسه با پوشش‌دهی از روش پلیمرشدن همزمان شیمیایی ذرات در ابعاد ریزتر و همگن‌تری قرار گرفته‌اند که منجر به تولید یک منسوج هادی با پوششی مناسب می‌گردد. در روش CVD نانو ذرات به شکل کاملاً کروی و بدون هیچ تغییری در ساختار پلیمر بر روی سطح قرار می‌گیرد که این بدلیل رسوب دهی بخار شیمیایی و رسوب دهی آن به شکل بخار بر روی سطح است. شکل ۵، عکسهای SEM که مربوط به پوشش دهی با نانوذرات پلی (۳-متیل تیوفن) از طریق دو روش پلیمرشدن همزمان شیمیایی و رسوب دهی بخار شیمیایی مشخص شده است.



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مربوط به پارچه های هادی پوشش دهی شده با نانو ذرات پلی (۳-آلکیل تیوفن) (a) پارچه پلی استری خام



شکل ۴- طیف FTIR پارچه پوشیده شده بانانوذرات پلی (۳-هگزیل تیوفن) (a) روش پوشش دهی همزمان (b) روش لایه نشانی بخار شیمیایی

ناحیه مشخصه برای شکل گیری پلی (۳-آلکیل تیوفن) بر روی سطح کالا $1500-600 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد. پیک‌های بدست آمده به صورت زیر می‌باشد:

- پیک مشاهده شده در 820 cm^{-1} مرتبط به پیوند کششی C-H شکل گرفته در خارج صفحه و استخلاف جیگزینی ۲ و ۳-استخلاف حلقه تیوفنی که تاییدی بر شکل گیری پلیمر P3AT به عنوان پوششی بر روی سطح پلی استر می‌باشد.
 - پیک قرار گرفته در 1378 cm^{-1} مربوط به پیوند ارتعاشات خمشی C-H در گروه‌های آلیفاتیک CH_2 و CH_3 حلقه تیوفنی است.
 - پیک‌های قرار گرفته در ناحیه 1510 و 1456 cm^{-1} مشخصه ارتعاشات پیوند دوگانه متقارن و نامتقارن $\text{C}=\text{C}$ حلقه تیوفنی می‌باشد.
 - چندین پیک ضعیف در ناحیه $3100-2800 \text{ cm}^{-1}$ که به ارتعاشات کششی C-H مرتبط می‌باشد.
- پیک‌های ظاهر شده برای هر دو پلیمر P3HT و P3MT شکل‌گیری پلیمر هادی به عنوان پوششی بر روی سطح پلی استر را کاملاً نشان می‌دهد [۷, ۶, ۳۴].

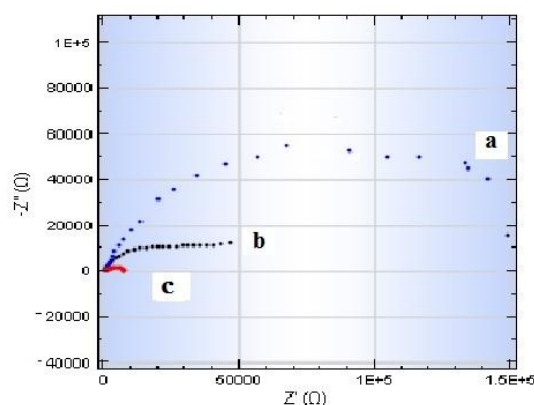
بررسی گونه‌شناسی سطحی نمونه‌های پوشش دهی شده

شکل ۵b، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مربوط به پارچه‌های هادی پوشش‌دهی شده با نانو ذرات پلی (۳-هگزیل تیوفن) از طریق دو روش پلیمرشدن را نشان می‌دهد (شکل ۵a) مرتبط به پارچه پلی استری خام

نشان داده است. همان‌گونه در داده‌های بدست آمده در جدول مشخص شده است در روش CVD به علت ایجاد لایه یکنواخت‌تر از نانو ذرات پلیمر هادی هدایت الکتریکی بالاتری ایجاد می‌شود نانوذرات در این روش به صورت کاملاً همگن در کل سطح منسوج پراکنده شده است که این منجر به کاهش مقاومت الکتریکی سطحی بیشتری نسبت به روش دوم که پوشش‌دهی در محلول به صورت همزمان است می‌گردد.

اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نمونه‌های پوشش‌دهی شده

شکل ۶، نمودار نایکوئست مربوط به نمونه‌های پوشش‌دهی با نانو ذرات P₃HT و P₃MT را در مقابل نمونه پلی استری خام نشان می‌دهد. داده‌های نشان داده شده در این نمودار از طریق قرار دادن نمونه‌ها در بین الکترودهای مسی اندازه‌گیری شده است.



شکل ۶- نمودار نایکوئست مربوط به نمونه‌های (a) پلی استری خام و پوشش‌دهی شده با نانو ذرات (b) P₃HT و (c) P₃MT

شکل ۶a، نمودار مربوط به پلی استر خام را نشان می‌دهد مقاومت سطحی پارچه خام بسیار زیاد می‌باشد که در نمودارهای بعدی کاهش آن به وضوح مشخص می‌شود. هنگامی که نمونه پلی استری با نانوذرات پلی (۳-هگزیل تیوفن) از طریق روش پلیمر شدن همزمان شیمیایی میزان مقاومت سطحی نه مرتبه کاهش می‌یابد که حدوداً به $10^4 \Omega$ رسیده شده است (شکل ۶b). این نشان می‌دهد که تغییر در میزان مقاومت کالای پلی استری نسبت به

(b) پارچه پلی استری پوشیده شده با نانوذرات P₃HT با روش پوشش‌دهی همزمان و لایه نشانی بخار شیمیایی (c) پارچه پلی استری پوشیده شده با نانوذرات P₃MT با روش پوشش‌دهی همزمان و لایه نشانی بخار شیمیایی

همان‌گونه که مشاهده می‌شود پوششی از نانوذرات P₃MT در ابعاد ۵۰ nm به صورت لایه ای بر روی سطح پارچه پلی-استری قرار گرفته است. در مقایسه بین دو روش پلیمر شدن مشخص شده است که روش CVD لایه‌ای کاملاً یکنواخت‌تر و پوششی مناسب‌تر نسبت به روش پلیمر شدن همزمان شیمیایی ایجاد می‌کند. در مقایسه بین پوششی با نانوذرات P₃HT و P₃MT مشخص می‌شود که در روش لایه نشانی همزمان شیمیایی به علت حلالیت بالاتر P₃HT در حلال آلی لایه همگن‌تری نسبت به کالای پوششی با P₃MT ایجاد می‌کند که در شکل‌ها مشخص شده است.

اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی سطحی نمونه‌های پوشش‌دهی شده

هدایت الکتریکی نمونه‌های پوشش‌دهی شده با نانوذرات پلی (۳-آلکیل تیوفن) با دو روش پلیمر شدن از طریق ولت متر دیجیتال اندازه‌گیری شده است. نتایج در جدول ۱، آورده شده است. در مقایسه بین روش‌های پوشش‌دهی پارچه پلی استری در نسبت مولی منومر به اکسیدان ۳:۱ و دردمای 40°C به مدت زمان ۸ h در پلیمر شدن همزمان و در نسبت ۵:۱ منومر به اکسیدان و دردمای 65°C و به مدت زمان ۲h در رسوب دهی بخار شیمیایی مقاومت سطحی اندازه‌گیری شده است. در بررسی نتایج بدست آمده مشخص شده است که پارچه‌های پوشش‌دهی شده از طریق روش CVD دارای هدایت الکتریکی بسیار بالاتری نسبت به کالای پوشش‌دهی شده با نانوذرات پلیمر هادی در روش پلیمر شدن همزمان شیمیایی بدست آمده است. هم‌چنین در مقایسه بین پوشش‌دهی شده با نانو ذرات P₃HT نسبت به کالای پوشش‌دهی شده با نانو ذرات P₃MT در روش پلیمر شدن همزمان به علت بالا بودن حلالیت نانو ذرات P₃HT در حلال آلی مقاومت سطحی آن کاهش بیشتری از خود

شکل ۷- آنالیز DSC پارچه پلی استری پوشیده شده با نانو ذرات P₃HT (شکل a) و آنالیز DSC پارچه پلی استری پوشیده شده با نانو ذرات P₃HT (شکل b)

از آنجایی که P₃AT دارای زنجیره جانبی می‌باشد، در نمودار مربوط به DSC نقطه ذوب آن به تعداد کربن در زنجیره جانبی وابستگی دارد. آنتالپی محاسبه شده برای نمونه‌های پوشش‌دهی شده با نانو ذرات پلی (۳-هگزیل تیوفن) $15/1 \text{ Jg}^{-1}$ و برای نمونه‌ها با پوشش از پلی (۳-متیل تیوفن) $21/9 \text{ Jg}^{-1}$ نتایج بدست آمده به وضوح شکل گیری نانو ذرات پلیمر هادی بر روی سطح پارچه پلی استری را نشان می‌دهد. در مقایسه نمودارهای کالای پوشیده شده با نانو ذرات P₃HT در مقایسه با نانو ذرات P₃HT افزایش در نقطه ذوب مشاهده شده است که این نشان دهنده بلندتر بودن زنجیره جانبی آن می‌باشد. تغییر در خواص حرارتی منسوج پوشش‌دهی شده از روش لایه نشانی بخار شیمیایی به علت افزایش در نظم زنجیره‌های پلیمری شکل گرفته در این روش نسبت به روش پلیمر شدن همزمان می‌باشد.

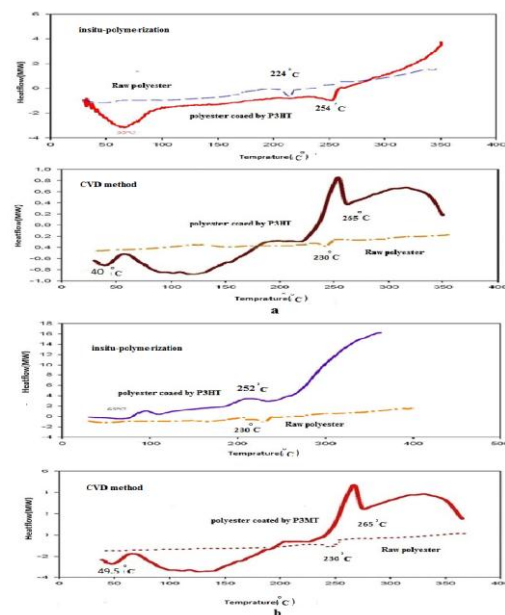
نتیجه‌گیری

پارچه پلی استری با پوششی از نانو ذرات پلی (۳-آلکیل تیوفن) توسط دو نوع فرآیند پلیمر شدن همزمان شیمیایی و رسوب‌دهی بخار شیمیایی ایجاد گردید. در روش پوشش‌دهی همزمان پارچه پلی استری در محلول منومرواکسیدان (کلرید آهن (III)) در مدت زمان مشخص و نسبت مولی تعیین شده تحت هم زدن مداوم جهت تولید نانوذرات پلیمر هادی قرار می‌گیرد. در روش CVD پارچه پلی استری آغشته شده به محلول اکسیدان و حلال الکلی در مجاورت بخار منومر قرار داده شده در محفظه پلیمر شدن بخار پوشش‌دهی به صورت کامل انجام شده است. بدین روش، یک لایه بسیار نازک از نانوذرات بر روی سطح کالا شکل گرفته است که در روش CVD در مقایسه با پلیمر شدن همزمان پوششی به صورت کاملاً یکنواخت بر روی سطح کالا شکل گرفته است. از روش‌های مختلف آنالیز به منظور تایید حضور پوششی از نانوذرات پلی (۳-آلکیل تیوفن) بر روی سطح کالا استفاده شده است. میزان مقاومت سطحی نمونه‌های پوشش‌دهی شده اندازه گیری

حالت اولیه کاملاً انجام شده است که هدایت الکتریکی آن مشخص شده است. در نمودار ۶C آنالیز مربوط به پارچه-های پوشیده شده با نانو ذرات پلی (۳-متیل تیوفن) را نشان می‌دهد. پس مشخص شده است که پارچه پلی استری رفتار خود را از یک حالت عایق به پارچه هادی از طریق پوشش دهی با نانوذرات پلیمر تبدیل شده است. همانطور که مشخص شده است کالای تهیه شده با نانوذرات P₃HT دارای مقاومت سطحی کمتری نسبت به منسوج تولید شده با نانوذرات P₃MT دارد که این موضوع به میزان حلالیت بالاتر آن مربوط می‌شود.

آنالیز گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC) نمونه‌های پوشش دهی

آنالیز DSC پارچه پلی استری پوشیده شده با نانو ذرات P₃HT در شکل ۷a نشان داده شده است که بر طبق این نمودارها در نمونه بدست آمده از طریق روش پوشش‌دهی همزمان شیمیایی و CVD پیک ظاهر شده در 65°C که مرتبط به میزان T_g و 255°C مربوط به نقطه ذوب پلیمر هادی (T_m) می‌باشد. شکل ۷b پارچه پلی استری پوشیده شده با نانو ذرات P₃MT پیک مشخص شده در 45°C که مربوط به T_g و 275°C مربوط به نقطه ذوب پلیمر می‌باشد.



- Fabric, Journal of Polymer Iranian, 25, 277-287, 2012.
7. B., Senthilkumar, P., Thenamirtham, R., Kalai Selvan, Structural and electrochemical properties of polythiophene, J. Applied Surface Science, 257, 9063-9067, 2011.
 8. M., Christopher, P., Madl, P., Louis, E., Wayne, Vapor phase polymerization of poly (3,4-ethylenedioxythiophene) on flexible substrates for enhanced transparent electrodes, Synth. Met., 161, 1159-1165, 2011.
 9. G.A., Snook, A.S., Kao, Best, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, J. Power Sources, 196, 1-12, 2011.
 10. S., Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, Nat. Mater, 7, 845-8454, 2008.
 11. M., Ujimoto, W., Takashima, K., Kaneto, Photo induced memory devices using conducting polymer, poly (3-hexylthiophene) thin films, Thin Solid Films j., 499 313 - 317, 2006.
۱۲. م. دوازده امامی، ر. معمارزاده، س. جوادپور، بررسی نانوکامپوزیت لایه نازک PEDOT:PSS/SnO₂ به عنوان حسگر گاز CO، مجله مواد نوین، شماره ۱۴، ص ۶۶-۵۵، زمستان ۱۳۹۲
13. S., Tanaka, K., Kaeriyama, Soluble conducting polymers by electrochemical polymerization of thiophenes having long alkyl substituent, Synth. Met., 18, 229 -232, 1987.
 14. A.A., El-Maghraby, G.M., Abou-Elenien, G.M., El-Abdallah, Electrochemical relaxation study of polythiophene as a conducting polymer (II), Synth. Met., 160, 1335-1342, 2010.
 15. J. M., Lee, S., Lee, Y. J., Jung, J.H., Kim, Fabrication of nano-structured polythiophene nanoparticles in
- شده است که در نمونه‌های تهیه شده با نانوذرات پلی (۳-هگزایل تیوفن) در مقایسه با پارچه‌های پوشش دهی شده با نانوذرات پلی (۳-متیل تیوفن) دارای مقاومت سطحی کمتری است. این منسوجات هادی تولید شده دارای خواص فوق العاده الکتریکی می‌باشد که به منظور تولید آن روش CVD روشی بسیار کارآمد و آسان که منجر به ایجاد پوششی نازک و کاملاً یکنواخت از نانوذرات پلیمر هادی بر روی سطح کالای پلی استری می‌شود و کاربردهای ویژه‌ای در صنایع نظامی و تولید حسگرهای شیمیایی دارد.
- ### Reference
1. C.L., Heisey, J.P., Wightman, E.H., Pittman, H.H., Kuhn, Surface and Adhesion Properties of Polypyrrole-Coated Textiles, J. Tex. Res., 63, 36-43, 1993.
 2. L., Tong, W., Lijing, W., Xungai, K., Akif, Polymerising pyrrole on polyester textiles and controlling the conductivity through coating thickness, J. Thin solid films, 479, 77-82, 2005.
 3. K., Akif, R., Beltran, Effect of synthesis parameters on the conductivity of polypyrrole coated polyethyleneterephthalate fabrics, J. Polymer International, 52.1021-1026, 2003.
 4. R., Neelakandan, M., Madhusoothanan, Electrical Resistivity Studies on Polyaniline Coated Polyester Fabrics, J. Engineered Fibers and Fabrics, 5, 25-29, 2010.
 5. B., Kim, V., Koncar, E., Devaux, C., Dufour, P., Viallier, Electrical and Morphological Properties of PP and PET Conductive Polymer Fibers, Synth. Met., 146, 167-174, 2004.
 6. J., Mokhtari, M., Nouri, M. Jahanbiglari, Chromic Behavior of Conductive Poly (3-Methylthiophene) Nanoparticles-Coated Polyester

24. K., Akif, S., Shaikhzadeh Najar, R., Foitzik, Conducting nylon, cotton and wool yarns by continuous vapor polymerization of pyrrole, *Synth. Met.*, 158, 1–5, 2008.
25. T., Olinga, Kinetics of polymerization of thiophene by FeCl₃ in chloroform and acetonitrile, *Synth. Met.*, 69, 297–301, 1995.
26. L., Acqua, C., Tonin, Vapour phase polymerisation of pyrrole on cellulose-based textile substrates, *Synth. Met.*, 156, 379–386, 2006.
27. P., John Lock, L., Jodie Lutkenhaus, S., Zacharia, S., Gap, T., Paula Hammond, K., Gleason, Electrochemical investigation of PEDOT films deposited via CVD for electrochromic applications, *Synth. Met.*, 157, 894–898, 2007.
28. A., Shimelis, F., Zhang, A.G., Manoj, M., Svensson, O., Inganäs, A polymer photodiode using vapour-phase polymerized PEDOT as an anode, *J. Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 133–141, 2006.
29. J., Kim, E., Kim, Y., Won, H., Lee, K., Suh, The preparation and characteristics of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin film by vapor-phase polymerization, *Synth. Met.*, 139, 485–489, 2003.
30. P.M., Bayley, N.M., Rocher, M., Forsyth, Enhanced properties in chemically polymerized poly(terthiophene) using vapour phase techniques, *Reactive & Functional Polymers* 68, 1119–1126, 2008.
31. K., Jang, Y., Eom, T., Lee, D., O. Kim, Y., Oh, H., Jung, J.D., Nam, Fabrication of Poly(3-hexylthiophene) Thin Films by Vapor-Phase Polymerization for Optoelectronic Device Applications, *J. Applied materials and interface* 7, 1567–1571, 2009.
32. R., McCullough, D., Lowe, D., Renae, Enhanced electrical conductivity in aqueous dispersion, *J. Current Applied Physics* 8, 659–663, 2008.
16. U., Lange, N., Roznyatovskaya, V.M., Mirsky, Conducting polymers in chemical sensors and arrays, *J. Analytica chimica acta*, 614, 1–26, 2008.
17. B., Dong, X., Jingkun, L., Zheng, J., Hou, Electrodeposition of conductive poly(3-methoxythiophene) in ionic liquid microemulsions, *J. Electroanalytical Chemistry*, 628, 60–66, 2009.
18. H., Tavanai, A., Kaynak, Effect of weight reduction pre-treatment on the electrical and thermal properties of polypyrrole coated woven polyester fabrics, *Synth. Met.*, 157, 764–769, 2007.
19. T., Lin, L., Wang, Z., Wang, A., Kaynak, Polymerising pyrrole on polyester textiles and controlling the conductivity through coating thickness, *J. Thin Solid Films* 479, 77–82, 2005.
20. J., Molina Del Río AI., J., Bonastre, F., Cases, Chemical and electrochemical polymerization of pyrrole on polyester textiles in presence of phosphotungstic acid, *J. Eur Polym.*, 44, 87–98, 2008.
21. A.C, Aksit, N., Onar Ebeoglugil, I., Birlik, E., Celik, I., Ozdemir, Electromagnetic and electrical properties of coated cotton fabric with barium ferrite doped polyaniline film, *J Appl Polym Sci.*, 113, 58–66, 2009.
22. A., Varesano, F., Rombaldoni, C., Tonetti, Electrically conductive and hydrophobic cotton fabrics by polypyrrole-oleic acid coating, 14, 703–709, 2013.
23. C., Tonin, M., Catellani, Vapour phase polymerisation of pyrrole on Cellulose-based textile substrates, *Synth. Met.*, 156, 379–386, 2006.

- for tunable optoelectronic properties, *Organic Electronics J.*, 11, 1668–1675, 2010.
34. S., Shang, L., Li, X., Yang, L., Zheng, Synthesis and Characterization of Poly(3-methyl thiophene) Nanospheres in Magnetic Ionic Liquid, *J Colloid Inter Sci.*, 333, 415-418, 2009.
- regioselectively synthesized poly (3-alkylthiophenes). *J. the Chemical Society*,70,114-120, 1992.
33. K. S., Jang , D., OukKim , J.H., Lee, S. C., hulHong , T. W., Lee , Y., Lee, J. D., Nama, Synchronous vapor-phase polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(3-hexylthiophene) copolymer systems