

نقش دمای خشک کردن و فشار مکانیکی بر ساختار سطحی و خواص دینامیکی فیلم نانوساختار پلی آنیلین

علیرضا بهرامیان*

همدان، گروه مهندسی شیمی، دانشیار دانشگاه صنعتی همدان

چکیده

در این پژوهش نقش دمای خشک کردن و فشار مکانیکی بر ساختار سطحی و خواص دینامیکی فیلم نانوساختار پلی-آنیلین (PAni) مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا PAni طی فرایند پلیمری شدن آنیلین در حضور آمونیوم پرسولفات در محیط اسیدی سنتز و در حلال نرمال متیل-۲-پیرولیدین حل شد. محلول به دست آمده به روش لایه‌نشانی غوطه‌وری به صورت فیلم نانوساختار روی زیرلایه شیشه‌ای از جنس کوارتز لایه‌نشانی و خشک شد. نتایج تحلیل میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد با افزایش دمای خشک کردن، ساختار سطحی فیلم از حالت لیفی به شبکه‌ای متقاطع به هم پیوسته در می‌آید. تصاویر میکروسکوپ عبوری نشان دادند قطر ساختارهای لیفی شکل در دمای ۳۱۸ K و ۴۱۸ K به ترتیب ۱۸ و ۳۰ نانومتر است. تحلیل نیروی اتمی نشان داد میزان متوسط زبری سطحی فیلم PAni در دمای ۳۱۸ K بدون اعمال فشار مکانیکی ۶۳ نانومتر و در فشار ۵ مگاپاسکال به کمتر از ۳۵ نانومتر می‌رسد. آزمایش‌های تحلیل دینامیکی-مکانیکی-حرارتی نشان دادند دمای انتقال شیشه‌ای فیلم PAni تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی و فیلم تهیه شده در فشار ۵ مگاپاسکال به ترتیب برابر ۳۸۶ K و ۳۷۸ K است. آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی به روش دندان‌گذاری در مقیاس نانومتری با هدف تعیین مقادیر سختی، مدول کشسانی و ضریب پوآسون فیلم PAni به کار گرفته شد. بررسی وابستگی دمای و فشار اعمال شده روی سطح فیلم در تعیین خواص گرانش و کشسان فیلم PAni می‌تواند اطلاعات مناسبی را در خصوص میزان مدول ذخیره و مدول اتلاف فیلم و انرژی فعالسازی لایه پلیمری طی فرایند تجزیه گرمایی در اختیار خواننده قرار دهد.

واژه‌های کلیدی

پلی آنیلین
فیلم نانوساختار
اثرات دما و فشار
خواص گرمایی
خواص مکانیکی-دینامیکی

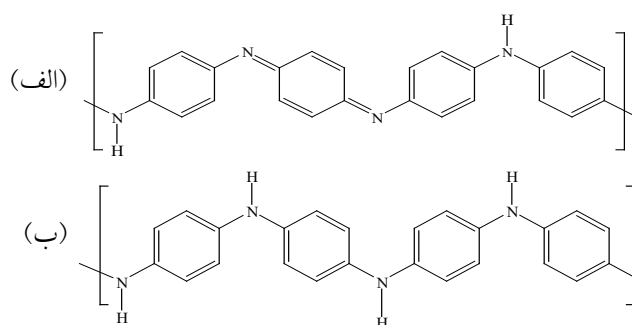
*مسئول مکاتبات:

bahramian@hut.ac.ir

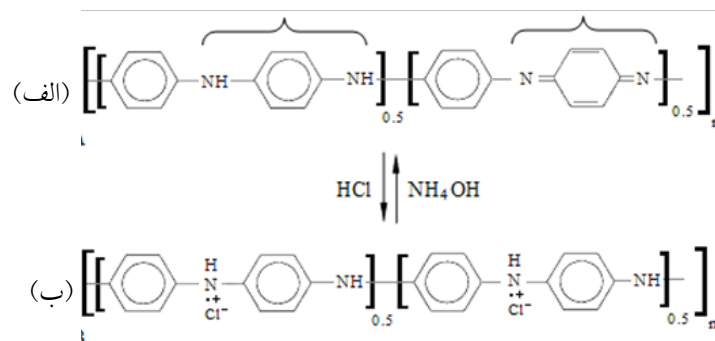
مقدمه

در سال‌های اخیر استفاده از فیلم‌های رسانای پلیمری کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف نظیر نوری و میکروالکترونیک، ذخیره‌سازهای انرژی، پزشکی، غشاءهای جداکننده گاز و حسگرهای شیمیایی پیدا کرده‌اند [۱-۳]. علاقه به استفاده از فیلم‌های پلیمری وقتی شکل جدی‌تری به خود گرفت که پژوهشگران دریافتند خواص فیزیکی فیلم‌های نازک در سطح و درون توده پلیمر متفاوت است و همچنین با کاهش ضخامت فیلم پلیمری خواص آن نیز تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۴]. استفاده از نانوفناوری این امکان را فراهم می‌سازد تا توجهات به سمت ساخت فیلم‌های نازک نانوساختار با خواص سطحی ویژه افزایش یابد. همین موضوع سبب شده انقلاب عظیمی در ساخت و مشخصه‌یابی فیلم‌های نانوساختار در سامانه‌های نانو الکترونیک و نانو حسگرها به وجود آید. در میان پلیمرهای رسانای معروف نظیر پلی تیوفن، پلی پیرول، پلی پارافنیلن و مشتقات آن‌ها، پلی آنیلین (PAni) به دلیل رسانایی مناسب و امکان سنتز آسان آن نسبت به بقیه موارد بیشتر مورد توجه محققان حوزه الکترونیک و نور قرار گرفته است. بررسی خواص مکانیکی-دینامیکی و گرانش‌کشسان فیلم‌های نازک پلیمری به دلیل تأثیر ضخامت فیلم بر رسانایی و استحکام مکانیکی فیلم نهایی از اهمیت بالایی در حوزه‌های کاری یاد شده برخوردار است [۵-۷]. همچنین ساختار سطحی فیلم تهیه شده می‌تواند به شدت خواص گرانش‌کشسان و رسانش الکتریکی فیلم

را تحت تأثیر قرار دهد [۸]. سنتز شیمیایی PAni توسط واکنش اکسایش آنیلین یا نمک‌های آن نظیر آنیلینیوم کلرید و آنیلینیوم فلورید در محیط اسیدی اتفاق می‌افتد. در فرایند اکسایش به طور معمول از اکسندۀ قوی نظیر آمونیوم پراکسی دی سولفات استفاده می‌شود [۹-۱۲]. اغلب، حلال‌های شیمیایی نظیر متا-کرزول، کلروفرم، دی متیل سولفوکساید و نرمال-متیل-۲-پیرولیدین (NMP) برای انحلال پودر PAni به کار می‌روند [۱۰]. هرچند استفاده از NMP به دلیل انحلال‌پذیری خوب آن با PAni به طور معمول بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۱۲]. مطابق شکل ۱ PAni دارای دوساختار شیمیایی امرالدین (PAni-EB) و لئوکو امرالدین (PAni-LEB) است که به یکدیگر تبدیل می‌شوند. فرم EB به عنوان گونه نیمه رسانا طی واکنش کاهشی به گونه نارسای LEB تبدیل می‌شود. مطابق شکل ۲ ساختار شیمیایی PAni از دو گونه بنزوئید و کوینوئید آمین تشکیل شده است. PAni در حضور اسید کلریدریک از ساختار نیمه رسانای EB (شکل ۲ الف) به صورت نمک رسانای ES (شکل ۲ ب) درمی‌آید. خلاف واکنش اخیر در حضور عامل قلیایی (آمونیم هیدروکسید) رخ می‌دهد (شکل ۲). همان‌طور که از شکل ۲ ب می‌توان دریافت ساختار نمک ES حاصل به طور ذاتی از یک گونه کاتیون رادیکال $[C_6H_4NH_2]^+$ تشکیل شده است. تحقیقات نشان می‌دهند که عملیات گرمایی می‌تواند تأثیر بسزایی بر ساختار سطحی و خواص دینامیکی فیلم‌های پلیمری بگذارد [۱۳-۱۴]. تحلیل روبش



شکل ۱ ساختارهای امرالدین (الف) و لئوکو امرالدین (ب) مولکول پلی آنیلین



شکل ۲ ساختار پلی آنیلین در حضور اسیدکلریدریک و آمونیوم هیدروکسید. (الف) فرم امرالدین و (ب) نمک امرالدین

حرارتی می تواند به عنوان راه حلی مناسب برای تعیین T_g فیلم پلیمری در تشخیص انتقال از حالت شیشه ای به لاستیکی طی عملیات گرمادهی و پخت مورد استفاده قرار گیرد. خواص مکانیکی فیلم نانوساختار شامل مدول کشسانی یانگ و ضریب پوآسون را می توان به روش میکروسکوپ نیروی اتمی به "روش دندانده گذاری در مقیاس نانومتری" در دماهای مختلف و فشار مکانیکی اعمال شده روی سطح فیلم اندازه گیری کرد [۱۸]. این روش برپایه مقدار مساحت عمل سوزن نفوذگر روی سطح فیلم عمل می کند. سوزن نفوذگر در روش دندانده گذاری در مقیاس نانومتری می تواند با شکل های هندسی کروی، مخروطی، هرمی سه ضلعی یا چهار ضلعی طراحی و ساخته شود. در مورد تحلیل فیلم های نانوساختار پلیمری، استفاده از سوزن های نوک تیز به دلیل امکان تغییر شکل پلاستیکی فیلم، گزینه مناسبی نسبت به سوزن های کرویشکل است. اندازه گیری خواص کشسانی و سختی فیلم معمولاً توسط سوزن "برکویچ" با ساختار هرمی سه ضلعی صورت می گیرد. هرچند انتخاب نوع سوزن به نوع زیر لایه، ضخامت فیلم و میزان خاصیت کشسانی فیلم وابسته است [۱۹].

در این تحقیق خواص گرمایی-مکانیکی و همچنین خواص گرانش و کشسان فیلم نانوساختار PANi لایه نشانی شده روی سطح لام شیشه ای به عنوان زیرلایه مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار سطحی فیلم های پلیمری تهیه شده در دماهای خشک کردن مختلف طی اعمال

کالری سنجی و آزمون خواص دینامیکی-مکانیکی-حرارتی نشان دادند که ساختار فیلم PANi گرمادهی شده در دماهای بالاتر از ۴۰۰ K منجر به تشکیل فیلم با ساختار سطحی شبکه ای متقاطع می شود [۱۵]. MacDiarmid و همکارانش نشان دادند ارتباط بین نیتروژن های گروه عاملی ایمین و حلقه های کوئینوئید در زنجیر PANi منجر به تشکیل ساختار دوبعدی و شبکه ای فنازین می شود [۱۰ و ۱۱]. Lee و همکارانش نشان دادند که واکنش شبکه ای شدن زنجیره های PANi در دمای ۴۲۰ K طی دوساعت رخ می دهد [۱۶]. به منظور کاربری ابزار فیلم نازک PANi لازم است تا شرایط عملیاتی نظیر دمای خشک کردن فیلم به خوبی مورد ارزیابی قرار گیرد. دمای انتقال شیشه ای (T_g) یکی از عوامل مهمی است که متأثر از شرایط ساخت فیلم پلیمری است. همچنین T_g فیلم در سطح پلیمر و ساختارهای درون لایه ای آن بسته به نوع برهم کنش های بین زنجیره های مولکول متفاوت است. وجود برهم کنش های ناخواسته بین زنجیره فیلم پلیمری و زیر لایه بر مقدار T_g فیلم حاصل موثر است [۴ و ۱۷]. در سال های اخیر روش های آزمایشگاهی متنوعی نظیر طیف سنجی جرمی یون ثانویه، طیف سنجی بازتاب پرتو ایکس و طیف سنجی طول عمر نابودی پوزیترون برای بررسی تأثیر دمای خشک کردن بر خواص مکانیکی-دینامیکی-حرارتی فیلم های نانوساختار پلیمری به کار گرفته شده اند که اغلب پرهزینه و پیچیده هستند. آزمون مکانیکی-دینامیکی-

۳۰ دقیقه گرمادهی شدند. سپس فیلم‌های حاصل در دمای محیط سرد شدند. به منظور بررسی اثرات فشار مکانیکی اعمال شده بر سطح فیلم، هر یک از فیلم‌های تهیه شده بین دو صفحه موازی فلزی با جداره داخلی از جنس تفلون قرار گرفتند. فشار لازم در محدوده ۰/۵ تا ۵ MPa از طریق جک هیدرولیکی طی ۵ دقیقه در دمای ثابت به نمونه وارد آمده و نمونه‌های حاصل آماده تحلیل شدند.

۴-۲ دستگاه‌ها و تحلیل نمونه‌ها

ضخامت فیلم‌های PANi از طریق ارتفاع سنج نوری مدل ZeScope اندازه‌گیری شد. ساختار سطحی فیلم‌های حاصل به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل SEM, Cam Scan MV 2300 و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Zeiss EM900TEM تعیین شد. به منظور آماده سازی نمونه‌ها جهت تصویربرداری لازم است تا ابتدا پس از برش قسمت مشخصی از فیلم PANi برش خورده و سپس بر اساس وضعیت نمونه‌ها، سمباده‌زنی و پولیش کاری سطحی صورت گیرد. پس از تمییز کاری نمونه‌ها و خشک کردن، سطح فیلم‌ها توسط لایه نازکی از طلا پوشش دهی شدند تا آماده تصویربرداری شوند. به کمک دستگاه تحلیل دینامیکی-مکانیکی-حرارتی مدل RSA IIIDMTA, TA Instruments دمای انتقال شیشه‌ای فیلم در دماهای مختلف تحت گرمادهی به کمک گاز نیتروژن تعیین شد. این دستگاه امکان تغییر دما با نرخ رشد ۲ K/min را در فرکانس یک هرتز تحت ولتاژ جریان متناوب فراهم می‌سازد. ویژگی گرانروکشسان فیلم نظیر مدول کشسانی یانگ، ضریب پواسون، مدول ذخیره و مدول اتلاف فیلم به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی مدل DME, DS-95-50AFM اندازه‌گیری شد. سرعت پایش و ثابت نیروی وارد شده روی سطح فیلم به ترتیب ۰/۲ m/s μ و ۴۲ N/m انتخاب شد [۱۹]. روش مورد استفاده دندانده‌گذاری در مقیاس نانومتری بوده که از سوزن "برکوپچ" با ساختار هرمی سه ضلعی انجام شد. آزمایش‌ها به روش اندازه‌گیری میزان نیروی وارد شده در واحد سطح مورد بررسی انجام و خطای آزمایش‌ها از پردازش داده‌های به دست آمده

فشار مکانیکی روی سطح فیلم به کمک میکروسکوپ پراش الکترونی و میکروسکوپ عبور الکترونی مورد بررسی قرار گرفت. به کمک آزمون دینامیکی-مکانیکی-حرارتی خواص گرمایی فیلم، دمای انتقال شیشه‌ای فیلم در دماهای مختلف خشک کردن مورد بررسی قرار گرفت. خواص مکانیکی شامل سختی، مدول یانگ و ضریب پواسون فیلم‌های تهیه شده در دما و تحت فشارهای مکانیکی مختلف تعیین شد. همچنین بررسی اثر دمایی روی خواص گرانروکشسان یفیلیم نانوساختار PANi منجر به دریافت اطلاعات درخصوص میزان مدول ذخیره و مدول اتلاف فیلم شد. نتایج به دست آمده از این تحقیق می‌تواند با بهینه‌سازی شرایط فرایندی کمک شایانی به ساخت فیلم‌های پلیمری نازک مورد استفاده در ساخت ادوات نانو الکترونیک کند.

۲ بخش تجربی

۲-۱ شرح مواد

آنیلین (۹۹/۵٪)، پودر آمونیوم پراکسی دی‌سولفات، نرمال-متیل-۲-پیرولیدین (NMP)، اسید کلریدریک (۳۷٪ HCl)، اتانول (۹۹/۹٪) و آب مقطر در آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. برای انجام آزمایش‌های لایه‌نشانی از لام شیشه‌ای از جنس کوارتز (به ابعاد ۲۰ mm × ۲۰ mm و ضخامت ۵ mm) استفاده شد.

۲-۲ سنتز PANi

سنتز شیمیایی PANi از طریق واکنش اکسایش آنیلین با محلول ۰/۵ مولار آمونیوم پراکسی دی‌سولفات در دمای ۳۲۳ K تحت اتمسفر نیتروژن انجام شد تا رسوب خشک سبز رنگ حاصل به دست آید. پودر حاصل با ۱۰۰ mL از حلال NMP حل شده و ترکیب به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای محیط همزده شد تا محلول یکنواختی برای مرحله بعدی حاصل شود.

۲-۳ روش تهیه نمونه‌ها و لایه‌نشانی

ابتدا فیلم PANi به کمک دستگاه لایه‌نشانی غوطه‌وری روی سطح لام شیشه‌ای از جنس کوارتز تهیه شد. پس از لایه‌نشانی، فیلم‌های مرطوب در آن حرارتی در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۴۱۸ K تحت اتمسفر نیتروژن به مدت

۳-۲ تعیین مدول کشسانی فیلم

با داشتن ضریب پوآسون و مدول برشی فیلم، مدول کشسانی فیلم E به دست می آید:

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (5)$$

۳-۳ تعیین سختی سطحی فیلم

سختی سطحی فیلم H از تحلیل کشسانی نتایج بارگذاری فیلم از طریق رابطه زیر به دست می آید:

$$H = P_{\max} / A_c \quad (6)$$

در این رابطه $P_{\max}$ بیشینه بار اعمالی حین بارگذاری و A_c سطح مقطع افقی ناحیه تماس سوزن فرورونده با سطح مقطع مشخص است.

۴ نتایج و بحث

۴-۱ تعیین ضخامت و ساختار سطحی فیلم PANi

آزمایش های ارتفاع سنجی به کمک ارتفاع سنج نوری نشان دادند که متوسط ضخامت فیلم PANi تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکیسته به شرایط عملیات گرمایی از ۳۱۸ K تا ۴۱۸ K به ترتیب از 23 ± 300 nm به 40 ± 34 nm افزایش پیدا خواهد کرد.

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف و ب) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (ج و د) فیلم PANi را در دماهای ۳۱۸ K (الف و ج) و ۴۱۸ K (ب و د) نشان می دهد. همان گونه که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص است سطح فیلم دارای خلل و فرج و حفره بوده و کاملاً صاف نیست و با افزایش دمای خشک کردن میزان یکنواختی سطحی فیلم کاهش یافته و اندازه حفره ها بزرگ تر می شود. بررسی سطحی از نقاط مختلف فیلم نشان می دهد متوسط اندازه حفره ها در سطح فیلم حرارت داده شده در دمای ۳۱۸ K برابر ۲۵ nm (با توزیع اندازه حفرات بین ۱۵ تا ۴۰ nm) است. در مورد فیلم حرارت داده شده در دمای ۴۱۸ K به کمتر از دو برابر (۴۴ nm) با توزیع اندازه حفرات بین ۳۶ تا

توسط دستگاه AFM تعیین شد. به منظور تعیین درصد حلال موجود در نمونه ها از دستگاه تحلیل توزین حرارتی مدل TGA, Perkin Elmer, Pyris1 برای اندازه گیری وزن نمونه ها در خلال گرمایش با نرخ حرارتی ۱۰ K/min توسط گاز خالص نیتروژن استفاده شد. چگالی نمونه ها توسط دستگاه چگالی سنج مدل PANTONE X-Rite 331C اندازه گیری شد.

۳ بخش تئوری

تعیین ضریب اتلاف مکانیکی فیلم

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (1)$$

در این رابطه و به ترتیب مدول ذخیره و مدول اتلاف فیلم نانوساختار PANi هستند.

۳-۱ تعیین میزان سختی، ضریب پوآسون و مدول کشسانی

میزان سختی و مدول کشسانی و ضریب پوآسون فیلم پلیمری با استفاده از روش اندازه گیری به کمک مبدل های موج P-و موج S- از طریق روابط زیر تعیین می شوند:

برای تعیین ضریب پوآسون داریم:

$$\nu = \frac{M - 2G}{2M - 2G} = \frac{V_p^2 - 2V_s^2}{2(V_p^2 - V_s^2)} \quad (2)$$

در این رابطه G مدول برشی فیلم بوده و M مدول موج P است که از طریق روابط زیر تعیین می شوند:

$$M = \rho V_p^2 \quad (3)$$

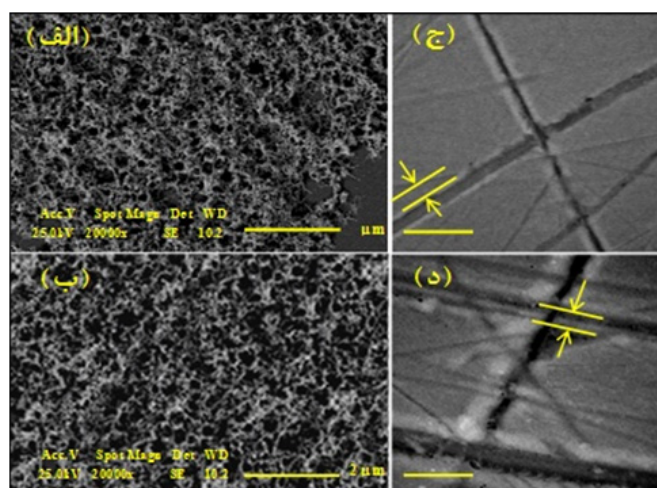
$$G = \rho V_s^2 \quad (4)$$

در این روابط ρ چگالی فیلم پلیمری، و V_p سرعت پالس موج P و V_s سرعت پالس موج S است. مقادیر V_p و V_s در مراجع برابر ۲۷۲۷ و ۱۳۶۹ m/s گزارش شده است که بر اساس آن میزان تغییرات ضریب پوآسون بین ۰/۳۳ تا ۰/۴ برای مواد پلیمری مختلف متغیر است [۱۷ و ۱۸].

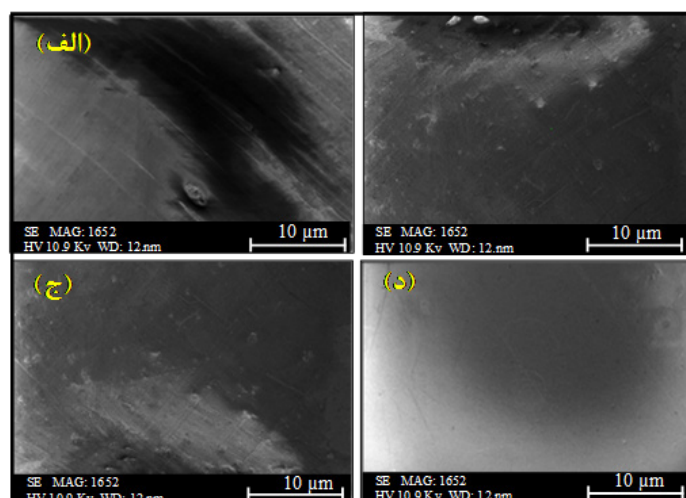
میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص است با اعمال فشار مکانیکی روی سطح فیلم از ۰/۱ MPa (شکل ۴ الف) به ۵ MPa (شکل ۴ د) میزان یکنواختی سطحی فیلم افزایش می یابد. طبق مطالعات گذشته بالا بودن میزان ناهمگونی سطحی در فیلم های تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی می تواند تحت تأثیر عواملی همچون شرایط لایه نشانی غوطه وری شامل بالا بودن سرعت کشش و عدم یکنواختی شیمیایی محلول پلیمری و شرایط فیزیکی نظیر تغییر در دمای خشک کردن فیلم و افزایش نرخ تبخیر حلال از درون فیلم مرتبط دانست [۱۲ و ۱۴]. میزان متوسط زبری سطحی فیلم PANi تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی ۶۳ nm تعیین شد. با افزایش فشار مکانیکی وارد بر سطح فیلم میزان یکنواختی افزایش می یابد به گونه ای که در فشار ۵ MPa سطح فیلم کاملاً یکنواخت بوده و میزان متوسط زبری سطحی فیلم به کمتر از ۳۵ nm می رسد. این موضوع نشان می دهد اعمال فشار مکانیکی، تأثیر زیادی بر میزان یکنواختی سطحی فیلم PANi می گذارد. آزمایش های تعیین ارتفاع فیلم به کمک ارتفاع سنج نوری نشان دادند میزان ضخامت فیلم PANi تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی از ۳۲±۳۰۰ nm به کمتر از ۱۲±۲۵۱ nm در

افزایش ۵۰ nm پیدا می کند. افزایش اندازه حفره ها با افزایش دما را می توان به دلیل افزایش سرعت تبخیر حلال NMP از سطح فیلم در دمای بالا ارزیابی کرد که در نهایت منجر به تشکیل حفره و غیریکنواختی سطحی می شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان می دهند با افزایش دما ساختار سطحی فیلم از حالت لیفی (شکل ۳ ب) به صورت شبکه ای متقاطع (شکل ۳ د) در می آید. مطابق تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، قطر لیف ها از حدود ۱۸ nm برای فیلم خشک شده در دمای ۳۱۸ K به حدود ۳۰ nm برای فیلم حرارت داده شده در دمای ۴۱۸ K افزایش پیدا می کند. افزایش قطر نانولیف های حاصل به دلیل به هم چسبیدن زنجیره پلیمری روی سطح فیلم PANi است. طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری طول زنجیره های لیفی پلی آنیلین از چند صد نانومتر تا حدود دو میکرومتر می تواند برسد که به شکل کلاف های درهم تنیده (خصوصاً در دمای ۴۱۸ K) متخلخل درآمده اند.

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم PANi تهیه شده در دمای ۳۱۸ K بدون اعمال فشار مکانیکی (الف) و تحت فشارهای ۰/۵ (ب)، ۱/۰ (ج) و ۵/۰ MPa را نشان می دهد. همان گونه که از تصاویر



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف و ب) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (ج و د) فیلم پلی آنیلین تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی در دمای ۳۱۸ K (الف و ج) و ۴۱۸ K (ب و د) درجه کلین (ب و د)



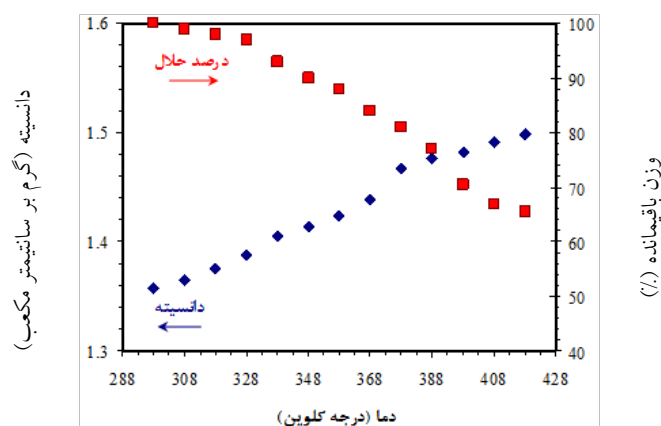
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم پلی آنیلین تهیه شده در دمای ۳۱۸ K تحت فشارهای ۰/۱ (الف)، ۰/۵ (ب)، ۱/۰ (ج) و ۵/۰ مگاپاسکال

اندازه گیری خواص گرمایی و مکانیکی-دینامیکی فیلم PANi به کمک آزمون دینامیکی-مکانیکی-حرارتی انجام شد تا از نتایج آن بتوان دمای انتقال شیشه ای فیلم در دماهای مختلف خشک کردن و فشار اعمال شده روی سطح آن را به دست آورد. شکل ۶ نتایج آزمون دینامیکی-مکانیکی-حرارتی تغییرات لگاریتمی مدول ذخیره (الف) و مدول اتلاف (ب) برحسب دمای خشک کردن فیلم نانوساختار PANi تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی و فشار ۵ MPa نشان داده شده است. آزمایش ها در نرخ گرمایی ثابت ۲ K/min تحت فرکانس ۱ Hz اندازه گیری شدند. همان گونه که مشاهده می شود مقدار مدول ذخیره با افزایش دمای خشک کردن فیلم پلیمری در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۳۵۰ K روندی ثابت و پس از آن تا دمای ۴۱۸ K از مقدار ۵/۵ به ۳/۵ GPa کاهش پیدا می کند. در محدوده دمایی مشابه، مقدار مدول اتلاف فیلم PANi افزایش پیدا می کند تا به بیشترین مقدار خود در دمای ۳۷۸ K رسیده و مجدداً روند تغییرات نزولی به خود می گیرد. در دماهای بالاتر از ۳۷۸ K به دلیل افزایش تبخیر سطحی حلال NMP فیلم حالت نرمی خود را از دست داده و مقدار مدول اتلاف آن به طرز چشمگیری کاهش یابد. کاهش مقدار مدول ذخیره

فیلم تهیه شده تحت فشار ۵ MPa می رسد.

۲-۴ بررسی خواص گرمایی و مکانیکی-دینامیکی فیلم

از آنجا که نمونه ها در دماهای مختلف (۲۹۸-۴۱۸ K) حرارت دیده اند، به دلیل تبخیر سطحی، میزان خشک شدن نمونه ها متفاوت است. لذا درصد حلال موجود در نمونه ها به دلیل تبخیر آن و در نتیجه چگالی نمونه ها در دماهای مختلف متفاوت است. شکل ۵ نتایج تحلیل توزین حرارتی نمونه فیلم های حرارت دهی شده در محدوده دمایی ۲۹۸-۴۱۸ K را بر اساس تغییرات چگالی و درصد وزن باقیمانده نمونه نشان می دهد. همانطوری که مشاهده می شود با افزایش دمای خشک کردن فیلم درصد وزن باقی مانده نمونه کاهش پیدا می کند که نشان دهنده آن است که میزان حلال NMP موجود در نمونه کاهش یافته (چگالی NMP برابر ۱/۰۳ گرم بر سانتیمتر مکعب) و چگالی فیلم افزایش پیدا می کند. با توجه به شکل، کاهش وزن باقی مانده در اثر کاهش درصد حلال و افزایش چگالی فیلم تا دمای ۳۵۰ K روندی کند و پس از آن در دمای حدود ۳۸۸ K روند شتابانی به خود گرفته است که این تغییر ناگهانی می تواند بر خواص مکانیکی و گرمایی فیلم تأثیرگذار باشد.



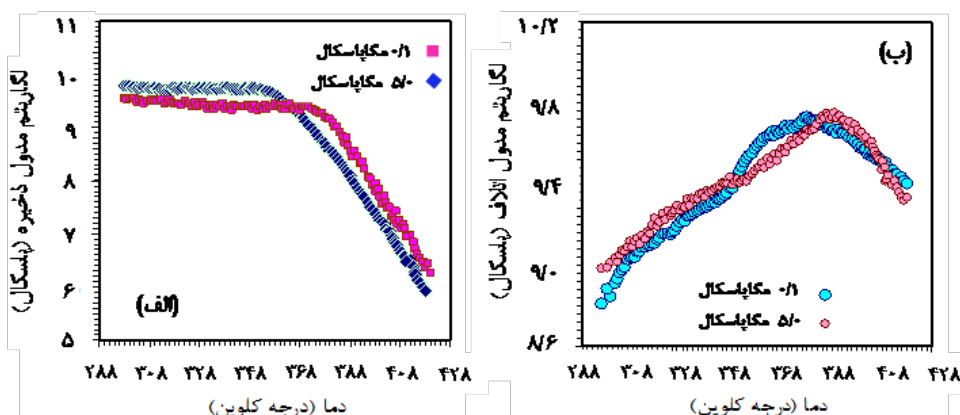
شکل ۵ تغییرات چگالی و درصد وزن باقی مانده فیلم پلی آنیلین در محدوده دمایی ۲۹۸-۴۱۸ K

حالت شیشه‌ای به خود بگیرد. آزمایش‌ها نشان دادند دمای شیشه‌ای فیلم PANi تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی و فیلم تهیه شده تحت فشار ۵ MPa به ترتیب برابر ۳۸۶ K و ۳۷۸ K است که با نتایج گزارش شده در مقالات (۴۹۳-۳۷۸ K) همخوانی دارد [۴ و ۱۵]. مطابق با نظریه سینتیک کشسانی، مقدار مدول ذخیره فیلم پلیمری در ناحیه شیشه‌ای به مقدار انرژی فعالسازی E_a ، پلیمر در طول فرایند تجزیه گرمایی وابسته است که بر اساس معادله آرنیوس داریم [۲۰]:

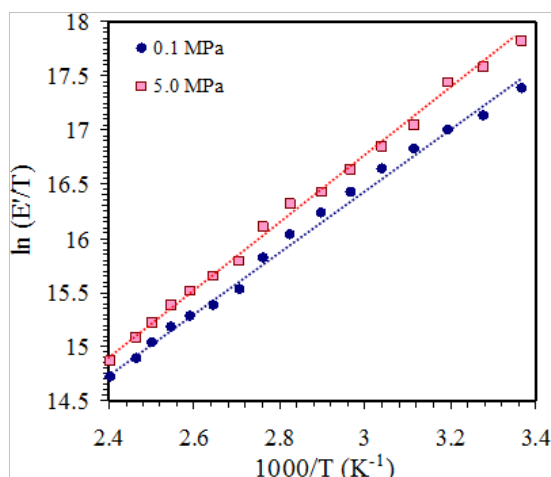
$$E' = A X_c RT \exp(E_a/RT) \quad (6)$$

با افزایش دما، نشان‌دهنده این است که خاصیت پلاستیسیته حلال NMP بسیار قوی‌تر از برهم‌کنش‌های بین زنجیره‌های داخلی پلیمر است. در دماهای بیشتر از T_g مقدار مدول ذخیره به‌طور ناگهانی کاهش می‌کند که افت مقدار مدول ذخیره در ناحیه انتقال شیشه‌ای روندی طبیعی است.

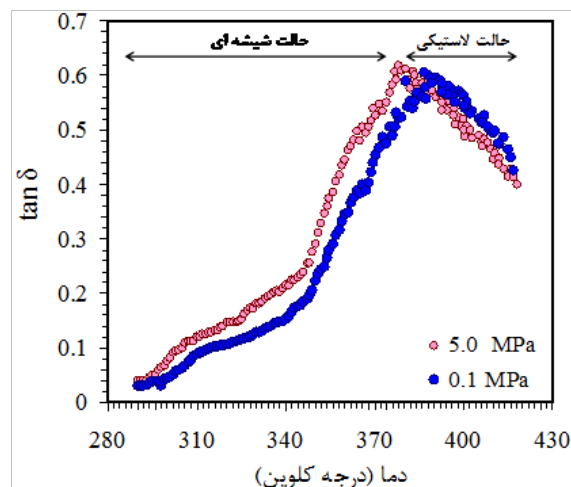
شکل ۷ نتایج تغییرات در دماهای مختلف خشک کردن فیلم PANi تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی و تحت فشار ۵ MPa نشان می‌دهد. موقعیت بیشینه پیک روی منحنی دما نشانگر مقدار دمای انتقال شیشه‌ای فیلم PANi است. انتظار می‌رود در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای فیلم، رفتار لاستیکی و در پایین‌تر از آن



شکل ۶. تغییرات لگاریتمی مدول ذخیره (الف) و مدول اتلاف (ب) برحسب دمای خشک کردن برای فیلم نانوساختار پلی آنیلین تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی و فشار پنج مگاپاسکال. [آزمایش‌ها در نرخ گرمایی ثابت ۲ K/min تحت فرکانس ۱۱ Hz اندازه‌گیری شده‌اند].



شکل ۸ منحنی تغییرات لگاریتم طبیعی انرژی فعالسازی بر دما در برابر $1000/T$ فیلم پلی آنیلین بدون اعمال فشار و فشار ۵ مگاپاسکال



شکل ۷ نتایج تغییرات تانژانت دلتا فیلم های نانوساختار پلی آنیلین تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی و فشار ۵ مگاپاسکال

نیروی اتمی توسط "حالت خطا" به دست آمده‌اند. اندازه گیری توسط "حالت خطا" این امکان را فراهم می‌سازد تا جهت بررسی بهتر تصاویر، سطح مقطعی معادل $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ از فیلم پلیمری را بتوان مورد ارزیابی قرار داد. طبق تصاویر، طول فرورفتگی سوزن برکوییچ روی سطح کمتر از یک میکرومتر است و مساحتی در حدود $5 \times 10^4 \text{ nm}^2$ را اشغال می‌کند. افزایش نفوذ سوزن در فیلم نشان‌دهنده کاهش مقاومت مکانیکی فیلم پلیمری در برابر ضربه است. همانطور که از شکل ۹ می‌توان دریافت شکل مثلی حفره‌های ایجاد شده روی سطح، متأثر از شکل هرمی سوزن برکوییچ است که بسته به نوع فشار اعمال شده روی سطح فیلم، ابعاد آن متفاوت خواهد بود.

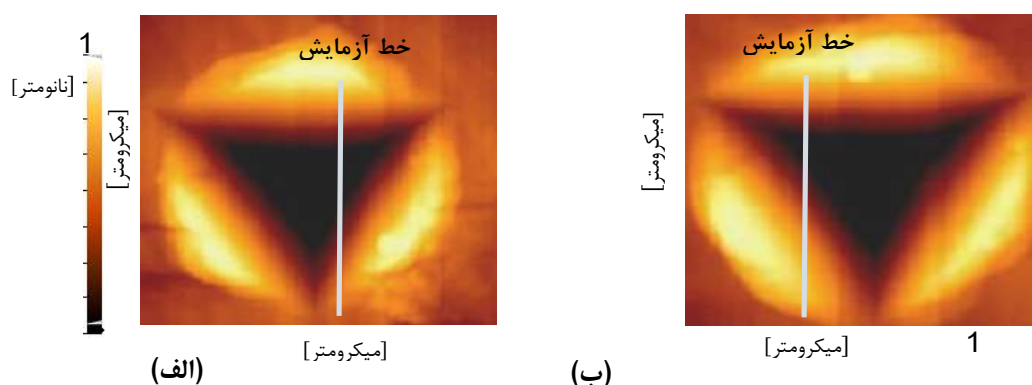
شکل ۱۰ نتایج تغییرات ارتفاع سطحی فیلم PANi تهیه شده (که محل اندازه گیری‌های آن در شکل ۹ با خط نشان داده شده بود) در فشارهای ۱ MPa و ۵ MPa را نشان می‌دهد. همانطور که از شکل مشخص است روند تغییرات ارتفاع در دو شکل، یکسان اما در مورد فیلم تهیه شده در فشار ۵ MPa نسبت به فیلم تهیه شده در فشار ۱ MPa مشاهده می‌شود که میزان فرورفتگی سوزن برکوییچ روی سطح فیلم کمتر بوده و در نتیجه

در این رابطه X_c چگالی پلیمر در دماهای مختلف برحسب mol/cm^3 ، ضریب ثابت، R ثابت جهانی گازها و T دمای مطلق برحسب درجه کلوین است. توجه نمایید که مقادیر چگالی به کار رفته در رابطه اخیر بر اساس داده‌های شکل ۵ برای دماهای مختلف جاگذاری شده‌اند.

در شکل ۸ منحنی تغییرات $\ln E_a/T$ در برابر $1000/T$ فیلم PANi تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی و فشار ۵ MPa نشان داده شده است. شیب این منحنی نشان‌دهنده E_a پلیمر است. بر اساس روش رگرسیون خطی ($R^2=0.97$) مقدار انرژی فعالسازی فیلم PANi تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی برابر $22/3 \text{ kJ/mol}$ و در مورد فیلم تهیه شده تحت فشار ۵ MPa برابر $25/1 \text{ kJ/mol}$ تعیین شد که داده‌های به دست آمده در بازه مقادیر گزارش شده در مقالات ($21/7-27/5 \text{ kJ/mol}$) قرار دارند [۲۱].

۴-۴ تأثیر فشار مکانیکی بر تغییرات ارتفاع سطحی فیلم

شکل ۹ نتایج تصویر برداری آزمون دندانگذاری در مقیاس نانومتری فیلم PANi تهیه شده تحت فشارهای ۱ MPa (الف) و ۵ MPa (ب) از طریق اعمال نیرو در واحد سطح را نشان می‌دهد. تصاویر در دستگاه میکروسکوپ



شکل ۹ تغییرات ارتفاع سطحی فیلم نانوساختار PANi تحت فشار (الف) ۱ MPa و (ب) ۵ MPa از طریق اعمال نیرو در واحد سطح

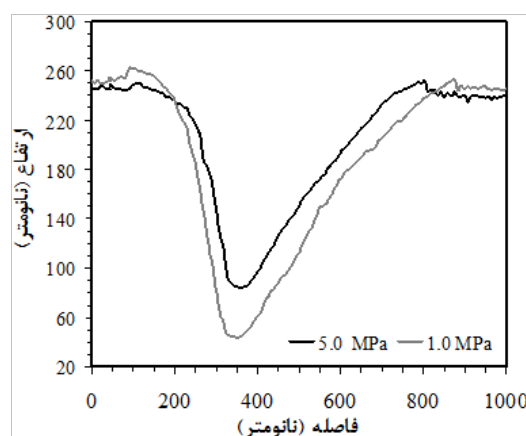
پلیمری تهیه شده در فشار کمتر در برابر خراش است.

۴-۵ تعیین میزان سختی و مدول کشسانی فیلم

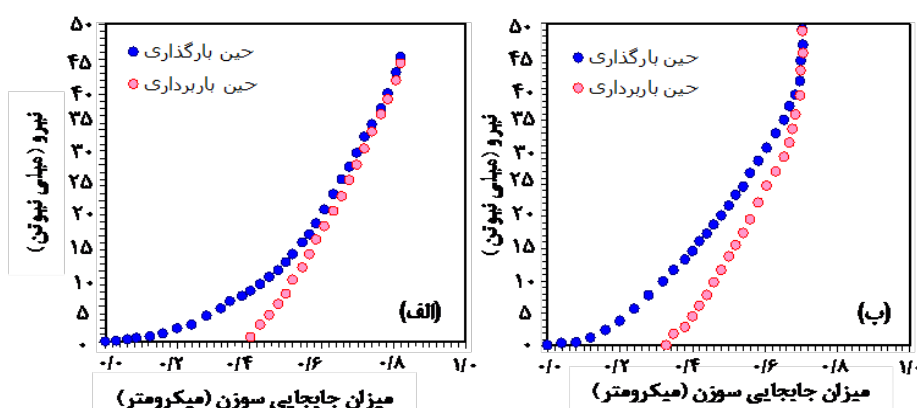
میزان سختی، مدول کشسانی یا نگو ضریب پواسون فیلم نانوساختار PANi تهیه شده تحت فشارهای مختلف اعمال شده بر سطح فیلم به کمک منحنی تغییرات نیرو بر حسب میزان جابجایی سوزن AFM طبق نظری [Oliver-Pharr22] در جدول ۱ نشان داده شده است. شایان گفتن است که تنها ۲۰ درصد از نتایج مربوط به منحنی بارگذاری برای محاسبه مدول کشسانی مورد استفاده قرار گرفت زیرا در بسیاری موارد تماس نوک سوزن با سطح فیلم منجر به برهم کنش‌های ناخواسته‌ای نظیر خراش سطحی می‌شود که نباید در محاسبات مورد استفاده قرار گیرند. مطابق جدول ۱ می‌توان دریافت با افزایش فشار اعمال شده روی سطح فیلم نانوساختار PANi میزان سختی و مدول کشسانی افزایش پیدا می‌کند. افزایش میزان مدول کشسانی با فشار اعمال شده روی سطح در مراجع تحت عنوان "اثر انویل" (Anvil effect) شناخته می‌شود که در تحلیل AFM فیلم‌های پلیمری به روش دندان‌گذاری در مقیاس نانومتری به آن اشاره شده است. طبق آنچه که در مراجع ذکر شده "اثر انویل" بر اثر تغییرات غیربرگشت پذیر پیوندی درون زنجیره پلیمری اتفاق می‌افتد و موجب می‌شود چگالی فیلم تهیه شده در فشار بالاتر بیشتر از فیلم تهیه شده در فشار کمتر باشد [۲۳]. همچنین نتایج نشان دادند میزان ضریب پواسون فیلم نانوساختار PANi برابر ۰/۳۷ است.

استحکام مکانیکی فیلم تهیه شده بالاتر است.

شکل ۱۱ منحنی تغییرات نیروی اعمالی بر سطح فیلم بر حسب میزان جابجایی نوک سوزن AFM را در فشارهای ۱ MPa و ۵ MPa نشان می‌دهد. از اطلاعات این شکل می‌توان میزان سختی و مدول کشسانی فیلم PANi نانوساختار را تعیین کرد. مطابق شکل، میزان نیروی لازم برای ایجاد خراش با عمق ۱۸۰ nm روی سطح فیلم تهیه شده در فشار ۵ MPa با ضخامت 251 ± 12 nm معادل ۴۹ mN است درحالی‌که برای ایجاد همین خراش برای فیلم تهیه شده در فشار ۱ MPa نیرویی معادل ۴۰ mN نیاز است. این موضوع نشان‌دهنده کاهش میزان مقاومت فیلم



شکل ۱۰ تغییرات ارتفاع سطحی فیلم نانوساختار PANi تهیه شده در فشارهای یک و پنج مگاپاسکال (طبق نواحی اندازه‌گیری در شکل ۹)



شکل ۱۱ منحنی تغییرات نیرو بر حسب فاصله جابجایی سوزن AFM برای فیلم‌های پلی آنیلین تحت فشار (الف) ۱ و (ب) ۵ مگاپاسکال

40 ± 3.4 nm افزایش یافت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمده از فیلم پلیمری حاکی از وجود خلل و فرج و حفره‌های سطحی بود که با افزایش دمای خشک کردن میزان یکنواختی سطحی فیلم کاهش یافته و اندازه حفره‌ها بزرگ‌تر شد. نتایج بررسی سطحی فیلم نشان داد متوسط اندازه حفره‌ها در فیلم حرارت داده شده در دمای ۳۱۸ K برابر ۲۵ nm (با توزیع اندازه حفرات بین ۱۵ تا ۴۰ nm) است. در مورد فیلم حرارت داده شده در دمای ۴۱۸ K به کمتر از دو برابر (۴۴ nm) با توزیع اندازه حفرات بین ۳۶ تا ۵۰ nm) افزایش پیدا می‌کند. افزایش اندازه حفره‌های سطحی با افزایش دما را می‌توان به دلیل افزایش سرعت تبخیر حلال NMP از سطح فیلم در دمای بالا ارزیابی کرد که در نهایت منجر به غیریکنواختی سطحی فیلم پلیمری می‌شود.

که این مقدار با مقادیر گزارش شده در مراجع برای پلیمرها مطابقت دارد [۱۸ و ۱۹ و ۲۴].

۵ نتیجه گیری

در این پژوهش خواص دینامیکی-مکانیکی-حرارتی فیلم نانوساختار پلی آنیلین (PANI) لایه‌نشانی شده روی زیرلایه شیشه‌ای مورد بحث و بررسی قرار گرفت. سنتز PANi از طریق فرایند پلیمری شدن آنیلین با آمونیوم پرسولفات در محیط اسیدی انجام و پودر حاصل در حلال نرمال متیل-۲-پیرولیدین به شکلمحلول درآمد. فیلم‌های نانوساختار PANi به روش لایه‌نشانی غوطه‌وری تهیه و خشک شد. آزمایش‌های ارتفاع‌سنجی نشان دادند که متوسط ضخامت فیلم پلیمری بسته به میزان گرمادهی از ۳۱۸ تا ۴۱۸ K به ترتیب از 23 ± 3.0 به

جدول ۱ میزان سختی، مدول کشسانی یانگ و ضریب پوآسون فیلم نانوساختار پلی آنیلین تهیه شده تحت فشارهای مختلف

فشار اعمال شده (مگاپاسکال)	سختی (گیگاپاسکال)	مدول یانگ (گیگاپاسکال)	ضریب پوآسون
۰/۱	۰/۲۶	۳/۰	۰/۳۷
۰/۵	۰/۳۰	۳/۱	۰/۳۷
۱/۰	۰/۳۴	۳/۴	۰/۳۷
۵/۰	۰/۳۶	۳/۶	۰/۳۸

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان دادند که با افزایش دما ساختار سطحی فیلم از حالت لیفی به حالت شبکه‌ای متقاطع در می‌آید.

آزمون دینامیکی-مکانیکی-حرارتی فیلم پلیمری برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای انجام شد. نتایج این آزمون نشان داد دمای انتقال شیشه‌ای فیلم PANi تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی و تحت فشار مکانیکی ۵ MPa به ترتیب برابر ۳۸۶ K و ۳۷۸ K است که با نتایج گزارش شده در مقالات (۳۷۸-۴۹۳ K) هم‌خوانی داشت. بر اساس نظریه سینتیک کشسانی و معادله آرنیوس، مقدار انرژی فعالسازی E_a ، پلیمر در طول فرایند تجزیه گرمایی به مقدار مدول ذخیره فیلم پلیمری در ناحیه لاستیکی به وابسته است. مقدار انرژی فعالسازی فیلم PANi تهیه شده بدون اعمال فشار مکانیکی برابر kJ/mol ۲۲/۳ و در مورد فیلم تهیه شده تحت فشار ۵ MPa برابر kJ/mol ۲۵/۱ تعیین شد که داده‌های به دست آمده با مقادیر گزارش شده در سایر مقالات هم‌خوانی دارد. آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی به روش دندان‌گذاری در مقیاس نانومتری به منظور تعیین مقادیر سختی، مدول

کشسانی و ضریب پواسون فیلم PANi در فشارهای اعمال شده مختلف مورد استفاده قرار گرفته شد. نتایج نشان دادند میزان ارتفاع فرورفتگی سوزن AFM در مورد فیلم تهیه شده در فشار ۵ MPa نسبت به فیلم تهیه شده در فشار ۱ MPa کمتر است. در نتیجه استحکام مکانیکی فیلم تهیه شده تحت فشار بالاتر بیشتر است. نتایج این آزمون نشان داد با افزایش فشار اعمال شده روی سطح فیلم نانوساختار PANi میزان سختی و مدول کشسانی و یانگ افزایش پیدا می‌کند. افزایش میزان مدول کشسانی بر اثر تغییرات برگشت ناپذیر پیوندی درون زنجیره پلیمری اتفاق می‌افتد و موجب می‌شود چگالی فیلم تهیه شده در فشار بالاتر بیشتر از فیلم تهیه شده در فشار کمتر باشد. نتایج آزمون دینامیکی-مکانیکی-حرارتی همچنین نشان دادند میزان ضریب پواسون فیلم نانوساختار PANi برابر ۰/۳۷ تعیین شد. به طور کلی نتایج به دست آمده از این تحقیق می‌تواند با بهینه‌سازی شرایط دمایی و فشار اعمال شده روی سطح فیلم، کمک شایانی به ساخت فیلم‌های پلیمری نازک مورد استفاده در ساخت تجهیزات نانوالکترونیک کند.

مراجع

- 1- Belaabed B., Lamouri S., Naar N., Bourson P., Hamady S.O.S. Polyaniline-doped Benzene Sulfonic Acid/epoxy Resin Composites: Structural, Morphological, Thermal and Dielectric Behaviors, *Polym. J.*, 42 (1), 546-554, 2010.
- 2- Reena, V.L., Sudha, J.D., Ramakrishnan, R., Development of Electromagnetic Interference Shielding Materials From the Composite of Nanostructured Polyaniline Polyhydroxy Iron clay and Polycarbonate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 128 (3), 1756-1763, 2013.
- 3- Bahramian A., Vashae D., In-situ Fabricated Transparent Conducting Nanofiber-shape Polyaniline/coral-like TiO_2 Thin Film: Application in Bifacial Dye-sensitized Solar Cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 143 (1), 284-295, 2015.
- 4- Keddie, J. L., Jones, R.A.L., Cory, R.A., Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films, *Europhys. Lett.* 27 (1), 59-64, 1994.
- 5- Tai Q., Chen B., Guo F., Xu S., Hu H., Sebo B., Zhao, X.-Zh., In Situ Prepared Transparent Polyaniline Electrode and Its Application in Bifacial Dye-sensitized Solar Cells, *ACS Nano*, 5 (1), 3795-3799, 2011.
- 6- Zhang F., Johansson M., Andersson M.R., Hummelen, J.C., Inganäs O., Polymer Photovoltaic Cells With Conducting Polymer Anodes, *Adv. Mater.* 14 (9), 662-665, 2002.
- 7- Yarahmadi E., Didehban Afshord Kh., Shabani M., Saeb M.R., Assessing the Crosslinking Behavior of Nanocomposites Based on Epoxy and Starch-modified Graphene Oxide Nanosheets Potent to be Applied as Engineering Coatings, *Appl. Res. Chem. Polym. Eng. (ARCPE)*, 1(1), 61-70, 2017.
- 8- Yan H., Chen Z., Zheng Y., Newman C., Quinn J.R., D'otz F., Kastler M., Facchetti A., A High-Mobility Electron-Transporting Polymer for Printed Transistors, *Nature*, 457, 679- 687, 2009.
- 9- Isazadeh H., Zahiri A.R., Investigating the Characteristics of Polyaniline and its Composite Films Prepared by Chemical Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 4 (1), 203-209, 2005.
- 10- MacDiarmid A.G., Synthetic Metals: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Edit.* 40 (14), 2581-2590, 2001.
- 11- MacDiarmid A.G., Min Y., Wiesinger J., Oh M., Scherr E.J., Epstein A.J., Towards Optimization of Electrical and Mechanical-properties of Polyaniline— is Cross-linking Between Chains the Key. *Synthetic. Met.* 55(2-3), 753-760, 1993.
- 12- Huang J., Kaner R.B., A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (3), 851-855, 2004.
- 13- Hillman A.R., Mohamoud M.A., Efimov I., Fundamental Aspects of Electrochemically Controlled Wetting of Nanoscale Composite Materials, *Anal. Chem.*, 83 (14), 5696-5707, 2011.
- 14- Bahramian A., Viscoelastic Properties of Polyaniline-emeraldine Base Nanostructured Films: Experimental Results and Molecular Dynamics Simulations, *J. Appl. Polym. Sci.* 41858, 1-13, 2015.
- 15- Deore B.A., Yu I., Aguiar P.M., Recksiedler C., Kroecker S., Freund M.S., Highly Cross-Linked, Self-Doped Polyaniline Exhibiting Unprecedented Hardness. *Chem. Mater.* 17 (15), 3803-3805, 2005.
- 16- Lee Y.M., Kim, J.H., Kang J.S., Ha S.Y., Annealing Effects of Dilute Polyaniline/NMP Solution. *Macromolecules*, 33 (20), 7431-7439, 2000.

- 17-Fryer D.S., Peters R.D., Kim E.J., Tomaszewski J.E., de Pablo J.J., Nealey P.F., White C.C., Wu W.L., Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer Films on Interfacial Energy and Thickness. *Macromolecules*, 34 (16), 5627-5634, 2001.
- 18-Ferencz R., Sanchez J., Blümich B., Herrmann W., AFM Nanoindentation to Determine Young's Modulus for Different EPDM elastomers. *Polym. Test.*, 31 (2), 425-432, 2012.
- 19-Fischer-Cripps A.C., Critical Review of Analysis and Interpretation of Nanoindentation Test Data. *Surf. Coat. Technol.* 200 (1), 4153-4165, 2006.
- 20-Kremer G.M., Soares A.J., A kinetic Model for Chemical Reactions without Barriers, in *Rarefied Gas Dynamics*, edited by Akashi Abe, AIP Conference Proceedings 1084, American Institute of Physics, New York, 105-110, 2009.
- 21- Gul, G., Ali Shah A.H., Bilal S., Calculation of Activation Energy of Degradation of Polyaniline-Dodecylbenzene Sulfonic Acid Salts via TGA. *J. Sci. Innov. Res.*, 2 (3), 673-684, 2013.
- 22-Oliver W.C., Pharr G.M., An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments. *J. Mater. Res.* 7 (6), 1564-1583, 1992.
- 23-Stejskal J., Gilbert R.G., Polyaniline. Preparation of a Conducting Polymer (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 74 (5), 857-867, 2002.
- 24-Suter, U.W., Eichinger, B.E., Estimating Elastic Constants by Averaging Over Simulated Structures. *Polymer*, 43 (1), 575-582, 2002.