

Preparation of New Conductive Nanocomposites of Polyaniline and Silica under Solid-State Condition

Ali Reza Modarresi-Alam*, Mojtaba Soleimani, Maryam Pakseresht, Esmaeil Farzaneh-Jobaneh, Vahid Zeraatkar, Fateme Alsadat Tabatabaei, Sahar Shabzendedar, and Fahimeh Movahedifar

Department of Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, P.O Box: 98155-987, Zahedan, Iran

Received: 11 March 2016, accepted: 31 July 2016

ABSTRACT

The novel conductive nanocomposite and composite from polyaniline (PANI) were prepared. The composites were synthesized by in situ oxidative chemical polymerization of aniline on silica- and nanosilica-supported sulfuric acid. The reaction was carried out in a mortar and ammonium persulfate was used as oxidant under solvent-free condition at room temperature. Structure, size and morphology of the synthesized nanocomposite and composite were determined by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM). Conductivity was measured by four-probe technique and revealed that the samples not only had the conductivity in the range of conductive polymers (~ 0.4 S/cm) but also they showed high conductivity as composites and blends of polyaniline reported by others. Synthesis of composites (nanocomposites) and formation of polarons were confirmed by FTIR and UV-Vis. SEM images showed that silica particles were thoroughly coated by PANI and all were amorphous. According to the TEM and AFM images, particle size in composite and nanocomposite was in the range of 1-5 μm and 35-49 nm, respectively. Furthermore, the surface morphology, shape and dimensions of particles obtained by AFM strongly supported the SEM and TEM observations related to polymer deposition on the silica particles. The key benefits of the approach used in this research are the preparation of novel conductive composite and nanocomposites with the polaron structure under green chemistry condition of dopant solid acids including silica- and nanosilica-supported sulfuric acid.

Keywords:

green chemistry,
nanocomposite,
polyaniline,
conductive polymer,
solid-state,
dopant solid acid

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: modaresi@chem.usb.ac.ir

Please cite this article using:

Modarresi-Alam A.R., Soleimani M., Pakseresht M., Farzaneh Jobaneh E., Zeraatkar V., Tabatabaei F., Shabzendedar S., and Movahedifar F., Preparation of New Conductive Nanocomposites of Polyaniline and Silica under Solid-State Condition, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 387-398, 2016.

تهیه نانو کامپوزیت‌های رسانای جدید از پلی آنیلین و سیلیکا در شرایط حالت جامد

علیرضا مدرس‌ی عالم^{*}، مجتبی سلیمانی، مریم پاک‌سرشت، اسماعیل فرزانه، وحید زراعتکار، فاطمه السادات طباطبایی، سحر شب زنده‌دار، فهیمه موحدی‌فر

زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، صندوق پستی ۹۸۱۵۵-۹۸۷

دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۲۱، پذیرش: ۱۳۹۵/۵/۱۰

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۴،
صفحه ۳۹۸-۳۸۷، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

در این پژوهش، کامپوزیت و نانوکامپوزیت‌های رسانای جدید از پلی آنیلین به روش پلیمرشدن اکسایشی شیمیایی در جای آنیلین روی بستر سولفوریک اسید برپایه سیلیکا و نانوسیلیکا تهیه شد. در این فرایند آمونیوم پرسولفات به‌عنوان اکسنده عمل می‌کند و واکنش در شرایط حالت جامد (بدون حلال) درون هاوون در دمای محیط انجام شد. ساختار، اندازه و شکل‌شناسی تمام نمونه‌ها با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) معین شدند. رسانایی اندازه‌گیری شده کامپوزیت‌ها با رسانایی سنج کاونده چهارنقطه‌ای حدود 0.4 S/cm بود که نه تنها آن‌ها را در گستره ترکیبات رسانا قرار می‌دهد، بلکه در مقایسه با سایر نمونه‌های مشابه در مراجع رسانایی نسبتاً زیادی نیز دارند. طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی سنتز کامپوزیت‌ها و تشکیل پلارون‌ها را تأیید می‌کند. تصاویر SEM نشان داد، ذرات سیلیکا به‌طور کامل با پلی آنیلین پوشش یافته و تمام نمونه‌ها نیز بی‌شکل هستند. همچنین، با توجه به تصاویر TEM و AFM، اندازه ذرات برای کامپوزیت و نانوکامپوزیت به‌ترتیب در محدوده $1-5 \mu\text{m}$ و $35-49 \text{ nm}$ به‌دست آمد. نتایج و مزایای برجسته این روش، تهیه کامپوزیت و نانوکامپوزیت‌های رسانای جدید با ساختار پلارون، در شرایط شیمی سبز و حالت جامد با استفاده از اسیدهای جامد (سولفوریک اسید برپایه سیلیکا- و نانوسیلیکا) در نقش عامل دوپه‌کننده هستند.

واژه‌های کلیدی

شیمی سبز،
نانوکامپوزیت،
پلی آنیلین،
پلیمر رسانا،
حالت جامد،
اسید جامد دوپه‌کننده

مقدمه

پلی‌آنیلین از بهترین و پرکاربردترین پلیمرها در میان پلیمرهای رساناست [۴-۱]. با توجه به اینکه پلی‌آنیلین قابلیت تولید ساختارهای یک‌بعدی نظیر نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها، نانو ذرات کلئیدی و نانویالیف را دارد، پژوهش‌های زیادی درباره آن انجام شده است [۶-۳]. همچنین، پلی‌آنیلین به دلیل پایداری خوب در برابر اکسیژن، داشتن رسانایی الکتریکی زیاد، ارزان بودن و سنتز آسان، در میان پلیمرهای رسانا مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱۰-۷]. معمولاً این پلیمر در حالت دوپه شدن با اسیدهای معدنی در بیشتر حلال‌های متداول آلی نامحلول است. این موضوع فرایندپذیری پلی‌آنیلین را کاهش می‌دهد که در نتیجه به عدم کارایی آن منجر می‌شود. در سال‌های اخیر، از اسیدهای پروتونی مختلف به‌عنوان عامل دوپه‌کننده استفاده شده است. اتصال این اسیدهای پروتونی به زنجیر پلی‌آنیلین از راه دوپه کردن به بهبود انحلال‌پذیری نمک پلی‌آنیلین در اکثر حلال‌های آلی منجر می‌شود [۱۱، ۱۰، ۱، ۱]. اسیدهای پلیمری از قبیل پلی‌آکریلیک اسید و پلی‌استیرن سولفونیک اسید، به‌طور گسترده به‌عنوان عامل دوپه‌کننده استفاده شده‌اند. این دوپه‌کننده‌های پلیمری به‌طور ثابت و بدون تحرک در کنار پیکره پلی‌آنیلین قرار می‌گیرند که نتیجه آن تشکیل شکل رسانای امرالدین نمکی پلی‌آنیلین است [۱۵-۱۲]. استفاده از اسیدهای جامد مانند سولفوریک اسید برپایه سیلیکا نیز برای سنتز حدواسط‌های آلی و مواد شیمیایی مناسب بوده که به‌طور گسترده بررسی شده است [۱۹-۱۶]. از مزیت‌های این اسیدهای جامد می‌توان به خاصیت دوپه‌کنندگی و نیز نقش آن‌ها به‌عنوان قالب و پایه‌ای برای پیشرفت واکنش اشاره کرد [۱۸-۱۶].

برای سنتز پلی‌آنیلین از روش‌های گوناگونی نظیر پلیمرشدن اکسایش الکتروشیمیایی و شیمیایی، پلیمرشدن بین‌سطحی، پلیمرشدن امولسیون و پلیمرشدن فیزیکی یا سنتز از راه قالب به‌ویژه در مقیاس نانو استفاده می‌شود [۲۳-۳، ۲۰]. به دلیل اهمیت زیاد پلی‌آنیلین و به‌ویژه مشتقات پلی‌آنیلین در کاربردهای مختلف، سنتز مشتقات پلی‌آنیلین و نیز کامپوزیت و نانوکامپوزیت‌هایی از آن توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود معطوف کرده است. در این زمینه می‌توان به مقالات مدرسی عالم و همکاران اشاره کرد [۲۷-۱۰، ۱۲، ۲۴]. در این مقاله تهیه کامپوزیت و نانوکامپوزیت‌های رسانا جدید از پلی‌آنیلین و سیلیکا (یا نانوسیلیکا) گزارش شده است که از مهم‌ترین دستاوردهای آن می‌توان به نکات زیر اشاره کرد:

- تهیه کامپوزیت‌های (یا نانوکامپوزیت‌ها) رسانا از پلی‌آنیلین و سیلیکا (یا نانوسیلیکا) با استفاده از سولفوریک اسید برپایه سیلیکا یا نانوسیلیکا که برای اولین بار گزارش شده است.

- استفاده از سولفوریک اسید برپایه سیلیکا یا نانوسیلیکا به‌عنوان اسید جامد دوپه‌کننده برای دوپه کردن پلی‌آنیلین که برای اولین گزارش شده است.

- ارائه روشی آسان، ارزان، بدون استفاده از حلال و با شرایط شیمی سبز برای تهیه نانوکامپوزیت‌های (یا کامپوزیت‌ها) رسانای جدید از پلی‌آنیلین و سیلیکا (یا نانوسیلیکا).

درنهایت، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) برای بررسی اندازه و شکل‌شناسی ذرات به‌کار گرفته شد. رسانایی سنج کاونده چهارنقطه‌ای برای تعیین مقدار رسانایی الکتریکی و طیف‌سنجی‌های زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و UV-Vis برای تأیید تهیه و تشخیص گروه‌های عاملی و انتقالات الکترونی در نانوکامپوزیت و کامپوزیت‌های سنتز شده، به‌کار گرفته شده است [۲۴-۳۵].

تجربی

مواد و روش‌ها

آنیلین، آمونیوم پرسولفات، تتراتیل ارتوسیلیکات (TEOS)، اتانول، سولفوریک اسید، آمونیاک، N-متیل پیرولیدون (NMP)، دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) و سیلیکاژل ۶۰ (۰/۲-۰/۰۶۳ mm) همه با درجه خلوص آزمایشگاهی بودند و از شرکت Merck خریداری شدند. تمام مواد استفاده شده با درجه خلوص زیاد بدون نیاز به خالص‌سازی اولیه مصرف شدند. فقط آنیلین به روش تقطیر در خلأ خالص‌سازی شد.

دستگاه‌ها

طیف‌های FTIR با طیف‌سنج JASCO-460 در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ گرفته شد. به منظور طیف‌گیری، قرص‌هایی از نمونه‌ها با استفاده از پودر KBr تهیه شدند. طیف‌های UV-Vis نمونه‌ها با حل کردن آن‌ها در حلال NMP و DMSO ثبت و طیف‌سنج ANALYTIKJENA SPECORD, S100 با گستره $1100-200 \text{ nm}$ به‌کار گرفته شد. شکل‌شناسی و اندازه ذرات با استفاده از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی TESCAN ZEGA XMU 2005، میکروسکوپ الکترونی عبوری CEM, A, ZISS 902 و میکروسکوپ نیروی اتمی Nanoscope IIIa, Digital Instruments Co. بررسی شد. از دستگاه رسانایی سنج کاونده چهارنقطه‌ای برای مشخص کردن مقدار رسانایی الکتریکی استفاده شد. ولت‌سنجی چرخه‌ای با خمیر کربن ۳٪

۴ h درون گرم‌خانه در دمای 70°C قرار داده شد. نانوکامپوزیت سولفوریک اسید برپایه سیلیکا-پلی‌آنیلین سنتز شده به حالت پودر جامد و رنگ سبز تیره بود.

تهیه کامپوزیت سولفوریک اسید برپایه سیلیکا-پلی‌آنیلین

تهیه سولفوریک اسید برپایه سیلیکا

ابتدا 0.75 g سیلیکای معمولی با دانه‌بندی (مش) 0.2 mm - 0.63 mm ، به مدت 24 h درون کوره با دمای 500°C قرار داده شد. پس از آن سیلیکا بلافاصله به خشکانه منتقل شد تا در شرایط خلأ به دمای محیط برسد. سپس، سیلیکای خشک شده به هاون منتقل شد و مقدار 2.757 mmol (0.15 mL) سولفوریک اسید 98% با چگالی 1.84 g/mL در دمای محیط، به مدت 30 min قطره‌قطره به آن اضافه و مخلوط مدنظر همزده شد. در نهایت، پودر سفیدرنگ سولفوریک اسید برپایه سیلیکا به دست آمد.

تهیه کامپوزیت سولفوریک اسید برپایه سیلیکا-پلی‌آنیلین

مقدار 0.5 g سولفوریک اسید برپایه سیلیکا درون هاون ریخته شد و سپس 1.72 mmol (0.4 g) آمونیوم پرسولفات به‌عنوان اکسنده در دمای محیط به آن افزوده و به مدت 10 min همزده شدند. پس از آن، 1.37 mmol (0.125 mL) آنیلین به مخلوط اضافه و به مدت 1 h همزده شد. نمونه مدنظر به مدت 24 h در دمای محیط قرار گرفت. پس از این مدت کامپوزیت که پیش از عمل‌آوری است، 2-bw (before work up) نام‌گذاری شد. برای عمل‌آوری، رسوب حاصل چهار مرتبه و هر مرتبه با 20 mL آب دوبار تقطیر شده شست‌وشو داده و با قیف بوختر صاف شد. کامپوزیت به دست آمده پس از عمل‌آوری با 2-aw (after work up) نام‌گذاری شد. کامپوزیت حاصل برای خشک شدن به مدت 4 h درون گرم‌خانه در دمای 70°C قرار داده شد. کامپوزیت سولفوریک اسید برپایه سیلیکا-پلی‌آنیلین سنتز شده به حالت پودر جامد به رنگ سبز تیره بود.

طرح ۱ فرایند پلیمرشدن آنیلین را در شرایط بدون حلال و در مجاورت سولفوریک اسید برپایه سیلیکا یا نانوسیلیکا به‌عنوان اسید جامد دوپه‌کننده و آمونیوم پرسولفات به‌عنوان اکسنده نشان می‌دهد.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی FTIR

در شکل ۱ طیف‌های FTIR مربوط به سیلیکا، نانوسیلیکا، پلی‌آنیلین

(0.06 g کامپوزیت + 0.194 g گرافیت + 2 قطره پارافین)، الکترولیت حامل بافر محلول فسفات 0.1 M مولار و سرعت روبش 100 mV/s در محدوده پتانسیل -0.3 تا $+0.3$ نسبت به پیل Ag/AgCl به‌عنوان الکتروود شاهد انجام شد.

تهیه نانو کامپوزیت سولفوریک اسید برپایه سیلیکا-پلی‌آنیلین

تهیه نانوسیلیکا

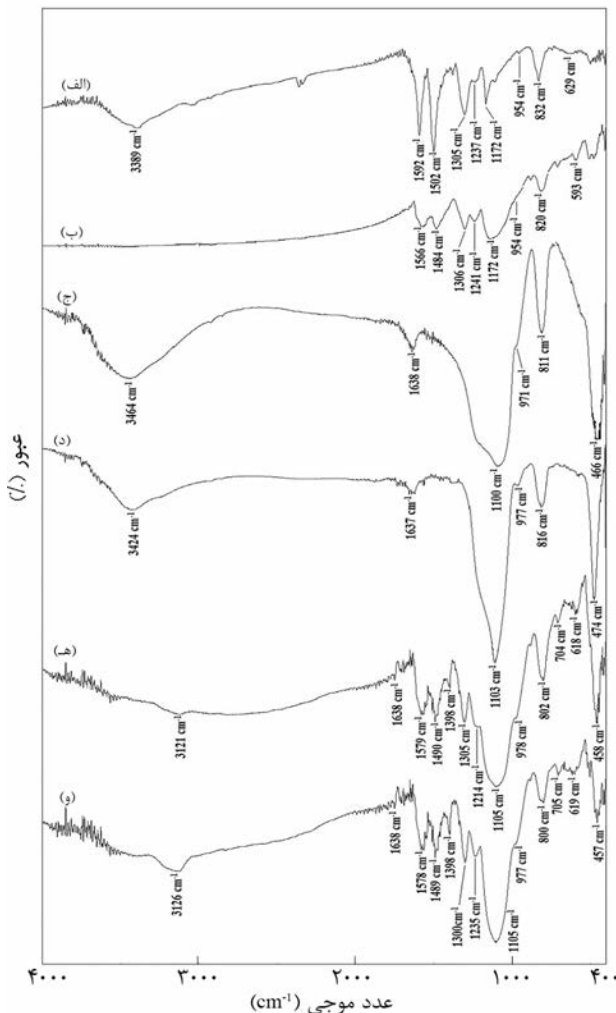
برای تهیه نانوسیلیکا ابتدا در بالن 2 L مقدار 0.1 mol ($22/16\text{ mL}$) از TEOS به $16/8\text{ mol}$ ($977/84\text{ mL}$) اتانول اضافه شد. در بالن دیگری مقدار 0.8 mol ($14/9\text{ mL}$) آمونیاک 25% به مخلوط $2/5\text{ mol}$ (45 g) آب و $16/1\text{ mol}$ ($940/1\text{ mL}$) اتانول اضافه شد. سپس، بالن و محتویات آن حین استفاده از همزن مغناطیسی درون حمام آب گرم قرار گرفت و دمای آن روی 70°C ثابت نگه داشته شد. محتویات بالن اول با سرعت $18\text{ cm}^3/\text{min}$ به‌وسیله قیف چکاننده به بالن دوم اضافه شد. پس از تمام شدن محتوای قیف چکاننده و اتمام واکنش (تقریباً پس از 4 h)، محتوای بالن تقطیر شد و نانوسیلیکای تهیه شده به حالت پودر سفیدرنگ در ته بالن باقی ماند. برای آماده‌سازی، نانوسیلیکای تهیه شده در کوره با دمای 500°C به مدت 24 h قرار گرفت تا خشک شود و سپس به خشکانه منتقل شد [۱۲، ۱۶، ۲۶، ۲۷].

تهیه سولفوریک اسید برپایه نانو سیلیکا

مقدار 0.5 g نانوسیلیکای آماده شده به درون هاون منتقل و 2.757 mmol (0.30 mL) سولفوریک اسید 98% (H_2SO_4) در دمای محیط به مدت 30 min قطره‌قطره به آن اضافه و همزده شد.

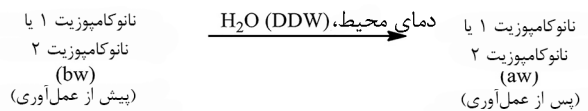
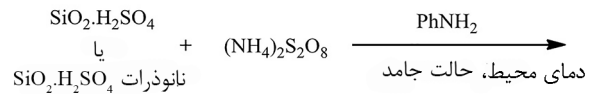
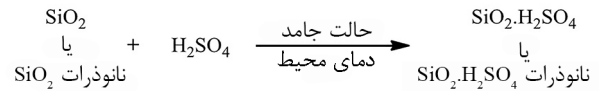
تهیه نانو کامپوزیت سولفوریک اسید برپایه سیلیکا-پلی‌آنیلین

مقدار 0.5 g از سولفوریک اسید برپایه نانوسیلیکا درون هاون ریخته شد و 1.72 mmol (0.4 g) آمونیوم پرسولفات به‌عنوان اکسنده در دمای محیط به آن اضافه و به مدت 10 min با دسته هاون همزده شد. 1.37 mmol (0.125 mL) آنیلین به آن اضافه و به مدت 1 h درون هاون تحت همزدن قرار گرفت. سپس، نمونه به مدت 24 h در دمای محیط قرار گرفت. پس از این مدت نانوکامپوزیت که پیش از عمل‌آوری است، با 1-bw (before work up) نام‌گذاری شد. به منظور عمل‌آوری، رسوب حاصل چهار مرتبه و هر مرتبه با 20 mL آب دوبار تقطیر شده شست‌وشو داده و با قیف بوختر صاف شد. نانوکامپوزیت به دست آمده پس از عمل‌آوری با 1-aw (after work up) نام‌گذاری شد. نانوکامپوزیت حاصل برای خشک شدن به مدت



شکل ۱- طیف FTIR (الف) پلی‌آنیلین بازی، (ب) پلی‌آنیلین نمکی، (ج) سیلیکای معمولی، (د) نانوسیلیکای سنتز شده، (ه) کامپوزیت 2-aw و (و) نانو کامپوزیت 1-aw.

می‌شود. پیک در 977 cm^{-1} (978 cm^{-1}) مربوط به ارتعاش کششی Si-OH است. ارتعاش کششی نامتقارن گروه O=S=O در ناحیه 1235 cm^{-1} (1214 cm^{-1}) مشاهده می‌شود. ارتعاش خمشی OH مربوط به گروه سیلانول در حدود 800 cm^{-1} (802 cm^{-1}) قابل مشاهده است. برای گروه S-O نوار جذبی مربوط به ارتعاش خمشی در محدوده 619 cm^{-1} (618 cm^{-1}) دیده می‌شود. نوار جذبی 1578 cm^{-1} (1579 cm^{-1}) به ارتعاش‌های کششی C=C و N=C حلقه کینوئیدی (N=Q=N) و 1489 cm^{-1} (1490 cm^{-1}) به ارتعاش‌های کششی C=C حلقه بنزوئیدی (N-B-N) در پلی‌آنیلین نسبت داده می‌شود. نوار جذبی در 1300 cm^{-1} (1305 cm^{-1}) مربوط به ارتعاش خمشی N-H است و نیز می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی C-N پروتون‌دار شده باشد. نکته قابل توجه در سه پیک اخیر این است که به‌طور کامل



طرح ۱- فرایند پلیمر شدن آنیلین با وجود سولفوریک اسید برپایه سیلیکا به‌عنوان اسید جامد دوپه‌کننده و آمونیوم پرسولفات به‌عنوان اکسنده در شرایط بدون حلال.

نمکی به شکل امرالدین (PANI-ES) و بازی آن (PANI-EB)، نانوکامپوزیت 1-aw و کامپوزیت 2-aw نشان داده و پیک‌های شاخص آن‌ها در جدول ۱ درج شده است. این طیف‌ها با گزارش‌های موجود در مراجع مطابقت دارند [۱۰، ۱۲، ۱۶، ۲۴، ۲۸]. باتوجه به شکل ۱ تشابه طیف‌های مربوط به کامپوزیت و نانوکامپوزیت کاملاً مشخص است که نشان‌دهنده یکسانی ساختار شیمیایی آن‌هاست.

در طیف FTIR مربوط به سیلیکای معمولی پیکی در ناحیه 811 cm^{-1} دیده می‌شود که به ارتعاش خمشی OH در Si-O-H اختصاص داده می‌شود. پیک 971 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Si-OH است. پیک پهن در ناحیه 3464 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه -OH اختصاص داده می‌شود. پیک در ناحیه 1100 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si است، درحالی که پیک مربوط به ارتعاش گهواره‌ای Si-O-Si در حدود 460 cm^{-1} واقع می‌شود. پیک‌های شاخص مربوط به نانوسیلیکای سنتز شده نیز مشابه روند گفته شده است. پیک‌های شاخص مربوط به نانوکامپوزیت 1-aw و کامپوزیت 2-aw به شرح زیر است:

نوارهای جذبی در ناحیه $3500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ در هر دو نمونه به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل آب و هیدروکسیل سیلانول‌های سیلیکاژل (Si-OH) مربوط است. احتمالاً ارتعاش کششی OH آب در 3126 cm^{-1} (3121 cm^{-1}) دیده می‌شود. جذب مربوط به ارتعاش خمشی OH مولکول آب برای هر دو نمونه در 1638 cm^{-1} واقع شده است. ناحیه 1105 cm^{-1} در هر دو نمونه مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن Si-O-Si است. همچنین، ارتعاش خمشی Si-O-Si یا کششی گهواره‌ای O-Si در ناحیه 457 cm^{-1} (458 cm^{-1}) دیده

جدول ۱- پیک‌های شاخص طیف FTIR سیلیکای معمولی، نانوسیلیکا، پلی‌آنیلین نمکی و بازی، نانوکامپوزیت 1-aw و کامپوزیت 2-aw.

1-aw	2-aw	PANI-ES	PANI-EB	سیلیکا	نانوسیلیکا	توضیحات
۳۱۲۶	۳۱۲۱	-	۳۳۸۹	۳۴۶۴	۳۴۲۴	ارتعاش کششی O-H و N-H
۱۱۰۵	۱۱۰۵	-	-	۱۱۰۰	۱۱۰۳	ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si
۱۶۳۸	۱۶۳۸	-	-	۱۶۳۸	۱۶۳۷	ارتعاش خمشی O-H در آب
۸۰۰	۸۰۲	۸۲۰	۸۳۲	۸۱۱	۸۱۶	ارتعاش کششی متقارن Si-O-Si، ارتعاش خمشی OH در گروه سیلانول یا ارتعاش خمشی C-H خارج از صفحه‌ای در ۱۰۴-دواستخلافی در حلقه‌های آروماتیک
۴۵۷	۴۵۸	-	-	۴۶۶	۴۷۴	ارتعاش گهواره‌ای پیوند Si-O-Si یا خمشی Si-O-Si
۱۵۷۸	۱۵۷۹	۱۵۶۶	۱۵۹۲	-	-	ارتعاش کششی C=C و C=N حلقه کینوئیدی (N=Q=N)
۱۴۸۹	۱۴۹۰	۱۴۸۴	۱۵۰۲	-	-	ارتعاش کششی C=C حلقه بنزنوئیدی (N-B-N)
۱۳۰۰	۱۳۰۵	۱۳۰۶	۱۳۰۵	-	-	ارتعاش کششی C-N حلقه آروماتیک و الکترون نامستقر π
۱۲۳۵	۱۲۱۴	۱۲۴۱	۱۲۳۷	-	-	ارتعاش واحدهای B-NH ⁺ -B، Q=NH ⁺ -B یا ارتعاش کششی نامتقارن O=S=O
۹۷۷	۹۷۸	۹۵۴	۹۵۴	۹۷۱	۹۷۷	ارتعاش خمشی درون‌صفحه‌ای C-H حلقه‌های کینوئیدی یا ارتعاش کششی Si-OH گروه سیلانول
-	-	۵۹۳	-	-	-	ارتعاش کششی O-S-O در HSO ₄ ⁻
۶۱۹	۶۱۸	-	۶۲۹	-	-	ارتعاش خمشی O-S-O در HSO ₄ ⁻

نشان‌دهنده تشکیل پلی‌آنیلین است.

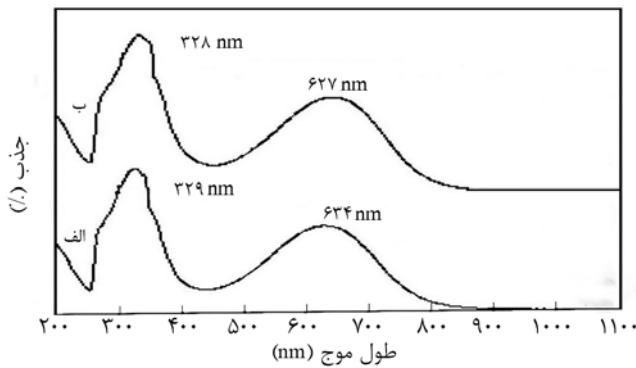
سنتز شده از واحدهای آمینی و ایمینی تشکیل شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با توجه به نسبت پیک‌های کینوئیدی به بنزنوئیدی در طیف FTIR نمونه‌های سنتز شده، نسبت این نوارها در نانوکامپوزیت معادل ۱۵۷۸/۱۴۸۹ و در کامپوزیت معادل ۱۵۷۹/۱۴۹۰ بوده که تقریباً برابر ۱ است. همچنین، مقایسه این نسبت با نسبت پیک کینوئیدی به بنزنوئیدی مربوط به پلی‌آنیلین نمکی (نسبت ۱۵۶۶/۱۴۸۴) می‌توان نتیجه گرفت که ساختار شیمیایی به‌دست آمده برای نمونه‌های سنتز شده در حالت امرالدین نمکی (PANI-ES) است که این ساختار در **طرح ۲** نشان داده شده است.

طیف‌سنجی UV-Vis

شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب طیف‌های UV-Vis پلی‌آنیلین نمکی، بازی، نانوکامپوزیت 1-aw و کامپوزیت 2-aw را در حلال NMP و **شکل ۴** طیف‌های نانوکامپوزیت و کامپوزیت سنتز شده (1-aw و 2-aw) را در حلال DMSO نشان می‌دهند. داده‌های مربوط به پیک‌های اصلی نانوکامپوزیت و کامپوزیت سنتز شده نیز در **جدول ۲** خلاصه شده‌اند. تمام نمونه‌ها در حلال NMP آبی‌رنگ بودند و پیک‌های مشاهده شده در محدوده ۳۰۵-۳۴۰ nm به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ در حلقه‌های بنزنوئیدی نسبت داده می‌شوند، در حالی که انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ در حلقه‌های بنزنوئیدی به کینوئیدی در محدوده ۶۴۰-۶۱۵ nm

پیک‌های شاخص مربوط به پلی‌آنیلین نمکی نیز به شرح زیر است: پیک در ناحیه 1566 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی C=C و N=C حلقه کینوئیدی (N=Q=N) و 1484 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی C=C حلقه بنزنوئیدی (N-B-N) نسبت داده می‌شوند. پیک در 1306 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-N پروتون‌دار شده است. با توجه به ارتعاش‌های کششی C=C و N=C حلقه کینوئیدی (N=Q=N) در پلی‌آنیلین بازی که در ناحیه 1592 cm^{-1} واقع است و نیز ارتعاش‌های کششی C=C حلقه بنزنوئیدی (N-B-N) که در ناحیه 1502 cm^{-1} واقع شده است و مقایسه آن‌ها با ارتعاش‌های کششی C=C و N=C حلقه کینوئیدی (N=Q=N) در نانوکامپوزیت (و کامپوزیت) سنتز شده که در ناحیه 1578 cm^{-1} (1579 cm^{-1}) است. همچنین، ارتعاش‌های کششی C=C حلقه بنزنوئیدی (N-B-N) در نانوکامپوزیت (و کامپوزیت) سنتز شده که در ناحیه 1489 cm^{-1} (1490 cm^{-1}) قرار گرفته است، جابه‌جایی قرمزی در هر دو ناحیه مربوط به نانوکامپوزیت (و کامپوزیت) سنتز شده مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده دپه‌شدن در این نمونه‌هاست [۲۷-۲۴، ۱۰، ۱۶].

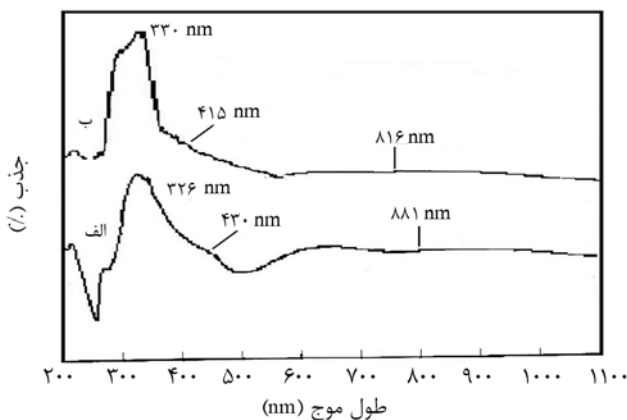
در نهایت، با توجه به وجود واحدهای کینوئیدی و بنزنوئیدی به‌وضوح می‌توان نشان داد، پلیمرها و نانوکامپوزیت و کامپوزیت



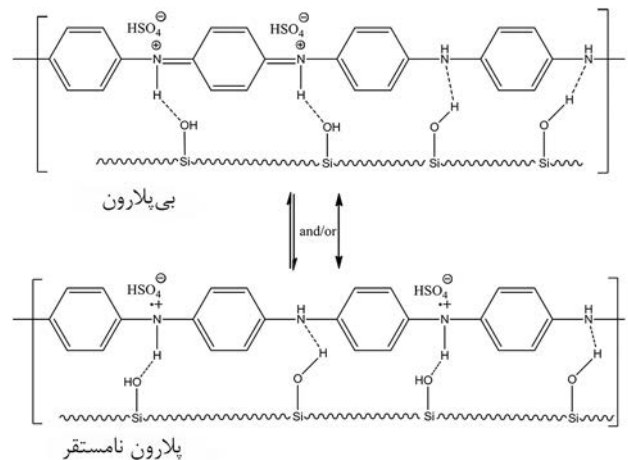
شکل ۳- طیف UV-Vis: (الف) نانو کامپوزیت 1-aw و (ب) کامپوزیت 2-aw در حلال NMP.

در واقع، پیک دوم به انتقالات پیوند π به پلارون ($\pi \rightarrow \text{polaron}$) و پیک سوم به انتقالات پلارون به π^* ($\text{polaron} \rightarrow \pi^*$) اختصاص داده می‌شوند. افزون بر این، وجود این سه پیک نشان می‌دهد، نمونه سنتز شده در حالت دوپه شده است. همچنین، جذب‌های موجود در ۸۱۶ nm و ۸۸۱ nm مشخصه کاتیون رادیکال‌های تشکیل شده هستند که از جفت شدن سر به دم کاتیون رادیکال‌های آنیلین به وجود آمده‌اند. جذب دیده شده در ۶۲۰ nm برای نانو کامپوزیت 1-aw به علت این است که حلال DMSO مشابه NMP عمل کرده و تا حدی عمل پروتون‌زدایی را روی پلیمر انجام می‌دهد و در نتیجه پیک ظاهر شده در ۶۲۰ nm را می‌توان به شکل بازی پلیمر نسبت داد.

در حلال‌های بدون پروتون (آپروتیک) از قبیل دی‌متیل فرمامید (DMF) و N-متیل پیرولیدون (NMP) و مشابه آن‌ها، زنجیرهای پلیمر پلی‌آنیلین و مشتقات آن دارای ترکیبی ماریچ‌مانند هستند. پلارون‌ها در هر واحد تترامری از یکدیگر جدا می‌شوند که این به دلیل پیچ‌خوردگی بین



شکل ۴- طیف UV-Vis: (الف) نانو کامپوزیت 1-aw و (ب) کامپوزیت 2-aw در حلال DMSO.

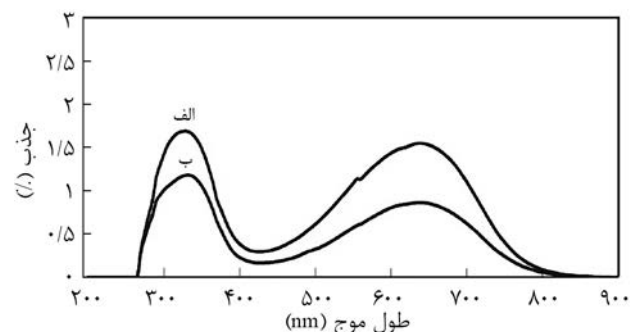


طرح ۲- ساختار شیمیایی نانو کامپوزیت 1-aw و کامپوزیت سنتز شده 2-aw.

واقع می‌شوند [۱۰، ۱۲، ۲۴-۲۷، ۳۳]. با توجه به رنگ آبی محلول‌های حاصل از حل کردن نمونه‌های سنتز شده و نیز پلی‌آنیلین نمکی و بازی در حلال NMP و نیز نتایج موجود در جدول ۲ می‌توان نتیجه گرفت، پلی‌آنیلین در حالت امرالدین است. هنگامی که نمونه‌های سنتز شده در حلال NMP حل می‌شوند، به دلیل ماهیت این حلال نمونه‌های سنتز شده پروتون‌زدایی می‌شوند. در نتیجه، طیف UV پلی‌آنیلین نمکی به علت کنده شدن پروتون در حلال NMP، مشابه طیف پلی‌آنیلین بازی است که این مسئله طبق گزارش‌های موجود در مراجع و با توجه به شکل ۲ مورد تأیید است [۱۲، ۲۴-۲۷، ۲۹-۳۳].

تمام نمونه‌ها در حلال DMSO به رنگ سبز روشن بوده و دارای سه پیک اصلی به شرح زیر هستند:

یک پیک جذبی در ۳۳۰ nm به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ در حلقه‌های بنزوئیدی اختصاص داده می‌شود و دو پیک جذبی دیگر نیز در ۴۱۰ nm و ۸۰۰ nm واقع می‌شوند که دو پیک اخیر را می‌توان به انتقالات پلارون (باند پلارون فلزی در حالت رسانا) نسبت داد [۱۰، ۱۴، ۱۶، ۲۴-۲۷، ۲۹-۳۳].



شکل ۵- طیف UV-Vis: (الف) پلی‌آنیلین نمکی و (ب) پلی‌آنیلین بازی در حلال NMP.

جدول ۲- اطلاعات طیف UV-Vis پلی‌آنیلین نمکی و بازی، نانوکامپوزیت 1-aw و کامپوزیت 2-aw در حلال NMP و DMSO

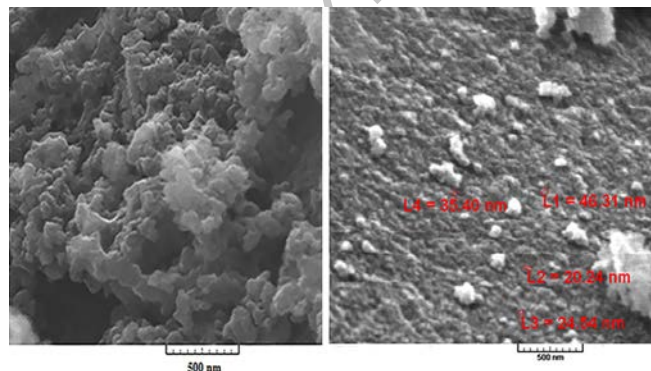
حلال	رنگ	$\pi \rightarrow \pi^*$ پلارون (nm)	پلارون $\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (nm)	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	نمونه
NMP	آبی	-	-	۶۴۰	۳۳۰	پلی‌آنیلین نمکی
NMP	آبی	-	-	۶۴۰	۳۳۰	پلی‌آنیلین بازی
NMP	آبی	-	-	۶۳۴	۳۲۹	نانوکامپوزیت 1-aw
NMP	آبی	-	-	۶۲۷	۳۲۸	کامپوزیت 2-aw
DMSO	سبز روشن	۸۸۱	۴۳۰	۶۲۰	۳۲۶	نانوکامپوزیت 1-aw
DMSO	سبز روشن	۸۱۶	۴۱۵	-	۳۳۰	کامپوزیت 2-aw

آمیخته‌های پلی‌آنیلین، این نمونه‌ها رسانایی نسبتاً زیادی دارند که این موضوع نیز ساختار ارائه شده در طرح ۲ را تأیید می‌کند. طبق مقادیر اندازه‌گیری شده رسانایی، نمونه‌های سنتز شده در محدوده اجسام رسانا قرار می‌گیرند [۳۲].

میکروسکوپی الکترونی پوشی

تصاویر SEM مربوط به سیلیکای معمولی، نانوسیلیکای سنتز شده، نانوکامپوزیت 1-aw و کامپوزیت 2-aw به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند. در شکل ۵ تصویر SEM نانوسیلیکای سنتز شده مشاهده می‌شود که به شکل دانه‌های کروی ریز و به هم پیوسته است. در این شکل می‌توان ذرات کروی شکل سیلیکای معمولی را نیز مشاهده کرد که به شکل نامنظم کنار هم جمع شده‌اند و می‌توان آن را به انرژی سطح زیاد ذرات نسبت داد.

با توجه به شکل ۶ مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیت و کامپوزیت سنتز شده بی‌شکل هستند و اندازه ذرات برای نانوکامپوزیت در محدوده ۳۵-۴۹ nm و برای کامپوزیت در محدوده ۱-۵ μm است.



(ب)

(الف)

شکل ۵- تصویر SEM: (الف) نانوسیلیکا و (ب) سیلیکای معمولی.

حلقه‌های آروماتیک است. بنابراین، نوارهای پلارونی پراکندگی انرژی کمتری نشان می‌دهند (بیشتر مستقر می‌شوند).

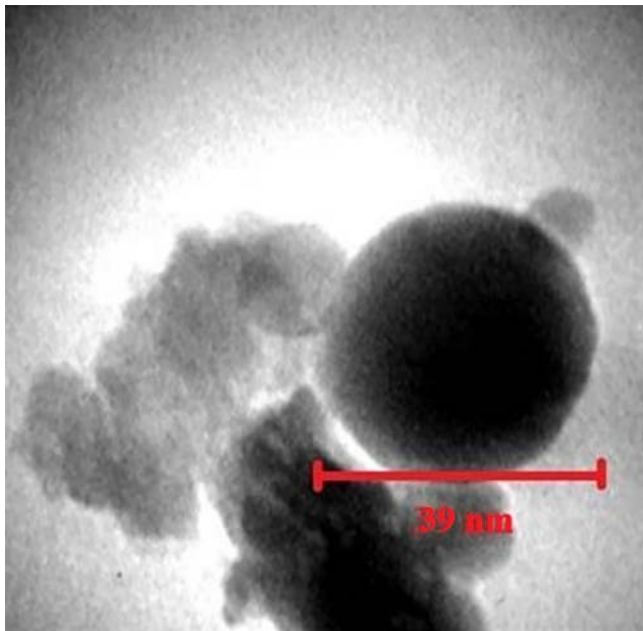
از سوی دیگر، در حلال NMP برهم‌کنش بین حلال و جزء حل‌شونده قوی‌تر از متاکروزول (MCR) است. افزون بر این، وجود گروه C=O در NMP تمایل به جذب پروتون بیشتری از زنجیر پلیمر دارد. با وجود این، تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه کربونیل در NMP و پروتون موجود روی پیکره پلیمر سبب تبدیل پلی‌آنیلین نمکی به پلی‌آنیلین بازی می‌شود که این اتفاق به کاهش شدت نوار رسانش در ۸۰۰ nm و پیک پلارونی در ۴۱۰ nm منجر می‌شود. در حالی که به نظر می‌رسد، افزایش شدت پیک در ۶۲۰ nm مربوط به شکل بازی پلی‌آنیلین است [۲۷، ۲۹، ۳۳]. این نتایج با یافته‌های FTIR و ساختارهای ارائه شده در طرح ۲ کاملاً مطابقت دارند.

رسانایی سنجی

رسانایی‌های گزارش شده در مراجع برای پلی‌آنیلین نمکی و بازی و نیز رسانایی‌های اندازه‌گیری شده برای نانوکامپوزیت 1-aw و کامپوزیت 2-aw در جدول ۳ آمده است. رسانایی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه کاونده چهارنقطه‌ای اندازه‌گیری شده‌اند. با توجه به مقادیر اندازه‌گیری شده و مقایسه آن‌ها با سایر نانوکامپوزیت‌ها، کامپوزیت‌ها و

جدول ۳- رسانایی پلی‌آنیلین نمکی و بازی، نانوکامپوزیت 1-aw و کامپوزیت 2-aw

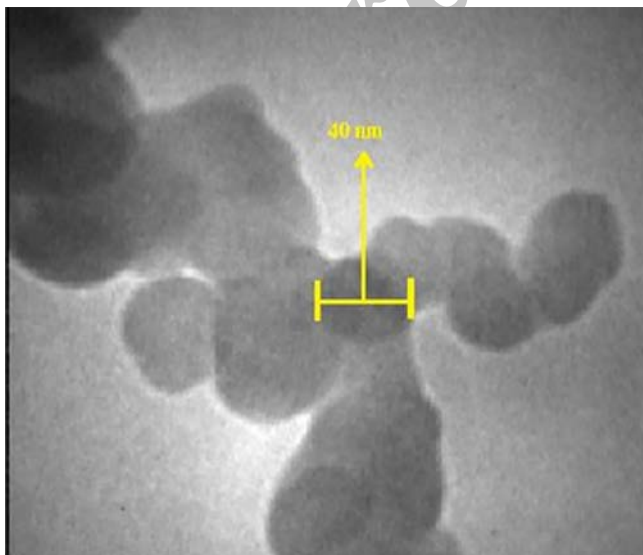
نمونه	پلی‌آنیلین نمکی (دوپه‌کردن با HCl) [۲۸]	پلی‌آنیلین بازی [۲۸]	نلوکامپوزیت 1-aw	کامپوزیت 2-aw
رسانایی (S/cm)	۴/۳۷	6×10^{-11}	۰/۳	۰/۴



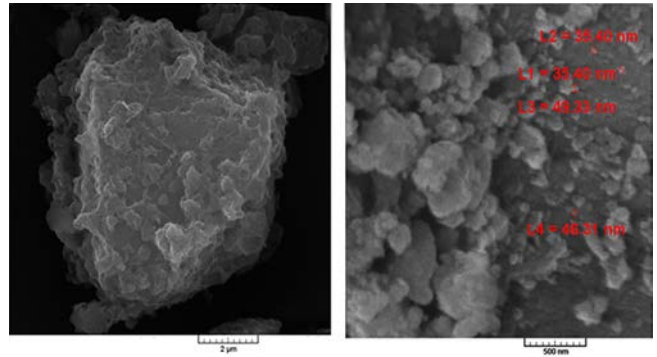
شکل ۷- تصویر TEM نانوسیلیکا.

شده است. در تصویر سه‌بعدی AFM از نانوکامپوزیت سولفوریک اسید برپایه سیلیکا-پلی‌آنیلین که اندازه ذرات آن ۳۲-۷۸ nm بوده، قطر برآمدگی‌های روی سطح زیادتر شده است. ذرات نانوکامپوزیت تقریباً کروی شکل و مجزا از هم مشاهده شدند. با افزایش سولفوریک اسید به نانوسیلیکا از صافی سطح کاسته شده و با تشکیل پلی‌آنیلین به تعداد برآمدگی‌های تیز در سطح نمونه افزوده شده است.

بررسی الکتروفعالی کامپوزیت 2-aw به روش ولت‌سنجی چرخه‌ای
همان‌طور که در **شکل ۱۰** مشاهده می‌شود، با آغاز روبش از



شکل ۸- تصویر TEM نانوکامپوزیت 1-aw.



(ب)

(الف)

شکل ۶- تصویر SEM: (الف) نانوکامپوزیت 1-aw و (ب) کامپوزیت 2-aw

از مقایسه ذرات کروی سیلیکا و نانوسیلیکا با نمونه‌های سنتز شده می‌توان دریافت، ذرات سیلیکا انرژی سطحی قوی داشته و تمایل شدیدی برای تجمع دارند. در نتیجه، می‌توان ذرات کوچک پلیمر سنتز شده را به‌طور ناپیوسته روی سطح سیلیکا مشاهده کرد. در واقع، تصاویر SEM در شکل ۶ نشان می‌دهند، مولکول‌های پلی‌آنیلین نمی‌توانند درون منافذ سیلیکا نفوذ کنند، در نتیجه به‌طور کامل سطح سیلیکا را پوشش داده‌اند. افزون بر این، تصاویر SEM نیز نتایج به‌دست آمده از تجزیه و تحلیل بخش‌های پیشین و ساختار ارائه شده در شکل ۲ را تأیید می‌کنند. با توجه به SEM نانوکامپوزیت سنتز شده مشاهده می‌شود، ذرات نانوکامپوزیت سیلیکای برپایه سولفوریک اسید/پلی‌آنیلین به شکل دانه‌های ریز و پیوسته است که پلی‌آنیلین روی این دانه‌های کروی قرار گرفته است. کامپوزیت سنتز شده نیز ساختاری همگن و به‌هم چسبیده دارد.

میکروسکوپی الکترونی عبوری

تصاویر TEM مربوط به نانوسیلیکای سنتز شده و نانوکامپوزیت 1-aw به ترتیب در **شکل‌های ۷ و ۸** نشان داده شده‌اند. در تصویر TEM نانوسیلیکای سنتز شده، دانه‌های کروی ریز و پیوسته به‌وضوح قابل مشاهده بوده که اندازه آن حدود ۴۰ nm است. در تصویر SEM نانوکامپوزیت سنتز شده فقط دانه‌های ریز و پیوسته قابل مشاهده بود، ولی در تصویر TEM به دلیل تفکیک زیاد، ذرات واضح‌تر بوده و کروی و پیوسته بودن آن‌ها به‌خوبی قابل تشخیص است و همچنین اندازه ذرات در محدوده ۳۵-۶۰ nm قابل مشاهده است.

میکروسکوپی نیروی اتمی

تصویر AFM مربوط به نانوکامپوزیت 1-aw در **شکل ۹** نشان داده

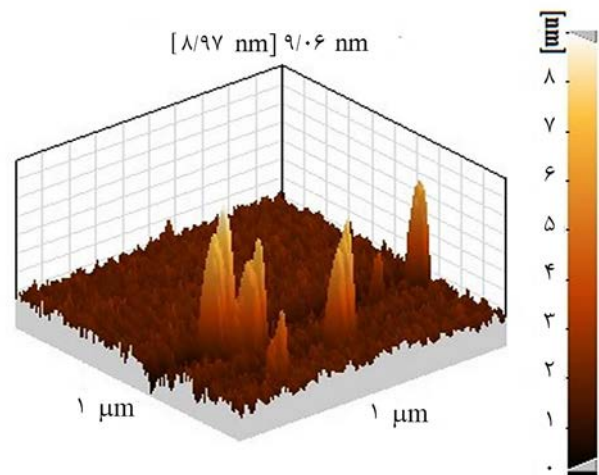
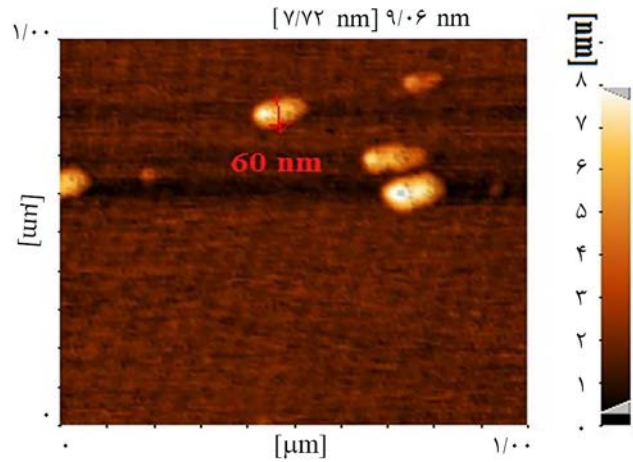
پتانسیل‌های منفی به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر، دو پیک مشخص کاهش و اکسایش پلی‌آنیلین به ترتیب در ولتاژهای 62 mV و 50 mV مشاهده می‌شود که متناظر با تبدیل لوکوامرالین به امرالدین است. این موضوع نشان‌دهنده انتقال خاصیت الکتروفعالی پلی‌آنیلین در کامپوزیت مزبور است. بنابراین، در کاربردهایی نظیر ساخت غشا که با بهره‌گیری از خاصیت الکتروفعالی پلی‌آنیلین انجام می‌شود، می‌توان از این نوع کامپوزیت‌های بهبود یافته نسبت به پلی‌آنیلین استفاده کرد [۳۷-۳۵].

نتیجه‌گیری

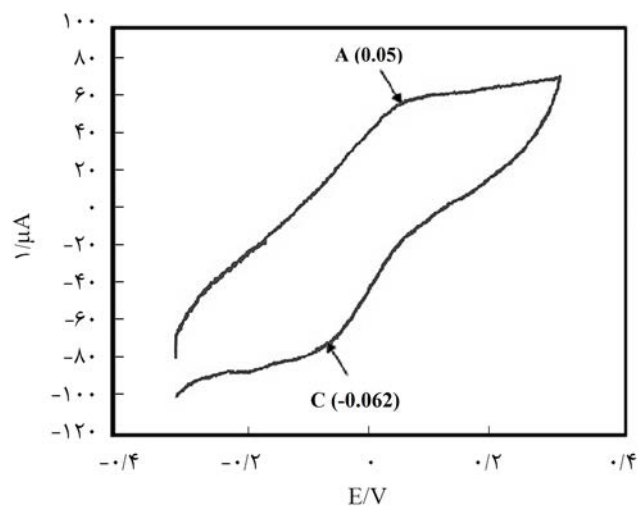
کامپوزیت و نانوکامپوزیت‌های رسانای جدید از پلی‌آنیلین با پلیمر شدن در جای اکسایشی شیمیایی آنیلین روی بستر سولفوریک اسید بر پایه سیلیکا و نانوسیلیکا به عنوان اسید جامد دوپه‌کننده به همراه آمونیوم پرسولفات به عنوان اکسنده بدون هیچ حلالی تهیه شد. برهم‌کنش بین پلی‌آنیلین و سیلیکا و نانوسیلیکای استفاده شده با طیف‌های FTIR و UV-Vis تأیید شد. براساس نتایج حاصل از تحلیل‌های طیف‌سنجی چنین برمی‌آید که کامپوزیت و نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به شکل آمیخته ساده از پلی‌آنیلین و ذرات سیلیکا نیست. در حقیقت، برهم‌کنشی بین سطح مشترک ذرات سیلیکا و پلی‌آنیلین وجود دارد، در نتیجه وجود سیلیکا بر دوپه‌کردن و شکل‌شناسی پلی‌آنیلین رسانا اثرگذار است.

با مقایسه طیف‌های FTIR پلی‌آنیلین بازی و نمونه‌های سنتز شده، جابه‌جایی در نواحی مربوط به ارتعاش‌های کششی در حلقه‌های کینوئیدی و بنزوئیدی مربوط به نانوکامپوزیت (و کامپوزیت) مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده دوپه انجام شده در این نمونه‌هاست. در نتیجه، پلی‌آنیلین حاصل در شکل امرالدین نمکی است که رنگ سبز نمونه‌ها نیز تأییدکننده این حالت اکسایشی است. وجود دو پیک جذبی در محدوده 410 nm و 800 nm در طیف‌سنجی UV-Vis در حلال DMSO به انتقالات پلارون (نوار پلارون فلزی در حالت رسانا) نسبت داده می‌شود و نشان‌دهنده این است که نمونه‌های تهیه شده در حالت دوپه شده هستند. همچنین، جذب موجود در 800 nm نشانگر تشکیل کاتیون‌رادیکال‌ها بوده که از جفت‌شدن سر به دم آن‌ها پلی‌آنیلین به وجود آمده است. با توجه به مقادیر اندازه‌گیری شده برای رسانایی، آن‌ها در محدوده رسانا قرار می‌گیرند و در مقایسه با رسانایی سایر نانوکامپوزیت‌ها، کامپوزیت‌ها و آمیخته‌های پلی‌آنیلین، آن‌ها رسانایی نسبتاً زیادی دارند.

با توجه به مطالعات SEM، TEM و AFM مشاهده شد،



شکل ۹- تصویر AFM نانوکامپوزیت 1-aw.



شکل ۱۰- ولتاگرام چرخه‌ای کامپوزیت 2-aw، الکترولیت حامل بافر فسفات $0/1$ مولار، سرعت روبش 100 mV/s و مساحت الکتروود $0/2\text{ cm}^2$.

قابلیت درخورتوجهی برای تجاری‌سازی فناوری مزبور وجود دارد و مطالعات در زمینه تهیه سایر کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌ها از پلیمرهای رسانا در حال پیشرفت است.

قدردانی

از حمایت مالی شورای تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان و نیز بنیاد نانو قدردانی می‌شود.

مراجع

- Freund M.S. and Deore B., *Self-Doped Conducting Polymers*, John Wiley, Canada, 75-77, 2007.
- Wallace G., Kane-Maguire L.A.P., and Teasdale P.R., *Conductive Electroactive Polymers*, 3th ed., CRC, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 137-138, 2009.
- Eftekhari A., *Nanostructured Conductive Polymers*, John Wiley and Sons, USA, 19-21, 2010.
- Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., and Leeb J.H., Progress in Preparation, Processing and Applications of Polyaniline, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 783-810, 2009.
- Palaniappan S. and John A., Polyaniline Materials by Emulsion Polymerization Pathway, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 732-758, 2008.
- Zhang D. and Wang Y., Synthesis and Applications of One-Dimensional Nano-structured Polyaniline: An Overview, *Mater. Sci. Eng. B.*, **134**, 9-19, 2006.
- Kang E.T., Neoh K.G., and Tan K.L., Polyaniline: A Polymer with Many Interesting Intrinsic Redox States, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 277-324, 1998.
- Genies E.M., Boyle A., Lapkowski M., and Tsintavis C., Polyaniline: A Historical Survey, *Synth. Met.*, **36**, 139-182, 1990.
- Gospodinova N. and Terlemezyan L., Conducting Polymers Prepared By Oxidative Polymerization: Polyaniline, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1443-1484, 1998.
- Movahedifar F. and Modarresi-Alam A.R., The Effect of Initiators and Oxidants on the Morphology of Poly[(±)-2-(sec-butyl) aniline] a Chiral Bulky Substituted Polyaniline Derivative, *Polym. Adv. Technol.*, **27**, 131-139, 2016.
- Gangopadhyay R. and De A., Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview, *Chem. Mater.*, **12**, 608-622, 2000.
- Modarresi-Alam A.R., Zafari S., and Rafiei Miandashti A., A Facile Preparation Method for Synthesis of Silica Sulfuric Acid/Poly(o-methoxyaniline) Core-Shell Nanocomposite, *Polym. Adv. Technol.*, **26**, 645-657, 2015.
- Costa C., Rubinger L.C.P.L., and Martins C.R., Dielectric and Morphological Properties of PANi-DBSA Blended with Polystyrene Sulfonic Acid, *Synth. Met.*, **157**, 945-950, 2007.
- Kim S.J., Lee N.R., Yi B.J., and Kim S.I., Synthesis and Characterization of Polymeric Acid-Doped Polyaniline Interpenetrating Polymer Networks, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **43**, 497-505, 2006.
- Kulkarni M.V., Viswanath A.K., and Khanna P.K., Synthesis and Characterization of Conducting Polyaniline Doped with Polymeric Acids, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **43**, 759-771, 2006.
- Modarresi-Alam A.R., Pakseresht M., Solaimani M., Farzaneh Jobaneh E., Beladi Mousavi M., Pashaei M., Fathipour F., Azaroun M., Zafari S., Movahedifar F., Dindarlool Inaloo I., and Faridkia B., Preparation and Characterization of New Nanocomposites of Polyaniline by *In Situ* Polymerization and Doping of Aniline in the Presence of Nanosilica Sulfuric Acid under Solvent-Free Conditions, *Proceedings of International Conference Nanotechnology: Fundamentals and Applications*, Ottawa, Ontario, Canada, 4-6 August, **453**, 1-8, 2010.
- Modarresi-Alam A.R., Nasrollahzadeh M., and Khamooshi F., Solvent-free Preparation of Primary Carbamates Using Silica Sulfuric Acid as an Efficient Reagent, *ARKIVOC*, **16**, 234-245, 2007.
- Khamooshi F. and Modarresi-Alam A.R., Solvent-free Preparation of Arylamino-tetrazole Derivatives Using Aluminum (III) Hydrogensulfate as an Effective Catalyst, *Chin. Chem. Lett.*, **21**, 892-896, 2010.

19. Salehi P., Zolfigol M.A., Shirini F., and Baghbanzadeh M., Silica Sulfuric Acid and Silica Chloride as Efficient Reagents for Organic Reactions, *Curr. Org. Chem.*, **10**, 2171-2189, 2006.
20. Tran H.D., Li D., and Kaner R.B., One-Dimensional Conducting Polymer Nanostructures: Bulk Synthesis and Applications, *Adv. Mater.*, **21**, 1487-1499, 2009.
21. Li D., Huang J., and Kaner R.B., Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 135-145, 2008.
22. Tran H.D., Arcy J.M.D., Wang Y., Beltramo P.J., Strong V.A., and Kaner R.B., The Oxidation of Aniline to Produce "Polyaniline": A Process Yielding Many Different Nanoscale Structures, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3534-3550, 2011.
23. Tian Z., Yu H., Wang L., Saleem M., Ren F., Ren P., Chen Y., Sun R., Sun Y., and Huang L., Recent Progress in the Preparation of Polyaniline Nanostructures and Their Applications in Anticorrosive Coatings, *RSC Adv.*, **4**, 28195-28208, 2014.
24. Modarresi-Alam A.R., Amirazizi H.A., Movahedifar F., Farrokhzadeh A., Asli G.R., and Nahavandi H., The First Report of Polymerization and Characterization of Aniline Bearing Chiral Alkyl Group on Ring via Covalent Bond; Poly[(±)-2-(sec-butyl) aniline], *J. Mol. Struct.*, **1083**, 17-26, 2015.
25. Mandanipour V., Noroozifar M., and Modarresi-Alam A.R., Preparation of Modified Sulfonated Poly(styrene divinylbenzene) with Polyaniline as a New Polymer Electrolyte Membrane for Direct Methanol Fuel Cell, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **11**, 5302-5317, 2016.
26. Bagheri-Koosheh H. and Modarresi-Alam A.R., Solid-state Synthesis of a New Core-Shell Nanocomposite of Polyaniline and Silica via Oxidation of Aniline Hydrochloride by FeCl₃.6H₂O, *Polym. Adv. Technol.*, **27**, 1038-1049, 2016.
27. Farrokhzadeh A. and Modarresi-Alam A.R., Complete Doping in Solid-state by Silica-supported Perchloric Acid as Dopant Solid Acid: Synthesis and Characterization of the Novel Chiral Composite of Poly[(±)-2-(sec-butyl)aniline], *J. Solid Stat. Chem.*, **237**, 258-268, 2016.
28. Trchová M. and Stejskal J., Polyaniline: The Infrared Spectroscopy of Conducting Polymer Nanotubes (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **83**, 1803-1817, 2011.
29. Stejskal J., Quadrat O., Sapurina I., Zemek J., Drelinkiewicz A., Hasik M., Krivka I., and Prokes J., Polyaniline-coated Silica Gel, *Eur. Polym. J.*, **38**, 631-637, 2002.
30. Kulkarni M.V., Viswanath A.K., Marimuthu R., and Seth T., Spectroscopic, Transport, and Morphological Studies of Polyaniline Doped with Inorganic Acids, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1676-1681, 2004.
31. Ozdemir C., Can H. K., Colak N., and Guner A., Synthesis, Characterization, and Comparison of Self-doped, Doped, and Undoped Forms of Polyaniline, Poly(*o*-anisidine), and Poly[aniline-*co*-(*o*-anisidine)], *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2182-2192, 2006.
32. Stejskal J. and Gilbert R.G., Polyaniline. Preparation of a Conducting Polymer (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, **74**, 857-867, 2002.
33. Sajedi Fard Z.G.B., Namazi H., and Entezami A.A., Studies on the Doping of Polyaniline with Organic Acids by UV-Vis Spectroscopy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **17**, 29-35, 2004.
34. 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)*, **18**, 203-209, 2005.
35. Nouri M., Haghighatkish M., and Entezami A.A., Electrically Conductive Fibers of Polyaniline and Polyacrylonitrile Blend, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **18**, 9-17, 2005.
36. Tabatabaei A. and Farbodi M., Characterization of Chemically Synthesized Polyaniline-Polyvinylchloride-Montmorillonite Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 121-130, 2015.
37. Gottam R. and Srinivasan P., A Novel Process of Alcohol Promoted Polymerization of Aniline to Form a Nanofibrous, Fluorescent and Highly Crystalline Polyaniline salt, *New J. Chem.*, **39**, 8545-8551, 2015.