



بررسی رسانایی نانوکامپوزیت‌های PPY/MMT با استفاده از ویژگی‌های غلظت ماده اکسند، درصد MMT و پیرول به کمک مشاهدات XRD

بهنام اسدزاده

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، اهر، ایران
b.asadzadeh62@yahoo.com

سعیده ابراهیمی اصل

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، اهر، ایران
Ebrahimi.nano@yahoo.com

امیر موسوی

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، اهر، ایران
seyedAmir1984@yahoo.com

چکیده

روش‌های پلیمریزاسیون اولیه و کاتالیز شده آنزیمی که به صورت فتوشیمیایی انجام می‌پذیرند و تاثیر غلظت پیرول، غلظت‌های متفاوت ماده اکسند $FeCl_3$ افزایش درصد MMT، و دما بر میزان رسانایی نانوکامپوزیت‌های PPY/MMT در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است. میزان رسانایی نانوکامپوزیت‌های PPY/MMT در غلظت‌های متفاوت ماده اکسند $FeCl_3$ از ۰/۱ مول تا ۰/۴ مول، از ۰/۴۵ تا ۲/۲۵ s/cm افزایش یافته است. رسانایی نانوکامپوزیت‌های PPY/MMT با افزایش درصد MMT از ۲/۲۵ s/cm به ۰/۳۸ کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت پیرول، میزان رسانایی نیز افزایش پیدا می‌کند. آماده‌سازی نانوکامپوزیت‌های P/MMT در دمای پایین (تقریباً ۵ درجه سانتی‌گراد) در مقایسه با دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) باعث ایجاد رسانایی بالایی می‌شود. این نانوکامپوزیت‌ها در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به سطح بهینه‌ی خود می‌رسند. بر اساس این یافته‌ها، ۶ ساعت برای پلیمریزاسیون پلی پیرول در محیط آبی، بهترین زمان می‌باشد. در طی زمان ۳ ساعت (۰/۴۲ s/cm) تا ۶ ساعت (۲/۲۵ s/cm) برای تهیه این نانوکامپوزیت‌ها، میزان رسانایی، افزایش سریعی دارد در صورتی که بعد از ۹ ساعت به بالا (۰/۴۵ s/cm) تا ۲۴ ساعت (۰/۱۵ s/cm)، میزان رسانایی به تدریج کاهش پیدا می‌کند.

کلید واژه‌ها: پلی پیرول، مونت موریلونیت، سنتز، XRD.

مقدمه

در مقیاس نانو خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تک‌تک اتم‌ها، ملکول‌ها با خواص توده ماده متفاوت است، نانوذرات در چنین مقیاس و مشخصه‌های منحصر به فردی موجب پیدایش دستاوردهای نوینی در علوم پزشکی و مهندسی می‌شوند. نانوکامپوزیتهای پلیمری نسل جدیدی از مواد هستند که شامل یک ماتریس پلیمری و کم‌تر از ۱۰ درصد وزنی از یک تقویت‌کننده نانومتری می‌باشند. تقویت‌کننده‌های نانومتری به علت داشتن نسبت طول به قطر (L/D) زیاد، ابعاد بسیار کوچک و میزان سطح بسیار بالا در مقایسه با تقویت‌کننده‌های معمولی نظیر الیاف شیشه و تالک، کم‌تری باعث بهبود خواص مورد نظر گردیده است. ساختار کانی‌های گروه مونت موریلونیت به صورت سه هشت وجهی و متشکل از دو لایه چهار وجهی سیلیس و یک لایه هشت وجهی مرکزی آلومینا است. اعضای گروه مونت موریلونیت با جایگزینی آلومینیم به جای سیلیس (در لایه‌های چهار وجهی) و آلومینیم با منیزیم و آهن دو ظرفیتی (در لایه هشت وجهی) در ساختار پیروفیلیت حاصل می‌شوند. به علت تفاوت ساختار لایه هشت وجهی و چهار وجهی، این دو لایه قابلیت انطباق بر یکدیگر را نداشته و بر خلاف کائولینیت که بین لایه‌هایش پیوند هیدروژنی برقرار است، در ساختار کریستالی مونت موریلونیت‌ها لایه هشت وجهی بین دو لایه چهار وجهی محبوس بوده و تنها نیروی موجود، نیروهای ضعیف واندروالس است. به این خاطر در هنگام تماس با آب، ساختار کریستالی مونت موریلونیت‌ها به راحتی مولکول‌های آب را جذب و تا شش برابر حجم اولیه خود متورم می‌شوند [۵-۱].

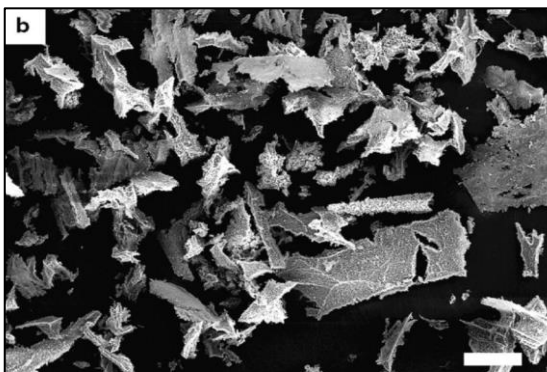
از نقطه نظر فعالیت شیمیایی نیز گروه مونت موریلونیت به دلیل وجود لایه‌های درون ساختمانی خود و سهولت تفکیک پذیری این لایه‌ها، در مقایسه با گروه کائولینیت

فعال‌تر هستند. در کانی‌های گروه مونت موریلونیت به دلیل تمایل زیاد به جذب آب، میزان آب خارج شده پس از شکل‌دهی و به هنگام خشک شدن، زیاد خواهد بود. خروج آب زیاد از بدنه سرامیکی سبب ایجاد نقاط ضعف، نظیر انقباض شدید و ترک خوردگی بدنه می‌شود [۵-۱]. اخیراً جنرال موتورز تهیه اولین قطعات نانوکامپوزیت پلی اولفینی (PO خاک رس) را که حاوی تنها ۲/۵ درصد پرکننده معدنی است، گزارش کرده است. این محصول از لحاظ سفتی معادل اولفین گرمانرم حاوی ده برابر پرکننده تالک است و موجب ۲۰ درصد صرفه‌جویی در وزن می‌شود. یک پلیمر رسانا به دلیل دارا بودن ویژگی رسانایی و سایر ویژگی‌های الکتریکی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. همچنین رابطه بین این ویژگی‌ها و حالت پلیمریزاسیون، حائز اهمیت است اما پایداری حرارتی و ویژگی‌های فنی پلی پیروول از اهمیت بسزایی برخوردارند [۱۱-۶]. محققان همچنین در مورد ویژگی‌های حرارتی، پایداری، ریخت‌شناسی و رسانایی پلی پیروول در محیط آبی تحقیق کرده‌اند و نتایج نشان می‌دهد که پلی پیروول دارای بافت اسفنجی است. دمای تجزیه اولیه آن بین ۱۸۰ و ۲۳۷ درجه سانتی‌گراد است و دمای آن حین انتقال از شیشه بین ۱۶۰ تا ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد است و همچنین میزان رسانای آن کم‌تر از ۳ ثانیه بر سانتی‌متر است همچنین باید گفت که همه این نتایج به ترکیب مواد پلی پیروول $FeGl_3$ بستگی دارد [۱۵-۱۰]. طی اکسایش پیروول یا مونومرهای جایگزین آن پلی پیروول تشکیل می‌شود. در این موارد فرآیندهای اکسایش به واسطه فرآیند پلیمریزاسیون الکتریکی در لایه‌های فرعی رسانا با اعمال یک ولتاژ خارجی انجام می‌گیرد و یا به واسطه پلیمریزاسیون شیمیایی محلول، از طریق یک اکسنده شیمیایی انجام می‌گیرد [۱۱-۸]. روش‌های پلیمریزاسیون اولیه و کاتالیز شده آنزیمی که به صورت فتو شیمیایی انجام می‌پذیرند در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است. با این روش‌های مختلف مواد پلی پیروول با اشکال متفاوت تولید می‌شوند؛

محلول آبی اضافه شد که این محلول حاوی V/W MMT ۱٪ بود و به صورت مستمراً تکان داده می‌شد. مقدار معینی مونومر پیرول (۰/۱ M تا ۰/۴ M) مستقیماً به این ترکیب اضافه شد. این ترکیب به طور مستمر و به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) تکان داده شد. اضافه شدن مونومر پیرول به MMT با تغییر تدریجی رنگ سیستم واکنشی از خاکستری روشن به آبی مایل به سبز تا رنگ مشکی همراه بود که این نشان‌دهنده تشکیل پلی پیرول بود. در نهایت، توده مشکی رنگ (کامپوزیت) موجود در سیستم از صافی گذرانده شد و به طور کامل با آب مقطر شسته شد تا وقتی که به طور کامل، $FeCl_3$ از سیستم جدا شد. سپس پودر مشکی رنگ کامپوزیت‌ها در داخل کوره به مدت ۶ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد خشک گردید؛ که روش‌های زیر تایید کننده تشکیل نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT می‌باشد.

۲-۴- ذره‌بینی اسکن الکترونی (SEM)

ریز نگار SEM در نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT با غلظت ۷ درصدی از MMT در شکل ۱ نشان می‌دهد...



شکل ۱: ریز نگار SEM در نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT با غلظت ۷ درصدی از MMT

ساختار اصلی پلی پیرول به صورت ریزلوله‌هایی می‌باشد؛ بنابراین می‌توان مشاهده کرد که ویژگی اصلی و برجسته نانو کامپوزیت PPY/MMT، داشتن الگویی لوله‌ای شکل با توزیع غیر یکنواخت ذرات می‌باشد. ساختار اصلی MMT

و به طور کلی فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی باعث تولید پودرها می‌شوند. در حالی که سنتز الکتروشیمیایی منجر به رسوب فیلم بر روی الکترود فعال می‌شود و در فرآیند پلیمریزاسیون آنزیمی پراکندگی آبی صورت می‌گیرد. این پلیمر رسانا دارای ویژگی‌های الکتروشیمیایی متفاوتی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

۱-۲- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

- ۱- مونومر پیروم (تهیه شده توسط Fluka)
- ۲- کلرید آهن سه؛ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (تهیه شده توسط APS آزاکس فیشم)؛ $K_2Cr_2O_7, CuSO_4 \cdot KMnO_4$
- ۳- رس مونت‌موریلونیت $(Na, Ca)_2 (Al, Mg)_2 Si_4O_{10} (OH)_2 \cdot nH_2O$ (تهیه شده توسط Fluka)
- ۴- طیف بینی مادون قرمز در تبدیل فوریه (FTIR)

۵- اشعه x

۶- ذره‌بینی اسکن الکترونی (SEM)

۲-۲- روش اندازه‌گیری رسانایی

رسانایی الکتریکی با استفاده از فرمول (۱) سنجیده و اندازه‌گیری شد.

$$\sigma = \frac{I_1 n_2}{V \Pi t} \quad (1) \text{ فرمول}$$

σ = رسانایی = شدت جریان بر حسب آمپر؛ V = ولتاژ بر حسب ولت؛ t = ضخامت گلوله بر حسب سانتی‌متر

متر میزان شدت جریان و ولتاژ با استفاده از تکنیک بررسی چهار نقطه‌ای در نقاط متفاوتی از نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT که به شکل گلوله بود، تعیین گردید. ضخامت گلوله با استفاده از یک میکرومتر اندازه‌گیری شد. در تمامی نمونه‌ها جهت تعیین نسبت بهینه نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT، از معیار رسانایی استفاده شد.

۲-۳- روش تهیه نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT

برای تهیه نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT در محیط آبی، مقدار معینی از $FeCl_3$ (۰/۱ M تا ۰/۴ M) به ۵۰ میلی‌لیتر از

است. این عمل وارد کردن پلی پیرویل با داشتن فاصله‌بندی d مربوط به نمونه از 13.22\AA به 17.94\AA قابل تأیید است. توسعه‌ی این فاصله‌بندی d را می‌توان با تغییر پیک PPY/MMT در آنالیز XRD تأیید کرد.

جدول ۱- آنالیز XRD نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT

نمونه	peak	2theta(deg)	d- spacing(A)
MMT	۱	۶/۶۸	۱۳/۲۲
	۲	۲۰/۰۱	۴/۴۳
	۳	۲۱/۰۹	۴/۲۱
	۴	۳۵/۱۲	۳/۳۲
PPY/MMT	۱	۴/۹۲	۱۷/۹۴
	۲	۱۹/۶۳	۴/۵۰
	۳	۲۶/۴۳	۲۱/۳۰
	۴	۳۴/۸۴	۲/۶۲

همچنین پیک انعکاسی در $2\theta = 4.92^\circ$ برای کامپوزیت‌های PPY/MMT جهت محاسبه اندازه بلوری بین MMT در پیک $2\theta = 6.68^\circ$ انتخاب گردید. افزایش اندازه بلورهای PPY/MMT به دلیل الحاق پلی پیرویل به قسمت‌های بین لایه‌های MMT در طی فرآیند (پلیمر) و همچنین قابلیت آماس شدنی MMT در محیط آبی می‌باشد و این می‌تواند بر توسعه فاصله‌بندی d تأثیر بگذارد.

۲-۶- طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)

طیف‌سنجی مادون قرمز در تبدیل فوریه (FTIR) بیانگر عامل گروهی از ساختارهای MMT و PPY کارآمد در نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT می‌باشد. شکل شماره ۳، پیک‌های FTIR برای MMT و پلی پیرویل خالص را نشان می‌دهد. یکی از ویژگی‌های حالت امتداد یافته N-H پی رول، داشتن پیک عریض در فاصله 3437 cm^{-1} می‌باشد. دومین پیک تند در فاصله 1539 cm^{-1} در مورد حالت امتداد یافته C-C، پیک پایین در فاصله 1454 cm^{-1} برای حالت امتداد یافته C-N، پیرویل مشاهده شد. حالت خمیدگی N-H در پیک 1046 cm^{-1} ، حالت خمیدگی C-H، در پیک

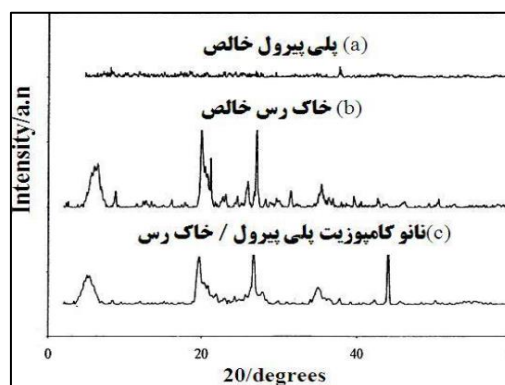
بعد از الحاق پلی پیرویل، تغییر پیدا کرده است. در این مورد، ریز نگار SEM نشان می‌دهد که پلی پیرویل باعث اصلاح جزئی ساختار ورقه‌ای ذرات MMT شده است.

۲-۵- پراش اشعه X

از الگوهای XRD و فاصله‌بندی‌های بعدی جهت تعیین ساختار و شناسایی ترکیبات بلورین استفاده می‌شود. میزان انعکاس بین طول‌موج‌های به‌وجود آمده از باریکه اشعه X، تعداد انعکاس‌ها، زاویه پراش یا انکسار (θ) و فاصله بین‌صفحه‌ای (d) طبق معادله Bragg، فرمول (۲) به‌دست می‌آید.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{فرمول (۲)}$$

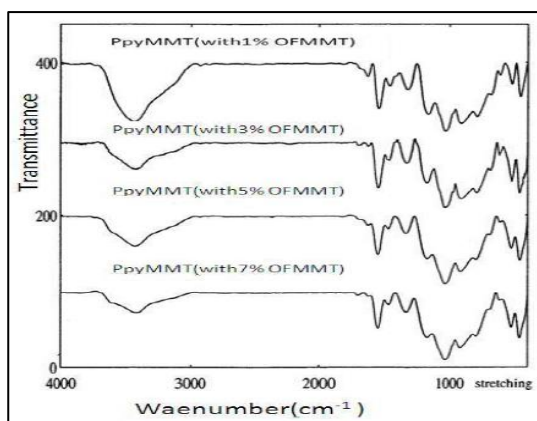
آنالیز پردازش اشعه X با استفاده از یک پراش سنج زیمنس D-5000 در زاویه پراش 2θ که گستره زاویه آن با زاویه تابش ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) Cuka از 20° تا 40° متغیر است، صورت گرفت. نمونه‌های پودر تا قسمت‌های بالای میله نگهدارنده نمونه آلومینیوم بالا آمدند و با استفاده از روش پودری، فاصله پایه‌ای تعیین گردید؛ و طبق شکل ۲ برای پلی پیرویل، هیچ نقطه اوجی (پیکی) وجود ندارد، چون دارای ساختار غیر متبلور و بی‌شکلی می‌باشد.



شکل ۲: الحاق پلی پیرویل در MMT و توسعه فاصله‌بندی d

در رابطه با نمونه‌ی MMT، جدول ۱ تأیید می‌کند که موقع تشکیل نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT، اولین پیک در $2\theta = 6.68^\circ$ به 4.92° تغییر یافت. تغییر نقطه اوج یا پیک تأیید می‌کند که پلی پیرویل وارد لایه‌های MMT شده

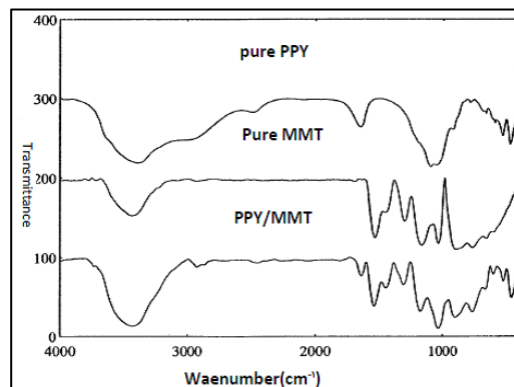
که در 906Cm^{-1} قرار دارد، مربوط به حالت امتداد یافته Si-O در MMT می باشد. حالت امتداد یافته C-H پیرول در پیک های 780Cm^{-1} و 681Cm^{-1} می باشد. پیک های 615Cm^{-1} و 517Cm^{-1} مربوط به حالت امتداد یافته Al-O در MMT می باشند. پیک مشاهده شده در فاصله 460Cm^{-1} مربوط به حالت ارتعاشی Si-O در MMT می باشد.



شکل ۴: طیف FTIR برای نانو کامپوزیت های PPY/MMT با درصد متفاوتی از MMT

تعیین و تخصیص این پیک ها در جدول ۲ تأیید کننده نانو کامپوزیت های PPY/MMT می باشد، به طوری که طی آن، هردو پیک مربوط به گروهی از ساختارهای پلی پیرول و MMT کارآمد را می توان مشاهده کرد. برخی تغییرات در پیک ها وجود دارد که در نانو کامپوزیت های PPY/MMT اتفاق می افتند. پیک پلی پیرول در فاصله 1182Cm^{-1} برای PPY/MMT تغییر پیدا می کند. این روند به دلیل شروع فرآیند جایگزینی مولکول های آبی بین لایه ای با مونت موریلونیت و پلیمریزاسیون آبی پیرول در MMT می باشد.

780Cm^{-1} و آخرین پیک مشاهده شده در فاصله 672Cm^{-1} مربوط به حالت امتداد یافته C-H پیرول می باشد.



شکل ۳: طیف FTIR برای MMT خالص، پلی پیرول خالص و نانو کامپوزیت های PPY/MMT

پیک های FTIR برای MMT، پیک عریض مشاهده شده در 3381Cm^{-1} مربوط به حالت امتداد یافته O-H و پیک های بعدی در فاصله های 2956Cm^{-1} ، 2460Cm^{-1} و 1637Cm^{-1} از مشخصه های حالت ارتعاشی C-H است که این پیک ها به دلیل وجود مواد آلی تعدیل کننده ایجاد می شوند. حالت امتداد یافته Si-O در پیک 910Cm^{-1} مشاهده شد. حالت امتداد یافته Al-O در پیک های 596Cm^{-1} و 531Cm^{-1} و پیک 470Cm^{-1} مربوط به حالت خمیدگی Si-O در MMT می باشد. طیف FTIR برای نانو کامپوزیت های PPY/MMT با درصد متفاوتی از MMT در شکل ۴ نشان داده شده است. اولین پیک عریض را می توان در فاصله 3428Cm^{-1} مشاهده کرد که این از ویژگی های حالت ارتعاشی O-H در MMT و پیرول می باشد. حالت ارتعاشی C-H مواد آلی تعدیل کننده برای MMT می توان در پیک های 1632Cm^{-1} و 1482Cm^{-1} مشاهده کرد. پیک های بعدی در فاصله 1482Cm^{-1} ، مربوط به حالت ارتعاشی C-C، پیک 1454Cm^{-1} ، مربوط به حالت ارتعاشی C-N می باشد. حالت ارتعاشی C-C پیرول در پیک های 1309Cm^{-1} و 1182Cm^{-1} قرار دارد. حالت های امتداد یافته C-H و N-H پیرول در پیک 1037Cm^{-1} قابل مشاهده هستند. پیک بعدی نانو کامپوزیت های PPY/MMT

مونومر پیروول (۱٪) و $FeGl_3$ (۴٪)، از $2/25$ s/cm به $0/38$ کاهش می‌یابد. این روند کاهش در نانو ترکیبات (نانو کامپوزیت‌ها) مشاهده شد، چون ساختار بلورین MMT، امکان انتقال الکترون در راستای پیوند مزدوج پلی پیروول را میسر ساخته است. رسانایی نانو کامپوزیت‌ها بستگی به بارگذاری پلی پیروول در MMT دارد، چون پلی پیروول زیاد باعث تولید حفره‌های الکترونی زیادی می‌شود که در زنجیره‌های پلیمری طولانی‌تری قرار دارند و بدین‌صورت، همپوشانی در فضای بین زنجیره‌ها نیز بیشتر می‌شود. با افزایش درصد MMT، لایه‌های MMT باعث وقفه در عدم استقرار حامل‌های بار الکتریکی می‌شوند؛ و بدین‌صورت تعادل بین زنجیره‌ای کاهش می‌یابد و در نتیجه میزان رسانایی نیز کاهش می‌یابد.

جدول ۳- رسانایی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT با افزایش غلظت $FeGL_3$ و ثابت ماندن غلظت مونومر پیروول (۰/۱ مول) و درصد MMT (۱٪)

غلظت ماده اکسند FeCl ₃	رسانایی نانو کامپوزیت‌ها PPY/MMT
۰/۱	۰/۴۵
۰/۲	۰/۷۰
۰/۳	۰/۹۴
۰/۴	۲/۲۵

۳-۱- رسانایی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT با غلظت‌های متفاوت پیروول

مطابق با جدول ۴ با افزایش غلظت پیروول، میزان رسانایی نیز افزایش پیدا می‌کند. بالاترین میزان رسانایی به‌دست آمده $1/39$ s/cm است که با استفاده از ۱٪ مول $FeGL_3$ و ۴٪ مول پیروول به‌دست آمد. این میزان رسانایی در مقایسه با رسانایی نمونه‌ای با ۱٪ مول پیروول و ۴٪ مول $FeGL_3$ کم‌تر است. این یافته‌ها نشان می‌دهند که (پلیمریزاسیون) پیروول، بیشتر تر به غلظت ماده اکسند بستگی دارد. لی و

جدول ۲- تعیین باندهای جذب FTIR برای پلی پیروول، MMT و نانو

کامپوزیت‌های PPY/MMT

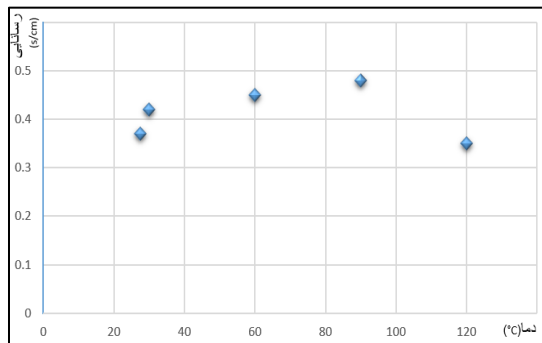
نمونه	Wavenumber(cm ⁻¹)		
	MM T	PPY	PPY/MM T
V (O-H) of MMT and V (O-H) of pyrrole ring	3381	3437	3428
V (C-H organic modifier) of MMT	1637		1632
V (C-C) of pyrrole		1539	1543
V(C-H organic modifier) of MMT	1482		1482
V (C-N) of pyrrole		1454	1454
V (C-C) of pyrrole		1304	1309
V (C-C) of pyrrole		1168	1182
δ (C-H) and δ (N-H) Of pyrrole		1032	1037
δ (Si-o) Of MMT	910		906
γ (C-H) Of pyrrole		780	780
γ (C-H) Of pyrrole		672	681
δ (Al-o) Of MMT	596		615

یافته‌ها و بحث

۳-۱- رسانایی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT با غلظت‌های متفاوت ماده اکسند $FeGL_3$ با بررسی جدول ۳ مشخص می‌شود که میزان رسانایی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT در غلظت‌های متفاوت ماده اکسند $FeGL_3$ از ۰/۱ مول تا ۰/۴ مول، از ۰/۴۵ تا $2/25$ s/cm افزایش یافته است. رسانایی الکتریکی پلی پیروول را می‌توان به حرکت الکترون‌ها در امتداد و عرض پیوند مزدوج در زنجیره‌های پلیمری نسبت داد. افزایش غلظت یک ماده اکسند در فرآیند (پلیمریزاسیون) باعث تولید پلی پیروول خواهد شد. در نتیجه زنجیره‌های پلیمری جهت انتقال الکترون و قرار گرفتن در نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT تشکیل خواهد شد.

۳-۲- تأثیر درصد MMT بر میزان رسانایی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT.

جدول ۵ نشان می‌دهد که رسانایی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT با افزایش درصد MMT و غلظت‌های ثابت



شکل ۵: رسانایی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT در دماهای متفاوت

در جدول شماره ۶ مشاهدات XRD در رابطه با نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT که در دمای پایین (تقریباً در دمای 5°C) و دمای 25°C متفاوت تهیه شده‌اند نشان داده شده است. این نانو کامپوزیت‌ها دارای پیک یکسانی با نمونه‌های تهیه شده می‌باشند. تغییر فاصله d در هر دو نمونه، مشابه و مثل هم است که طی آن، در دمای پایین (5°C) $2\theta = 5.02^{\circ}$ می‌باشد و در دمای اتاق (25°C)، $2\theta = 4.92^{\circ}$ باشد.

دمای تهیه این نانو کامپوزیت‌ها تأثیری روی تغییر در فضای d ندارد، بلکه این دما بر فرآیند پلیمر پیروول تأثیر می‌گذارد. الحاق پلی پیروول به درون فضاهای بین لایه‌ای MMT نیز در دمای پایین اتفاق می‌افتد. آماده‌سازی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT در دمای پایین در مقایسه با دمای اتاق باعث ایجاد رسانایی بالایی می‌شود.

جدول ۶- مشاهدات XRD، نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT که در دماهای متفاوت تهیه شده‌اند

نمونه	peak	2theta (deg)	d- spacing (A)	FWHM (DEG)
نانو کامپوزیت تهیه شده در دمای اتاق	۱	۴/۹۲	۱۷/۹۴	۰/۷۲
	۲	۲۰/۷۸	۴/۵۰	۰/۵۹
	۳	۴۳/۲۶	۳/۶۱	۰/۲۷
	۴	۷۸/۳۴	۲/۶۲	۰/۲۰
نانو کامپوزیت تهیه شده در دمای پایین	۱	۵/۰۲	۱۷/۵۹	۰/۷۰
	۲	۲۰/۱۸	۴/۳۹	۰/۸۶
	۳	۲۶/۸۳	۳/۳۲	۰/۵۸
	۴	۳۵/۵۲	۲/۴۵	۰/۷۷

همکارانش نتیجه گرفتند که غلظت ماده اکسند، مهم‌ترین عامل برای تولید پلی پیروول بیش‌تری بود [۱۶-۱۷].

جدول ۴- میزان رسانایی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT با افزایش غلظت مونو پیروولو غلظت ثابت FeCl_3 و درصد MMT

غلظت پی رول (m)	رسانایی نانو کامپوزیت‌ها PPY/MMT
۰/۱	۰/۴۵
۰/۲	۰/۶۵
۰/۳	۱/۰۹
۰/۴	۱/۳۹

۳- بررسی تأثیر دما بر میزان رسانایی الکتریکی

همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، میزان رسانایی در دمای $27/5^{\circ}\text{C}$ برابر با 0.37 S/cm و در دمای 30°C برابر با 0.42 S/cm است. این نانو کامپوزیت‌ها در دمای 90°C بهینه‌ی خود می‌رسند و در دمای 120°C از میزان رسانایی کاسته می‌شود. کاهش میزان رسانایی به دلیل وقفه در روند انتقال الکترون بین زنجیره‌های پلی پیروول است که این وقفه به دلیل وجود گرما و همچنین تجزیه زنجیره‌ی پلی پیروول می‌باشد.

جدول ۵- رسانایی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT با افزایش درصد MMT و غلظت‌های ثابت مونومر پیروول و FeCl_3

درصد MMT استفاده شده	رسانایی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT برحسب S/cm
۱	۲/۲۵
۲	۲/۰۷
۳	۰/۹۵
۴	۰/۶۴
۵	۰/۶۰
۶	۰/۵۴
۷	۰/۳۸

یافته‌ها نشان می‌دهند که بهبود میزان رسانایی نانو کامپوزیت‌ها بستگی به غلظت مواد اکسنده دارد. افزایش درصد غلظت MMT می‌تواند روی میزان رسانایی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT تأثیرگذار باشد. با افزایش درصد MMT، میزان رسانایی کاهش پیدا می‌کند.

تهیه نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT در دمای پایین (در حدود ۵ درجه سانتی‌گراد)، میزان رسانایی را در مقایسه با نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) بهبود می‌بخشد. ۶ ساعت زمان تهیه این نانو کامپوزیت‌ها، زمان بهینه‌ای برای پلیمریزاسیون پلی پیرول در محیط آبی می‌باشد.

منابع

[۱] خشکوا، و، نازک دست. ح، «اثر خاک رس روی مورفولوژی و ریز ساختار نانو کامپوزیت‌های بر پایه پلی آمید ۶/ پلی اتیلن- سبک/خاک رس» مجله پلیمر شماره ۲۶ سال ۹۴ صفحه ۴۸-۴۰.

[۲] پورنصر اله. م، ترابی انگجی. م، منافی. ص، «بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی نانو کامپوزیت‌های مونت موریلونیت / پلی وینیل کلراید» سومین همایش ملی تحقیقات نوین در شیمی و مهندسی شیمی سال انتشار ۱۳۹۱.

[۳] آقاچری. م، معینی جزینی. ا، «تأثیر حضور خاک رس اصلاح شده بر سختی ناشی از پیری نانو کامپوزیت بر پایه لاستیک طبیعی»، اولین همایش ملی کاربرد نانوتکنولوژی در صنایع نفت و پتروشیمی سال انتشار ۱۳۹۱.

[۴] عزیزپور. ک، بنی مصطفی عرب. ن، رحیمی. ح، «تحلیل تجربی تأثیر هندسه ابزار بر کیفیت سطح و استحکام کششی جوش لب به لب اصطکاکی اغتشاشی نانو کامپوزیت پلی پروپیلن-خاک رس» همایش ملی مهندسی مکانیک سال انتشار ۱۳۹۱.

[۵] مجدزاده اردکانی. ک، امیرحسین، و «پردازش تصاویر میکروسکوپی الکترون عبوری (TEM) برای کمی سازی میزان پخش لایه های سیلیکاتی در نانو کامپوزیت های پلیمر خاک رس» دوازدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران سال ۱۳۸۷.

[6] Papageorgiou, Z, Karandrea, Eva, Dimitrios Giliopoulos, Dimitrios G. Papageorgiou, Athanasios Ladavos, Aikaterini Katerinopoulou, Dimitris S, "Effect of clay structure and type of organomodifier on the thermal properties of poly(ethylene terephthalate) based nanocomposites Original Research Article George", Thermochemica Acta, Volume 576, 20 January 2014, Pages 84-96.

۴- تأثیر زمان آماده‌سازی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT

زمان در نظر گرفته شده برای تهیه این نانو کامپوزیت‌ها، ۳، ۶، ۹، ۱۲ و ۲۴ ساعت بود. جدول شماره ۷ نشان می‌دهد که در طی ۳ ساعت (۰/۴۱ s/cm) تا ۶ ساعت (۲/۲۵ s/cm) زمان برای تهیه این نانو کامپوزیت‌ها، میزان رسانایی، افزایش سریعی دارد در صورتی که بعد از ۹ ساعت به بالا (۰/۴۵ s/cm) تا ۲۴ ساعت (۰/۱۵ s/cm)، میزان رسانایی به تدریج کاهش پیدا می‌کند. زمان تهیه این نانو کامپوزیت‌ها در فرآیند (پلیمر) جهت تولید پلی پیرولو تکمیل فرآیند پلیمریزاسیون، امری مهم می‌باشد. بر اساس این یافته‌ها، ۶ ساعت برای پلیمریزاسیون پلی پیرول در محیط آبی، بهترین زمان می‌باشد.

جدول ۷- رسانایی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT در دماهای متفاوت، شامل یک درصد MMT، ۰/۱ مول پیرول و ۰/۴ مول FeCl₃

رسانایی نانو کامپوزیت‌ها PPY/MMT بر حسب s/cm	زمان تهیه نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT بر حسب (ساعت)
۰/۴۱	۳
۲/۲۵	۶
۰/۴۵	۹
۰/۳۸	۱۲
۰/۱۵	۲۴

نتیجه‌گیری

با پلیمریزاسیون پیرول در حضور FeCl₃ می‌توان یک ماده اکسنده جهت فرآیند پلیمریزاسیون و همچنین در حضور رس MMT به‌عنوان ساختارهای نانو کامپوزیتی در محیط آبی، به‌طور موفقیت‌آمیزی نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT را به‌دست آورد. نتایج حاصل از XRD نشان‌دهنده وجود مواد الحاقی بین MMT و لایه‌های رسی می‌باشد و تأییدکننده روند تشکیل نانو کامپوزیت‌های PPY/MMT می‌باشد.

- [7] Mou Lai. S, Huang Wu. S, Geng Lin. G, Ming Don. T, "Unusual mechanical properties of melt-blended poly(lactic acid) (PLA)/clay nanocomposites", Article European Polymer Journal, In Press, Accepted Manuscript, Available online 4 January 2014.
- [8] Jesús Fernández. M, Dolores Fernández. M. "Effect of clay surface modification and organoclay purity on microstructure and thermal properties of poly (l-lactic acid)/vermiculitenanocomposites", Ibai Aranburu Applied Clay Science, Volumes 80–81, August 2013, Pages 372-38.
- [9] Burgaz. E, Yazici. M, Kapusuz. M, Hamamci Alisir. S, H, Ozcan, "Prediction of thermal stability, crystallinity and thermomechanical properties of poly (ethylene oxide)/clay nanocomposites with artificial neural networks", Article Thermochimica Acta, Volume 575, 10 January 2014, Pages 159-166.
- [10] Zhu. J, Start. P, Mauritz, Ch. K, Wilkie. A, "Thermal stability and flame retardancy of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites", Polymer Degradation and Stability, Vol. 77, No. 2 (2002): 253-258.
- [11] Wu. D, Zhou. Ch, Fan. X, Mao. D, Bian. Zh, "Linear rheological behaviour and thermal stability of poly(butylene terephthalate)/epoxy/clay ternary nanocomposites", Polymer Degradation and Stability, Volume 87, Issue 3, March 2005, Pages 511-519.
- [12] Peprnicek. T, Duchet. J, Kovarova. L, Malac. J, Gerard. J.F, Simonik. J, "Poly(vinyl chloride)/clay nanocomposites: X-ray diffraction, thermal and rheological behaviour", Polymer Degradation and Stability, Volume 91, Issue 8, August 2006, Pages 1855-1860.
- [13] Du. J, Wan. D, Wilkie. A, Wang. J, "An XPS investigation of thermal degradation and charring on poly(vinyl chloride)-clay nanocomposites", Polymer Degradation and Stability, Volume 79, Issue 2, 2003, Pages 319-324.
- [14] Guipeng. C, Jianxiang. F, JinZhu. C, Wilkie. A, "Polystyrene- and poly (methyl methacrylate)-organoclaynanocomposites using a one-chain benzimidazolium surfactant", Polymer Degradation and Stability, Volume 99, January 2014, Pages 204-210.
- [15] Hwang. S.Y, Yoo. E.S, Soon Im. S, "Effect of the urethane group on treated clay surfaces for high-performance poly(butylene succinate)/montmorillonite nanocomposites", Polymer Degradation and Stability, Volume 94, Issue 12, December 2009, Pages 2163-2169.
- [16] Jinyao. Z, "Preparation and properties of montmorillonite/poly(ethylene glycol) grafted polypropylene/polypropylene nanocomposites", Article Shipeng, Applied Clay Science, Volume 87, January 2014, Pages 303–310.
- [17] Wei'an. Z, Li.Yu, Luo. W, Yue'e. F, "In situ intercalative polymerization of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites by γ -ray irradiation", Materials Letters, Volume 57, Issues 22–23, July 2003, Pages 3366-3370.