

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

* احسان نظرزاده زارع، پیمان نجفی‌مقدم: 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-متناب-مالئیک اسید)/ پلی‌استایرن سولفونیک اسید، با تغییر نسبت پلی‌آنیلین در محلول پراکنده، و با روش مخلوط به‌دست آمدند. اثر غلظت کوپلیمر (استایرن-متناب-مالئیک اسید) و پلی‌استایرن سولفونیک اسید در ساختار نانوکامپوزیت بررسی شد. محلول پراکنده شده کامپوزیت در حلال تترا هیدروفران، فیلم‌های رسانایی تولید کردند که این فیلم‌ها با تأخیر تترا هیدروفران ایجاد شدند. با فرآیند مخلوط بدون اضافه کردن هیچ‌گونه دیسپرس کننده‌ای نانوذرات پلی‌آنیلین به‌خوبی در ماتریکس پلیمر پراکنده شدند، تصاویر گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی این را به‌خوبی نشان داد. رسانایی نانوکامپوزیت‌های به‌دست آمده با سیستم چهار نقطه‌ای اندازه‌گیری شد. همه نانوکامپوزیت‌های به‌دست آمده رسانا بودند و بین آن‌ها بالاترین رسانایی الکتریکی به‌اندازه 2S/Cm وجود داشت. نانوکامپوزیت‌های به‌دست آمده با طیف سنجی‌های FT-IR و UV-Vis بررسی شدند.

مقدمه

پلیمرهای رسانا زمینه پژوهش‌های جالبی در دو دهه اخیر بوده‌اند. متداول‌ترین این پلیمرها؛ پلی‌تیوفن، پلی‌استیلن، پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و پلی‌پارا فنیلن هستند [۱]، [۲]، [۳]. از میان پلیمرهای رسانا، پلی‌آنیلین به‌دلیل 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 ضد خوردگی 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

پذیرش ۹۰/۴/۲۵

دریافت ۸۹/۳/۴

*نویسنده مسئول Ehsannazarzadeh@Yahoo.com

دوپه کردن دوباره با اسیدهای آلی مانند دودسیل بنزن سولفونیک اسید^۱، پاراتولون سولفونیک اسید^۲ و کامفور سولفونیک اسید^۳، یا اسیدهای معدنی مانند کلریدریک اسید^۴، سولفوریک اسید^۵ و فسفریک اسید^۶ بهبود بخشید. همچنین، کوپلیمریزاسیون آنیلین با مشتقاتش 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 تهیه کامپوزیت رسانا برپایه پلی‌آنیلین و سایر مشتقاتش 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-متناب-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 فراصوت و تحت گاز بی‌اثر N_۲ انجام گرفت. سپس نانوذرات پلی‌آنیلین سنتز شده با کوپلیمر (استایرن-متناب-مالئیک اسید) و پلی‌استایرن سولفونیک اسید با روش مخلوط فیزیکی برای تهیه نانو کامپوزیت رسانا مخلوط شد. رسانایی نانو کامپوزیت‌ها به وسیله سیستم چهار نقطه‌ای، خواص نانو کامپوزیت‌ها 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 انیدرید، بنزونیل پراکساید، آمونیوم پراکسی دی‌سولفات، تتراهیدروفوران، متانول، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریدریک اسید، سولفوریک اسید، پنتا اکسید فسفر و سیکلو هگزان از ترکیب‌های شیمیایی ضروری در این آزمایش‌ها بودند که همه آن‌ها از شرکت مرک آلمان^۷ خریداری شدند.

دستگاه‌ها

رسانایی فیلم‌های نانو کامپوزیتی به وسیله تکنیک فور پروب^۸ اندازه‌گیری شد. طیف FT-IR با استفاده از اسپکتروفتومتر نکسوس^۹ ۶۷۰ ساخت کارخانه نیکولت^{۱۰} اندازه‌گیری شد. جذب UV-Vis با اسپکتروفتومتر T۸۰ ساخت کارخانه PG اندازه‌گیری شد. اندازه و ریخت‌شناسی ذرات با میکروسکوپی الکترونی SEM بررسی شد.

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

روش‌ها

سنتز 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^۱ در حضور امواج فراصوت سنتز شد. نمک آنیلین با افزودن ۴ میلی‌لیتر (۰/۰۴۳۹ مول) آنیلین در ۱۰۰ میلی‌لیتر کلریدریک اسید (۱ مولار) تهیه شد. محلول اکسند^۲ با حل کردن ۵ گرم (۰/۰۲۲ مول) آمونیوم پراکسی دی‌سولفات در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد. هر دو محلول در دمای ۴-۰ 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 گاززدایی شد. حباب‌های گاز بی‌اثر، اکسیژن محلول را حذف کردند و محلول اکسند به‌صورت قطره قطره در مدت یک ساعت تحت امواج فراصوت با قدرت ۱۰۰ وات (۴۰ کیلو هرتز) به محلول نمک آنیلین اضافه شد. مخلوط به‌مدت ۴ ساعت در دمای ۴-۰ درجه سانتی‌گراد تحت امواج فراصوت قرار داده شد تا فرآیند پلیمریزاسیون به‌طور کامل انجام شود. بعد از ۴ ساعت پودر سبزرنگی به‌دست آمد که با آب مقطر و متانول بر روی کاغذ صافی شستشو داده شد، سپس رسوب به‌دست آمده با محلول آمونیاک دوپه‌زدایی شد تا محصول خنثی تولید شود که در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. پلیمر به‌دست آمده امرالدین بازی^۳ نام دارد. برای دوبه کردن نمونه‌ها ۱/۵ گرم امرالدین بازی در ۱۵۰ میلی‌لیتر کلریدریک اسید (۱ مولار) به‌مدت ۳ ساعت در دمای اتاق روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد، سپس نانوذرات پلی‌آنیلین دوبه شده با کلریدریک اسید، با متانول شستشو داده شد و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

سنتز پلی‌استایرن سولفونیک اسید

ابتدا به یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری، مقدار ۵۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید (۹۸٪) اضافه شد، سپس ۱۰ گرم پنتاکسیدفسفر^۴ نیز به ظرف واکنش افزوده شد و بشر به‌مدت یک ساعت در دمای اتاق روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. در ظرف دیگر، ۱/۵ گرم پلی‌استایرن در ۲۵ میلی‌لیتر سیکلوهاگزان حل شد و به‌صورت قطره قطره به محلول اولیه اضافه شد، سپس محلول به‌مدت 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 به‌دست آمد، سپس رسوب به‌دست آمده صاف شد و با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر شستشو داده شد و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد [۵].

سنتز کوپلیمر (استایرن-متناوب-مالئیک اسید)

مقدار ۲ گرم مالئیک انیدرید در یک بالن دو دهانه ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد سپس ۲/۲۳ میلی‌لیتر استایرن تقطیر شده، و مقدار ۵۰ میلی‌لیتر حلال تترا هیدرو فوران به محتویات درون بالن اضافه شد و بالن به مدت ۲۰

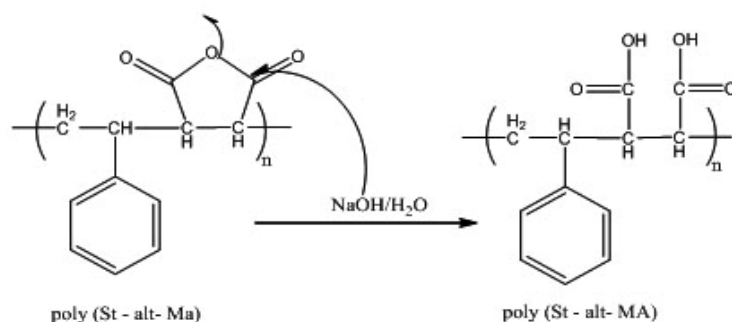
۱. APS

۲. Oxidant

۳. Emeraldine Base

۴. P₂O₅

دقیقه تحت گاز بی‌اثر N_2 قرار داده شد تا اکسیژن محلول گرفته شود. بعد از گذشت ۲۰ دقیقه با برداشتن ورودی گاز مقدار ۰/۰۱۹۷ 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 رفلکس انجام گرفت. سپس بالن به مدت ۶ ساعت روی همزن مغناطیسی در دمای ۶۸ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد تا تحت گاز بی‌اثر، رفلکس 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، متانول به بالن اضافه شد و رسوب سفیدرنگی تشکیل شد، سپس رسوب با کاغذ صافی، صاف شد و با متانول یا آب مقطر شستشو داده شد تا الیگومرهای با جرم مولکولی پایین حل شوند، رسوب به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. رسوب به دست آمده، کوپلیمر (استایرن-متناوب-مالئیک انیدرید) (PSMA) بود. در مرحله بعد به ازای هر ۲ گرم کوپلیمر (PSMA) سنتز شده ۱/۲ گرم هیدروکسید سدیم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و کوپلیمر (PSMA) سنتز شده به آن اضافه شد و به مدت 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 به دست آمد. رسوب به دست آمده با متانول، استون و یا آب مقطر شستشو داده شد و ناخالصی‌های آن حل شدند. رسوب تشکیل شده که کوپلیمر (استایرن-متناوب-مالئیک اسید) نام دارد به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. شکل ۱ مکانیسم تبدیل کوپلیمر (استایرن-متناوب-مالئیک انیدرید) (PSMA) را به کوپلیمر (استایرن-متناوب-مالئیک اسید) (PSMAC) نشان می‌دهد.



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

تهیه فیلم‌های نانو کامپوزیتی پلی‌انیلین/پلی(استایرن-متناوب-مالئیک اسید)/پلی‌استایرن سولفونیک اسید (PANI/PSMAC/PSS)

ابتدا در یک بشر ۲۵ میلی‌لیتری، ۱۰ میلی‌لیتر تترا هیدرو فوران اضافه شد. سپس به ظرف واکنش مقدار ۰/۷۵ گرم PSMA اضافه شد و بشر به مدت 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 ۰/۵ گرم پلی‌استایرن سولفونیک اسید (PSS) در ۱۰ میلی‌لیتر تترا هیدرو فوران حل شد و لاتکس پلیمری به دست آمد. سپس لاتکس پلیمری به صورت قطره قطره به ظرف واکنش اضافه شد. ظرف واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی قرار گرفت، بعد از گذشت ۶ ساعت برای تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیتی، محلول پلیمری بر روی صفحات شیشه‌ای پخش شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و به طور کامل خشک شد.

بحث و نتیجه‌گیری

جدول ۱ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار گرم‌های PANI/HCl در فیلم نانوکامپوزیتی، رسانایی افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش مقدار گرم‌های PSS و PSMAC رسانایی نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. این افزایش رسانایی به علت وجود گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید و سولفونیک اسید در ساختمان این دو کوپلیمر است. گروه‌های عاملی اسیدی به عنوان 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 به دست آمده مؤثر باشد.

جدول ۱. رسانایی فیلم‌های نانوکامپوزیتی PANI/PSMAC/PSS

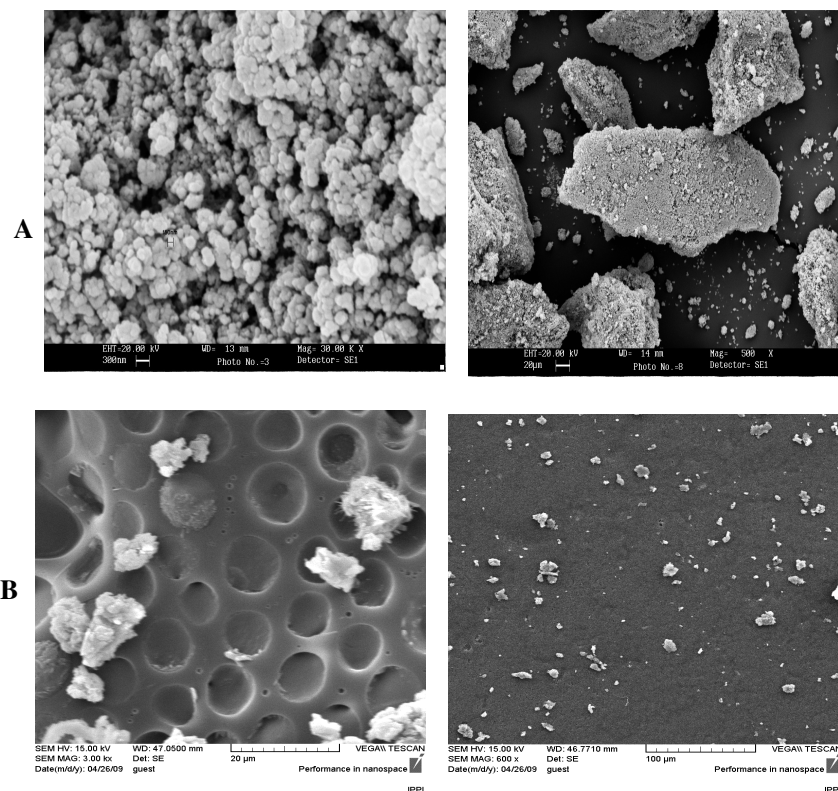
رسانایی (S/Cm)	مقدار PSMAC (گرم)	مقدار PSS (گرم)	مقدار PANI (گرم)	شماره فیلم‌های نانوکامپوزیتی
۱/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۵	۱
۲/۳۰	۰/۵	۰/۵	۰/۷۵	۲
۳	۰/۷۵	۰/۷۵	۱	۳

شکل ۲ یک‌خواختی و انعطاف‌پذیری فیلم‌های نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. یک‌خواختی فیلم‌های نانوکامپوزیتی را می‌توان به وجود کوپلیمر (استایرن- متناوب- 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 یک‌خواخت هستند. انعطاف‌پذیری فیلم‌های نانوکامپوزیتی را می‌توان به وجود پلی‌استایرن موجود در ساختمان پلی‌استایرن سولفونیک اسید نسبت داد.



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

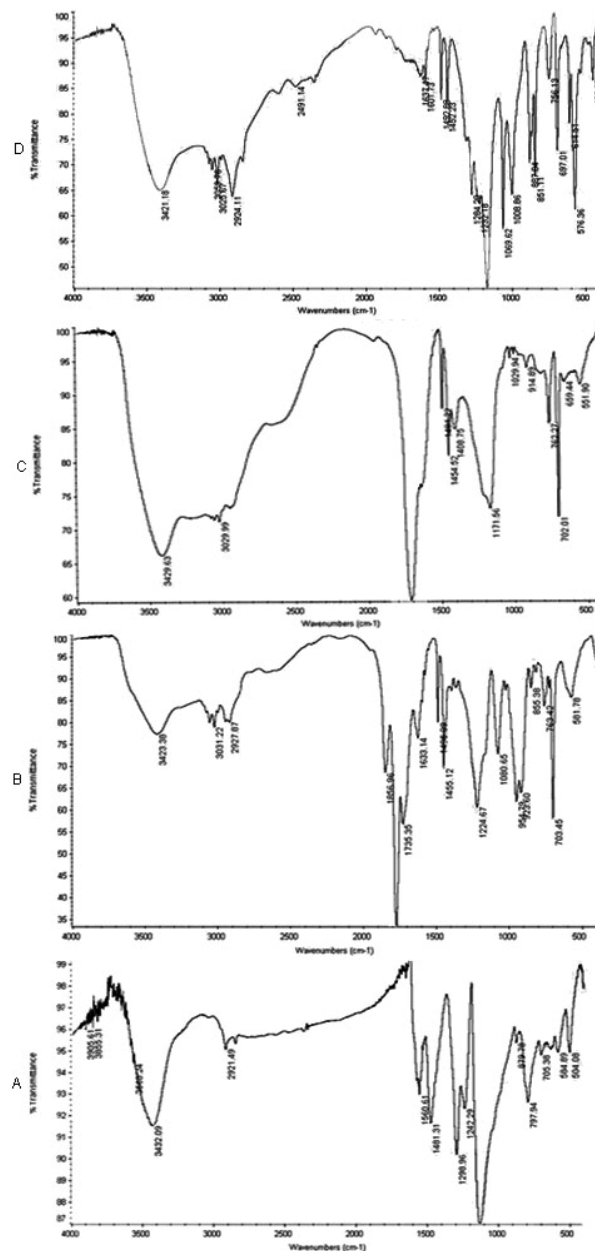
در شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به پلی‌آنیلین و نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین/ پلی (استایرن- متناوب- مالئیک اسید)/ پلی‌استایرن سولفونیک اسید، دیده می‌شود. شکل ۳- A نشان می‌دهد که اندازه ذرات پلی‌آنیلین در حدود ۱۵۰-۱۰۰ نانومتر است و شکل ۳- B ذرات نانوپلی‌آنیلینی را نشان می‌دهد که بر روی سطح کامپوزیت پراکنده شده‌اند.



شکل ۳. تصاویر SEM (A) PANI/HCl، (B) نانو کامپوزیت PANI/PSMAC/PSS

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

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

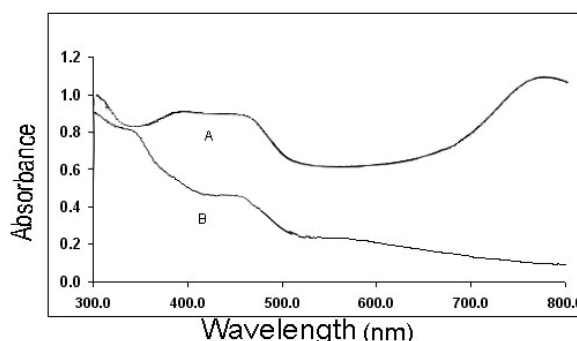


شکل ۴. طیف‌های IR مربوط به (A) PANI/HCl، (B) PSS، (C) PSMA، (D) PSS

شکل ۵. طیف‌های UV-Vis مربوط به (A) PSS-PANI، (B) PANI/PSMAC/PSS در حلال دی‌متیل سولفواکسید^۱ را نشان می‌دهد. طیف مربوط به PANI-PSS سه نوار جذبی در نواحی ۳۴۰-۳۲۰، ۴۵۰-

^۱. DMSO

۶۰۰-۴۵۰،۴۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. پهن‌شدگی موجود در ناحیه ۶۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر مربوط به افزایش سطح دوپینگ و افزایش رسانایی است. جذب در ناحیه ۳۲۰-۳۴۰ نانومتر، مربوط به انتقالات $\pi-\pi^*$ حلقه‌های بنزوئیدی هستند، جذب‌های دوم و سوم بیان‌کننده سطح دوپینگ هستند. نوارهای جذبی مربوط به کامپوزیت PANI/PSMAC/PSS پهن‌تر از نوارهای جذبی مربوط به PANI/PSS هستند که نشان‌دهنده افزایش سطح دوپینگ، و افزایش رسانایی را ثابت می‌کنند.



شکل ۵. طیف‌های UV-Vis مربوط به (B) PSS-PANI و (A) PANI/PSMAC/PSS 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-متنوب-مالنیک 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", *European 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. Siegmman, 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.