



تهیه و بررسی خواص نانوکامپوزیت‌های رسانا پلی‌انیلین-نانو ذرات اکسیدروی

حمید غلامی^۱، علیرضا شاکری^{۲*}، سید حسام موسوی^۳

۱- کارشناس ارشد، شیمی کاربردی، دانشگاه تهران، تهران

۲- دانشیار، صنایع پلیمر، دانشگاه تهران، تهران

۳- کارشناس، مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران

*تهران، صندوق پستی ۶۴۵۵-۱۴۱۵۵، Alireza.shakeri@ut.ac.ir

اطلاعات مقاله

دریافت: دی ۹۳

پذیرش: خرداد ۹۴

چکیده

کلیدواژگان:

پلیمر رسانا

پلی‌انیلین

خواص نانوکامپوزیت

نانوذرات اکسیدروی

پلی‌انیلین به روش شیمیایی توسط اکسید کننده آمونیوم پرسولفات در محیط اسیدی آبی سنتز شد. نانو کامپوزیت‌های پلی‌انیلین با افزودن مقادیر مختلف از نانوذرات اکسیدروی (۵-۱ درصد) به روش ریخته‌گری تهیه شد. با تخریب حلال، فیلم‌های پلی‌انیلین و نانوکامپوزیت‌های مربوطه به دست آمد. ترکیب، مورفولوژی (شکل شناسی) و ساختار پلی‌انیلین و نانوکامپوزیت‌های آن به وسیله طیف‌سنجی FTIR، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و الگوهای پراش اشعه-X (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین از آزمون تجزیه گرما وزنی (TGA) برای بررسی پایداری حرارتی و آزمون کشش برای بررسی خواص مکانیکی محصولات استفاده شد و رسانایی پلی‌انیلین و نانوکامپوزیت‌های حاصل نیز به روش چهار نقطه‌ای اندازه‌گیری شد. در طیف FTIR پیک‌های شاخص پلی‌انیلین در نتیجه پیوند هیدروژنی به سمت اعداد موجی پایین‌تر جابه‌جا شدند. نتایج حاصل از الگوهای XRD بیانگر افزایش درصد بلورینگی نانوکامپوزیت در مقایسه با پلیمر خالص است. همچنین شدت پیک‌ها نیز در حضور نانو ذرات اکسیدروی افزایش یافته است. نتایج TGA نیز بیانگر کاهش تخریب پلیمر است. بررسی خواص مکانیکی نیز نشان دهنده افزایش مدول یانگ و استحکام در نقطه شکست نانوکامپوزیت است. به علاوه رسانایی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به پلیمر خالص کاهش پیدا کرد.

Preparation and properties investigation of conductive Polyaniline-Zinc Oxide nanocomposites

Hamid Gholami¹, Alireza Shakeri^{1*}, Seyed Hesam Moosavi²

1- Department of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran

2- Department of chemical Engineering, Tehran University, Tehran, Iran

*P.O.B. 141556455, Tehran, Iran, Alireza.shakeri@ut.ac.ir

Keywords

Conductive polymer,
Polyaniline based,
nanocomposite properties,
nano ZnO

Abstract

Polyaniline was synthesized chemically in acidic medium in the presence of ammonium peroxydisulphate (APS) as oxidizing agent. PANI-ZnO nanocomposites prepared in the presence of various amount of nano ZnO (from 1 to 5 wt.%) by solution casting method, free standing film of polyaniline and its nanocomposites was obtained by vaporization of solvent content. The composition, morphology and structure of the polymer and the nanocomposites were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy FT-IR spectra, scanning electron microscopy (SEM) image and XRD pattern also thermal stability was studied by TGA analysis, electrical conductivity was measured by four point probe technique and mechanical properties were studied by tensile strength. The characteristic FTIR peaks of PANI were found to shift to lower number in nanocomposites due to formation of H-bonding. XRD results revealed that the crystallinity of PANI was more pronounced after addition of nano ZnO, while the intensity of the peaks increased by addition of ZnO nanoparticles. Also, TGA results showed that the decomposition of the nanocomposite was less than that of pure polyaniline which confirms the successful fabrication of products. Young's modulus and strength at break point was increased in case of Nanocomposite, Addition electrical conductivity of the PANI-ZnO nanocomposite film was found to be smaller than that of the PANI film.

۱- مقدمه

نانو کامپوزیت‌های پلیمری، فاز زمینه شامل یک پلیمر است و فاز پراکنده می‌تواند ذرات یک‌بعدی (شامل نانولوله‌ها و فیبرها)، دوبعدی (شامل ترکیبات معدنی لایه‌ای همچون خاک رس) و یا سه‌بعدی (شامل ذرات کروی) باشد.

تقویت خواص مکانیکی، حرارتی، نوری و الکتروشیمیایی در نانو کامپوزیت‌ها نسبت به کامپوزیت‌های معمولی به صورت چشم‌گیری بیشتر است [۱، ۲]. در

Please cite this article using:

Gholami, H. Shakeri, A. and Moosavi, S. H., "Preparation and properties investigation of conductive Polyaniline/Zinc Oxide nanocomposites" Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 2, No. 1, pp. 7-12, 2015.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

به روش ۴- نقطه‌ای اندازه‌گیری شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

مونومر آنیلین، ۱-متیل ۲- پیرولیدون (NMP)، اکسیدروی، اسیدکلریدریک، آمونیوم پرسولفات، اتانول، استون، آمونیاک از شرکت مرک آلمان تهیه شد. بجز آنیلین سایر مواد بدون خالص سازی استفاده شدند.

۲-۲- سنتز پلی‌آنیلین

پلی‌آنیلین از اکسایش شیمیایی آنیلین توسط آمونیوم پرسولفات در محیط اسیدی سنتز شد ابتدا آنیلین تازه تقطیر شده (۱۶۴ میلی مول) در محلول آبی HCl ۱/۵ مولار حل شد و به مدت یک ساعت برای تشکیل یون‌های آنیلینیوم کلرید هم زده شد و از آنجاکه واکنش پلیمریزاسیون باید در دمای کمتر از ۴ °C انجام شود ظرف حاوی مخلوط واکنش در حمام آب یخ قرار گرفت در ادامه مقدار ۱۶۴ میلی مول از آمونیوم پرسولفات در محلول آبی ۱/۵ مولار HCl به وسیله بورت به صورت قطره‌قطره در مدت ۶ ساعت به مخلوط حاوی مونومر اضافه شد با اضافه شدن اولین قطرات اکسیدکننده، ظاهر شدن رنگ سبز- آبی نشان‌دهنده آغاز پلیمریزاسیون است بعد از اضافه کردن تمام اکسیدانت برای کامل شدن واکنش، هم زدن برای ۲ ساعت دیگر همچنان ادامه پیدا کرد. بعد از مدت مخلوط واکنش پس از صاف شدن با اتانول و استون تا بی‌رنگ شدن محلول زیر صافی شستشو داده شد و در نهایت با آب مقطر شستشو داده شد و در ادامه ماده جامد حاصل در دمای ۶۰-۵۰ °C به مدت ۲۴ ساعت در گرم‌خانه خشک شد.

۲-۳- تهیه نانوذره

نانوذره اکسیدروی بر اساس دستور العمل لطفی [۱۸] بروش شیمیایی از اکسیدروی تهیه و جهت افزایش بلورینگی در گرمخانه در دمای ۴۰۰°C به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت.

۲-۴- تهیه نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین-اکسیدروی

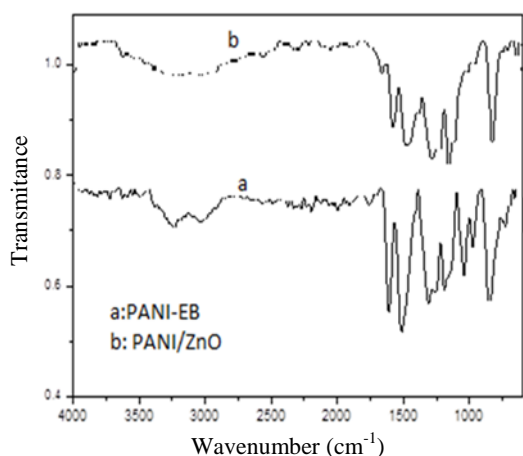
تهیه نانو کامپوزیت به روش ریخته‌گری محلول انجام گرفت برای این کار محلولی از پلی‌آنیلین در حلال NMP با افزودن یک گرم از پلیمر در ۶۰ میلی‌لیتر از حلال در مدت ۸ ساعت تهیه شد. برای جدا کردن ذرات حل‌نشده پلی‌آنیلین، مخلوط به وسیله کاغذ صافی، صاف شد. برای تعیین غلظت پلی‌آنیلین در محلول حاصل بدین‌صورت عمل شد که ۱۰ گرم از محلول را به دقت وزن کرده و پس از تبخیر حلال مجدداً نمونه وزن شده و بدین ترتیب با داشتن وزن اولیه و وزن نهایی میزان پلی‌آنیلین در محلول بدست آمد. در ادامه برای تهیه نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین-اکسیدروی مقادیر مختلفی از نانو ذرات اکسیدروی (صفر، یک، سه و پنج درصد) را در محلول همگن پلی‌آنیلین اضافه شد ابتدا برای مدت سه ساعت توسط هم زن مغناطیسی و سپس برای توزیع یکنواخت ذرات و جلوگیری از کلوخگی و به هم چسبیدگی نانو ذرات، به مدت ۵ دقیقه در تماس با امواج مافوق صوت قرار گرفتند در ادامه ۴۵ میلی‌لیتر از محلول حاصل در طرف پتری دیش ریخته شد و در مدت ۲۴ ساعت در گرم‌خانه با دمای ۶۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

از دستگاه آنالیز حرارتی TGA مدل Q50 V6.3 Build 189 برای بررسی پایداری حرارتی پلی‌آنیلین و نانو کامپوزیت‌های آن به‌منظور تأثیر نانو ذرات اکسیدروی و میزان آن بر تقویت پایداری حرارتی پلی‌آنیلین استفاده شد.

در طول دهه گذشته نانو کامپوزیت‌های پلیمری در زمینه‌های پژوهشی و صنعتی توجه زیادی به خود جلب کرده‌اند دلیل این امر خواص مکانیکی شامل مدول الاستیک مناسب و استحکام بالا با افزودن مقدار کمی از نانو مواد (معمولاً بین ۵-۲ درصد) می‌باشد که ناشی از نسب سطح به حجم بالا در مواد نانو نسبت به مواد میکرو می‌باشد [۳]. پلیمرهای رسانای ذاتی (ICP) به‌عنوان دسته جدید و مهمی از مواد آلی شناخته می‌شوند این دسته از پلیمرها با توجه به دارا بودن قابلیت رسانایی الکتریکی و خواص منحصر به فرد الکتریکی و نوری [۴] در سال‌های اخیر توجه زیادی به خود جلب کرده‌اند تحول در زمینه پلیمرهای رسانا با کشف پلی سولفور نترید (SN)x که در دهه‌های پایین تبدیل به ابررسانا می‌شد آغاز شد [۵]. تحول دیگر با کشف پلی‌استیلن دوپه شده به‌عنوان اولین پلیمر رسانای ذاتی در سال ۱۹۷۷ به وقوع پیوست [۶]. به دنبال کشف رسانایی در پلی‌استیلن تلاش‌های فراوانی برای کشف و یا سنتز دیگر پلیمرها رسانا صورت گرفت و منجر به کشف رسانایی در پلیمرهایی مزدوجی مثل پلی‌تیوفن، پلی‌پیرول، پلی‌پارافینیل، پلی‌آنیلین و مشتقات آنها گردید که امروزه به‌عنوان مهم‌ترین پلیمرهای رسانای ذاتی شناخته می‌شوند در این بین پلی‌آنیلین به خاطر سنتز آسان، پایداری محیطی و حرارتی نسبتاً مناسب [۷]، رسانایی الکتریکی بالا [۸، ۹]، ارزانی مونومر [۱۰] و کاربردهای فراوانی از جمله باتری‌های قابل شارژ [۱۱، ۱۲]، سل‌های خورشیدی [۱۳، ۱۴]، محافظت از خوردگی فلزات [۱۵] و سنسورهای شیمیایی- بیوشیمیایی [۱۶] توجه بیشتری به خود جلب کرده است و حجم بیشتری از مطالعات آکادمی را به خود اختصاص داده است. مهم‌ترین مانع برای استفاده‌های عملی از پلیمرهای رسانا شامل رسانایی کم‌تر نسبت به فلزات (مثل مس)، خواص مکانیکی نه‌چندان بالا، محلول نبودن در حلال‌های متداول آلی و عدم قابلیت ذوب شدن است که قابلیت فرآوری این پلیمرها تا حد زیادی را محدود کرده است [۱۷]. از این‌رو علاقه‌ی زیادی برای برطرف کردن این نقص‌ها به وجود آمده است از جمله روش‌های مؤثر در اصلاح خواص، تهیه نانو کامپوزیت از پلیمرهای رسانا است که می‌تواند با استفاده از کامپوزیت کردن پلیمر رسانا و پلیمری با خواص مکانیکی مناسب و یا پخش نانو مواد در زمینه پلیمرهای رسانا تهیه گردد در کامپوزیت‌های حاصل از پلیمر رسانا و پلیمر معمولی با وجود بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی، افت شدید رسانایی نسبت به پلیمر خالص مشاهده می‌گردد که این امر موجب به حاشیه رفتن خاصیت رسانایی کامپوزیت حاصل می‌گردد بنابراین استفاده از نانو مواد برای بهبود خواص پلیمرهای رسانا مورد توجه قرار گرفته است چون با انتخاب نانو ماده مناسب می‌توان کامپوزیتی تهیه کرد که علاوه بر دارا بودن خواص مکانیکی مطلوب، از رسانایی بالایی نیز برخوردار باشد.

نانو ذرات اکسیدروی، از جمله مواد مناسبی است که در این زمینه مورد توجه قرار گرفته است چون خاصیت نیمه رسانایی آن مانع از افت شدید رسانایی شده و همچنین ساختار معدنی آن می‌تواند موجب بهبود پایداری حرارتی شود ضمن آنکه توزیع آن در زمینه پلیمر باعث بهبود خواص مکانیکی می‌گردد. پلیمرهای رسانا خواص مکانیکی چندان بالایی ندارند با این وجود تلاش برای بهبود این خواص تا حدی مورد بی‌توجهی قرار گرفته و کمتر در مقالات به این امر پرداخته شده است. در این کار ابتدا پلی‌آنیلین به روش اکسیداسیون شیمیایی آنیلین توسط آمونیوم پرسولفات در محیط اسیدی سنتز شد در ادامه نانو کامپوزیتی از پلی‌آنیلین با توزیع نانو ذرات اکسیدروی در زمینه پلی‌آنیلین تهیه شد نانو کامپوزیت حاصل به وسیله آزمون‌های FT-IR, SEM, XRD, TGA مورد بررسی قرار گرفت و رسانایی آن نیز

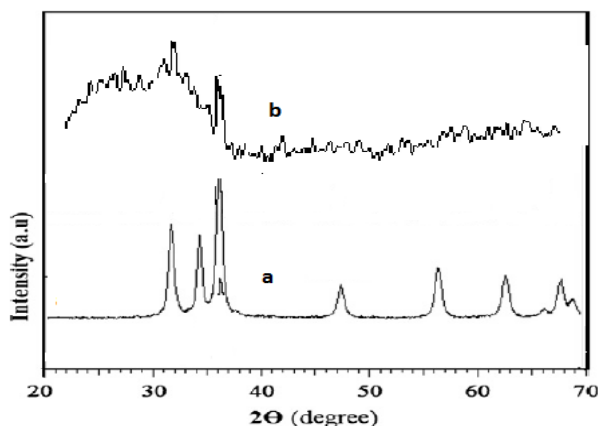
هیدروژنی ناشی از اکسیژن مربوط به اکسیدروی و هیدروژن زنجیر پلیمری، موجب این جابجایی‌ها شده است [۱۹]. همچنین بعلا پیوند هیدروژنی تشکیل شده بین اکسیژن سطح نانوذره و N-H زنجیر پلیمری پیک پهنی در ناحیه 340 cm^{-1} نانو کامپوزیت مشاهده می‌شود [۲۰].



شکل ۲ طیف FT-IR پلی‌آنیلین و نانو کامپوزیت آن

۳-۲- بررسی الگوهای XRD

الگوهای XRD مربوط به نانو ذرات اکسیدروی و همچنین نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین-اکسیدروی در شکل ۳ نشان داده شده است با توجه به الگوی XRD نانو ذرات اکسیدروی (شکل ۳-a) مشخص شد که این ذرات ساختار بلوری دارد و دارای پیک‌های شاخصی در زاویه‌های $2\theta = 34/4$ ، $2\theta = 31/7$ و $2\theta = 36/25$ است همچنین با استفاده از رابطه شرر اندازه بلورهای آن $27/3$ نانومتر محاسبه شد. از طرف دیگر پلی‌آنیلین دارای ساختارهای نیمه بلوری می‌باشد که ساختار بلوری آن ناشی از زنجیرهای پلیمری می‌باشد که بطور تناوبی موازی و عمودی قرار گرفته اند نواحی بلوری آن نیز توسط نواحی آمورف احاطه شده‌اند [۲۱]. پلی‌آنیلین در الگوهای XRD دارای پیک‌های پهنی در ناحیه $2\theta = 10$ تا $2\theta = 30$ می‌باشد. الگوی پراش نانو کامپوزیت نیز (شکل ۳-b) مشابه الگوی پراش پلی‌آنیلین می‌باشد اما وجود پیک‌های نانو ذرات اکسیدروی در مقدار ۵ درصد قابل تشخیص است و بروی شدت پیک‌های پلی‌آنیلین تاثیر گذاشته است که این امر می‌تواند ناشی از برهم کنش بین اکسیژن نانوذره و هیدروژن گروه N-H زنجیر پلیمری باشد.

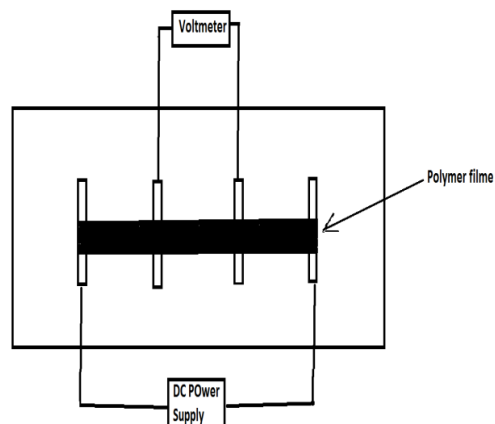


شکل ۳ الگوی XRD نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین-اکسیدروی

بررسی خواص مکانیکی با انجام آزمون کشش (Tensile) به‌وسیله دستگاه کشش مدل INSTRON 5566 ساخت کشور آمریکا و با نرخ کرنش ۵ میلی‌متر در دقیقه بر روی فیلم‌های پلیمری به طول شش سانتی‌متر، عرض یک سانتی‌متر و ضخامت میانگین ۸۰ میکرون انجام گرفت. برای تعیین رسانایی پلی‌آنیلین و نانو کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-اکسیدروی از روش ۴- نقطه استفاده شد بدین منظور بر اساس استاندارد ASTM.D 4496-84 سیستم پروب ۴- نقطه‌ای ساخته شد و سپس رسانایی فیلم‌های پلیمری بعد از دوپه شدن توسط محلول ۱/۵ مولار اسیدکلریدریک اندازه‌گیری شد. طرح شماتیکی سیستم پروب ۴- نقطه‌ای تهیه‌شده مطابق شکل ۱ است در این سیستم فیلم پلیمری در تماس با الکترودهای مسی قرار می‌گیرد و با عبور دادن جریان مستقیم از الکترودهای بیرونی میزان اختلاف پتانسیل در دو طرف الکترودهای درونی اندازه‌گیری می‌شود و با استفاده از رابطه (۱) رسانایی به‌دست آمد.

$$\sigma = \frac{1}{R} = \frac{Z.I}{X.Y.\Delta E} \quad (1)$$

در این رابطه X, Y, Z ضخامت و عرض فیلم پلیمری برحسب سانتی‌متر، Z فاصله بین دو الکتروده داخلی برحسب سانتی‌متر، ΔE اختلاف پتانسیل برحسب میلی‌ولت و I نیز جریان اعمال‌شده برحسب میلی‌آمپر می‌باشد.



شکل ۱ طرح شماتیکی سیستم پروب ۴- نقطه‌ای برای تعیین رسانایی

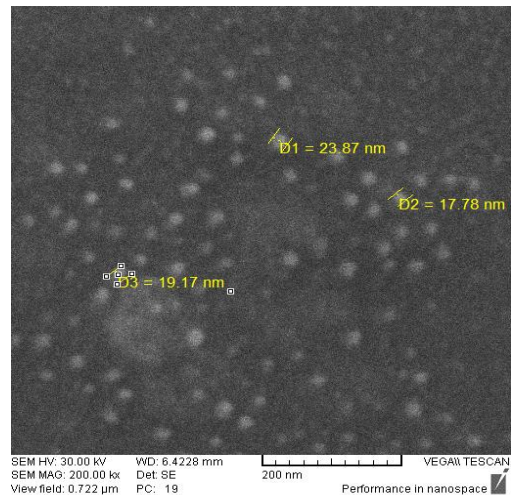
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی طیف FT-IR

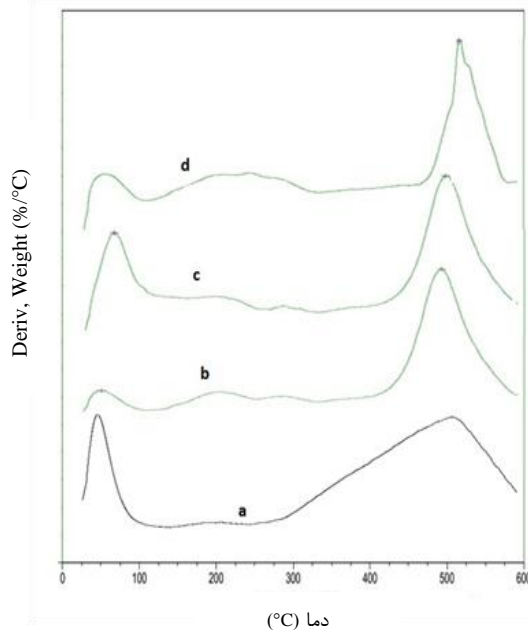
طیف FT-IR مربوط به پلی‌آنیلین خالص و نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین-اکسیدروی در شکل ۲ ارائه شده است. پیک‌های اختصاصی پلی‌آنیلین (شکل ۲-a) برای ارتعاشات کششی پیوندهای N-H و C-H در ناحیه 3334 cm^{-1} و 3025 cm^{-1} ، ارتعاشات کششی پیوند C=C برای حلقه‌های کینوئیدی و بنزوئیدی به ترتیب در نواحی 1586 cm^{-1} و 1490 cm^{-1} ، ارتعاشات کششی پیوند C-N در ناحیه 1281 و 1159 و ارتعاشات خمشی C-H در ناحیه 1009 cm^{-1} ، ارتعاشات خمشی خارج از صفحه نیز در نواحی کمتر از 1000 cm^{-1} ظاهر می‌گردد همچنین نوارهای جذبی نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین-اکسیدروی (شکل ۲-b) در اعداد موجی 1583 ، 1488 ، 1479 ، 1154 ظاهر شده است. که نشان می‌دهد پیک‌های نانو کامپوزیت نسبت به طیف مربوط به پلی‌آنیلین خالص اندکی به سمت اعداد موجی پایین‌تر جابجا شده است دلیل این جابجایی به برهم کنش‌های ایجاد شده ما بین پلی‌آنیلین و نانو ذرات اکسیدروی مربوط می‌باشد درواقع اثرات پیوند

۳-۳- بررسی تصویر SEM نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین-اکسیدروی

برای بررسی نحوه توزیع نانو ذرات اکسیدروی در زمینه پلی‌آنیلین تصویر SEM نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین-اکسیدروی در مقیاس ۲۰۰ نانومتر تهیه گردید این تصویر پراکنش و عدم تجمع نانو اکسیدروی، در زمینه پلی‌آنیلین را تأیید می‌کند و همان‌گونه که در تصویر (مطابق شکل ۴) مشخص است نانو ذرات اکسیدروی به صورت همگن در زمینه پلی‌آنیلین توزیع شده‌اند و بصورت کلوخه‌ای نیستند همچنین در این تصویر وجود ذراتی با اندازه کمتر از ۳۰ نانومتر مشخص است که این امر نتایج حاصل پراش پرتو ایکس را نیز تأیید می‌کند.



شکل ۴ تصویر SEM نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین-اکسیدروی ۳٪



شکل ۶ منحنی‌های DTG مربوط به پلی‌آنیلین و نانو کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-اکسیدروی

از نتایج TGA مشخص می‌شود که پایداری حرارتی پلی‌آنیلین در حضور نانو ذرات اکسیدروی افزایش می‌یابد همچنین با افزایش درصد اکسیدروی، پایداری حرارتی نیز افزایش یافت به طوری که کاهش وزن پلی‌آنیلین خالص تا دمای ۶۰۰ °C برابر با ۷۰/۶ درصد است اما این مقدار برای پلی‌آنیلین حاوی یک، سه و پنج درصد نانو ذرات اکسیدروی به ترتیب به ۵۳/۴۳، ۴۹/۴۶ و ۳۶/۶۴ درصد رسید علاوه بر این پیک‌های ظاهر شده در منحنی DTG مورد نانو کامپوزیت‌ها به دماهای بالاتر جابه‌جا شده‌اند نتایج حاصل از این آزمایش در جدول ۱ خلاصه شده است.

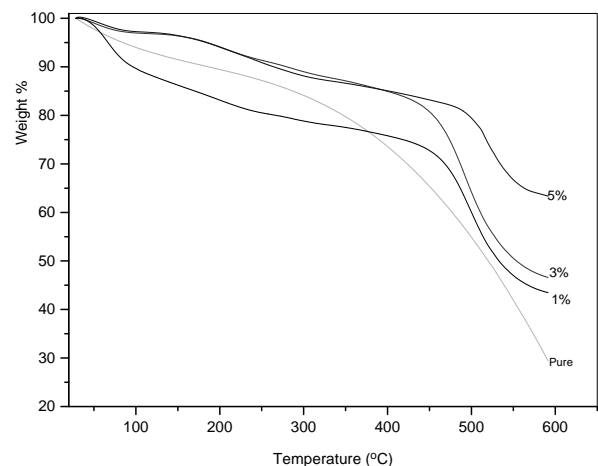
جدول ۱ خلاصه نتایج حاصل از آنالیز حرارتی

جرم از دست داده (%)	جرم باقی مانده (%)	دمایی ۵۰٪ تخریب	نواحی کاهش وزن (°C)	
۷۰/۶۹	۲۹/۳۱	۵۱۸	۲۱۰-۴۸ ۳۹۰	پلی‌آنیلین
۵۳/۴۳	۴۶/۵۷	۵۳۳	۴۹۲-۵۱ ۲۱۰	پلی‌آنیلین- اکسیدروی ۱٪
۴۹/۴۶	۵۰/۵۴	-	۴۹۶-۶۵	پلی‌آنیلین- اکسیدروی ۳٪
۳۶/۶۳	۶۳/۳۷	-	۵۱۵-۷۰	پلی‌آنیلین- اکسیدروی ۵٪

این نتایج نشان می‌دهد نانو ذرات اکسیدروی با توجه به دارا بودن پایداری حرارتی بالا، گزینه بسیار مناسبی برای بهبود مقاومت حرارتی پلی‌آنیلین می‌باشد. به طوری که افزایش ۵ درصد نانوذره به ماده زمینه باعث افزایش ۴۱ درصدی دمای شروع تخریب و ۴۸/۶ درصدی مقدار خاکستر باقیمانده نسبت به پلیمر بدون نانوذره شد.

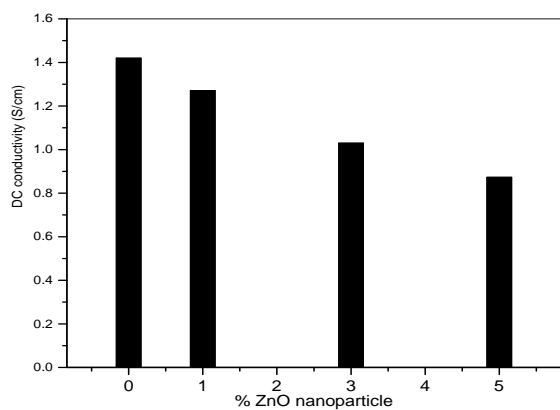
۳-۴- بررسی پایداری حرارتی پلی‌آنیلین و پلی‌آنیلین-اکسیدروی

برای تعیین پایداری حرارتی پلی‌آنیلین و نانو کامپوزیت‌های آن آنالیز TGA انجام شد. با توجه به نتایج آنالیز TGA (مطابق شکل ۵) و همچنین اطلاعات مشتق وزن سنجی تجزیه حرارتی (DTG) آن (شکل ۶) سه ناحیه کاهش وزن ملاحظه می‌شود کاهش وزن در دماهای کمتر از ۱۰۰ °C مربوط به خارج شدن مولکول‌های آب جذب شده توسط پلیمر است کاهش وزن دوم در حوالی ۲۰۰ °C و در نزدیکی نقطه جوش حلال مورد استفاده برای تهیه فیلم (NMP) مشاهده شد و کاهش وزن سوم در دماهای بالاتر از ۳۹۰ °C برای پلیمر خالص و در ۴۵۰ °C مشاهده شد که بیانگر تخریب ساختار پلیمر می‌باشد.



شکل ۵ منحنی TGA پلی‌آنیلین و نانو کامپوزیت‌های آن

مشخص است با افزودن نانو اکسیدروی به ماده پلیمری رسانا، هدایت الکتریکی کامپوزیت کاهش یافته است با افزودن مقدار بیشتر نانو ذرات به پلیمر رسانا این کاهش بیشتر بود بطوریکه افزودن ۱ درصد نانوذره اکسیدروی سبب ۱۰ درصد کاهش رسانایی و افزودن ۵ درصد نانوذره به پلی آنیلین میزان رسانایی را به میزان ۳۷ درصد کاهش داد. افزودن نانو ذرات اکسیدروی به دلیل ماهیت نیمه‌رسانایی خود باعث کاهش رسانایی پلی آنیلین می‌شود. از آنجاییکه برهمکنشی بین $N+H$ زنجیر پلیمری و سطح نانوذره ایجاد شده با افزایش مقدار نانوذره این برهم کنش بیشتر شده و بالطبع میزان رسانایی کامپوزیت حاصله کاهش یافت این امر بدان خاطر است که در نانو کامپوزیت پلی آنیلین-اکسیدروی نسبت به پلی آنیلین خالص بخشی از ماده رسانا با ماده نیمه رسانا جایگزین شده است و همچنین رسانایی در پلی آنیلین در اثر انتقال الکترون با مکانیسم حفره انجام می‌گیرد این انتقالات بیشتر درون زنجیری است اما بخشی از انتقالات نیز بین زنجیرهای پلیمری صورت می‌گیرد و قرارگیری نیم رسانایی مثل اکسیدروی باعث کاهش انتقال الکترون بین زنجیرها شده که در نتیجه این امر باعث کاهش رسانایی کل سیستم شد.



شکل ۸ تغییرات رسانایی پلی آنیلین برحسب میزان نانوذرات اکسیدروی

۴- نتیجه‌گیری

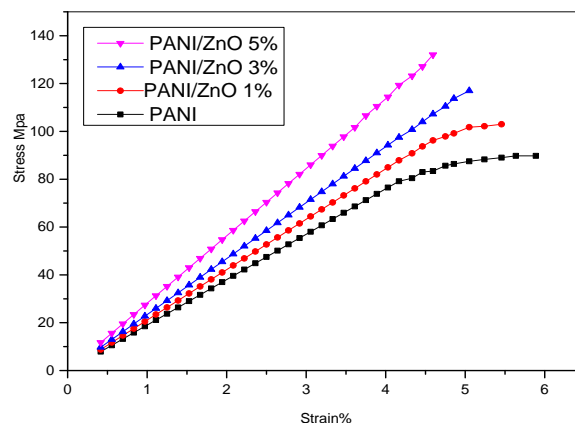
نانو کامپوزیت پلی آنیلین - نانوذره اکسیدروی بروش ریخته گری محلول تهیه شد. بررسی خواص الکتریکی، مکانیکی و پایداری حرارتی پلی آنیلین و نانو کامپوزیت‌های پلی آنیلین- اکسیدروی به‌خوبی نشان داد که توزیع نانو ذرات اکسیدروی در زمینه پلی آنیلین باعث بهبود خواص مکانیکی و همچنین پایداری حرارتی آن می‌شود. نانو ذرات اکسیدروی به دلیل ماهیت معدنی خود و دارا بودن پایداری حرارتی هنگامی که در زمینه پلی آنیلین قرار می‌گیرند موجب افزایش پایداری پلی آنیلین شدند. همچنین مدول یانگ و استحکام در نقطه شکست کامپوزیت‌های پلی آنیلین حاوی این ذرات افزایش یافت بطوریکه با افزایش میزان این ذرات در نانو کامپوزیت این خواص افزایش یافت. نانو ذرات اکسیدروی به دلیل رسانایی کم‌تر نسبت به پلی آنیلین موجب کاهش رسانایی شد. به‌طور کلی افزودن ۵ درصد نانوذره اکسیدروی به پلی آنیلین سبب افزایش ۴۱ درصدی دمای شروع تخریب و ۴۸/۶ درصدی مقدار خاکستر باقیمانده، ۴۰ دری مدول و ۵۱ درصدی استحکام کششی شد اما رسانایی ماده به مقدار ۳۷ درصد کاهش نشان داد.

۵- تشکر و قدردانی

از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به‌دلیل حمایت‌های مالی از این پژوهش قدردانی می‌شود.

۳-۵- بررسی خواص مکانیکی پلی آنیلین و نانو کامپوزیت‌های پلی آنیلین- اکسیدروی

خواص مکانیکی با انجام آزمون کشش (Tensile) بر روی فیلم‌های پلیمری صورت گرفت بر اساس منحنی‌های تغییرات تنش- کرنش مربوط به پلی آنیلین و نانو کامپوزیت‌های پلی آنیلین/ اکسیدروی (شکل ۷) مشخص شد که با اضافه شدن نانو ذرات اکسیدروی به زمینه پلی آنیلین، نانو کامپوزیت حاصل تقویت شده و خواص مکانیکی آن تغییر یافت بطوری که مدول یانگ و استحکام در نقطه شکست نیز در مقایسه با پلی آنیلین خالص بیشتر شده است. اینطور به نظر می‌رسد که نانوذرات اکسیدروی با قرارگیری در بین زنجیرهای پلی آنیلین با برهم کنشی که بین هیدروژن متصل به اتم زنجیر پلی آنیلین و اکسیژن نانوذره به‌وجود می‌آید باعث افزایش استحکام کششی از ۸۹٫۵ به ۹۹، ۱۱۶ و ۱۳۵ مگاپاسکال برای افزایش ۱، ۳ و ۵ درصد نانوذره به پلیمر شد. همچنین مدول یانگ پلی آنیلین خالص از ۲/۰۱ به ۲/۸۱ گیگا پاسکال برای نانو کامپوزیت حاوی پنج درصد نانوذره رسید به‌نظر می‌رسد از آنجایی که نانوذره اکسیدروی یک ماده معدنی و بلوری می‌باشد و از ماده پلیمری سفت‌تر است منجر به افزایش مدول کامپوزیت حاصله شده است. اطلاعات حاصل از منحنی تنش- کرنش در جدول ۲ خلاصه شده است.



شکل ۷ منحنی تغییرات تنش- کرنش پلی آنیلین و نانو کامپوزیت پلی آنیلین/ اکسیدروی

جدول ۱ اطلاعات حاصل از منحنی تنش- کرنش

مدول یانگ (GPa)	ازدیاد طول تا نقطه شکست (%)	استحکام در نقطه شکست (MPa)	پلی آنیلین خالص
۲/۰۱	۵/۸۵	۸۹/۵	پلی آنیلین- اکسیدروی ۱٪
۲/۱۹	۵/۳۱	۹۹	پلی آنیلین- اکسیدروی ۳٪
۲/۳۴	۴/۹۶	۱۱۶	پلی آنیلین- اکسیدروی ۵٪
۲/۸۱	۴/۵	۱۳۵	

۳-۶- اندازه‌گیری رسانایی پلی آنیلین و نانو کامپوزیت‌های آن

نتایج حاصل از اندازه‌گیری رسانایی پلی آنیلین و نانو کامپوزیت‌های پلی آنیلین- اکسیدروی، در شکل ۸ مشخص می‌باشد. همان گونه که در شکل

۶- مراجع

- [1] Soundararajah, Q. Y. Karunaratne, B. S. B. and Rajapakse, R. M. G., "Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 113, pp. 850–855, 2009.
- [2] Alexandre, M. and Dubois, P., "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", *Materials Science and Engineering*, Vol. 28, pp. 1–63, 2000.
- [3] Eren, B. Aydin, R. and Eren, E., "Morphology and thermal characterization of montmorillonite/ polybenzimidazole nanocomposite", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 15, pp. 1525-1531, 2014.
- [4] Olad, A. Barati, M. and Behboudi, S., "Preparation of PANI/epoxy/Zn nanocomposite using Zn nanoparticles and epoxy resin as additives and investigation of its corrosion protection behavior on iron", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 74, pp. 221– 227, 2012.
- [5] Ansari, M. O. and Mohammad, F., "Thermal stability and electrical properties of dodecyl benzene sulfonic acid doped nanocomposites of polyaniline and multi-walled carbon nanotubes", *Composites: Part B*, Vol. 43, pp. 3541–3548, 2012.
- [6] Shirakawa, H. Louis, E. J. MacDiarmid, A. G. and Chiang, C. K., "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of poly(acetylene), (CH)_x, *Journal of the Chemical Society*", *Chemical Communications*, Vol. 16, pp. 578–9, 1977.
- [7] Wang, Y. Tran, H. D. Liao, L. Duan, X. and Kaner, R. B., "Nanoscale morphology, dimensional control, and electrical properties of oligoanilines", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, pp. 10365–73, 2010.
- [8] Kim, S. Ko, J. M. and Chung, I. J., "Electrical conductivity change of polyaniline–dodecyl benzene sulfonic acid complex with temperature", *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 7, pp. 599–603, 1996.
- [9] Niziol, J. Sniechowski, M. and Pielichowski, J., "Alternative oxidizers in polyaniline synthesis", *Polymer Bulletin*, Vol. 66, pp. 761–70, 2011.
- [10] Olad, A. and Rashidzadeh, A., "Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 62, pp. 293–298, 2008.
- [11] Ryu, K. S. Kim, K. M. Kang, S. G. Lee, G. L. Joo, J. and Chang, S. H., "Electrochemical and physical characterization of lithium ionic salt doped polyaniline as a polymer electrode of lithium secondary battery", *Synthetic Metals*, Vol. 110, pp. 213–17, 2010.
- [12] Nakajima, T. and Kawagoe, T., "Polyaniline: structural analysis and application for battery", *Synthetic Metals*, Vol. 28, pp. 629–38, 1998.
- [13] Qiao, Y. Li, C. M. Bao, S. J. and Bao, Q. L., "Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 170, pp. 79–84, 2007.
- [14] Chen, J. Li, B. Zheng, J. Zhao, J. Jing, H. and Zhu, Z., "Polyaniline nanofiber/carbon film as flexible counter electrodes in platinum free dye sensitized solar cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 4624–30, 2011.
- [15] Olad, A. Barati, M. and Shirmohammadi, H., "Conductivity and anticorrosion performance of polyaniline/zinc composites: Investigation of zinc particle size and distribution effect", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 72, pp. 599– 604, 2011.
- [16] Lin, P. and Yan, F., "Organic thin film transistors for chemical and biological sensing", *Advanced Materials*, Vol. 24, pp. 34–51, 2012.
- [17] Jaymand, M., "Recent progress in chemical modification of polyaniline", *Progress in Polymer Science*, Vol. 38, pp. 1287– 1306, 2013.
- [18] Lotfi, R., "Investigation of the effect of annealing on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles, synthesized at low temperature", *Optical Materials*, Vol. 35, pp. 657-660, 2013.
- [19] He, Y., "A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano-ZnO composite fibers", *Applied Surface Science*, Vol. 249, pp. 1–6, 2005.
- [20] Mostafaiea, A. Zolriasatein, A., "Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods", *Progress in Natural Science, Materials International*, Vol. 22, pp. 273–280, 2012.
- [21] Shi, L., Wang, X. Lu, L. Yang, X. and Wu, X., "Preparation of TiO₂/ polyaniline Nanocomposite from alyo tropic liquid crystalline solution", *Synthetic Metals*, Vol. 159, pp. 2525–2529, 2009.