

# تهیه و بررسی خواص نانو کامپوزیت‌های رسانا از پلی‌آنیلین/ پلی(استایرن-متناوب-مالئیک اسید) ترکیب شده با پلی‌استایرن سولفونیک اسید

\*احسان نظرزاده زارع، پیمان نجفی مقدم: دانشگاه ارومیه، دانشکده علوم، گروه شیمی

## چکیده

نانوذرات رسانای پلی‌آنیلین دوپه شده با کلریدریک اسید با روش فراصوت شیمیایی سنتز شدند. نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین/پلی(استایرن-متناوب-مالئیک اسید)/پلی‌استایرن سولفونیک اسید، با تغییر نسبت پلی‌آنیلین در محلول پراکنده، و با روش مخلوط به دست آمدند. اثر غلطت کوپلیمر (استایرن-متناوب-مالئیک اسید) و پلی‌استایرن سولفونیک اسید در ساختار نانوکامپوزیت بررسی شد. محلول پراکنده شده کامپوزیت در حال تراهیدروفوران، فیلم‌های رسانایی تولید کردند که این فیلم‌ها با تخبر تراهیدروفوران ایجاد شدند. با فرآیند مخلوط بدون اضافه کردن هیچ‌گونه دیسپرس کننده‌ای نانوذرات پلی‌آنیلین به خوبی در ماتریکس پلیمر پراکنده شدند، تصاویر گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی این را به خوبی نشان داد. رسانایی نانوکامپوزیت‌های به دست آمده با سیستم چهار نقطه‌ای اندازگیری شد. همه نانوکامپوزیت‌های به دست آمده رسانا بودند و بین آن‌ها بالاترین رسانایی الکتریکی به اندازه ۳S/Cm وجود داشت. نانوکامپوزیت‌های به دست آمده با طیف سنجی‌های FT-IR و UV-Vis بررسی شدند.

## مقدمه

پلیمر‌های رسانا زمینه پژوهش‌های جالبی در دو دهه اخیر بوده‌اند. متدائل‌ترین این پلیمر‌ها، پلی‌تیوفن، پلی‌استیلن، پلی‌آنیلین، پلی‌پیروول و پلی‌پارافنیلن هستند [۱، [۲، [۳]. از میان پلیمر‌های رسانا، پلی‌آنیلین به دلیل ویژگی‌هایی مانند سنتز راحت، قیمت پایین، کاربرد وسیع و بازده بالای پلیمریزاسیون، توجه ویژه‌ای به خود جلب کرده است. ویژگی‌های الکتریکی، الکتروشیمیایی و نوری پلی‌آنیلین آن را به محصولی جذاب برای کاربرد در صنایع الکترونیکی، پوشش‌های ضدالکتریسیته ساکن و پوشش‌های ضدخوردگی تبدیل کرده است [۳، [۴، [۵، [۶]. با این حال، پلی‌آنیلین دارای معایبی است که استفاده صنعتی از این پلیمر را با مشکل مواجه کرده است، که از آن جمله می‌توان به محدودیت فرآیندپذیری و ویژگی‌های مکانیکی کم آن اشاره کرد [۷]. برای حل این مشکلات، چندین روش ارائه شده است. برای مثال فرآیندپذیری و پایداری گرمایی پلی‌آنیلین را می‌توان با

واژه‌های کلیدی: پلی‌آنیلین، نانوکامپوزیت، کوپلیمر، دوپه کننده، رسانایی

دریافت ۸۹/۳/۲۵ پذیرش ۹۰/۴/۲۵

\*نویسنده مسئول Ehsannazarzadeh@yahoo.com

دوپه کردن دوباره با اسیدهای آلی مانند دودسیل بنزن سولفونیک اسید<sup>۱</sup>، پاراتولوئن سولفونیک اسید<sup>۲</sup> و کامفور سولفونیک اسید<sup>۳</sup>، یا اسیدهای معدنی مانند کلریدریک اسید<sup>۴</sup>، سولفوریک اسید<sup>۵</sup> و فسفریک اسید<sup>۶</sup> بهبود بخشید. همچنین، کوپلیمریزاسیون آنیلین با مشتقاش روش دیگری برای بهبود فرآیندپذیری پلی‌آنیلین است [۸]، [۹]، [۱۰]. از بین روش‌های بهکار برده شده برای بهبود فرآیندپذیری و افزایش ویژگی‌های مکانیکی پلی‌آنیلین، مخلوط کردن این پلیمر با انواع پلیمرهای آلی با قدرت مکانیکی زیاد و کامپوزیت‌ها نظر مراکز آکادمیک و صنعتی را به خود جلب کرده است [۱۱]، [۱۲]، [۱۳]، [۱۴]. سایر محققان در زمینه تئیه کامپوزیت رسانا برایه پلی‌آنیلین و سایر مشتقاش با کوپلیمرهای دیگر، کارهای مشابهی انجام داده‌اند و مقالات زیادی در این زمینه منتشر شده است [۱۱]، [۱۲]، [۱۳]، [۱۴]، [۱۵]، [۱۶]، [۱۷]. تازگی پژوهش حاضر، در استفاده از کوپلیمر (استایرن-متناوب-مالئیک اسید) و تأثیر آن بر فرآیندپذیری و خاصیت رسانایی پلی‌آنیلین موجود در ساختمان کامپوزیت بهدست آمده است. در این مقاله ابتدا پلی‌آنیلین در ابعاد نانوذرات تهیه شد و این کار با اکسایش شیمیایی آنیلین در حضور امواج فراصلوت و تحت گاز بی‌اثر N<sub>2</sub> انجام گرفت. سپس نانوذرات پلی‌آنیلین سنتز شده با کوپلیمر (استایرن-متناوب-مالئیک اسید) و پلی‌استایرن سولفونیک اسید با روش مخلوط فیزیکی برای تهیه نانوکامپوزیت رسانا مخلوط شد. رسانایی نانوکامپوزیت‌ها به وسیله سیستم چهار نقطه‌ای، و خواص نانوکامپوزیت‌ها به وسیله طیف سنجی‌های FT-IR و UV-Vis بررسی شدند.

## تجربی

### ترکیب‌های شیمیایی لازم

آنیلین دو بار تقطیر شده در آزمایشگاه، استایرن تقطیر شده در آزمایشگاه، مالئیک ایندrid، بنزوئیل پراکساید، آمونیوم پراکسی دی‌سولفات، تتراهیدروفوران، متانول، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریدریک اسید، سولفوریک اسید، پنتا اکسید فسفر و سیکلو‌هگزان از ترکیب‌های شیمیایی ضروری در این آزمایش‌ها بودند که همه آن‌ها از شرکت مرک آلمان<sup>۷</sup> خریداری شدند.

### دستگاه‌ها

رسانایی فیلم‌های نانوکامپوزیتی به وسیله تکنیک فور پروب<sup>۸</sup> اندازه‌گیری شد. طیف FT-IR با استفاده از اسپکتروفوتومتر نکسوس<sup>۹</sup> ۶۷۰ ساخت کارخانه نیکولت<sup>۱۰</sup> اندازه‌گیری شد. جذب UV-Vis با اسپکتروفوتومتر SEM T۸۰ ساخت کارخانه PG اندازه‌گیری شد. اندازه و ریختشناسی ذرات با میکروسکوپی الکترونی بررسی شد.

۱. DBSA	۲. PTSА	۳. CSA	۴. HCl	۵. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	۶. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	۷. Merck
۸. Four Probe	۹. Nexus	۱۰. Nicolet				

## روش‌ها

### سنتر نانو ذرات پلی‌آنیلین با استفاده از امواج فراصوت

پلی‌آنیلین (PANI) در مقیاس نانو با اکسایش آنیلین در کلریدریک اسید و با استفاده از آغازگر آمونیوم پراکسی دی‌سولفات<sup>۱</sup> در حضور امواج فراصوت سنتر شد. نمک آنیلین با افزودن ۴ میلی‌لیتر (۰/۰۴۳۹ مول) آنیلین در ۱۰۰ میلی‌لیتر کلریدریک اسید (۱ مولار) تئیه شد. محلول اکسنده<sup>۲</sup> با حل کردن ۵ گرم (۰/۰۲۲ مول) آمونیوم پراکسی دی‌سولفات در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر تئیه شد. هر دو محلول در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. محلول نمک آنیلین در یک بالن ۳ دهانه مجهز به ورودی و خروجی گاز نیتروژن، سوند فراصوت و قیف چکاننده ریخته شد و محلول با گاز بی‌اثری، مانند نیتروژن گاز زدایی شد. جباب‌های گاز بی‌اثر، اکسیژن محلول را حذف کردند و محلول اکسنده به صورت قطره قطره در مدت یک ساعت تحت امواج فراصوت با قدرت ۱۰۰ وات (۴۰ کیلو هرتز) به محلول نمک آنیلین اضافه شد. مخلوط به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تحت امواج فراصوت قرار داده شد تا فرآیند پلیمریزاسیون به طور کامل انجام شود. بعد از ۴ ساعت پودر سبزرنگی به دست آمد که با آب مقطر و متابول بر روی کاغذ صافی شستشو داده شد، سپس رسوب به دست آمده با محلول آمونیاک دوپهزادایی شد تا محصول خنثی تولید شود که در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. پلیمر به دست آمده امرالدین بازی<sup>۳</sup> نام دارد. برای دوپه کردن نمونه‌ها ۱/۵ گرم امرالدین بازی در ۱۵ میلی‌لیتر کلریدریک اسید (۱ مولار) به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی قرار داده شد، سپس نانوذرات پلی‌آنیلین دوپه شده با کلریدریک اسید، با متابول شستشو داده شد و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

### سنتر پلی‌استایرن سولفونیک اسید

ابتدا به یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری، مقدار ۵ میلی‌لیتر سولفوریک اسید (۹۸٪) اضافه شد، سپس ۱۰ گرم پنتاکسیدفسفر<sup>۴</sup> نیز به ظرف واکنش افزوده شد و بشر به مدت یک ساعت در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در ظرف دیگر، ۱/۵ گرم پلی‌استایرن در ۲۵ میلی‌لیتر سیکلو‌هگزان حل شد و به صورت قطره قطره به محلول اولیه اضافه شد، سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق قرار داده شد، بعد از آن ۲۵ گرم یخ به ظرف واکنش اضافه شد و رسوب زردرنگی به دست آمد، سپس رسوب به دست آمده صاف شد و با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر شستشو داده شد و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد [۵].

### سنتر کوپلیمر (استایرن- متناوب- مالئیک اسید)

مقدار ۲ گرم مالئیک اسید در یک بالن دو دهانه ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد سپس ۲/۲۳ میلی‌لیتر استایرن نقطیر شده، و مقدار ۵ میلی‌لیتر حلال ترا هیدرو فوران به محتویات درون بالن اضافه شد و بالن به مدت ۲۰

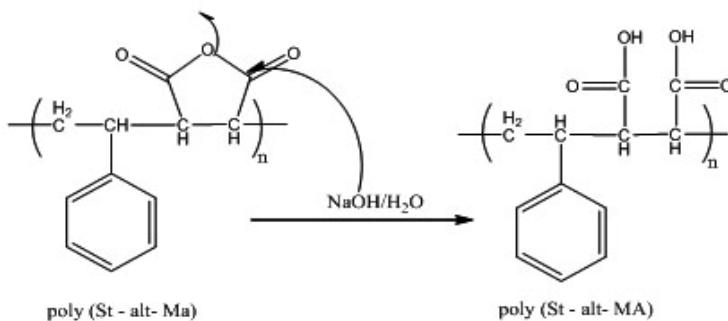
۱. APS

۲. Oxidant

۳. Emeraldine Base

۴. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

دقیقه تحت گاز بی‌اثر N<sub>2</sub> قرار داده شد تا اکسیژن محلول گرفته شود. بعد از گذشت ۲۰ دقیقه با برداشتن ورودی گاز مقدار ۱۹۷٪ / ۰ گرم بنزوئیل پراکساید (BPO) به درون بالن اضافه شد، سپس با بستن قسمت ورودی گاز با در پوش، گاز نیتروژن از روی محلول عبور داده شد و این کار با قرار دادن اتصال در بالای مبرد رفلaks انجام گرفت. سپس بالن بهمدت ۶ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای ۶۸ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا تحت گاز بی‌اثر، رفلaks شود. بعد از گذشت ۶ ساعت بالن از روی همزن مغناطیسی برداشته شد و بعد از ۵ دقیقه محلول خنک شد. حدود دو برابر حجمی ظرف واکنش، مтанول به بالن اضافه شد و رسوب سفیدرنگی تشکیل شد، سپس رسوب با کاغذ صافی، صاف شد و با مtanول یا آب مقطر شستشو داده شد تا الیگومرهاي با جرم مولکولي پايان حل شوند، رسوب بهمدت آمده بهمدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. رسوب بهمدت آمده، کopolymer (استایرن- متناوب- مالئیک انیدرید) (PSMA) بود. در مرحله بعد به ازای هر ۲ گرم کopolymer (PSMA) سنتز شده ۱/۲ گرم هیدروکسید سدیم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و کopolymer (PSMA) سنتز شده به آن اضافه شد و بهمدت ۱ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق قرار داده شد. بعد از یک ساعت محلول صاف شد و ناخالصی‌های حل نشده، جدا شدند، سپس به ظرف واکنش ۳ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۱۲ مولار اضافه شد و رسوب سفیدرنگی بهمدت آمد. رسوب بهمدت آمده با مtanول، استون و یا آب مقطر شستشو داده شد و ناخالصی‌های آن حل شدند. رسوب تشکیل شده که کopolymer (استایرن- متناوب- مالئیک اسید) نام دارد بهمدت ۴۸ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. شکل ۱ مکانیسم تبدیل کopolymer (استایرن- متناوب- مالئیک انیدرید) (PSMA) را به کopolymer (استایرن- متناوب- مالئیک اسید) (PSMAC) نشان می‌دهد.



شکل ۱. مکانیسم تبدیل کopolymer (استایرن- متناوب- مالئیک انیدرید) به کopolymer (استایرن- متناوب- مالئیک اسید)

### تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی‌آنیلین/پلی(استایرن- متناوب- مالئیک اسید)/ پلی‌استایرن سولفونیک اسید (PANI/PSMAC/PSS)

ابتدا در یک بشر ۲۵ میلی‌لیتری، ۱۰ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران اضافه شد. سپس به ظرف واکنش مقدار ۰/۷۵ گرم PSMAC اضافه شد و بشر بهمدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی قرار گرفت.

سپس مقدار ۱ گرم پلی‌آنیلین دوپه شده با کلریدریک اسید (PANI/HCl) به ظرف واکنش اضافه شد. در ظرف دیگری ۵/۰ گرم پلی‌استایرن سولفونیک اسید (PSS) در ۱۰ میلی‌لیتر تراهیدروفوران حل شد و لاتکس پلیمری بهمdest آمد. سپس لاتکس پلیمری بهصورت قطره قطره به ظرف واکنش اضافه شد. ظرف واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای اناق روی همزن مغناطیسی قرار گرفت، بعد از گذشت ۶ ساعت برای تئیه فیلم‌های نانوکامپوزیتی، محلول پلیمری بر روی صفحات شیشه‌ای پخش شد و بهمdest ۶ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و بهطور کامل خشک شد.

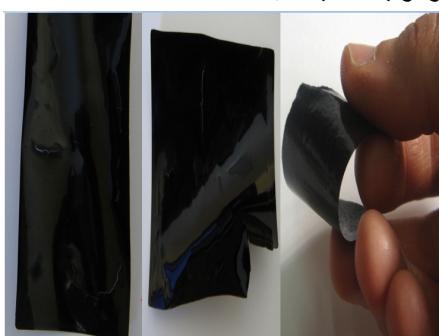
### بحث و نتیجه‌گیری

جدول ۱ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار گرم‌های PANI در فیلم نانوکامپوزیتی، رسانایی افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش مقدار گرم‌های PSS و PSMAC رسانایی نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. این افزایش رسانایی بهعلت وجود گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید و سولفونیک اسید در ساختمان این دو کوپلیمر است. گروه‌های عاملی اسیدی بهعنوان دوپه کننده خارجی در افزایش میزان رسانایی پلی‌آنیلین مؤثرند و سبب افزایش سطح دوپینگ در پلی‌آنیلین می‌شوند و در نهایت رسانایی را افزایش می‌دهند. همچنین وجود پلی‌استایرن سولفونیک اسید علاوه بر نقش دوپه کننده خارجی تا حدودی، ممکن است در انعطاف‌پذیری نانوکامپوزیت بهمdest آمده مؤثر باشد.

جدول ۱. رسانایی فیلم‌های نانوکامپوزیتی PANI/PSMAC/PSS

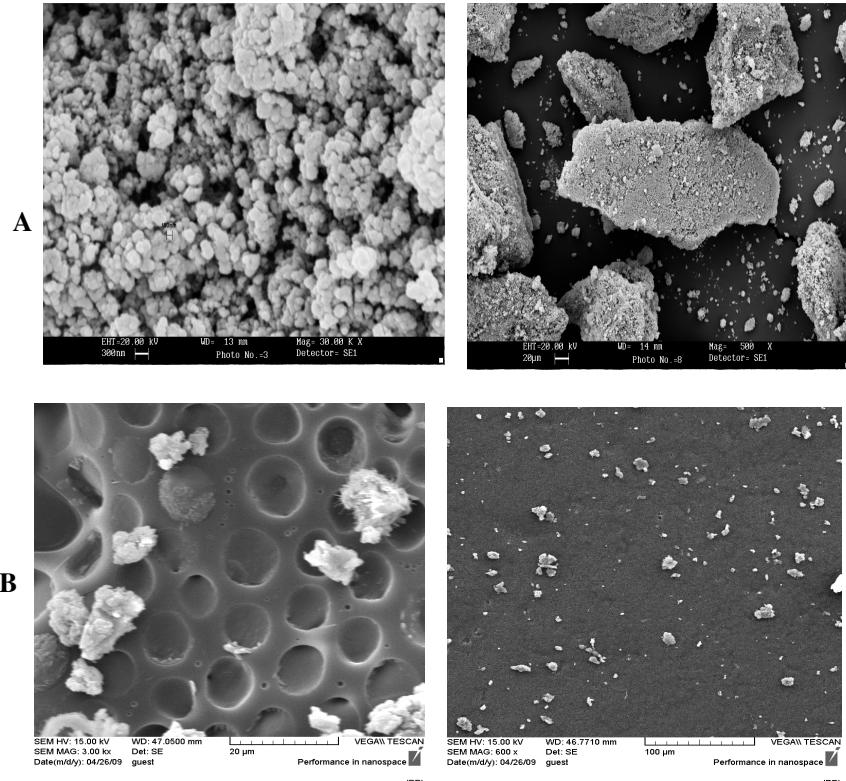
رسانایی (S/Cm)	مقدار PSMAC (گرم)	مقدار PSS (گرم)	مقدار PANI (گرم)	شماره فیلم‌های نانوکامپوزیتی
۱/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۵	۱
۲/۳۰	۰/۵	۰/۵	۰/۷۵	۲
۳	۰/۷۵	۰/۷۵	۱	۳

شکل ۲ یکنواختی و انعطاف‌پذیری فیلم‌های نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. یکنواختی فیلم‌های نانوکامپوزیتی را می‌توان بهوجود کوپلیمر (استایرن- متتاوب- مالئیک اسید) نسبت داد؛ چون این کوپلیمر علاوه بر نقش دوپه کننده خارجی سبب افزایش فرآیندپذیری پلی‌آنیلین می‌شود و پراکنده شدن نانوذرات پلی‌آنیلین را در ساختمان کامپوزیت آسان‌تر می‌کند در نتیجه فیلم‌های نانوکامپوزیتی بسیار یکنواخت هستند. انعطاف‌پذیری فیلم‌های نانوکامپوزیتی را می‌توان بهوجود پلی‌استایرن موجود در ساختمان پلی‌استایرن سولفونیک اسید نسبت داد.



شکل ۲. تصاویر دیجیتال فیلم‌های نانوکامپوزیتی  
PANI/PSMAC/PSS

در شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به پلی‌آنیلین و نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/پلی (استایرن- متناوب- مالئیک اسید)/ پلی‌استایرن سولفونیک اسید، دیده می‌شود. شکل ۳- A نشان می‌دهد که اندازه ذرات پلی‌آنیلین در حدود ۱۵۰-۱۰۰ نانومتر است و شکل ۳- B ذرات نانوپلی‌آنیلینی را نشان می‌دهد که بر روی سطح کامپوزیت پراکنده شده‌اند.

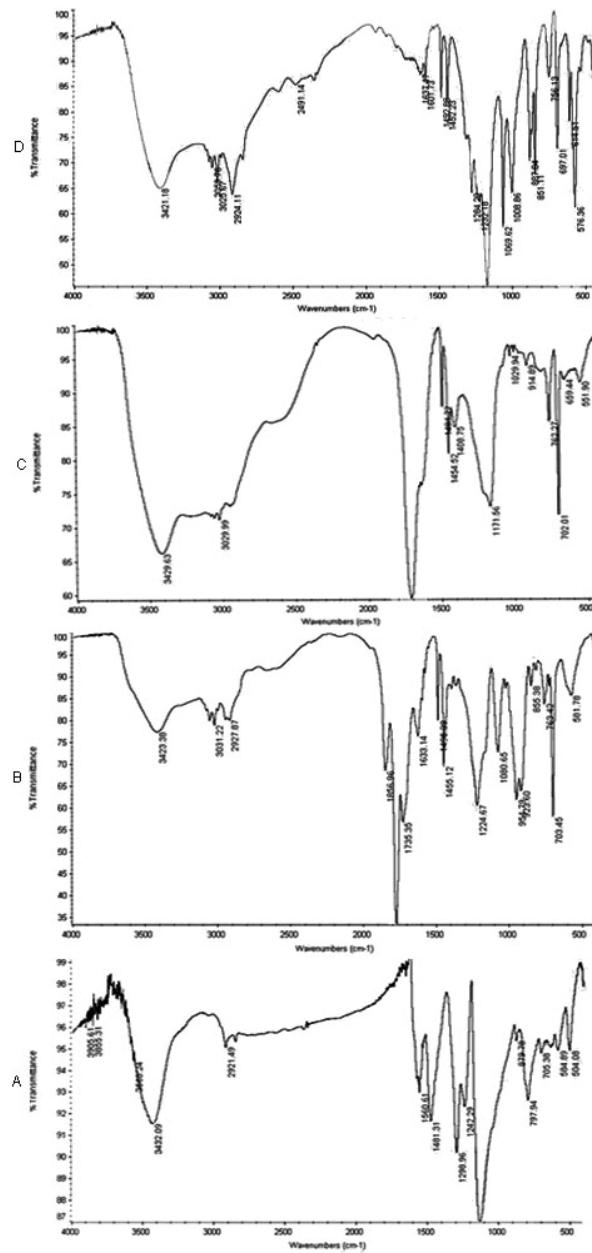


شکل ۳. تصاویر SEM (A) نانوکامپوزیت (B)، PANI/HCl (A)

شکل ۴ طیف‌های IR مربوط به (A)، PANI/HCl (B)، PSMAC (C)، PSMA (D) و PSS (E) را نشان می‌دهد. در شکل ۴- A نوار جذبی  $799\text{cm}^{-1}$  ارتعاشات خمشی خارج از صفحه بنزن را نشان می‌دهد. نوار جذبی  $1132\text{cm}^{-1}$  ارتعاشات متقارن N=Q=N را نشان می‌دهد و Q بر حلقه کینوئیدی دلالت دارد. نوار جذبی  $1242\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات نامتقارن N=Q=N، نوار جذبی  $1476\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات بنزوئیدی، و نوار جذبی ناحیه  $1559\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کینوئیدی است. در شکل ۴- B نوار جذبی  $1633\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات C=C حلقة آромاتیک و نوارهای جذبی  $1778\text{cm}^{-1}$  و  $1856\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن C=O اندیزید هستند. ناحیه  $2292-3031\text{cm}^{-1}$  مربوط به C-H ارتعاشی حلقة آروماتیک است. در شکل ۴- C نوار جذبی  $1719\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات گروه C=O اسید است. نوار جذبی  $3000\text{cm}^{-1}$  مربوط به C-H ارتعاشی حلقة آروماتیک است. در شکل ۴- D نوار جذبی ناحیه

۱. Disperse

$1130\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات متقارن قوی  $\text{S=O}$  و نوار جذبی ناحیه  $1237\text{-}1284\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات نامتقارن گروه  $\text{S=O}$  هستند. نوار جذبی ناحیه  $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به ارتعاشات  $\text{O-H}$  است.

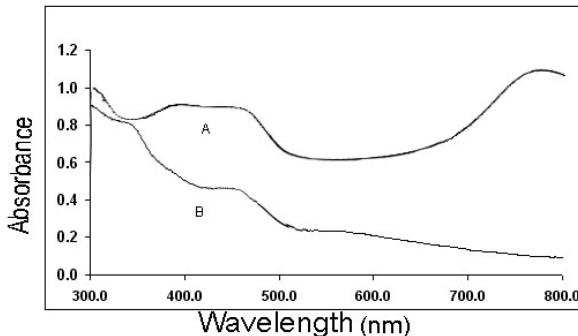


شکل ۴. طیف‌های IR مربوط به PSS (D)، PSMAC (C)، PSMA (B)، PANI/HCl (A)

شکل ۵ طیف‌های UV-Vis مربوط به PANI/PSMAC/PSS (B)، PSS-PANI (A) در حلول دی‌متیل سولفوکسید<sup>۱</sup> را نشان می‌دهد. طیف مربوط به PANI-PSS سه نوار جذبی در نواحی  $320\text{-}340$ ،  $450$ -۴۷۰

<sup>۱</sup>. DMSO

۶۰۰-۶۵۰، ۴۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. پهن‌شدنی موجود در ناحیه ۶۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر مربوط به افزایش سطح دوپینگ و افزایش رسانایی است. جذب در ناحیه ۳۲۰-۳۴۰ نانومتر، مربوط به انقلالات  $\pi^*-\pi$ -حلقه‌های بنزوئیدی هستند، جذب‌های دوم و سوم بیان کننده سطح دوپینگ هستند. نوارهای جذبی مربوط به کامپوزیت PANI/PSS هستند که نشان‌دهنده افزایش سطح دوپینگ، و افزایش رسانایی را ثابت می‌کنند.



شکل ۵. طیف‌های UV-Vis مربوط به (A) PANI/PSMAC/PSS و (B) PSS-PANI در حلال DMSO.

### نتیجه‌گیری

فیلم نانوکامپوزیتی PANI/PSMAC/PSS به راحتی در دمای محیط با روش مخلوط فیزیکی تهیه می‌شود. فیلم آماده شده دارای انعطاف‌پذیری و رسانایی الکتریکی خوبی است. حضور گروه‌های اسیدی در پلی‌استایرن سولفونیک اسید و پلی(استایرن-متناوب-مالئیک اسید) افزون بر کمک به پایداری فیلم نانوکامپوزیتی در افزایش رسانایی فیلم نیز مؤثر است.

### منابع

1. H. Liu, X. Hu, J. Wang, R. Boughton, "Structure, conductivity, and thermopower of crystalline polyaniline synthesized by the ultrasonic irradiation polymerization method", *Macromolecules*, 35 (2002) 9414-9419.
2. P. Najafi Moghadam, J. Khalafy, T. Taheri, "Sonochemical synthetic methods to produce functionalized conducting copolymers", *Polymers for Advanced Technologies*, 21 (2010) 235.
3. Y. Wang, X. Jing, "Formation of polyaniline nanofibers: A morphological study. Journal of Physical Chemistry B", 112 (2008) 1157-1162.

4. Y. He, J. Lu, "Synthesis of polyaniline nanostructures with controlled morphology by a two-phase strategy", *Reactive and Functional Polymers*, 67 (2007) 476-480.
5. A. Bozkurt, "Anhydrous Proton Conductive Polystyrene Sulfonic Acid Membranes", *Turkish Journal Chemistry*, 29 (2005) 117-123.
6. E. Erdem, M. Karaki Sla, M. Sacak, "The chemical synthesis of conductive polyaniline doped with dicarboxylic acids", *Europian Polymer Journal*, 40 (2004) 785-791.
7. A. Ray, G. Asturias, D. Kershner, A. Richter, "Polyaniline: Doping, structure and derivatives", *Journal of Synthetic Metals*, 29 (1989) 141.
8. N. Plesu, G. Ilia, A. Pascariu, G. Vlase, "Preparation, degradation of polyaniline doped with organic phosphorus acids and corrosion essays of polyaniline-acrylic blends", *Journal of Synthetic Metals*, 156 (2008) 230-238.
9. D. Franco, R. Amado, E. Gondran, Z. Jane, A. Marco, S. Rodrigues, "Synthesis and characterisation of high impact polystyrene/polyaniline composite membranes for electro-dialysis", *Journal of Membrane Science*, 234 (2004) 139-145.
10. A. Pud, N. Ogurtsov, A. Korzhenko, G. shapoval, "Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers", *Progress in Polymer Science*, 28 (2003) 1701-1753.
11. E. James, "Some novel polymeric nanocomposites", *Accounts of Chemical Research*, 39 (2006) 881-888.
12. P. Tsotra, K. Friedrich, "Short carbon fiber reinforced epoxy resin/polyaniline blends: their electrical and mechanical properties", *Composites Science and Technology*, 64 (2004) 2385-2391.
13. A.R. Hopkin, D.D. Sawall, R.M. Villahermosa, R.A. Lipeles, "Interfacial synthesis of electrically conducting polyaniline nanofiber composites", *Thin Solid Films*, 469–470 (2004) 304-308.
14. E. Segal, R. Tchoudakov, M. Narkis, A. Siegmann, Y. Wei, "Polystyrene/polyaniline nanoblends for sensing of aliphatic alcohols", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 104 (2005) 140–150.

15. C. Constantinescu, N. Scarisoreanu, A. Moldovan, M. Dinescu, C. Vasiliu, "Thin films of polyaniline deposited by MAPLE technique", *Applied Surface Science*, 253 (2007) 7711-7714.
16. C. Dispenza, C. Lo Presti, C. Belfiore, G. Spadaro, S. Piazza, "Electrically conductive hydrogel composites made of polyaniline nanoparticles and poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) Polymer", 47 (2006) 961–971.
17. O. Guven, "Radiation-induced conductivity control in polyaniline blends/composites", *Radiation Physics and Chemistry*, 76 (2007) 1302-1307.