

# Characterization of Chemically Synthesized Polyaniline-Polyvinylchloride–Montmorillonite Nanocomposite

Arefeh Tabatabaei<sup>1,2</sup> and Maryam Farbodi<sup>1,2\*</sup>

1. Department of Chemistry, East Azarbayjan Science and Research Branch, Islamic Azad University,  
P.O. Box: 5157944533, Tabriz, Iran

2. Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 5157944533, Tabriz, Iran

Received: 1 July 2014, accepted: 17 January 2015

## ABSTRACT

**P**olyaniline-montmorillonite (PANI-MMT) nanocomposite was synthesized by chemical polymerization of aniline in the presence of montmorillonite (MMT) nanostructures. The triple hybrid of polyaniline-polyvinylchloride-montmorillonite (PANI-PVC-MMT) was prepared by mixing of the synthesized PANI-MMT nanocomposite with a solution of polyvinylchloride (PVC) in tetrahydrofuran (THF). In addition, PANI-PVC composite was prepared by mixing of pure synthesized PANI and PVC solution in THF. To investigate the mechanical properties, the PANI-PVC composite and PANI-PVC-MMT nanocomposite films were prepared with 5, 10 and 15 wt% of pure PANI and PANI-MMT nanocomposite, respectively. The results showed that the PANI-PVC-MMT nanocomposite film having 10 wt% of PANI-MMT nanocomposite displayed the best mechanical properties. Therefore, it was chosen as optimum film and its physico-chemical properties were characterized. The cyclic voltammetry (CV) technique confirmed that the triple hybrid of PANI-PVC-MMT nanocomposite was electroactive. Also, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) techniques were used to characterize the composition and structure of the PANI-PVC-MMT triple hybrid nanocomposite. X-Ray diffraction (XRD) technique showed an intercalated structure for the PANI-PVC-MMT nanocomposite. The thermal stability improvement of the PANI-PVC-MMT nanocomposite in comparison with the pure PVC was established by thermogravimetric analysis (TGA).

### Keywords:

polyaniline,  
PVC,  
montmorillonite,  
nanocomposite,  
mechanical properties

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [m.farbodi@iaut.ac.ir](mailto:m.farbodi@iaut.ac.ir)

# شناسایی نانوکامپوزیت پلی آنیلین- پلی وینیل کلرید - مونت موریلونیت تهیه شده به روش شیمیایی

عارفه طباطبایی<sup>۱</sup>، مریم فربودی<sup>۲\*</sup>

۱- گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات آذربایجان شرقی، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران،

صندوق پستی ۵۱۵۷۹۴۴۵۳۳

۲- گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران، صندوق پستی ۵۱۵۷۹۴۴۵۳۳

دریافت: ۹۳/۴/۱۰، پذیرش: ۹۳/۱۰/۲۷

## چکیده

نانوکامپوزیت پلی آنیلین-مونت موریلونیت (PANI-MMT) به روش پلیمرشدن شیمیایی آنیلین در مجاورت نانوساختار مونت موریلونیت سنتز شد. از اختلاط نانوکامپوزیت PANI-MMT تهیه شده با محلول پلی وینیل کلرید در حلال تتراهیدروفوران، نانوکامپوزیت سه جزئی هیبریدی پلی آنیلین-پلی وینیل کلرید-مونت موریلونیت (PANI-PVC-MMT) تهیه شد. افزون بر این، کامپوزیت پلی آنیلین-پلی وینیل کلرید (PANI-PVC) نیز از اختلاط پلی آنیلین خالص سنتز شده با محلول پلی وینیل کلرید در حلال تتراهیدروفوران تهیه شد. برای بررسی خواص مکانیکی، فیلم‌هایی از کامپوزیت PANI-PVC و نانوکامپوزیت سه جزئی هیبریدی PANI-PVC-MMT با ۵، ۱۰ و ۱۵٪ وزنی به ترتیب از PANI و نانوکامپوزیت PANI-MMT تهیه شد. نتایج نشان می‌دهد، فیلم نانوکامپوزیتی PANI-PVC-MMT با ۱۰٪ وزنی از نانوکامپوزیت PANI-MMT بهترین خواص مکانیکی را دارد. بنابراین، به‌عنوان فیلم بهینه انتخاب و خواص فیزیکی شیمیایی آن بررسی شد. روش ولت‌سنجی چرخه‌ای تأیید کرد، نانوکامپوزیت سه جزئی هیبریدی PANI-PVC-MMT الکتروفعال است. طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و میکروسکوپی الکترونی پویشی برای مشخص کردن ترکیب و ساختار نانوکامپوزیت سه جزئی هیبریدی PANI-PVC-MMT به کار گرفته شد. روش پراش پرتو X (XRD) ساختار میان‌لایه‌ای شده را برای کامپوزیت PANI-PVC-MMT تأیید کرد. آزمون گرماوزن‌سنجی بهبود پایداری گرمایی نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT را نسبت به PVC خالص نشان داد.

## واژه‌های کلیدی

پلی آنیلین،  
پلی وینیل کلرید،  
مونت موریلونیت،  
نانوکامپوزیت،  
خواص مکانیکی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[m.farbodi@iaut.ac.ir](mailto:m.farbodi@iaut.ac.ir)

## مقدمه

با کشف پلیمرهای رسانا در دهه‌های اخیر، استفاده از آنها با اهداف مختلف گسترش چشمگیری یافته است. متداول‌ترین این پلیمرها شامل پلی تیوفن، پلی استیلن، پلی آنیلین، پلی پیروول و پلی پارافینیلن هستند. از میان پلیمرهای رسانا، پلی آنیلین به سبب داشتن ویژگی‌هایی از قبیل سنتز راحت، قیمت کم، کاربرد گسترده و بازده زیاد پلیمر شدن توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. خواص الکتریکی، الکتروشیمیایی و نوری پلی آنیلین آن را به ماده‌ای جذاب برای کاربرد در ساخت باتری‌ها [۱]، حسگرها [۲]، خازن‌ها [۳]، پوشش‌های ضدالکتریسیته ساکن [۴] و پوشش‌های ضد خوردگی [۵] تبدیل کرده است.

پلی آنیلین با وجود داشتن خواص منحصر به فرد، نظیر رسانایی الکتریکی و ذخیره‌سازی اطلاعات، دارای محدودیت‌هایی از نظر خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و قابلیت شکل‌دهی و قالب‌گیری است [۶-۸]. این محدودیت‌ها تجاری کردن آن را با مشکلاتی همراه ساخته است. برای رفع این مشکل، تهیه کامپوزیت پلی آنیلین با پلیمرهای عایق که دارای خواص مکانیکی و فرایندپذیری مطلوب هستند، به عنوان راهکاری موفق مورد توجه است. به عنوان مثال، تهیه کامپوزیت آن با پلیمرهایی چون اپوکسی [۶]، پلی استیرن [۷]، پلی وینیل کلرید [۸] و پلی وینیل الکل [۹] گزارش شده است. راهکار دیگر برای تقویت خواص مکانیکی و گرمایی استفاده از تقویت‌کننده‌های نانومتری مانند اکسیدهای فلزی [۱۰]، نانولوله کربن [۱۱]، گرافیت [۱۲] و به ویژه مونت موریلونیت [۱۵-۱۳] در ساختار آن است. مونت موریلونیت خاک رس طبیعی بوده که ترکیبی غیرفعال و غیرآلی است. به همین دلیل، پلیمر شدن در مجاورت آن، به راحتی قابل کنترل بوده و نانوکامپوزیت حاصل به دلیل داشتن خواص بسیار مطلوب مکانیکی و گرمایی مورد توجه است [۱۶]. به تازگی Binitha و همکاران نانوکامپوزیت پلی آنیلین-مونت موریلونیت را با استفاده از  $H_2O_2$  به عنوان اکسنده تهیه کرده و آن را به روش‌های مختلف مانند DRS، FTIR، XRD و آزمون گرمایی شناسایی کردند. الگوهای XRD، بعد پلی آنیلین میان‌لایه‌ای را در محدوده نانومتر تأیید کرده و طیف‌های FTIR نیز تشکیل نانوکامپوزیت را بدون تحت تأثیر قراردادن ساختار لایه‌ای مونت موریلونیت اثبات کرده است [۱۴]. همچنین، Lee و همکاران تهیه نانوکامپوزیت پلی آنیلین-مونت موریلونیت را از راه پلیمر شدن شیمیایی مونومر آنیلین در فواصل میان‌لایه‌ای مونت موریلونیت با درصدهای مختلف پلی آنیلین گزارش کردند. خواص مختلف فیزیکوشیمیایی و الکتریکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده بررسی و مشخص شده است، بسته به مقدار پلی آنیلین

رسانایی الکتریکی در محدوده  $9/1 \times 10^{-9}$  S/cm تا  $1/5$  S/cm متغیر است. آزمون‌های پایداری گرمایی و گرماوزن‌سنجی نیز مشخص کرده است، نانوکامپوزیت تهیه شده در مقایسه با پلی آنیلین خالص و مخلوط پلی آنیلین و مونت موریلونیت از پایداری گرمایی بیشتری برخوردار بوده است [۱۵].

به نظر می‌رسد، تلفیق دو راهکار ارائه شده یعنی استفاده هم‌زمان از پلیمرهای عایق و نانوساختارهایی مانند مونت موریلونیت برای تهیه نانوکامپوزیت‌های هیبریدی سه‌جزئی، با تقویت اثر یکدیگر می‌تواند در بهبود خواص مکانیکی و فرایندپذیری پلی آنیلین نتایج مطلوب‌تری به دنبال داشته باشد. بررسی مراجع نشان می‌دهد، گزارش‌های محدودی در زمینه تهیه نانوکامپوزیت‌های هیبریدی سه‌جزئی از پلی آنیلین وجود دارد که با هدف بررسی خواص ضد خوردگی مطالعه شده است. به عنوان مثال، نانوکامپوزیت‌های هیبریدی پلی آنیلین-پلی وینیل کلرید-روی اکسید و پلی آنیلین-اپوکسی-روی را اولاد و همکاران تهیه و عملکرد آنها را به عنوان پوشش ضد خوردگی با ایجاد پوشش‌های لایه نازک روی کوبن آهن در محیط‌های خورنده مختلف بررسی کرده‌اند. نتایج به دست آمده حاکی از عملکرد بهتر پوشش‌های سه‌جزئی هیبریدی در مقایسه با پلی آنیلین خالص بوده است [۱۷، ۱۸].

از این رو، در کار پژوهشی حاضر برای بهبود خواص مکانیکی و پایداری گرمایی و فرایندپذیری پلی آنیلین و نیز با هدف گسترش دامنه کاربرد آن، برای اولین بار تهیه نانوکامپوزیت هیبرید سه‌تایی PANI-PVC-MMT و بررسی خواص مکانیکی و فیزیکوشیمیایی آن مورد توجه قرار گرفت. گفتنی است، برای بررسی مقدار اثر پلی وینیل کلرید و مونت موریلونیت در بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت مزبور با خواص مکانیکی کامپوزیت PANI-PVC با درصدهای وزنی مشابه، مقایسه شد.

## تجربی

## مواد

آنیلین، آمونیوم پرسولفات (APS)، تتراهیدروفوران (THF) و کلریدریک اسید (HCl) ۳۷٪، همه به جز PVC از نوع آزمایشگاهی بوده و از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. پودر پلی وینیل کلرید (PVC) به کار رفته از شرکت پتروشیمی بندرامام تهیه شد. مونت موریلونیت (MMT) با نام تجاری کلویزیت 30B، محصول شرکت Southern

۱۰ و ۱۵٪ وزنی از پلی آنیلین نسبت به PVC مطابق روش کار گفته شده به ترتیب مقدار ۰/۰۷ و ۰/۱۰۵ g پلی آنیلین در این شرایط استفاده شد.

Clay آمریکا بود.

### دستگاه‌ها

برای ثبت طیف‌های FTIR مونت موریلونیت، پلی وینیل کلرید، پلی آنیلین و نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT (۱۰٪ وزنی) از دستگاه طیف‌نورسنج مدل Tensor 27-Bruker استفاده شد. برای مطالعه شکل‌شناسی سطح نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT (۱۰٪ وزنی)، میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Vegall ساخت شرکت Tescan به کار گرفته شد. آزمون گرماوزن‌سنجی برای نمونه‌های مونت موریلونیت، پلی وینیل کلرید، پلی آنیلین و نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT (۱۰٪ وزنی) با دستگاه TGA مدل PL-TGA ساخت شرکت Polymer Laboratories آلمان انجام شد. برای ثبت منحنی‌های تنش-کرنش از دستگاه کشش مدل Zwick/Roell-ASTM 638 ساخت آلمان استفاده شد. مطالعات مربوط به پراش پرتو X با استفاده از دستگاه XRD مدل D-5000 ساخت شرکت Siemens آلمان انجام شد.

### روش‌ها

#### سنتز پلی آنیلین

**تهیه نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT**  
مقدار ۳ g آنیلین در ۲۵ mL کلریدریک اسید ۰/۵ M حل و به این محلول ۱/۵ g مونت موریلونیت اضافه شد. ۷/۵ g آمونیم پرسولفات به عنوان آغازگر در ۲۵ mL کلریدریک اسید ۰/۵ M حل و در دمای ۰°C قطره‌قطره به محلول آنیلین در حال همزدن اضافه شد. پس از افزایش کامل آغازگر، ۲ h فرصت داده شد تا واکنش حین همزدن محلول کامل شود. نانوکامپوزیت PANI-MMT به دست آمده صاف شده و برای حذف اولیگومرها و پلیمرهای زنجیر کوتاه چند مرتبه با آب مقطر شسته و در دمای ۴۰°C خشک شد. برای تهیه نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT با ۵٪ وزنی از نانوکامپوزیت PANI-MMT، ۰/۶ g پلی وینیل کلرید در ۴۰ mL تتراهیدروفوران حل شد. حین همزدن محلول، ۰/۳۵ g نانوکامپوزیت PANI-MMT به محلول مزبور اضافه و به مدت ۱ h همزده شد. تهیه نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT با ۱۰ و ۱۵٪ وزنی از نانوکامپوزیت PANI-MMT نیز طبق روش گفته شده و به ترتیب در مجاورت ۰/۰۷ و ۰/۱۰۵ g نانوکامپوزیت PANI-MMT انجام شد.

مقدار ۳ g مونومر آنیلین خالص دوبار تقطیر شده، به ۲۵ mL کلریدریک اسید ۰/۵ مولار اضافه و به مدت ۳۰ min روی همزن مغناطیسی همزده شد تا به طور کامل حل شود. ۷/۵ g آمونیم پرسولفات به عنوان آغازگر در ۲۵ mL کلریدریک اسید ۰/۵ مولار حل شد و قطره‌قطره به محلول اسیدی آنیلین در حال همزدن و در دمای ۰°C اضافه شد. اضافه کردن آغازگر به مدت ۱/۵ h انجام شد. پس از افزودن کامل آغازگر به محلول، ۲ h فرصت داده شد تا واکنش حین همزدن محلول روی همزن مغناطیسی کامل شود. در نهایت، محلول پلی آنیلین به رنگ سبز تیره با ظاهری همگن و یکنواخت به دست آمد. محصول به دست آمده با قیف بوختر صاف شد. برای حذف اولیگومرها و پلیمرهای زنجیر کوتاه محصول به دست آمده چند مرتبه با آب مقطر شست و شو داده شد. پس از شست و شو، محصول تا رسیدن به وزن ثابت، در دمای ۴۰°C درون گرم‌خانه خشک شد.

#### سنتز کامپوزیت پلی آنیلین- پلی وینیل کلرید

**تهیه فیلم کامپوزیت PANI-PVC و نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT**  
نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT تهیه شده در حلال THF با مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵٪ وزنی، به داخل قالب تراز شده با ابعاد ۱۵×۶ cm منتقل شد. پس از تبخیر حلال در دمای محیط، فیلم نانوکامپوزیت مزبور از قالب جدا شد. فیلم کامپوزیت PANI-PVC کلرید نیز به طور مشابه تهیه شد.

مقدار ۰/۶ g از PVC در ۴۰ mL THF در حال همزدن حل شد. سپس، ۰/۳۵ g پلی آنیلین تهیه شده با نسبت وزنی ۵٪ به محلول PVC اضافه و به مدت ۲ h همزده شد. کامپوزیت PANI-PVC به حالت پراکنده در حلال THF به دست آمد. برای تهیه کامپوزیت با

#### ولت‌سنجی چرخه‌ای

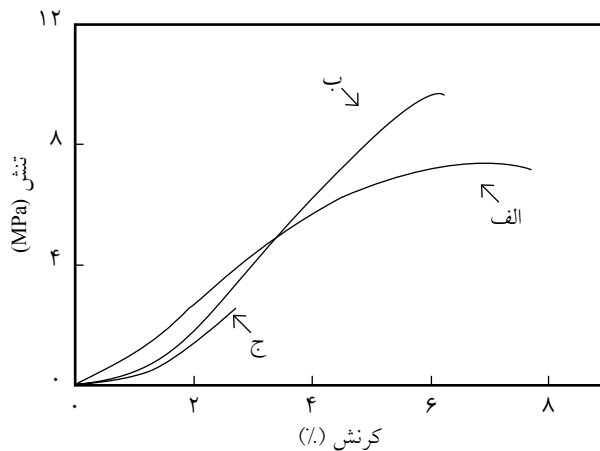
ورقه‌هایی از فیلم طلا با ابعاد ۰/۵×۰/۵ cm با نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT ۱۰٪ وزنی به روش قالب‌ریزی و به ضخامت حدود ۴۰ μm پوشش داده شد و مجموعه به عنوان الکتروود کار استفاده شد. از کلریدریک اسید با غلظت ۱ مولار به عنوان الکتروولیت استفاده شد. در سامانه سه‌الکترودی (پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و از پیل Ag/AgCl به عنوان الکتروود شاهد)، محدوده پتانسیل ۰/۲ V - تا ۰/۹ V نسبت به پیل Ag/AgCl و سرعت رویش ۵۰ mV/s برای انجام بررسی‌ها انتخاب شد [۷].

## نتایج و بحث

## بررسی خواص مکانیکی

برای تعیین خواص مکانیکی، فیلم‌های تهیه شده از کامپوزیت PANI-PVC و فیلم‌های تهیه شده از نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT مطابق استاندارد ASTM D 638 تحت آزمون مکانیکی قرار گرفتند. شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب منحنی‌های تنش-کرنش فیلم‌های کامپوزیت PANI-PVC و نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT را برای ۵، ۱۰ و ۱۵٪ وزنی از پلی آنیلین و PANI-MMT نشان می‌دهد.

نتایج حاصل از منحنی‌های تنش - کرنش (پارامترهای ازدیاد طول تا پارگی، استحکام کششی و مدول یانگ) در جدول ۱ آمده است. با توجه به مقادیر ارائه شده در این جدول در فیلم‌های کامپوزیت PANI-PVC همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش مقدار پلی آنیلین از ۵٪ تا ۱۵٪ وزنی، استحکام کششی ثبت شده کاهش می‌یابد. در حالی که در نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT فیلم نانوکامپوزیتی با ۱۰٪ وزنی از PANI-MMT از بیشترین استحکام کششی برخوردار است. به طوری که مقدار آن (۱۰/۳ MPa) به طور جزئی از استحکام کششی فیلم کامپوزیتی PANI-PVC با ۵٪ وزنی از پلی آنیلین (۱۰ MPa) نیز بیشتر است. انتظار می‌رود، افزایش درصد وزنی پلی آنیلین باعث کاهش استحکام کششی و ازدیاد مونت موریلونیت باعث افزایش استحکام کششی در فیلم‌های نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT شود. هنگامی که درصد وزنی PANI-MMT از ۵٪ به ۱۰٪ افزایش می‌یابد، نقش تقویت‌کنندگی مونت موریلونیت نسبت به نقش



شکل ۲- منحنی‌های تنش-کرنش فیلم‌های نانوکامپوزیت PANI-PVC با مقادیر متفاوت از نانوکامپوزیت PANI-MMT نسبت به PVC: (الف) ۵٪ وزنی، (ب) ۱۰٪ وزنی و (ج) ۱۵٪ وزنی.

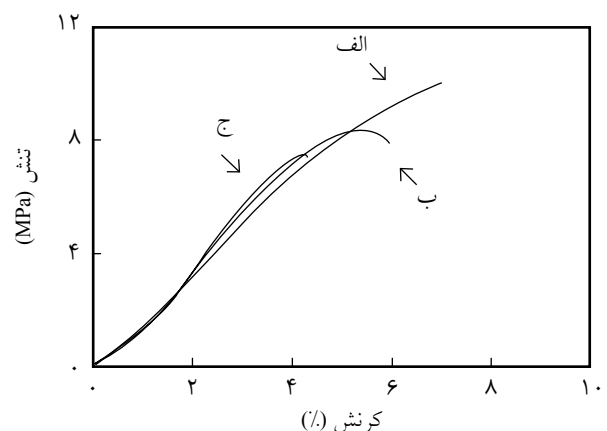
تضعیف‌کنندگی پلی آنیلین غالب شده و در نتیجه استحکام کششی افزایش یافته است. در حالی که افزایش درصد وزنی PANI-MMT از ۱۰٪ به ۱۵٪ باعث کاهش استحکام کششی شده است. دلیل این موضوع احتمالاً تشکیل کلوخه‌های مونت موریلونیت به علت افزایش سطح تماس در نتیجه افزایش مقدار آن است.

همچنین، با توجه به مقادیر جدول ۱ فیلم‌های کامپوزیت PANI-PVC دارای ۱۰ و ۱۵٪ وزنی پلی آنیلین، نسبت به فیلم کامپوزیتی با ۵٪ وزنی، از مدول یانگ بزرگ‌تری برخوردار است. به عبارت دیگر، به دلیل کاهش درصد وزنی پلی وینیل کلرید در کامپوزیت، سختی، صلیبیت و مقاومت فیلم‌ها در برابر کشش افزایش می‌یابد. از طرف دیگر مقایسه‌ها نشان می‌دهد، از میان فیلم‌های نانوکامپوزیتی

جدول ۱- نتایج حاصل از منحنی‌های تنش-کرنش.

استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	مدول یانگ (MPa)	نمونه
۱۰	۱/۷	۱/۵	PANI-PVC5 الف
۸/۳	۵	۱/۷	PANI-PVC10 الف
۷/۲	۴/۳	۱/۷	PANI-PVC15 الف
۷/۲۹	۷/۵	۱/۱	PANI-PVC-MMT5 ب
۱۰/۳	۶	۱/۵	PANI-PVC-MMT10 ب
۲/۳	۲/۵	۰/۹	PANI-PVC-MMT15 ب

(الف) فیلم‌های کامپوزیت PANI-PVC با ۵، ۱۰ و ۱۵٪ وزنی از PANI (ب) نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT با ۵، ۱۰ و ۱۵٪ وزنی از PANI-MMT نسبت به PVC.



شکل ۱- منحنی‌های تنش-کرنش فیلم‌های کامپوزیت PANI-PVC با مقادیر متفاوت از پلی آنیلین نسبت به PVC: (الف) ۵٪ وزنی، (ب) ۱۰٪ وزنی و (ج) ۱۵٪ وزنی.

کاربردهایی نظیر ساخت غشا که با بهره‌گیری از خاصیت الکتروفعالی پلی آنیلین انجام می‌شود، می‌توان از نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT با خواص مکانیکی و گرمایی بهبود یافته نسبت به پلی آنیلین استفاده کرد.

### بررسی طیف FTIR

طیف‌های FTIR مونت موریلونیت، پلی وینیل کلرید، پلی آنیلین و نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT (۱۰٪ وزنی) در شکل ۴ نشان داده شده است. طیف FTIR پلی آنیلین (شکل ۴-الف) ارتعاش کششی پیوند C-N را در نزدیکی  $1300 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش خمشی پیوند C-H را در حدود  $1120 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که از ویژگی‌های پیوندهای پلی آنیلین است. پیک‌هایی در محدوده  $800 \text{ cm}^{-1}$  از ویژگی‌های جانبینی برای حلقه‌های آروماتیک بوده که نشان‌دهنده تشکیل پلیمر است. نوارهای جذبی در  $1500$  و  $1600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به حلقه‌های بنزوئیدی و کینوئیدی در ساختار پلی آنیلین است [۱۷]. پیک‌های جذبی مشاهده شده در  $3600$ ،  $1000$  و  $590 \text{ cm}^{-1}$  در طیف FTIR مونت موریلونیت (شکل ۴-ب)، به ترتیب مربوط به نوارهای کششی گروه O-H ساختاری، گروه Si-O و پیک جذبی ارتعاش جفت Si-O و Al-O است که همگی از پیک‌های شاخص مونت موریلونیت به‌شمار می‌رود [۱۹].

در طیف FTIR پلی وینیل کلرید (شکل ۴-ج) پیک جذبی در محدوده  $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی پیوند C-H مربوط است. پیک جذبی در طول موج‌های بزرگ‌تر این محدوده به ارتعاش کششی نامتقارن C-H و پیک جذبی در طول موج‌های کوچک‌تر آن به ارتعاش کششی متقارن C-H نسبت داده می‌شود. پیک در نزدیکی  $1400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوار خمشی C-H آلیفاتیک است. نوار کششی پیوند C-C زنجیر اصلی پلی وینیل کلرید در محدوده  $650-1100 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. در نهایت، پیک در محدوده  $650-700 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند C-Cl مربوط بوده که از ویژگی‌های PVC است [۱۴].

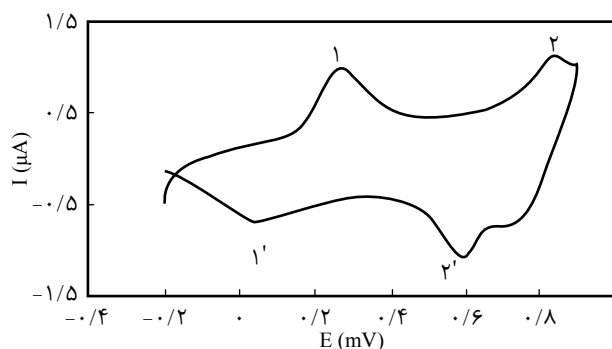
مطابق طیف FTIR نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT (شکل ۴-د)، پیک جذبی در محدوده  $650-700 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش C-Cl بوده که از ویژگی‌های PVC است. همچنین، ارتعاش کششی پیوند C-N که از پیک‌های شاخص پلی آنیلین است، در نزدیکی  $1300 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود. در نهایت، پیک جذبی قابل مشاهده در  $1064 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوند Si-O مونت موریلونیت است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، سه جزء تشکیل دهنده نانوکامپوزیت با حفظ ساختار و گروه‌های عاملی خود به شکل سازگار در ساختار نانوکامپوزیت وجود دارند.

هیبریدی، فیلم با ۱۰٪ وزنی از PANI-PVC بیشترین مدول یانگ را دارد.

مقایسه مقادیر ثبت شده برای پارامتر ازدیاد طول تا پارگی نیز حاکی از آن است که بیشترین مقادیر ثبت شده متعلق به فیلم‌های نانوکامپوزیتی با ۵ و ۱۰٪ وزنی از PANI-MMT (به ترتیب با ۷/۵ و ۶٪) است. بدین ترتیب، با توجه به نتایج به دست آمده، فیلم نانوکامپوزیتی هیبریدی با ۱۰٪ وزنی از PANI-MMT به عنوان فیلم بهینه انتخاب و در ادامه برخی از خواص فیزیکوشیمیایی آن بررسی شد. گفتنی است، تمام فیلم‌های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی مزبور از خواص مکانیکی و فرایندپذیری بهبود یافته برخوردارند این فیلم‌ها نسبت به پلی آنیلین خالص با خواص مکانیکی بسیار ضعیف و حتی بدون امکان تشکیل فیلم به علت انحلال‌ناپذیری، می‌توانند هرکدام با توجه به ویژگی‌های مورد نیاز در کاربردهای مختلف از جمله پوشش ضد خوردگی و روکش‌های ضدایستا بررسی شوند.

### بررسی الکتروفعالی فیلم نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT به روش ولت‌سنجی چرخه‌ای

همان‌طور که در شکل ۳ مشخص است، با آغاز روبش از پتانسیل‌های منفی به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر، دو پیک مشخص اکسایش پلی آنیلین در ولتاژهای ۳۰۰ و ۸۰۰ mV متناظر با تبدیل لوکوامرالدین به امرالدین (پیک ۱) و امرالدین به پرینگرآنیلین (پیک ۲) هستند، مشاهده می‌شود. در روبش برگشت نیز مشاهده می‌شود، دو پیک مشخص کاهش پلی آنیلین در ولتاژهای ۶۰۰ و ۱۰۰ mV که متناظر با تبدیل پرینگرآنیلین به امرالدین (پیک ۲') و امرالدین به لوکوامرالدین (پیک ۱') هستند، نشان‌دهنده انتقال خاصیت الکتروفعالی پلی آنیلین به نانوکامپوزیت مزبور است [۷]. بنابراین، در



شکل ۳- ولتاگرام چرخه‌ای نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT، الکترولیت کلریدریک اسید ۱ M، سرعت روبش ۵۰ mV/s و مساحت الکتروود  $0.25 \text{ cm}^2$ .

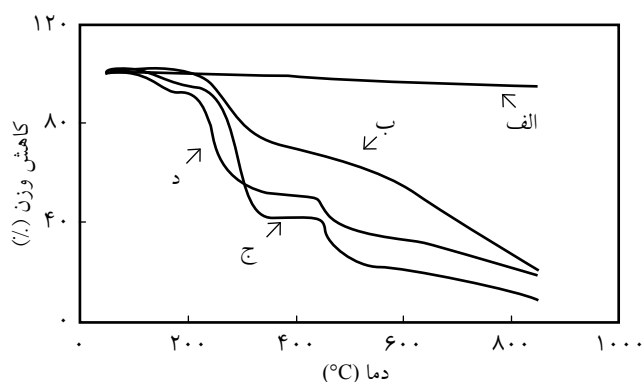
آمده برای PVC، تجزیه گرمایی این پلیمر در سه مرحله اتفاق می افتد. مرحله اول که در محدوده دمای  $200-300^{\circ}\text{C}$  رخ می دهد و  $50\%$  تا  $60\%$  پلیمر تخریب می شود، مربوط به هیدروکلرزادایی PVC است. کاهش دوم در نزدیکی دمای  $450-500^{\circ}\text{C}$  رخ می دهد و به تجزیه گرمایی زنجیرهای پلی آن تشکیل شده، نسبت داده می شود. مرحله سوم نیز در دمای بیشتر از  $500^{\circ}\text{C}$  رخ می دهد که در نتیجه پیرولیز ثانویه PVC است [20].

مقایسه دمانگاشت TGA نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT ( $10\%$  وزنی) با نمودارهای ترکیبات خالص سازنده آن نشان می دهد، الگوی تخریب نانوکامپوزیت به علت داشتن  $90\%$  وزنی پلی وینیل کلرید، مشابه نمودار پلی وینیل کلرید خالص است. ولی به علت وجود پلی آنیلین و به ویژه مونت موریلونیت در ساختار آن (در مجموع به اندازه  $10\%$  وزنی) نسبت به PVC خالص از پایداری گرمایی بیشتری برخوردار است و می تواند در کاربردهایی که به پایداری گرمایی نیاز است، مطالعه و بررسی شود. این نتایج با یافته های سایر پژوهشگران نیز همخوانی دارد [21، 22].

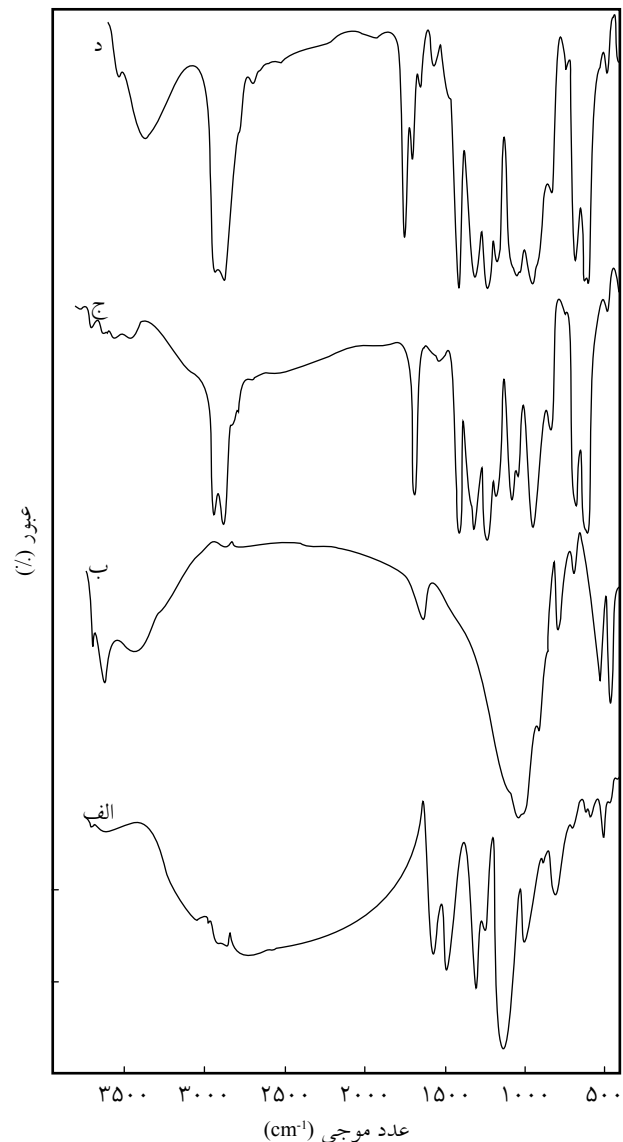
### بررسی نتایج آزمون XRD

آزمون XRD برای ماتریس پلیمری PANI-PVC-MMT و نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT انجام شد (شکل 6). با توجه به شکل 6-الف، الگوی XRD برای کامپوزیت پلی آنیلین - پلی وینیل کلرید، نشان دهنده ساختار بی شکل برای این ماتریس پلیمری است. شکل 6-ب، الگوی XRD مونت موریلونیت را نشان می دهد. پیک های موجود در نزدیکی  $2\theta$  برابر  $8$  و  $26$  مربوط به ساختار بلوری مونت موریلونیت است.

مقایسه الگوی XRD نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT و مونت موریلونیت نشان می دهد، در نتیجه نفوذ زنجیرهای پلیمری در



شکل 5- دمانگاشت TGA: (الف) مونت موریلونیت، (ب) پلی آنیلین، (ج) PVC و (د) نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT.

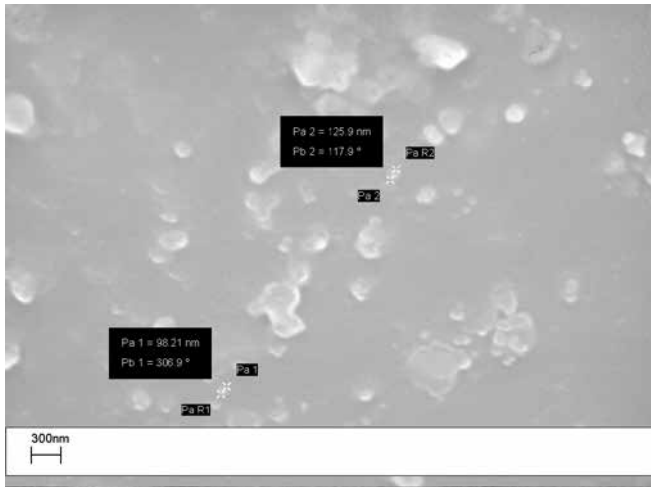


شکل 4- طیف FTIR: (الف) پلی آنیلین، (ب) مونت موریلونیت، (ج) پلی وینیل کلرید و (د) نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT.

### بررسی پایداری گرمایی به روش TGA

شکل 5 دمانگاشت آزمون گرموزنسنجی (TGA) پلی آنیلین، پلی وینیل کلرید، مونت موریلونیت و نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT ( $10\%$  وزنی) را نشان می دهد. نمودار TGA مونت موریلونیت تقریباً ثابت بوده و حاکی از پایداری گرمایی زیاد آن است. کاهش وزنی نامحسوسی که در آن دیده می شود، می تواند به حذف آب و سایر ناخالصی ها نسبت داده شود.

در دمانگاشت TGA پلی آنیلین کاهش وزنی بین دمای  $200-300^{\circ}\text{C}$  مشاهده می شود که می تواند به حذف آب یا خروج عامل دوپه کننده یا حلال نسبت داده شود. کاهش وزنی در  $400^{\circ}\text{C}$  و بیشتر را نیز می توان به تخریب ساختار پلیمر نسبت داد. مطابق طیف به دست



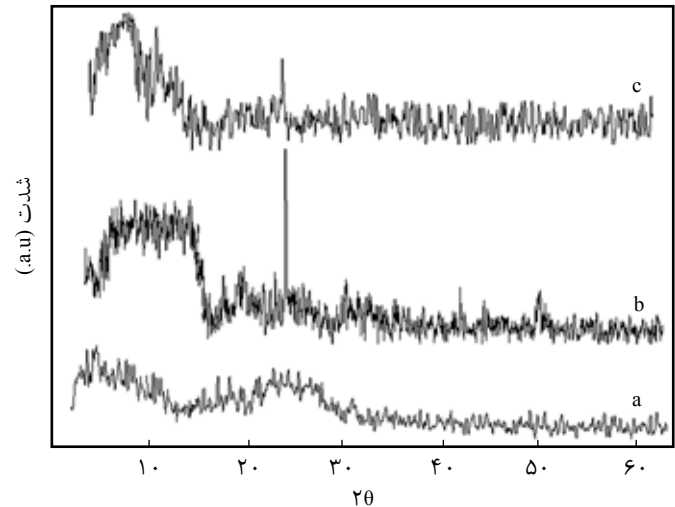
شکل ۸- تصویر SEM نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT با بزرگ‌نمایی ۳۰۰ nm.

ساختار نانوکامپوزیت پخش شده‌اند. به نظر می‌رسد، نقاط سفید رنگ قابل مشاهده در ساختار سطحی نانوکامپوزیت، نانو ساختارهای مونت موریلونیت‌اند که اندازه این ساختارها مطابق شکل ۸ در محدوده ۱۰۰-۱۲۵ nm معین شده است. در برخی نقاط فرایند کلوخه‌ای شدن باعث ایجاد ذرات درشت‌تر شده است. استنباط مشابهی نیز درباره تصاویر SEM نانوکامپوزیت هیبریدی پلی آنیلین-پوکسی-روی را اولاد و همکاران ارائه کردند [۱۸].

### نتیجه‌گیری

برای بهبود خواص مکانیکی و گرمایی پلی آنیلین، تهیه کامپوزیت PANI-PVC و نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT سه مقدار مختلف ۵، ۱۰ و ۱۵٪ وزنی از راه پلیمر شدن شیمیایی آنیلین با موفقیت انجام شد. خواص مکانیکی فیلم‌های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی تهیه شده با درصد‌های وزنی مختلف بررسی و مشخص شد، تمام فیلم‌ها نسبت به پلی آنیلین خالص از خواص مکانیکی بهتری برخوردار است. فیلم تهیه شده از نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT با ۱۰٪ وزنی از نانوکامپوزیت PANI-MMT با داشتن بیشترین استحکام کششی، به‌عنوان فیلم بهینه انتخاب شد. انتقال خاصیت الکتروفعالی پلی آنیلین به نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT (۱۰٪ وزنی) به روش ولت‌سنجی چرخه‌ای مطالعه و اثبات شد.

نتایج به‌دست آمده از آزمون TGA نشان داد، وجود مونت موریلونیت و پلی آنیلین در ساختار نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT (۱۰٪ وزنی)

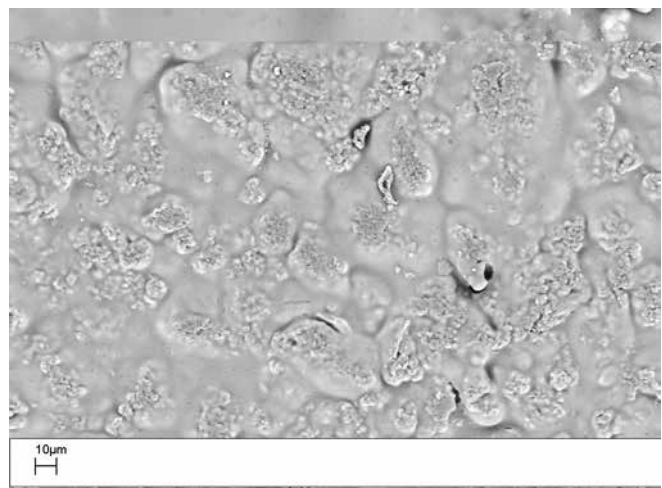


شکل ۶- الگوی XRD: (الف) کامپوزیت PANI-PVC، (ب) MMT و (ج) نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT.

فواصل لایه‌های سیلیکاتی، پیک‌های شاخص مونت موریلونیت به سمت زاویه‌های کوچک‌تر جابه‌جا شده‌اند. از آنجا که این پیک‌ها به‌طور کامل از بین نرفته‌اند، نانوکامپوزیت هیبریدی مزبور از نوع میان‌لایه‌ای است. مونت موریلونیت به علت داشتن ساختار لایه‌ای باعث برهم‌کنش بهتر لایه‌های مونت موریلونیت با ماتریس پلیمری شده و در نتیجه منجر به بهبود خواص مکانیکی می‌شود. نتایج به‌دست آمده با یافته‌های سایر پژوهشگران نیز مطابقت دارد [۲۳، ۲۴].

### تصاویر میکروسکوپی SEM

تصاویر SEM به‌دست آمده در شکل‌های ۷ و ۸ نشان می‌دهد، هر سه جزء تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT در



شکل ۷- تصویر SEM نانوکامپوزیت PANI-PVC-MMT با بزرگ‌نمایی ۱۰ μm.



در نتیجه نفوذ زنجیرهای پلیمری در فواصل لایه‌های سیلیکاتی، پیک‌های شاخص مونت موریلونیت به سمت زاویه‌های کمتر جابه‌جا شده و نانوکامپوزیت هیبریدی مزبور از نوع میان‌لایه‌ای است. تصاویر SEM به دست آمده از نانوکامپوزیت هیبریدی PANI-PVC-MMT (۱۰٪ وزنی) نشان داد، هر سه جزء سازنده با یکدیگر ادغام شده و مونت موریلونیت در ساختار سطحی نانوکامپوزیت به شکل نقاط روشن قابل تشخیص است.

## مراجع

- Zhou W., Yu Y., Chen H., DiSalvo F.J., and Abruña H.D., Yolk-Shell Structure of Polyaniline-Coated Sulfur for Lithium-Sulfur Batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16736-16743, 2013.
- Kunzo P., Lobotka P., Kovacova E., Chrissopoulou K., Papoutsakis L., Anastasiadis S.H., Krizanova Z., and Vavra I., Nanocomposites of Polyaniline and Titania Nanoparticles for Gas Sensors, *Physica Status Solidi*, **210**, 2341-2347, 2013.
- Aghlara H., Picofarads Capacitance based on Conducting Polyaniline Films, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **1**, 35-44, 2002.
- Araujo J.R., Adamo C.B., Costa Silva M.V., and De Paoli M.A., Antistatic-reinforced Biocomposites of Polyamide-6 and Polyaniline-Coated Curauá Fibers Prepared on a Pilot Plant Scale, *Polym. Compos.*, **34**, 1081-1090, 2013.
- Nooshabadi M.S., Ghoreishi S.M., and Behpour M., Electropolymerized Polyaniline Coating on Aluminum Alloy 3004 and Their Corrosion Protection Performance, *Electrochimica Acta*, **54**, 6989-6995, 2009.
- Tsotra P. and Friedrich K., Thermal, Mechanical, and Electrical Properties of Epoxy Resin/Polyaniline-Dodecyl Benzene Sulfonic Acid Blends, *Synth. Metal.*, **143**, 237-242, 2004.
- Mirmohseni A., Oladegaragoze A., and Farbodi M., Synthesis and Characterization of Processable Conducting Polyaniline/Polystyrene Composite, *Iran. Polym. J.*, **17**, 135-140, 2008.
- Asma B., Afzal M., Akhtar J., Nadeema M., and Hassan M.M., Dielectric and Impedance Studies of DBSA Doped Polyaniline/PVC Composites, *Current Appl. Phys.*, **10**, 601-606, 2010.
- Eisazadeh H. and Zahiri A.R., Investigating the Characteristics of Polyaniline and Its Composite Films, Prepared by Chemical Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **4**, 203-209, 2005.
- He Z., Xiong L., Liu W., Wu X., Chen S., and Huang K., Synthesis and Electrochemical Properties of SnO<sub>2</sub>-Polyaniline Composite, *J. Central South University Technol.*, **15**, 214-217, 2008.
- Wu T. and Lin Y., Doped Polyaniline/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites: Preparation, Characterization and Properties, *Polymer*, **47**, 3576-3582, 2006.
- Bourdo S.E. and Viswanathan T., Graphite/Polyaniline (GP) Composites: Synthesis and Characterization, *Carbon*, **43**, 2983-2988, 2005.
- Srivastav N., Singh Y., and Singh R.A., Preparation of Intercalated Polyaniline/Clay Nanocomposite and Its Exfoliation Exhibiting Dendritic Structure, *Bull. Mater. Sci.*, **34**, 635-638, 2011.
- Binitha N., Suraja V., Yaakob Z., and Suguran S., Synthesis of Polyaniline-Montmorillonite Nanocomposites Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as the Oxidant, *Sains Malaysiana*, **40**, 215-219, 2011.
- Lee D., Char K., Leeb S.W., and Park Y.W., Structural Changes of Polyaniline/Montmorillonite Nanocomposites and Their Effects on Physical Properties, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2942-2947, 2003.
- Chavooshi A., Madhoushi M., Mootab Saei A., and Shakeri A., Effect of Nanoclay and Microwave Thermal Treatment on Mechanical Properties of MDF Dust-PP Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 323-331, 2012.
- Olad A. and Nosrati R., Preparation and Corrosion Resistance of Nanostructured PVC/ZnO-Polyaniline Hybrid Coating, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 113-118, 2013.
- 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, *Prog. Org. Coat.*, **74**, 221-227, 2012.
19. Chang K.C., Lai M.C., Peng C.W., Chen Y.T., Yeh J.M., Lin C.L., and Yang J.C., Comparative Studies on the Corrosion Protection Effect of DBSA-Doped Polyaniline Prepared from In Situ Emulsion Polymerization in the Presence of Hydrophilic Na<sup>+</sup>-MMT and Organophilic Organo-MMT Clay Platelets, *Electrochimica Acta*, **51**, 5645-5653, 2006.
20. Park K.W. and Jung J.H., Preparation of Transparent PVC-Titanosilicate Nanocomposites by Interlamellar Silylation of Layered Titanosilicate, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **22**, 119-124, 2012.
21. Hosseinloo S. and Sedaghat S., Modification of Nanoclay for Preparation of Polyvinyl Chloride Nanocomposites and Evaluation of Their Morphological and Thermal Properties, *Int. J. Current Res. Chem. Pharmaceut. Sci.*, **1**, 68-72, 2014.
22. Oyharcabal M., Olinga T., Foulc M.P., and Vigneras V., Polyani-line/Clay as Nanostructured Conductive Filler for Electrically Conductive Epoxy Composites. Influence of Filler Morphology, Chemical Nature of Reagents, and Curing Conditions on Composite Conductivity, *Synth. Metal.*, **162**, 555-562, 2012.
23. Nourbakhsh A., The Utilization of Two Recycled Polymers and Bagasse Fiber in Wood Plastic Nano/Clay Composites Production, *Iran. J. Wood Paper Sci. Res.*, **28**, 435-450, 2013.
24. Zahedi M., Tabarsa T., Madhoushi M., and Shakeri A.R., Effect of Nanoclay (Montmorillonite) on the Physical-Mechanical Properties of Polypropylene/Wood Flour Composites, *J. Wood Forest Sci. Technol.*, **20**, 95-110, 2013.