



مطالعه ساختار نانوالیاف رسانای الکتریکی از آمیخته پلی آنیلین و کوپلی آکریلونیتریل

مهدی نوری

رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی، گروه مهندسی نساجی، صندوق پستی ۳۷۵۶

دریافت: ۸۸/۳/۱۳، پذیرش: ۸۸/۵/۲۰

چکیده

نانوالیاف رسانای الکتریکی از مخلوط پلی آنیلین - کوپلی آکریلونیتریل به کمک فرایند الکترورسی تهیه شده‌اند. شکل و قطر نانوالیاف حاصل به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی بررسی شده است. ساختار نانوالیاف مخلوط با گرماسنجی پویشی تفاضلی، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و پراش پرتو X ارزیابی شده است. رفتار رسانایی الکتریکی لایه‌های تهیه شده از نانوالیاف، با روش استاندارد چهار نقطه‌ای بررسی و گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که امکان تهیه نانوالیاف از مخلوط‌های دارای کمتر از ۲۰ درصد وزنی پلی آنیلین وجود دارد. نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز نشان دهنده تشکیل پیوند هیدروژنی بین پلی آنیلین و کوپلی آکریلونیتریل در مخلوط است که این نتیجه با ثبت یک دمای تبدیل شیشه‌ای برای مخلوط هماهنگی دارد. نتایج پراش پرتو X نشان می‌دهد، پیک مشخصه تبلور در پلی آنیلین در مخلوط الکترورسی شده از بین رفته است. رسانایی الکتریکی لایه‌های تهیه شده از نانوالیاف مخلوط با ازدیاد مقدار پلی آنیلین افزایش یافته و مقدار پلی آنیلین لازم برای شروع رسانایی الکتریکی ۰/۵ درصد وزنی به دست آمده است.

واژه‌های کلیدی

پلیمر رسانا، نانوالیاف، پلی آنیلین، کوپلی آکریلونیتریل، الکترورسی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mnouri69@guilan.ac.ir

Structural Characterization of Electrically Conductive Nanofibers of Polyaniline/Copolyacrylonitrile Blend

M. Nouri

Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, P.O. BOX: 3756, Rasht, Iran

Received 3 June 2009, accepted 11 August 2009

Abstract

Electrically conducting nanofiber mats of polyaniline/copolyacrylonitrile (PANI/ PAN) blend in NMP were successfully fabricated using electrospinning technique. Morphology and diameter of the nanofibers were studied by scanning electron microscope. Structural characteristics of the electrospun nanofibers were examined using differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. Electrical of the electrospun mats was examined. The PANI/PAN blends containing up to the 30% PANI could be electrospun into the continuous fibrous structure, although pure PANI solution was not able to be electrospun into the fibrous structure. The formation of the hydrogen bonding between PAN copolymer and the PANI was predicted by the FT-IR spectra. DSC analysis showed only one T_g for the blend nanofibers, implying compatibility of the two components in the blend. X-ray diffraction showed that the crystalline peaks of PANI almost were disappeared in the PANI/PAN blends. The results of electrical conductivity measurements showed that the electrical conductivity of the blend increased with the increase in PANI content with percolation threshold of around 0.5 wt%.

Key Words

conductive polymer, nanofibers, polyaniline, copolyacrylonitrile, electrospinning

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mnouri69@guilan.ac.ir

مقدمه

پلیمرها اغلب به عنوان مواد عایق الکتریکی شناخته می‌شوند. اما، پس از سال ۱۹۷۷ نسل جدیدی از مواد پلیمری که دارای رسانایی الکتریکی قابل قبولی بودند، تهیه و گزارش شدند [۱]. این مواد پلیمری علاوه بر داشتن خواص پلیمرهای متداول (نظیر سبکی وزن و انعطاف پذیری) خاصیت رسانایی الکتریکی مشابه فلزات دارند. وجود این ویژگی‌ها در پلیمرهای رسانای الکتریکی موجب به کارگیری آنها در زمینه‌های مختلف شده است. از جمله این کاربردها می‌توان به لایه‌های جاذب امواج ریزموج و امواج الکترومغناطیس [۲،۳]، از بین برنده الکتروسیسته ساکن [۴]، پوشش‌های سطح برای محافظت در برابر خوردگی [۵] و حس‌گرها [۶-۸] اشاره کرد. اگر چه تا کنون پلیمرهای رسانای زیادی شناخته و تهیه شده‌اند، اما پلی آنیلین، پلی پیرول، پلی تیوفن و برخی از مشتقات آنها به دلیل سهولت تهیه، پایداری بیشتر، فرایندپذیری و در دسترس تر بودن مواد اولیه اهمیت بیشتری دارند. در این بین پلی آنیلین به دلیل فرایندپذیری بهتر مورد توجه بیشتری بوده است.

اغلب مقالات منتشر شده در باره پلیمرهای رسانای الکتریکی محدود به تهیه فیلم و الیاف از آنهاست و تعداد مقالات منتشر شده در زمینه تهیه نانوالیاف از این پلیمرها محدود است. نانوالیاف به دلیل سطح ویژه (نسبت سطح به حجم) زیاد قابلیت افزایش کارایی پلیمرهای رسانا را به ویژه در زمینه حس‌گرها دارند. نشان داده شده است که حس‌گرهای بر پایه نانوالیاف دارای حساسیت ۱۰۰۰ برابر نسبت به فیلم‌های مشابه هستند و این حساسیت بیشتر به نسبت زیاد سطح به حجم نانوالیاف مرتبط است [۹]. تهیه نانوالیاف از پلیمرهای رسانای الکتریکی با روش‌هایی به جز الکتروروسی گزارش شده است [۱۰-۱۴]. الکتروروسی روشی ساده و مؤثر در تهیه نانوالیاف است. بررسی‌های متعددی در زمینه فرایند الکتروروسی و عوامل مؤثر بر خواص تهیه نانوالیاف با این روش انجام شده است [۱۵-۱۷]. با توجه به ساده بودن فرایند الکتروروسی گزارش‌های متعددی از تهیه نانوالیاف از پلیمرهای رسانای الکتریکی به کمک این فرایند وجود دارد [۱۸-۲۶].

Reneker و همکاران امکان تهیه نانوالیاف را از الکتروروسی پلی آنیلین حل شده در سولفوریک اسید به داخل حمام انعقاد گزارش کرده‌اند [۱۸]. کار مشابهی توسط MacDiarmid و همکاران گزارش شده که منجر به تهیه نانوالیاف با قطر ۱۳۹ nm شده است [۱۹]. گزارش‌هایی نیز در زمینه الکتروروسی مخلوط پلی آنیلین و پلی اتیلن اکسید وجود دارد که نتیجه آن تهیه الیاف ظریف با قطر ۲ μm بوده است [۲۰].

León نیز تهیه نانوالیاف با قطر کمتر از ۱۰۰ nm را از مخلوط پلی آنیلین

و پلی استیرن گزارش کرده است [۲۱]. در پژوهشی نیز تهیه نانوالیاف بر پایه پلی آنیلین با قطر کمتر از ۳۰ nm گزارش شده است [۲۲]. تهیه نانوالیاف مخلوط پلی آنیلین و ژلاتین برای استفاده در مهندسی بافت توسط Kim و همکاران گزارش شده است [۲۳].

Shin و همکاران نیز افزایش غیرعادی رسانایی الکتریکی در نانوالیاف مخلوط پلی آنیلین - پلی اتیلن اکسید و نانولوله کربنی را مشاهده کرده‌اند [۲۴]. به تازگی استفاده از لایه‌های تهیه شده از نانوالیاف مخلوط ارتوتولیدین - پلی استیرن به عنوان حس‌گر بخارهای شیمیایی بررسی شده است [۲۵].

در مقاله قبلی [۲۶] اثر عوامل مختلف الکتروروسی بر قطر و شکل نانوالیاف حاصل از مخلوط پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل بررسی شد. ویژگی‌های ساختاری و برهم‌کنش اجزای مخلوط در داخل الیاف می‌تواند کاربردهای آنها را تحت تاثیر قرار دهد. اگرچه گزارش‌هایی از تهیه نانوالیاف رسانای الکتریکی وجود دارد [۲۶-۱۸]، اما از تهیه نانوالیاف رسانای الکتریکی از مخلوط پلی آنیلین و کوپلیمرهای آکریلونیتریل گزارشی ارائه نشده است. در این مقاله ضمن اشاره به امکان تهیه نانوالیاف از مخلوط پلی آنیلین و کوپلی آکریلونیتریل، ویژگی‌های ساختاری نانوالیاف حاصل و برهم‌کنش اجزای مخلوط بررسی می‌شود.

تجربی

مواد

کوپلی آکریلونیتریل (PAN) با نام تجاری دولان محصول شرکت Hoechst آلمان دارای کومونومر آکریل‌امید برای مخلوط شدن با پلی آنیلین (PANI) استفاده شده است. پلی آنیلین مورد استفاده در آزمایشگاه سنتز شده است. N-متیل ۲-پیرولیدون (NMP) از شرکت Riedel-de Haën و آنیلین از شرکت Merck تهیه شده‌اند. آنیلین پیش از استفاده تقطیر شده است. سایر مواد از درجه آزمایشگاهی بودند.

دستگاه‌ها

تشکیل الیاف و شکل آنها به کمک میکروسکوپ الکترون پویشی مدل XL-30A ساخت شرکت Philips هلند مشاهده شده است. قطر الیاف تشکیل شده با اندازه‌گیری ۱۰۰ نقطه مختلف محاسبه و گزارش شده است. رسانایی الکتریکی لایه‌های تهیه شده از نانوالیاف در فرایند الکتروروسی به روش استاندارد چهار نقطه‌ای [۲۷] و پس از دوپه کردن نمونه‌ها با بخار کلریدریک اسید معین شده است. طیف‌های FTIR لایه‌های تهیه

نتایج و بحث

قطر و شکل الیاف

در مقاله قبلی [۲۶] نشان داده شد که مقدار PANI در مخلوط مهم‌ترین عامل تعیین‌کننده شکل و قطر نانوالیاف الکترورسی شده است. نمونه‌ای از شکل و توزیع قطری نانوالیاف تشکیل شده در دمای 25°C و زیر ولتاژ ۲۵ kV در شکل ۱ نشان داده شده است. این شکل اثر مقدار PANI موجود در مخلوط را بر شکل و قطر نانوالیاف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، امکان تهیه نانوالیاف از محلول PANI میسر نشد. الکترورسی محلول PANI منجر به افشان شدن ذرات ریز PANI در اثر وجود اختلاف پتانسیل اعمالی شد که در نتیجه آن ذرات PANI روی صفحه جمع‌کننده تشکیل شدند. با مخلوط شدن PANI با PAN امکان تشکیل نانوالیاف در مخلوط‌های دارای کمتر از ۳۰ درصد PANI امکان‌پذیر شد.

شکل ۱ نشان می‌دهد که حتی در مخلوط دارای ۳۰ درصد PANI ساختار لیفی به طور کامل تشکیل نشده و نانوالیاف نایکخواخت به همراه تجمعی از پلیمر به شکل گلوله روی صفحه جمع‌کننده ایجاد شده است. قطر نانوالیاف تشکیل شده در این حالت ۶۰ تا 460 nm با میانگین 164 nm اندازه‌گیری شده است. با کاهش مقدار PANI به ۲۰ درصد ساختار لیفی تثبیت شده و تعداد محدودی از تجمع ذرات پلیمری مشاهده می‌شود. میانگین قطر الیاف تشکیل شده در این حالت 425 nm بوده است. در مخلوط دارای ۱۰ درصد PANI، الیاف بدون نقص و با میانگین قطر 602 nm تشکیل شد. این درحالی است که الکترورسی محلول PAN الیافی با میانگین قطر 652 nm را در شرایط مشابه نتیجه داده است. این نتایج نشان می‌دهد، با افزایش مقدار PANI در مخلوط تا ۳۰ درصد قطر الیاف تشکیل شده از 652 nm به 164 nm کاهش یافته است. کاهش قطر الیاف تشکیل شده با افزایش مقدار PANI در مخلوط به کاهش گرانیوی مخلوط نسبت داده شده است [۲۶]. بر اساس این نتایج لایه‌هایی از نانوالیاف دارای ۲ تا ۳۰ درصد PANI تهیه شده و خواص آنها ارزیابی شده است.

طیف FTIR نانوالیاف

طیف‌های FTIR نانوالیاف PAN، مخلوط PANI/PAN و فیلم تهیه شده از محلول پلی‌آنیلین در NMP در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف FTIR نانوالیاف PAN جذب‌های مشخصه‌ای در 1732 cm^{-1} (مربوط به ارتعاش کششی C=O)، 1672 cm^{-1} (مربوط به ارتعاش کششی N-H آمید I) و 1452 cm^{-1} (مربوط به ارتعاش CH_2) را نشان

شده با طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Nicolet Magna-IR مدل ۵۶۰ ساخت آمریکا در ناحیه $1300-2000\text{ cm}^{-1}$ ثبت و گزارش شده است. الگوی پراش پرتو X نانوالیاف به وسیله پراش سنج X pert شرکت Philips هلند با استفاده از پرتو با طول موج 1.54 \AA ($\text{CuK}\alpha$) در 2θ برابر ۵ تا ۴۰ درجه ثبت شده است. طیف‌های گرماسنجی پویسی تفاضلی با استفاده از گرماسنج Universal مدل V3.8B ساخت TA Instrument آمریکا در دمای ۴۰ تا 200°C زیر گاز نیتروژن و با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ معین شده است.

دستگاه الکترورسی مورد استفاده متشکل از منبع تولید ولتاژ زیاد Pump Systems و پمپ تزریق Gamma High Voltage Research New Era ساخت آمریکاست.

روش‌ها

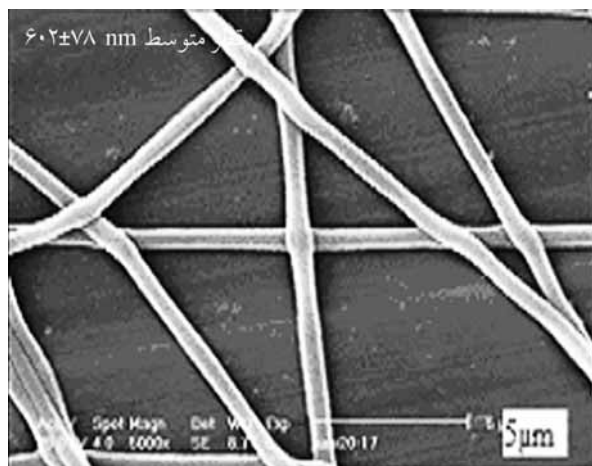
تهیه نمونه‌ها

پلی‌آنیلین با روش پلیمرشدن اکسیدی متداول به کمک آمونیوم پرسولفات در محلول کلریدریک اسید نرمال و در دمای کمتر از 5°C تهیه شده است [۲۸]. پلی‌آنیلین تهیه شده با محلول آبی نرمال آمونیاک به باز امرالدین تبدیل شد و پس از خشک شدن آسیاب و به پودر تبدیل شده است.

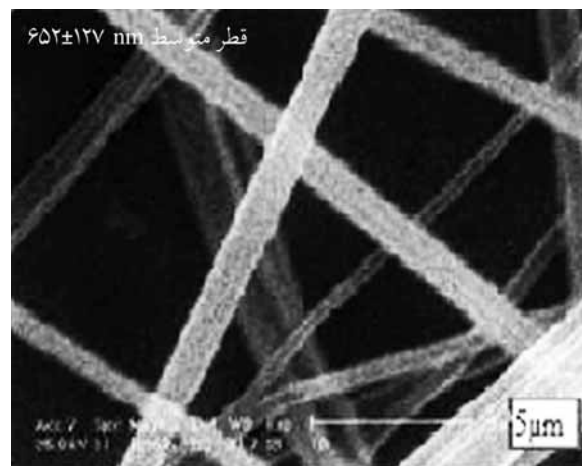
محلول ۵ درصد PANI (W/W) در NMP و محلول ۲۰ درصد PAN (W/W) در NMP به طور جداگانه تهیه شد. مخلوط‌های دارای ۲ تا ۳۰ درصد وزنی PANI طوری تهیه شد که غلظت نهایی محلول‌ها ۱۲/۵ درصد (PANI+PAN) شود. این محلول‌ها برای الکترورسی استفاده شدند.

الکترورسی

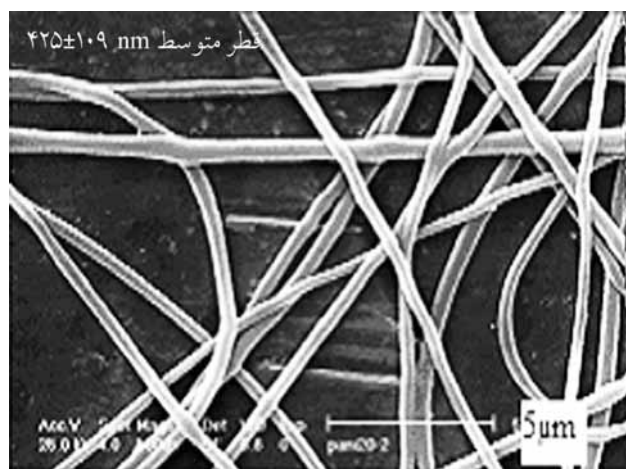
لایه‌های دارای نانوالیاف به کمک فرایند شناخته شده الکترورسی تهیه شدند [۱۷-۱۵]. دستگاه الکترورسی مورد استفاده متشکل از منبع تولید ولتاژ زیاد و پمپ تزریق است. محلول الکترورسی داخل سرنگ دارای سوزن از جنس فولاد ضدزنگ قرار گرفت و داخل محفظه‌ای با کنترل دما (با دقت $\pm 5^{\circ}\text{C}$) الکترورسی شد. برای مطالعه میکروسکوپی نانوالیاف تشکیل شده، لایه‌ای با ضخامت کم روی ورق آلومینیومی جمع‌آوری شد و این لایه به همراه ورق آلومینیومی مطالعه میکروسکوپی شد. برای مطالعات طیف‌سنجی و رسانایی الکتریکی، لایه‌های ضخیم‌تری روی ورق آلومینیومی تهیه و از روی آن به آرامی جدا و مطالعه شد. دمای الکترورسی 25°C انتخاب شد. جزئیات بیشتر روش و نمای کلی دستگاه در مقاله قبلی شرح داده شده است [۲۹].



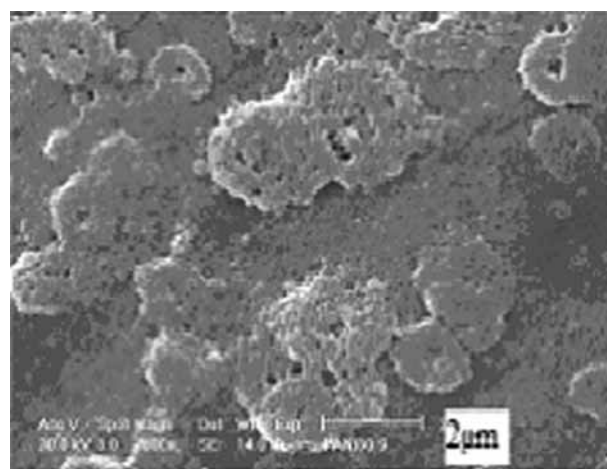
(ج)



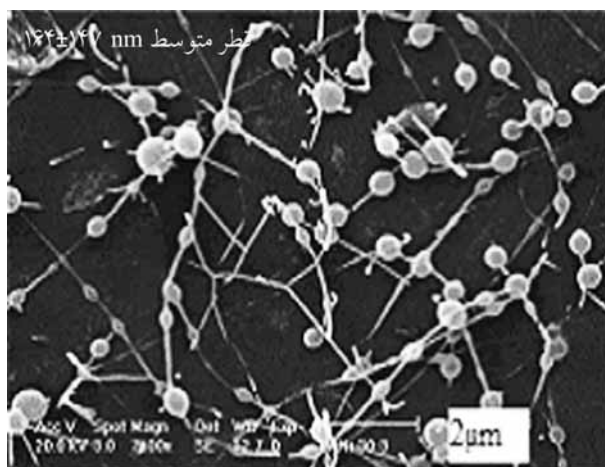
(الف)



(د)

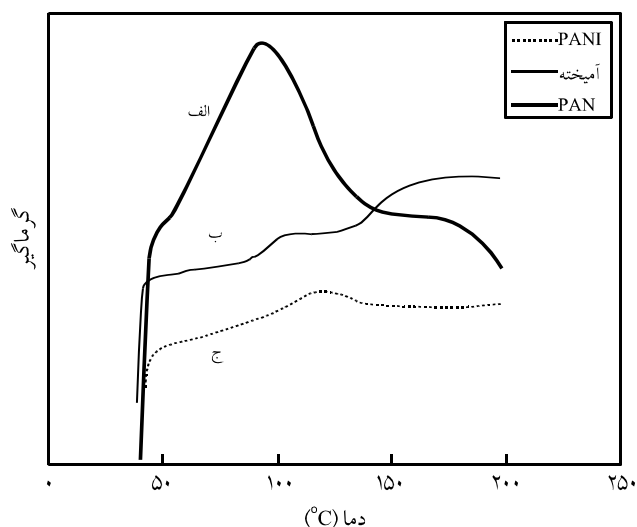


(ب)



(ه)

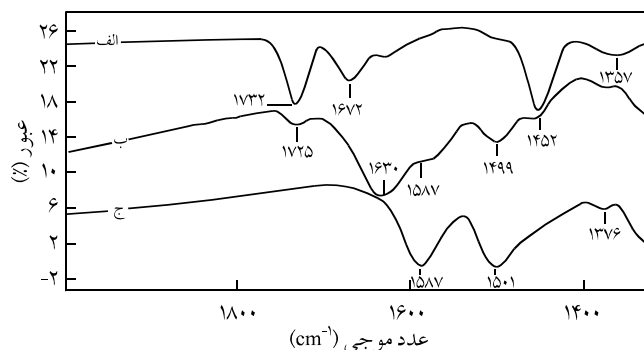
شکل ۱ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوالیاف الکترورسی شده از مخلوط پلی آنیلین و PAN در ولتاژ ۲۵ kV و فاصله ریسندگی ۱۰ cm: (الف) کوپلی آکریلونیتریل، (ب) پلی آنیلین خالص، (ج) ۱۰ درصد، (د) ۲۰ درصد و (ه) ۳۰ درصد مخلوط حاوی پلی آنیلین (مقادیر زیر شکل ها فاصله اطمینان قطر با خطای ۵ درصد را نشان می دهند).



شکل ۳ - طیف های DSC نانوالیاف الکترورسی شده در ولتاژ ۲۵ kV و فاصله ریسندگی ۱۰ cm: (الف) نانوالیاف PAN، (ب) نانوالیاف مخلوط ۱۰ درصد پلی آنیلین و PAN و (ج) فیلم پلی آنیلین.

مخلوط PANI و PAN در شکل ۳ نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد، دمای تبدیل شیشه ای فیلم تهیه شده از PANI در حدود ۱۱۸°C در اتفاق می افتد، در حالی که دمای تبدیل شیشه ای نانوالیاف PAN در ۹۱°C اتفاق می افتد. دمای تبدیل شیشه ای پلی آنیلین با توجه به مقدار حلال (NMP) باقی مانده در فیلم تهیه شده از ۱۰۵ تا ۲۲۰°C گزارش شده است [۳۵]. پایین بودن دمای تبدیل شیشه ای پلی آنیلین در این گزارش می تواند، به وجود باقی مانده حلال NMP در فیلم تهیه شده مربوط باشد.

طیف DSC نانوالیاف مخلوط دارای ۱۰ درصد پلی آنیلین (شکل ۳) نشان دهنده وجود دمای تبدیل شیشه ای در حدود ۱۰۲°C است. مطالعه دمای تبدیل شیشه ای به عنوان راهی برای تشخیص سازگاری اجزای مخلوط شناخته شده است. وجود یک دمای تبدیل شیشه ای می تواند نشان دهنده سازگاری اجزای مخلوط باشد، در حالی که وجود دو دمای تبدیل شیشه ای نشانه سازگاری کم در مخلوط های پلیمری است. این ناسازگاری برای مثال در مخلوط پلی آنیلین با پلی یورتان مشاهده شده است [۳۶] که در آن آستانه شروع رسانایی الکتریکی بیش از ۲۰ درصد پلی آنیلین در مخلوط بوده است. نتایج طیف DSC (وجود یک دمای تبدیل شیشه ای در مخلوط) و طیف FTIR (انتقال پیک های جذب به طول موج های بیشتر) نشان دهنده سازگاری مخلوط پلی آنیلین و PAN است و انتظار می رود که شروع آستانه رسانایی در این مخلوط در مقدار کمتری از پلی آنیلین اتفاق افتد.



شکل ۲ - طیف های FTIR نانوالیاف الکترورسی شده در ولتاژ ۲۵ kV و فاصله ریسندگی ۱۰ cm: (الف) نانوالیاف PAN، (ب) نانوالیاف مخلوط ۱۰ درصد پلی آنیلین و PAN و (ج) فیلم پلی آنیلین.

می دهد که مطابق با گزارش قبلی است [۳۰]. طیف FTIR فیلم پلی آنیلین جذبی هایی را در ۱۵۸۷ و ۱۵۱۰ cm^{-1} (مربوط به C=C کششی حلقه های بنزنویدی و کینویدی) و یک جذب ضعیف را در ۱۳۷۶ cm^{-1} (مربوط به C-N کششی) نشان می دهد [۳۱]. طیف سنجی FTIR روش مؤثری در تشخیص برهم کنش اجزای پلیمری در مخلوط هاست. از نظر ساختاری پلی آنیلین می تواند با گروه های کربونیل پیوند هیدروژنی ایجاد کند [۳۲، ۳۳]. از آن جا که PAN مورد استفاده در این مقاله دارای گروه های آکریل امید است. بنابراین انتظار می رود، پیوند هیدروژنی بین پلی آنیلین و گروه های کربونیل و آمین موجود در ساختار PAN ایجاد شود. در طیف FTIR نانوالیاف تهیه شده از PAN نواحی جذب مشخصه در ۱۳۷۲ و ۱۶۷۲ cm^{-1} مربوط به گروه های کربونیل و آمین مشاهده می شود و انتظار می رود که با مخلوط شدن پلی آنیلین با PAN و تشکیل پیوند هیدروژنی بین این دو جزء این جذب ها تحت تاثیر قرار گیرند. در طیف FTIR نانوالیاف مخلوط دارای ۱۰ درصد پلی آنیلین (شکل ۲) جذب هایی در نواحی ۱۷۲۵ و ۱۶۳۰ cm^{-1} مشاهده می شود که به ترتیب ۷ و ۴۲ واحد کمتر از مشخصه های جذبی گروه های کربونیل و ثبت شده برای PAN هستند.

Yang و همکاران [۳۴] نتایج مشابهی را برای انتقال جذب گروه کربونیل آزاد برای مخلوط پلی آنیلین دارای دودسیل بنزن سولفونیک اسید و پلی آکریلونیتریل دارای گروه های وینیل استات گزارش کرده اند و آن را به ایجاد پیوند هیدروژنی بین پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل نسبت داده اند. ایجاد پیوند هیدروژنی بین پلی آنیلین و پلی آکریلونیتریل نشان دهنده سازگاری دو جزء پلیمری در مخلوط است.

طیف DSC نانوالیاف

نتایج طیف های DSC نانوالیاف PAN، فیلم پلی آنیلین و نانوالیاف

PAN را در مقادیر مختلف پلی آنیلین (۲ تا ۳۰ درصد) نشان می دهد. همان طور که انتظار می رفت، با افزایش مقدار پلی آنیلین در مخلوط رسانایی الکتریکی لایه های تهیه شده افزایش می یابد. شکل ۵ نشان می دهد، با افزایش مقدار پلی آنیلین در مخلوط، رسانایی الکتریکی ابتدا با شیب زیادی افزایش می یابد و در نهایت ضمن کاهش شیب به 0.8 S/cm در مخلوط دارای ۳۰ درصد پلی آنیلین می رسد. این نتیجه با مشاهده Yang و همکاران [۳۴] برای مخلوط پلی آنیلین دارای دودسیل بنزن سولفونیک اسید و پلی آکریلونیتریل دارای وینیل استات مطابقت دارد. آنها معادله (۱) را برای تعیین آستانه رسانایی در مخلوط های پلیمری پیشنهاد کرده اند:

$$\sigma(f) = c(f - f_p)^t \quad (1)$$

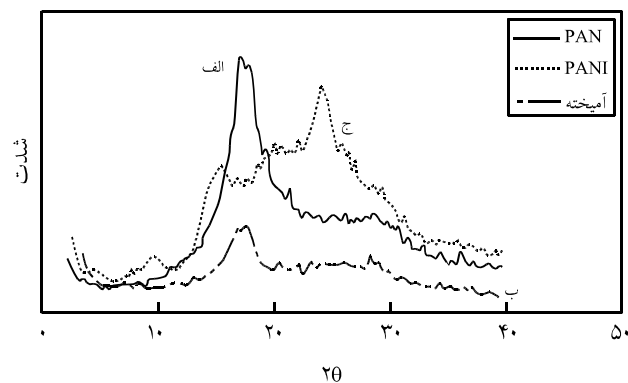
در این معادله، f کسر حجمی ماده رسانا و f_p کسر حجمی ماده رسانا در شروع رسانایی (آستانه رسانایی) است. نتایج شکل ۶ با توجه به معادله پیشنهاد شده برای رسانایی الکتریکی مخلوط ها معادله (۲) را به دست می دهد:

$$\sigma = 9 \times 10^{-7} (f - 0.05)^{3.91} R^2 = 0.99 \quad (2)$$

این نتیجه نشان دهنده وجود آستانه رسانایی 0.05 درصد وزنی برای مخلوط PAN و PANI است که کمتر از مقدار محاسبه شده توسط Yang و همکاران [۳۴] است. این اختلاف می تواند مربوط به تفاوت در ساختار شیمیایی PAN مورد استفاده و شکل مخلوط مورد اندازه گیری باشد. اندازه گیری آنها روی فیلم تهیه شده از مخلوط پلی آنیلین و PAN بود، در حالی که در این مقاله اندازه گیری روی لایه تهیه شده از نانوالیاف انجام شده است.

نتیجه گیری

الکترورسی مخلوط پلی آنیلین با پلی آکریلونیتریل بررسی شد و امکان تهیه نانوالیاف از مخلوط های دارای ۲ تا ۳۰ درصد پلی آنیلین گزارش شد که رسانایی الکتریکی هستند. اگرچه الکترورسی مخلوط دارای ۳۰ درصد وزنی پلی آنیلین ترکیبی از نانوالیاف و توده های پلیمری را نتیجه می دهد، اما از مخلوط های دارای کمتر از ۲۰ درصد وزنی پلی آنیلین می توان برای تهیه نانوالیاف رسانا به کمک فرایند الکترورسی استفاده کرد. مقدار پلی آنیلین موجود در مخلوط، بر قطر نانوالیاف تولید شده اثر



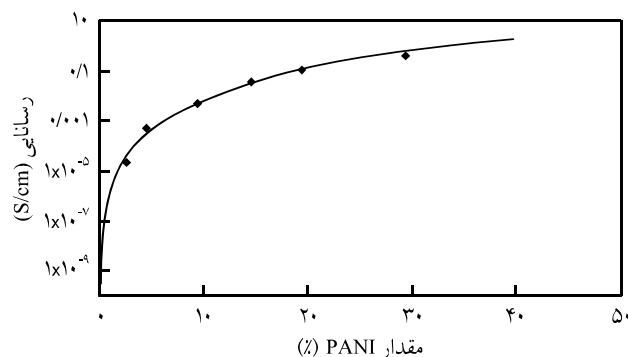
شکل ۴ - پراش پرتو X نانوالیاف الکترورسی شده در ولتاژ 25 kV و فاصله ریسندگی 10 cm : (الف) نانو الیاف PAN، (ب) نانو الیاف مخلوط ۱۰ درصد پلی آنیلین و PAN و (ج) فیلم پلی آنیلین.

طیف XRD نانوالیاف

الگوی پراش پرتو X فیلم پلی آنیلین، نانوالیاف PAN و نانوالیاف مخلوط دارای ۱۰ درصد پلی آنیلین در شکل ۴ نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو X نانوالیاف PAN دارای یک مشخصه پخش شده در $2\theta = 17^\circ$ و الگوی پراش پرتو X فیلم PANI دارای مشخصه هایی در $2\theta = 17^\circ$ برابر 179° ، 151° و 23° است. الگوی پراش پرتو X نانوالیاف مخلوط PAN و PANI نشان می دهد، پیک تبلور PAN در $2\theta = 17^\circ$ بدون تغییر باقی مانده است، در حالی که پیک های بلوری PANI مشاهده نمی شوند. این نتیجه نشان می دهد که وجود پلی آنیلین در مخلوط اثری بر ساختار PAN نداشته است. اما به نظر می رسد، پلی آنیلین موجود در مخلوط داخل PAN به شکل پخش شده وجود دارد.

مقاومت الکتریکی لایه های تهیه شده از نانوالیاف

شکل ۵ رسانایی الکتریکی لایه های تهیه شده از مخلوط پلی آنیلین و



شکل ۵ - رسانایی الکتریکی لایه های تهیه شده از نانوالیاف مخلوط پلی آنیلین و PAN در ولتاژ 25 kV و فاصله ریسندگی 10 cm .

به نظر می رسد که ذرات پلی آنیلین در مخلوط پراکنده شده اند. رسانایی الکتریکی نانوالیاف تهیه شده با افزایش مقدار پلی آنیلین در مخلوط افزایش می یابد و مقدار پلی آنیلین لازم برای شروع رسانایی الکتریکی در مخلوط با PAN، ۵٪ درصد پیش بینی می شود.

می گذارد. با افزایش مقدار پلی آنیلین در مخلوط قطر نانوالیاف الکترورسی شده کاهش می یابد. طیف های DSC و FTIR نشان دادند که مخلوط استفاده شده دارای سازگاری مناسبی است و این مخلوط در نانوالیاف تهیه شده ساختار همگنی دارد. پراش پرتو X نانوالیاف مخلوط نیز نشان داد که ساختار بلوری پلی آنیلین در مخلوط مشاهده نمی شود و

مراجع

- Hall N., Twenty-Five Years of Conducting Polymers, *Chem. Comm.*, 1-4, 2003.
- Taka T., EMI Shielding Measurements on Poly(3-octyl thiophene) Blends, *Synth. Met.*, **41**, 1177-1180, 1991.
- Makela T., Sten J., Hujanen A., and Isotalo H., High Frequency Polyaniline Shields, *Synth. Met.*, **101**, 707-709, 1999.
- Strenger Smith J.D., Intrinsically Electrically Conducting Polymers, Synthesis, Characterization and their Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 57-59, 1998.
- Wesling B. and Postorefer J., Corrosion Prevention with an Organic Metal (Polyaniline), *Electrochim. Acta*, **4**, 2139-2147, 1999.
- Adhikari B. and Majumdar S., Polymers in Sensor Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 699-766, 2004.
- Trojanowicz M., Application of Conducting Polymers in Chemical Analysis, *Microchimica Acta*, **143**, 75-91, 2003.
- Bakker E., Electrochemical Sensors, *Anal. Chem.*, **76**, 3285-3298, 2004.
- Wang X.Y., Drew C., Lee S.H., Senecal K.J., Kumar J., and Samuelson L.A., Electrospun Nanofibrous Membranes for Highly Sensitive Optical Sensors, *Nano Letter*, **2**, 1273-1275, 2002.
- Zhou C.F., Du X.S., Liu Z., Ringer S.P., and Mai Y.W., Solid Phase Mechanochemical Synthesis of Polyaniline Branched Nanofibers, *Synth. Met.*, **159**, 1302-1307, 2009.
- Jing X., Wang Y., Wu D., and Qiang J., Sonochemical Synthesis of Polyaniline Nanofibers, *Ultrason. Sonochem.*, **14**, 75-80, 2007.
- Qiang J., Yu Z., Wu H., and Yun D., Polyaniline Nanofibers Synthesized by Rapid Mixing Polymerization, *Synth. Met.*, **158**, 544-547, 2008.
- Thanpitta T., Sirivat A., Jamieson A.M., and Rujiravanit R., Synthesis of Polyaniline Nanofibrils Using an in Situ Seeding Technique, *Synth. Met.*, **158**, 695-703, 2008.
- Xing S., Zheng H., and Zhao G., Preparation of Polyaniline Nanofibers via a Novel Interfacial Polymerization Method, *Synth. Met.*, **158**, 59-63, 2008.
- Teo W.E. and Ramakrishna S., A Review on Electrospinning Design and Nanofiber Assemblies, *Nanotechnology*, **17**, R89-R106, 2006.
- Reneker D.H. and Yarin A.L., Electrospinning Jets and Polymer Nanofibers, *Polymer*, **49**, 2387-2425, 2008.
- Beachley V. and Wen X., Effect of Electrospinning Parameters on the Nanofiber Diameter and Length, *Mater. Sci. Eng., Part C*, **29**, 663-668, 2009.
- Reneker D.H. and Chun I., Nanometre Diameter Fibres of Polymer Produced by Electrospinning, *Nanotechnology*, **7**, 216-223, 1996.
- MacDiarmid A.G., Jones Jr W.E., Norris I.D., Gao J., Johnson Jr A.T., Pinto N.J., Hone J., Han B., Ko F.K., Okuzaki H., and Llaguno M., Electrically-generated Nanofibers of Electronic Polymers, *Synth. Met.*, **119**, 27-30, 2001.
- Norris I.D., Shaker M.M., Ko F.K., and MacDiarmid A.G., Electrostatic Fabrication of Ultrafine Conducting Fibers: Polyaniline-Polyethylene Oxide Blends, *Synth. Met.*, **114**, 109-114, 2004.
- Diaz-de Leon M.J., Electrospinning Nanofibers of Polyaniline and Polyaniline/(Polystyrene and Polyethylene Oxide) Blends, *Proceeding of the National Conference on Undergraduate Research (NCUR)*, University of Kentucky Lexington, Kentucky, March 15-17, 2001.
- Zhou Y., Freitag M., Hone J., Staii C., Johnson A.T., Pinto N.J., and MacDiarmid A.G., Fabrication and Electrical Characterization of Polyaniline-based Nanofibers with Diameter below 30 nm, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3800-3802, 2003.
- Kim H.S., Hobbs H.L., Wang L., Rutten M.J., and Wamser C.C.,

- Biocompatible Composites of Polyaniline Nanofibers and Collagen, *Synth. Met.*, **159**, 1313-1318, 2009.
24. Shin M.K., Kim Y.J., Kim S.I., Kim S.K., Lee H., Spinks G.M., and Kim S.J., Enhanced Conductivity of Aligned PANi/PEO/MWNT Nanofibers by Electrospinning, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **134**, 122-126, 2008.
25. Aussawasathien D., Sahasithiwat S., and Menbangpung L., Electrospun Camphorsulfonic Acid Doped Poly(*o*-toluidine)-Polystyrene Composite Fibers: Chemical Vapor Sensing, *Synth. Met.*, **158**, 259-263, 2008.
26. Raeesi F., Nouri M., and Haghi A.K., Electrospinning of Polyaniline-Polyacrylonitrile Blend Nanofibers, Accepted, *e-Polymer*, 2009.
27. Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials, ASTM D257-99, 2003.
28. Nouri M., Haghghat Kish M., and Entezami A.A., Electrically Conductive Fibers of Polyaniline and Polyacrylonitrile Blend, *Iran. J. Polym. Sci. Tech. (In Persian)*, **18**, 9-17, 2005.
29. Amiraliyan N., Nouri M. and Haghghat Kish M., Effects of Some Electrospinning Parameters on Morphology of Natural Silk-based Nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 226-234, 2009.
30. Jia Z. and Yang Y., Surface Modification of Acrylic Fiber (PAC) via Grafting of Soybean Protein Isolates, *Iran. Polym. J.*, **15**, 789-798, 2006.
31. Nafdey R.A. and Kellar D.S., Structure and Electrical Properties of Polyaniline Synthesized in Presence of Low Magnetic Field, *Current Appl. Phys.*, **9**, 289-295, 2009.
32. Jeon J.H., Seok K., Choi M.H., and Chung I.J., Synthesis and Characterization of Polyaniline-Polycarbonate Composites Prepared by an Emulsion Polymerization, *Synth. Met.*, **104**, 95-100, 1999.
33. Sung W.B. and Seung S.I., Physical Properties and Doping Characteristics of Polyaniline-Nylon 6 Composite Films, *Polymer*, **39**, 485-489, 1998.
34. Pan W., Yang S.L., Li G., and Jiang J.M., Electrical and Structural Analysis of Conductive Polyaniline/Polyacrylonitrile Composites, *Eur. Polym. J.*, **41**, 2127-2133, 2005.
35. Wie Y., Jang G.W., Hsueh K.F., Scherr E.M., MacDiarmid A.G., and Epstein A.J., Thermal Transitions and Mechanical Properties of Films of Chemically Prepared Polyaniline, *Polymer*, **33**, 314-322, 1992.
36. Ho K.S., Hsieh K.H., Huang S.K., and Hsieh T.H., Polyurethane-based Conducting Polymer Blends: I. Effect of Chain Extender, *Synth. Met.*, **107**, 65-73, 1999.