

مقایسه رسانندگی الکتریکی الیاف پوشش دهی شده با پلی آنیلین و پلی پیروول

Comparison of the Electrical Conductivity of Textile Fibers Coated with Polyaniline and Polypyrrole

مهدی نوری^{۱*}، محمد حقیقت کیش^۲، علی اکبر انتظامی^۳

۱- رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی، گروه مهندسی نساجی، صندوق پستی ۳۷۵۶

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵/۴۴۱۳

۳- تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، کدپستی ۵۱۶۶۴

دریافت: ۸۳/۶/۲۵، پذیرش: ۸۴/۳/۲۴

چکیده

در این پژوهش، کاربرد پلیمرهای رسانای الکتریکی در کاهش مقاومت الکتریکی الیاف نساجی مورد توجه قرار گرفته است. به این منظور پوشش دهی نخهایی از جنس پنبه، پشم، پلی استر، آکرلیک و پلی آمید با پلی آنیلین و پلی پیروول به عنوان پلیمرهای رسانا مطالعه شده است. اثر شرایط متفاوت پوشش دهی نظیر نسبت مولی اکسیدان به مونومر، نسبت وزنی مونومر به الیاف و دوپه کردن الیاف پوشش داده شده بررسی گردیده است. مقاومت الکتریکی، پایداری مقاومت الکتریکی و برخی خواص فیزیکی نخهای پوشش دهی شده اندازه گیری شده است. نتایج بررسیها نشان می دهد که ویژگی سطح الیاف در پوشش دهی اهمیت زیادی دارد. پوشش دهی الیاف با پلی پیروول در کاهش مقاومت الکتریکی آن موثرتر است و پایداری مقاومت الکتریکی نخهای پوشش داده شده با پلی پیروول قبل از دوپه شدن بهتر از پایداری مقاومت الکتریکی نخهای پوشش داده شده با پلی آنیلین و پلی پیروول دوپه شده است. پوشش دهی با این دو پلیمر رسانا اثر چندانی بر استحکام و ازدیاد طول تا پارگی نخها ندارد. نتایج بر اساس نظریه های موجود درباره پلیمرهای رسانا توجیه شده است.

واژه های کلیدی

الیاف نساجی، پلی آنیلین،
پلی پیروول، مقاومت الکتریکی،
رسانندگی الکتریکی

مقدمه

دسترس بودن مواد اولیه بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند [۴]. تهیه پلی آنیلین و پلی پیروول توسط پژوهشگران زیادی بررسی شده است [۵-۷]. ساختار شیمیایی این دو پلیمر در طرح ۱ نشان داده شده است. گزارشهای متعددی از کاربرد پلیمرهای رسانا در دسترس است. از جمله

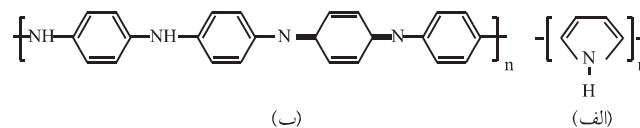
پس از گذشت چند دهه از معرفی پلیمرهای رسانای الکتریکی [۱] و بررسیهای متعدد انجام شده هنوز هم پژوهشگران زیادی به مطالعه در زمینه پلیمرهای رسانا علاقمند هستند [۲،۳]. از میان پلیمرهای رسانا پلی آنیلین و پلی پیروول شاید به دلیل سهولت تولید، پایداری بیشتر و در

Key Words

textile fibers, polyaniline,
polypyrrole, electrical resistance,
electrical conductivity

* مسئول مکاتبات، پیام نگار: mnouri69@guilan.ac.ir

پلی پیرول بررسی شده است.



طرح ۱ ساختار شیمیایی: (الف) پلی پیرول و (ب) پلی آنیلین آمردین بازی.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از آمونیم پرسولفات، آهن (III) کلرید، کلریدریک اسید، آنیلین و پیرول از نوع آزمایشگاهی، الیاف آکرلیک و پلی استر محصول شرکت پلی آکریل ایران، الیاف پلی آمید از شرکت الیاف تهران و پنبه و پشم تهیه شده از منابع محلی استفاده شد. پنبه، آکرلیک و پشم به شکل نخهای ریسیده شده و پلی آمید ۶ (پلی کاپرولاکتام) و پلی استر (پلی اتیلن ترفتالات) به شکل الیاف پیوسته استفاده شدند. همچنین، آنیلین و پیرول قبل از مصرف در خلأ تقطیر شدند.

دستگاهها

در این پژوهش، برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی نخهای پوشش داده شده از اهم متر UNTI-T Digital Multimeter (ساخت کره) با دقت $\pm 0.1\%$ درصد، برای تعیین ثبات سایشی پس از تهیه پارچه با بافت حلقوی از دستگاه Shirley Crock Meter (ساخت انگلستان)، برای تعیین خواص مکانیکی نخها از دستگاه اینسترون و برای تهیه تصاویر نوری از دستگاه میکروسکوپ نوری Carl Zeiss Jena (ساخت آلمان) استفاده شد.

روشها

آماده سازی الیاف

برای آماده سازی الیاف مختلف و از بین بردن مواد اضافی سطح آن، ابتدا نمونه نخهای الیاف مختلف با محلول شوینده و آب شسته شد، سپس در دمای 50°C خشک و کلافهای با وزن 0.50g از آنها تهیه شد.

پوشش دهی با پلی آنیلین

برای پوشش دهی الیاف مختلف با پلی آنیلین در بشری محتوی 50 mL محلول کلریدریک اسید 1 N مقدار مورد نیاز آنیلین تقطیر شده اضافه شد، بشر حین همزدن داخل حمام آب و یخ قرار گرفت. پس از کاهش دمای محلول داخل بشر به $1^\circ\text{C} \pm 2$ ، کلاف نخ 0.5g گرمی به داخل بشر اضافه شد، پس از 5 min مقدار مورد نیاز آمونیم پرسولفات به عنوان

کاربردهای این پلیمرها می توان به استفاده از آنها در تهیه لایه های جاذب امواج ریزموج و الکترومغناطیس [۸،۹]، از بین برنده الکتروسیسته ساکن [۱۰] و تهیه پوششهای مقاوم به خوردگی [۱۱] اشاره کرد. تبدیل پلیمرهای رسانا به شکل فیلم و الیاف راه را برای استفاده گسترده تر از این پلیمرها هموارتر می کند. تلاشهای زیادی برای تولید الیاف از پلیمرهای رسانا انجام شده است که از این میان می توان تهیه الیاف از پلی آنیلین [۱۵-۱۲] و تهیه آن از مخلوط پلی آنیلین با دیگر پلیمرهای قابل تبدیل به الیاف [۱۹-۱۶] را نام برد. استحکام کم الیاف تولیدی، مشکل بودن فرایند تولید الیاف از این پلیمرها و محدود شدن تولید الیاف به پلیمرهای رسانای فرایندپذیر از مشکلات تولید الیاف از پلیمرهای رسانا است.

پوشش دهی الیاف متداول نساجی با پلیمرهای رسانا به عنوان روشی جایگزین برای تولید الیاف و لایه های رسانا مورد توجه قرار گرفته است [۲۴-۲۰]. در این روش پلیمر شدن و تولید پلیمر رسانا با الیاف نساجی انجام می گیرد و به این ترتیب پلیمر شدن در سطح الیاف انجام شده و سطح الیاف به وسیله پلیمر رسانا پوشش داده می شود.

آنبراسان [۲۲] با مطالعه پوشش دهی الیاف ریون به وسیله پلی آنیلین نشان داده است که پوشش دهی با اتصال زنجیرهای پلی آنیلین به الیاف همراه است. آنبراسان معتقد است که وجود اکسیدان در فرایند پلیمر شدن آنیلین موجب ایجاد مکانهای رادیکالی در سطح الیاف و اتصال آنیلین به این مکانها می شود. در پژوهشی [۲۱] پوشش دهی الیاف نایلون ۶،۶ با پلی آنیلین مطالعه و نشان داده شده است که پوشش دهی در پلیمر شدن همزمان پلی آنیلین مؤثرتر از پوشش دهی از طریق آغشته سازی الیاف به آنیلین و سپس پلیمر شدن الیاف آغشته شده در ظرف حاوی اکسیدان است. پوشش دهی الیاف کربن با پلی پیرول برای استفاده در باتریهای قابل شارژ [۲۳] و پوشش دهی الیاف متفاوت نساجی با پلی پیرول نیز گزارش شده است [۲۴، ۲۰].

اگر چه پوشش دهی الیاف نساجی با پلی پیرول و پلی آنیلین به طور مجزا مورد بررسی قرار گرفته است، اما مقایسه الیاف پوشش داده شده با این دو پلیمر کمتر مورد توجه بوده است. در این مقاله شرایط پوشش دهی، خواص الکتریکی الیاف پوشش داده شده و پایداری مقاومت الکتریکی در برخی از الیاف پوشش داده شده با پلی آنیلین و

حسب tex (وزن 1000 مترنخ) است. مقاومت مخصوص جرمی بر حسب $\Omega\text{g}/\text{cm}^2$ بیان شده است که با واحد متداول برای مقاومت مخصوص از طریق معادله $R_s = \rho d$ ارتباط دارد [25]. در این معادله ρ بر حسب $\Omega\cdot\text{cm}$ و d چگالی الیاف بر حسب g/cm^3 است. رسانندگی الکتریکی مخصوص الیاف که با S_0 نشان داده می شود، عکس مقاومت مخصوص جرمی بوده و واحد آن Scm^2/g است.

اندازه گیری خواص مکانیکی، ثبات سایشی و شستشویی نخها

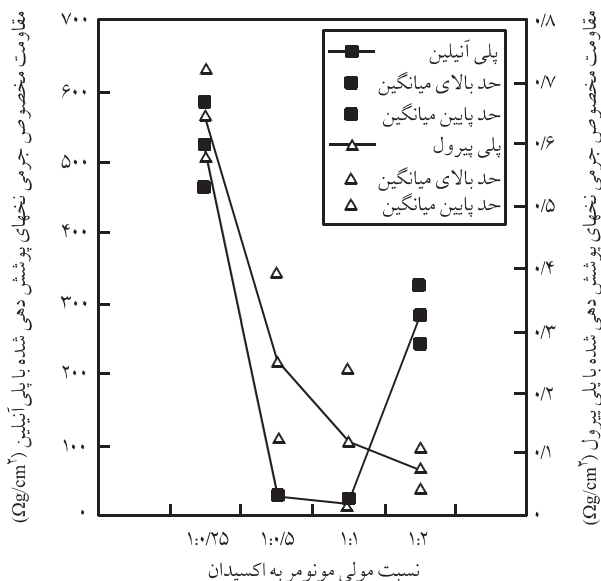
خواص مکانیکی (استحکام و ازدیاد طول تاپارگی) نخها با دستگاه استحکام سنج با فاصله فکهای 20cm اندازه گیری شد. نتایج بر اساس میانگین حداقل 30 اندازه گیری گزارش شده است. ثبات سایشی نمونه ها مطابق روش استاندارد (E) ISO-105-X12 1993 [26] و ثبات شستشویی نمونه ها مطابق روش استاندارد (E) ISO 105-C01 1992 معین شد [27].

نتایج و بحث

مقایسه شرایط پوشش دهی نمونه ها با پلی آنیلین و پلی پیرول

اثر نسبت مولی اکسیدان به مونومر

در شکل ۱ اثر نسبت مولی مونومر آنیلین به اکسیدان (آمونیم پرسولفات)



شکل ۱ مقاومت مخصوص جرمی نخهای پنبه ای پوشش داده شده با پلی آنیلین (نسبت وزنی الیاف به آنیلین برابر ۱:۱) و پلی پیرول (نسبت وزنی الیاف به پیرول برابر ۱:۰/۵) در نسبتهای مختلف مولی مونومر به اکسیدان (حدود میانگین با خطای ۹۵ درصد محاسبه شده است).

اکسیدان و آغازگر واکنش پلیمر شدن که در 10mL آب مقطر حل شده است، طی مدت 30min قطره قطره به مخلوط واکنش اضافه گردید. سپس، واکنش به مدت 2h در دمای $1\pm 2^\circ\text{C}$ ادامه یافت. در طول آزمایش محلول داخل بشر با همزن مغناطیسی همزده شد. پس از پوشش دهی، نمونه نخهای پوشش داده شده خارج شدند، ابتدا با آب مقطر و سپس در محلول آب و شوینده به منظور خارج سازی مواد اضافی شسته و در انتها کلافها در آون با دمای 50°C خشک شدند.

پوشش دهی با پلی پیرول

برای پوشش دهی الیاف مختلف با پلی پیرول در بشری حاوی 50mL آب مقطر مقدار مورد نیاز پیرول تقطیر شده اضافه شد، بشر حین همزدن داخل حمام آب و یخ قرار گرفت. پس از کاهش دمای محلول داخل بشر به $1\pm 2^\circ\text{C}$ ، کلاف نخ 0.5 گرمی به داخل بشر اضافه شد، پس از 5min مقدار مورد نیاز آهن (III) کلرید به عنوان اکسیدان و آغازگر پلیمر شدن که در 10mL آب مقطر حل شده است، طی مدت 30min قطره قطره به داخل بشر اضافه گردید. سپس، واکنش به مدت 2h در دمای $1\pm 2^\circ\text{C}$ ادامه یافت. در طول آزمایش محلول داخل بشر با همزن مغناطیسی همزده شد. پس از پوشش دهی، نمونه نخهای پوشش داده شده خارج شدند، ابتدا با آب مقطر و سپس در محلول آب و شوینده به منظور خارج سازی مواد اضافی شسته و در انتها کلافها در آون با دمای 50°C خشک شدند.

اندازه گیری مقاومت الکتریکی

برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی نخهای پوشش دهی شده نمونه ها به دور لامل شیشه ای پیچیده شدند و مقاومت الکتریکی آنها به وسیله دو گیره فتری با فاصله 1cm از یکدیگر که به اهم متر متصل بودند، اندازه گیری شد. این روش توسط مورتون و هرل [25] بکار گرفته شد. اندازه گیری مقاومت پس از متعادل سازی نمونه ها در محفظه ای مسدود و مجهز به دستکش با رطوبت نسبی 65% در دمای 30°C انجام شد. محفظه مسدود مورد استفاده با ابعاد $100 \times 80 \times 80\text{cm}$ است که رطوبت و دمای فضای آن با قرار دادن مواد شیمیایی مشخص و گرم کن برقی کنترل می شود. این محفظه مجهز به دستکش هایی است که می توان بدون باز شدن دستگاه به فضای داخل آن دسترسی داشت. مقاومت الکتریکی مخصوص جرمی نمونه ها (R_S) به وسیله معادله (۱) محاسبه شد:

$$R_S = (R \times N \times T) / (L \times 10^5) \quad (1)$$

که در این معادله R مقاومت الکتریکی ثبت شده به وسیله اهم متر، N تعداد رشته نخها هنگام اندازه گیری، L طول نخ نمونه و T نمره نخ بر

مقاومت الکتریکی تا نسبت وزنی برابر ۵:۱/۰ کاهش شدید نشان می دهد و با افزایش مقدار پیرول در محیط واکنش مقاومت الکتریکی به مقدار کمی کاهش می یابد، بنابراین بهترین نسبت وزنی برابر ۱:۱ از مونومر و الیاف برای پوشش دهی الیاف پنبه ای با آنیلین و برای پوشش دهی با پیرول برابر ۱:۰/۵ (۵/۰ g) پیرول به ازای ۱ g الیاف است. بنابراین مشاهده می شود که پوشش دهی با پلی پیرول مؤثرتر از پوشش دهی با پلی آنیلین است و با مقدار کمتری از پیرول می توان به مقاومت الکتریکی مناسبی دست یافت.

پوشش دهی الیاف مختلف با پلی آنیلین و پلی پیرول

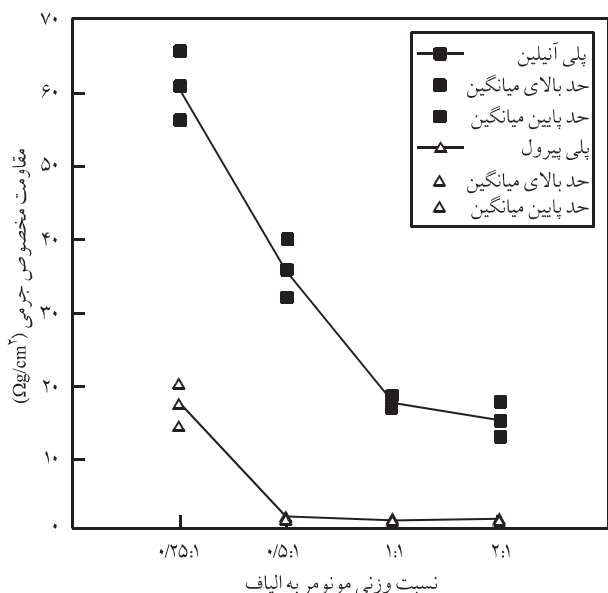
مقاومت الکتریکی الیاف متداول نساجی پس از پوشش دهی با پلی آنیلین و پلی پیرول در جدول ۱ با یکدیگر مقایسه شده است. مقاومت الکتریکی الیاف نساجی در حالت معمولی بدون مواد اضافی در محدوده $10^{7/6}$ تا $10^{14} \Omega \text{g/cm}^2$ قرار دارد [۲۵]. نتایج جدول ۱ نشان می دهد در اثر پوشش دهی این الیاف با پلی آنیلین و پلی پیرول مقاومت الکتریکی الیاف به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد، اما کاهش مقاومت الکتریکی الیاف پوشش داده شده با پلی پیرول بیشتر از کاهش مقاومت الکتریکی الیاف پوشش داده شده با پلی آنیلین است، به طوری که در اثر پوشش دهی الیاف مختلف با پلی پیرول مقاومت الکتریکی به 0.12 تا $2.4 \Omega \text{g/cm}^2$

و مونومر پیرول به اکسیدان (آهن (III) کلرید) روی مقاومت مخصوص جرمی نخهای پنبه ای پوشش دهی شده با این مواد نشان داده شده است. شکل ۱ نشان می دهد که مقاومت الکتریکی الیاف پوشش دهی شده با هر دو پلیمر به نسبت مولی اکسیدان مصرفی به مونومر بستگی دارد. با انتخاب نسبت مناسبی از غلظت اکسیدان در هنگام پوشش دهی می توان به کمترین مقاومت الکتریکی دست یافت. نتایج این بررسی نشان می دهد در محدوده مورد مطالعه در نسبت مولی برابر ۱:۱ از اکسیدان به آنیلین، الیاف پوشش داده شده با پلی آنیلین کمترین مقاومت الکتریکی را دارند و در نسبتهای مولی کمتر و بیشتر از این مقدار مقاومت الکتریکی الیاف پوشش داده شده افزایش می یابد. گریگوری و تزو [۲۸] نشان داده اند که با توجه به ساز و کار پلیمر شدن پلی آنیلین، برای تبدیل هر مولکول آنیلین به پلی آنیلین در حالت آمراالدين نیاز به $1/25$ مولکول آمونیم پرسولفات (اکسیدان) است. در غلظتهای کمتر اکسیدان افزون بر این که بازده پلیمر شدن کاهش می یابد، پلی آنیلین تهیه شده در حالت لوکو آمراالدين (احیا شده) است و در غلظتهای زیاد اکسیدان، پلی آنیلین تهیه شده در حالت پر نیگرا آنیلین (اکسید شده) است. از آنجا که پلی آنیلین تنها در حالت آمراالدين رسانای الکتریکی است، بنابراین افزایش مقاومت الکتریکی الیاف پوشش داده شده با پلی آنیلین در غلظتهای کم و زیاد اکسیدان دور از انتظار نیست.

نتایج مطالعه نسبت مولی اکسیدان به پیرول در پوشش دهی نخهای پنبه ای با پلی پیرول در شکل ۱ نشان داده شده است. این شکل نشان می دهد که در محدوده مورد مطالعه با افزایش غلظت اکسیدان مقاومت الکتریکی نخهای پوشش داده شده کاهش می یابد به طوری که در نسبت مولی برابر ۱:۲ اکسیدان به پیرول (۲ مول اکسیدان به ازای ۱ مول پیرول) کمترین مقاومت الکتریکی بدست می آید. آرمس [۶] نشان داده است که برای تبدیل هر مول پیرول به پلی پیرول نیاز به $2/25 \text{ mol}$ آهن (III) کلرید است که با نتایج بدست آمده در این بررسی مطابقت دارد.

اثر نسبت وزنی مونومر به الیاف

اثر نسبت وزنی مونومر پیرول و آنیلین به الیاف روی مقاومت الکتریکی مخصوص جرمی الیاف پنبه ای پوشش داده شده با این دو ماده در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد با افزایش مقدار پیرول یا آنیلین نسبت به وزن الیاف مقاومت مخصوص جرمی نخهای پوشش داده شده کاهش می یابد، اما کاهش مقاومت الکتریکی با افزایش مقدار مونومر در محیط پلیمر شدن روند کاهشی دارد، به طوری که در مورد پوشش دهی با پلی آنیلین مقاومت الکتریکی تا نسبت وزنی برابر ۱:۱ از آنیلین و الیاف کاهش شدید می یابد و کاهش مقاومت الکتریکی در نسبتهای بیشتر ناچیز است. در پوشش دهی نخهای پنبه ای با پلی پیرول



شکل ۲ مقاومت مخصوص جرمی نخهای پنبه ای پوشش دهی شده با پلی آنیلین (نسبت مولی اکسیدان به مونومر برابر ۱:۱) و پلی پیرول (نسبت مولی اکسیدان به مونومر برابر ۱:۲) در نسبتهای مختلف وزنی مونومر به الیاف (حدود میانگین با خطای ۹۵ درصد محاسبه شده است).

شکلهای ۳ و ۴ به ترتیب سطح مقطع طولی الیاف پوشش داده شده با پلی آنیلین و پلی پیرول را نشان می دهند. در این تصاویر نحوه پوشش الیاف مختلف با پلی آنیلین و پلی پیرول نشان داده شده است. تصاویر میکروسکوپی نمونه های پنبه، آکرلیک و نایلون نشان دهنده پوششی یکنواخت از پلی آنیلین و پلی پیرول در سطح الیاف است، اما در نمونه های پشم و پلی استر، تصاویر میکروسکوپی نشان دهنده پوشش نایکنواخت پلی آنیلین و پلی پیرول در سطح الیاف است. به طوری که در بعضی از نقاط مقدار پلیمر پوشاننده شده روی سطح الیاف کم است. بنابراین، انتظاری رود که یکنواخت نبودن پوشش در این الیاف موجب رسانایی کم آنها شده است.

اثر دوپه شدن روی مقاومت الکتریکی الیاف پوشش دهی شده

رسانایی پلیمرهای رسانا در اثر دوپه شدن با مواد دوپه کننده افزایش قابل ملاحظه ای نشان می دهد. رسانایی الیاف پوشش داده شده با پلی آنیلین و پلی پیرول نیز در اثر دوپه شدن با مواد اسیدی نظیر کلریدریک اسید افزایش می یابد. در شکل ۵ افزایش رسانایی نخهای پنبه ای پوشش داده شده با پلی آنیلین و پلی پیرول در اثر دوپه شدن با کلریدریک اسید نشان داده شده است. شکل ۶ نشان می دهد که در اثر دوپه شدن با کلریدریک اسید افزایش رسانایی الیاف پوشش داده شده با پلی آنیلین به مراتب محسوستر از افزایش رسانایی الیاف پوشش داده شده با پلی پیرول است. در حقیقت شرایط پوشش دهی و شستشوی بعد از پوشش دهی طوری است که پلی آنیلین پوشش داده شده در سطح الیاف به حالت آمردین بازی پلیمری می شود که نارسا است. در نتیجه الیاف پوشش داده شده با پلی آنیلین رسانایی الکتریکی ندارند. برای رسانا شدن این الیاف پوشش داده شده لازم است تا پلی آنیلین تشکیل شده در سطح الیاف دوپه شوند. اما، شرایط پوشش دهی با پلی پیرول طوری است که الیاف پس از پوشش دهی بدون نیاز به دوپه شدن مقاومت الکتریکی کمی

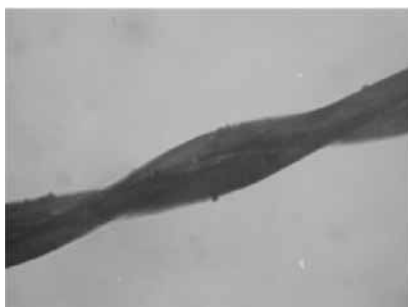
کاهش می یابد، در حالی که در اثر پوشش دهی همین الیاف با پلی آنیلین مقاومت الکتریکی به $5/34$ تا $17/48 \Omega/\text{cm}^2$ کاهش یافته است.

بیشترین کاهش مقاومت الکتریکی در اثر پوشش دهی با پلی آنیلین و پلی پیرول مربوط به الیاف پنبه و کمترین کاهش آن مربوط به الیاف پلی استر و پشم است. کم بودن کاهش مقاومت الکتریکی در این الیاف به دلیل عدم پوشش دهی کامل و یکنواخت سطح الیاف است. خواص فیزیکی و شیمیایی سطح الیاف، روی فرایند پلیمر شدن آنیلین بر سطح الیاف اثر می گذارد. زیاد بودن مقاومت الکتریکی در الیاف پلی استر و پشم پوشش داده شده می تواند به مناسب نبودن سطح الیاف پلی استر مربوط باشد.

آنبرسان [۲۲] معتقد است که وجود اکسیدان در فرایند پلیمر شدن آنیلین موجب ایجاد مکانهای رادیکالی در سطح الیاف و اتصال آنیلین به این مکانها می شود، بنابراین در الیافی که سطح فعال مناسبی دارند، پوشش دهی راحت تر و با بازده بیشتری انجام می شود. پاد [۲۹] نشان داده است که پوشش دهی سطح پلی اتیلن ترفتالیت تنها در محیط آب حاوی کلر یا برم امکان پذیر است. پیوندزنی سطح پلی پروپیلن و پلی اتیلن ترفتالیت با آکرلیک اسید برای ایجاد سطحی فعال برای پوشش دهی با پلی آنیلین گزارش شده است [۳۰]. هیرس و همکاران [۳۱] در بررسی پوشش دهی الیاف پشم با آنیلین و اکسیدان آمونیم پرسولفات و پتاسیم یدات نشان داده اند که پوشش دهی الیاف پشم با آمونیم پرسولفات به آهستگی و با ضخامت کم اتفاق می افتد، در حالی که این پوشش دهی با استفاده از پتاسیم یدات مؤثرتر بوده، الیاف با مقاومت الکتریکی کمتری حاصل می شود. مؤثرتر بودن پتاسیم یدات در پوشش دهی الیاف پشم به تشکیل سیستمیک اسید در سطح الیاف پشم در اثر وجود پتاسیم یدات نسبت داده شده است. بنابراین، می توان گفت که ویژگی سطح الیاف در پوشش دهی الیاف و متصل شدن پلیمرهای رسانا به سطح الیاف مؤثر است.

جدول ۱ مقاومت مخصوص جرمی (حدود اطمینان $95 \pm$ درصد) الیاف مختلف پوشش داده شده با پلی آنیلین (نسبت مولی اکسیدان به آنیلین و نسبت وزنی الیاف به آنیلین برابر ۱:۱) و پلی پیرول (نسبت مولی اکسیدان به پیرول برابر ۱:۲ و نسبت وزنی الیاف به پیرول برابر ۱:۰/۵) پس از دوپه شدن (مقاومت الکتریکی الیاف نساجی در حالت معمولی بدون مواد اضافی در حدود $10/6$ تا $10/14 \Omega/\text{cm}^2$ است) [۲۶].

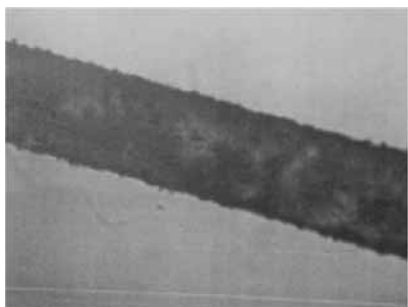
الیاف		پنبه	آکرلیک	پلی آمید	پلی استر
نوع پوشش دهی					
پلی آنیلین	$17/48 \pm 5/72$	$5/34 \pm 1/5$	$0/92 \pm 5/46$	$7/5 \pm 1/4$	$15 \pm 3/3$
پلی پیرول	$1/42 \pm 0/48$	$0/12 \pm 0/33$	$0/95 \pm 0/16$	$0/45 \pm 0/66$	$2/4 \pm 0/54$



(ب)



(الف)



(د)



(ج)



(ه)

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع طولی الیاف مختلف پوشش داده شده با پلی آنیلین (نسبت مولی اکسیدان به آنیلین برابر ۱:۱ و نسبت وزنی الیاف به آنیلین برابر ۱:۱): (الف) آکرلیک، (ب) پنبه، (ج) نایلون، (د) پلی استر و (ه) پشم.

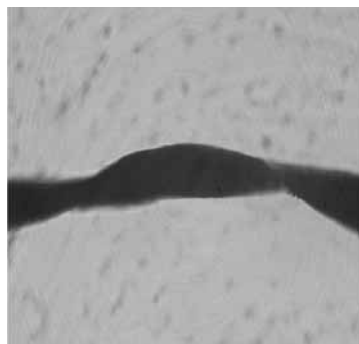
مقایسه ناپایداری مقاومت الکتریکی الیاف پوشش دهی شده با

پلی آنیلین و پلی پیروول

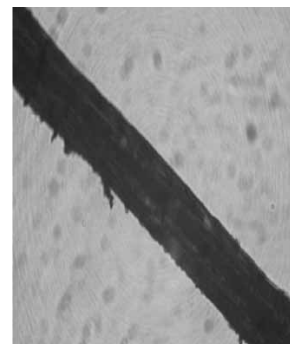
رسانایی الکتریکی پلیمرهای رسانا با گذشت زمان کاهش می یابد. تغییر رسانایی الکتریکی پلیمرهای رسانا با گذشت زمان ناپایداری رسانایی الکتریکی نامیده می شود.

در شکل ۵ تغییر مقاومت مخصوص جرمی نخهای پنبه ای پوشش داده شده با پلی آنیلین و پلی پیروول در اثر گذشت زمان نشان داده شده است. نتایج این شکل نشان دهنده ناپایدار بودن مقاومت الکتریکی الیاف پوشش داده شده است. برای مقایسه بهتر ناپایداری مقاومت الکتریکی در شکل ۶ مقاومت مخصوص جرمی بهنجار شده (normalized)

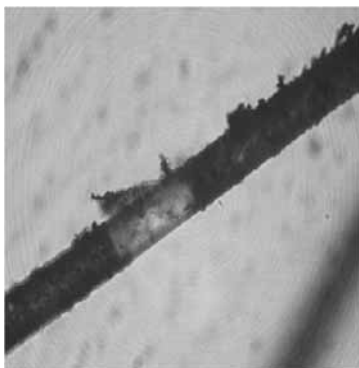
دارند. بدیهی است دوپه کردن این الیاف باعث کاهش بیشتر مقاومت الکتریکی آنها خواهد شد. به این ترتیب نتایج نشان می دهد که الیاف پوشش داده شده با پلی پیروول مناسب تر از الیاف پوشش داده شده با پلی آنیلین هستند، چرا که بدون نیاز به دوپه کردن می توان الیافی با رسانایی بیشتر بدست آورد. اثر دوپه کننده ها بر تغییرات مقاومت الکتریکی با توجه به نظریه های ارائه شده [۳۲] قابل توجیه است. بر طبق این نظریه گروههای ایمین پلی آنیلین بازی می تواند پروتونه شده که در اثر آن بار مثبت در پلی آنیلین بوجود آمده، ساختار پلارونی ایجاد می شود. در اثر تشکیل این ساختار پلارونی رسانندگی الکتریکی در پلی آنیلین بوجود می آید.



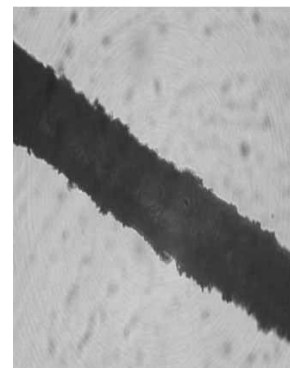
(ب)



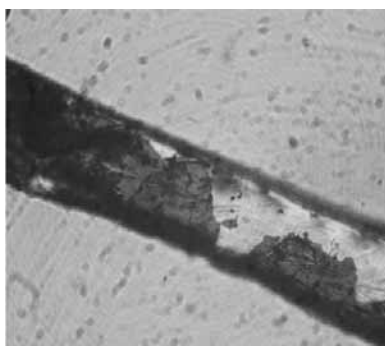
(الف)



(د)



(ج)



(ه)

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع طولی الیاف مختلف پوشش داده شده با پلی پیرول (نسبت مولی اکسیدان به پیرول برابر ۱:۲ و نسبت وزنی الیاف به پیرول برابر ۱:۰/۵): (الف) آکرلیک، (ب) پنبه، (ج) نایلون، (د) پلی استر و (ه) پشم.

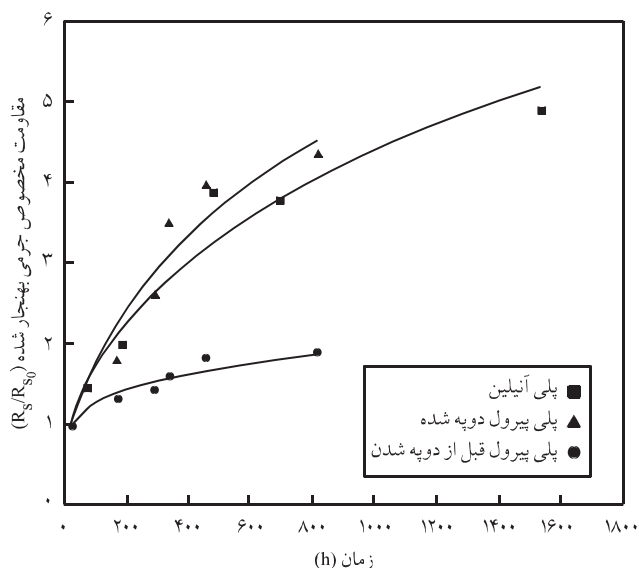
در این معادله S رسانایی الکتریکی در زمان t ، S_0 رسانایی الکتریکی در زمان صفر، τ نشان دهنده زمان مشخصه کاهش رسانایی الکتریکی و γ ثابتهایی هستند که به طور تجربی بدست می آیند. زمان مشخصه نیمه عمر یعنی زمانی که مقدار رسانایی الکتریکی به نصف کاهش می یابد می تواند برای نشان دادن سرعت کاهش رسانایی الکتریکی استفاده شود. زمان نیمه عمر رسانایی الکتریکی با توجه به معادله (۲) از معادله (۳) محاسبه می شود:

$$t_{\gamma} = \tau (\ln 2)^{1/\gamma} \quad (3)$$

با توجه به اینکه رسانایی الکتریکی عکس مقاومت الکتریکی است.

(R_s/R_{s0}) نشان داده شده است که عبارت است از مقاومت مخصوص جرمی در زمان t به مقاومت مخصوص جرمی در زمان شروع اندازه گیری برای نخهای پنبه ای پوشش دهی شده. با توجه به شکل ۶ بنظر می رسد که ناپایداری مقاومت الکتریکی در نمونه با پوشش پلی پیرول در حالت دوپه نشده کمتر از سایر نمونه ها باشد و نمونه های دارای پوشش پلی آنیلین و پلی پیرول دوپه شده دارای ناپایداری تقریباً برابری هستند. شاکلت و همکاران [۳۳] کاهش رسانایی الکتریکی پلی آنیلین در اثر گذشت زمان را در دمایی مشخص با معادله (۲) بدست آورده اند:

$$S = S_0 \text{Exp}(-t/\tau)^\gamma \quad (2)$$



شکل ۶ پایداری رسانایی الکتریکی نخهای پنبه‌ای پوشش داده شده با پلی آنیلین (نسبت مولی اکسیدان به آنیلین برابر ۱:۱ و نسبت وزنی الیاف به آنیلین برابر ۱:۱) و پلی پیرول (نسبت مولی اکسیدان به پیرول برابر ۱:۲ و نسبت وزنی الیاف به پیرول برابر ۱:۵).

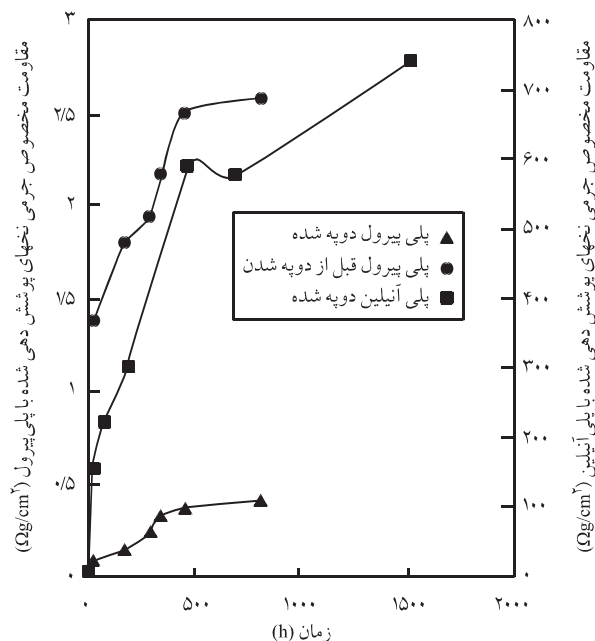
همچنین به دلیل اثر اکسیژن محیط روی پلی آنیلین باشد و با توجه به شرایط پوشش دهی الیاف می‌توان شدت افزایش مقاومت الکتریکی را کاهش داد.

اثر پوشش دهی بر استحکام و ازدیاد طول تا پارگی الیاف

در جدول ۳ تغییر نیروی پارگی و ازدیاد طول تا پارگی الیاف مختلف در اثر پوشش دهی با پلی آنیلین و پلی پیرول درج شده است. نتایج این جدول نشان می‌دهد که تغییر خواص فیزیکی نمونه‌ها در اثر پوشش دهی از نظر آماری معنی دار نیست و پوشش دهی با پلی آنیلین و

جدول ۲ مقادیر τ ، γ و t_{75} برای نخهای پنبه‌ای پوشش داده شده با پلی آنیلین (نسبت مولی اکسیدان به آنیلین برابر ۱:۱ و نسبت وزنی الیاف به آنیلین برابر ۱:۱) و پلی پیرول (نسبت مولی اکسیدان به پیرول برابر ۱:۲ و نسبت وزنی الیاف به پیرول برابر ۱:۵).

نوع پوشش دهی	γ	τ	t_{75} (h)
پوشش با پلی آنیلین دوپه شده	۰/۴۹۷۱	۴۲۲/۸	۲۰۲
پوشش با پلی پیرول قبل از دوپه شده	۰/۵۸۶۳	۱۴۸۵	۷۹۵/۲
پوشش با پلی پیرول بعد از دوپه شدن	۰/۵۸۵۲	۳۲۲/۱	۱۷۲/۱



شکل ۵ پایداری رسانایی الکتریکی نخهای پنبه‌ای پوشش داده شده با پلی آنیلین (نسبت مولی اکسیدان به آنیلین برابر ۱:۱ و نسبت وزنی الیاف به آنیلین برابر ۱:۱) و پلی پیرول (نسبت مولی اکسیدان به پیرول برابر ۱:۲ و نسبت وزنی الیاف به پیرول برابر ۱:۵).

بنابراین، رابطه شاکلت و همکاران برای مقاومت مخصوص جرمی به معادله (۴) تبدیل خواهد شد:

$$R_s = R_{s_0} \text{Exp} \left(\left(\frac{t}{\tau} \right)^\gamma \right) \quad (4)$$

مقادیر τ ، γ و t_{75} محاسبه شده از نتایج اندازه‌گیریهای متوالی مقاومت مخصوص جرمی برای نمونه پنبه‌ای پوشش دهی شده با پلی آنیلین و پلی پیرول در جدول ۲ درج شده است. نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد که زمان کاهش رسانایی الکتریکی در نمونه پوشش دهی شده با پلی پیرول قبل از دوپه شدن بیش از سایر نمونه‌هاست. به طوری که زمان لازم برای نصف شدن رسانایی الکتریکی در این نمونه حدود ۷۹۵ h است. در حالی که این زمان برای نمونه پوشش دهی شده با پلی آنیلین ۲۰۲ h و برای نمونه پوشش دهی شده با پلی پیرول دوپه شده ۱۷۲ h است.

افزایش مقاومت الکتریکی پلیمرهای رسانا موضوعی است که باید در استفاده از این پلیمرها مورد توجه قرار گیرد. در مقاله قبلی [۳۴] افزایش مقاومت الکتریکی الیاف پوشش دهی شده با پلی آنیلین پس از دوپه شدن با کلریدریک اسید بررسی و بیان شد که این افزایش مقاومت الکتریکی ممکن است به دلیل خروج مولکولهای اسید دوپه کننده و

جدول ۳ مقایسه خواص فیزیکی نخهای پوشش داده شده با پلی آنیلین (نسبت مولی اکسیدان به آنیلین و نسبت وزنی الیاف به آنیلین برابر ۱:۱) و پلی پیرول (نسبت مولی اکسیدان به پیرول برابر ۱:۲ و نسبت وزنی الیاف به پیرول برابر ۱:۰/۵) و نخهای بدون پوشش (حدود اطمینان در سطح ۹۵ درصد).

نوع الیاف	نوع پوشش دهی	الیاف بدون پوشش		پوشش دهی با پلی آنیلین		پوشش دهی با پلی پیرول	
		استحکام (cN)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	استحکام (cN)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	استحکام (cN)	ازدیاد طول تا پارگی (%)
پنبه		۵۰/۸±۱/۲	۴/۹۱±۰/۴۶	۴۹/۴±۱/۵	۴/۸۲±۰/۳۲	۴۸/۷±۱/۷	۴/۷۶±۰/۸۱
آکرلیک		۵۱/۷±۱/۲	۱۳/۲۵±۳/۱۴	۵۶/۷±۲/۴	۱۵/۶۷±۴/۲۸	۵۲/۱۲±۱/۸	۱۶/۱۵±۲/۹۸
پشم		۳۲/۵±۱/۵	۶/۴۲±۱/۷۲	۳۲/۲±۱	۷/۱۶±۱/۲۵	۳۱/۱±۱/۴	۵/۹۲±۲/۰۴
پلی استر		۲۰/۱±۰/۵	۳۸/۵۴±۵/۶۲	۲۰/۳±۰/۶	۳۷/۹±۴/۱۸	۲۰/۷±۰/۶	۳۹/۲۵±۴/۱۹
پلی آمید		۲۱/۹±۰/۲	۵۵/۱۷±۷/۴۲	۲۱±۰/۳	۶۰/۳۵±۶/۷۳	۲۱/۲±۰/۴	۵۴/۳۷±۴/۲۶

پلی پیرول بدون اثر منفی روی خواص فیزیکی الیاف می تواند در تهیه الیاف رسانا استفاده شود.

ثبات شستشویی و سایشی نخهای پوشش دهی شده

همان طور که در بخشهای قبل نشان داده شد پلیمرهای رسانا روی الیاف، لایه ای تشکیل می دهند. ثبات و دوام این لایه بسیار با اهمیت است، زیرا ممکن است در اثر سایش یا شستشو این لایه از بین برود. برای مشخص شدن دوام این لایه ثبات شستشو و سایش به کمک آزمونهای ثبات شستشویی و سایشی رنگ منسوجات اندازه گیری شد. بدیهی است که این روشها برای اندازه گیری ثبات این نوع عملیات طراحی نشده و لازم است روشهای جدیدی برای این موضوع طراحی شود. در هر حال این آزمایش را می توان برای سنجش ثبات نسبی مورد استفاده قرار داد. مطابق با روشهای آزمون استاندارد شدت رنگ منتقل شده در اثر سایش از سطح کالای نساجی به سطح پارچه ای سفید را ثبات سایشی می نامند. شدت رنگ منتقل شده به پارچه سفید به طور

مقایسه چشمی با معیار خاکستری برای لکه گذاری [۳۵] سنجیده می شود. تغییر شدت رنگ کالای نساجی در اثر شستشو با مواد شوینده را ثبات شستشویی می نامند. تغییر شدت رنگ پارچه در اثر شستشو به طور مقایسه چشمی با معیار خاکستری برای تغییر رنگ [۳۶] سنجیده می شود. این ثباتها از درجه ۱ برای ثبات بد تا ۵ برای ثبات عالی درجه بندی می شوند [۲۶، ۲۷].

نتایج ثبات سایشی و ثبات شستشویی نمونه های الیاف پوشش داده شده با پلی آنیلین و پلی پیرول در جدول ۴ آمده است. نتایج این جدول نشان می دهد که در هر دو مورد پلی آنیلین و پلی پیرول ثبات شستشویی الیاف پوشش داده شده در حد بالایی قرار دارد، اما ثبات سایشی نمونه های پوشش داده شده کم است. ثبات شستشویی خوب الیاف پوشش داده شده می تواند به دلیل نامحلول بودن پلی آنیلین یا پلی پیرول تشکیل شده روی سطح الیاف در آب باشد. کم بودن ثبات سایشی الیاف پوشش داده شده به دلیل سطحی بودن پوشش دهی و عدم نفوذ پلیمر به داخل الیاف است [۳۴].

جدول ۴ ثبات سایشی و شستشویی نخهای پوشش داده شده با پلی آنیلین (نسبت مولی اکسیدان به آنیلین و نسبت وزنی الیاف به آنیلین برابر ۱:۱) و پلی پیرول (نسبت مولی اکسیدان به پیرول برابر ۱:۲ و نسبت وزنی الیاف به پیرول برابر ۱:۰/۵) و نخهای بدون پوشش.

نوع پوشش دهی	پوشش دهی با پلی پیرول			پوشش دهی با پلی آنیلین		
	پنبه	آکرلیک	پشم	پنبه	آکرلیک	پشم
ثبات						
سایشی (لکه گذاری)	۱	۱	۱	۱	۱	۱
شستشویی (تغییر رنگ)	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵

نتیجه گیری

الکتریکی یواف پوشش دهی شده وابستگی شدیدی به وجود ماده دوپه کننده پلیمر رسانا دارد. پلی آنیلین پوشش داده شده در سطح یواف معمولاً به حالت نارسا وجود دارد و برای اینکه یواف پوشش دهی شده رسانا شوند، باید آنها را با مواد دوپه کننده نظیر کلریدریک اسید دوپه کرد. در مورد یواف پوشش دهی شده با پلی پیروول مشاهده شد که این یواف بدون نیاز به دوپه شدن رسانایی الکتریکی زیادی دارند، اما به هر حال در اثر دوپه شدن این یواف با کلریدریک اسید رسانایی به مقدار قابل توجهی افزایش خواهد یافت.

از مشکلات استفاده از پلیمرهای رسانا برای کاهش مقاومت الکتریکی یواف، ناپایداری رسانایی آنهاست. شدت ناپایداری رسانایی الکتریکی بستگی به نوع پلیمر رسانای مورد استفاده دارد، به طوری که نمونه های پوشش دهی شده با پلی پیروول در حالت دوپه نشده بهترین پایداری رسانایی را دارند، روند کاهش رسانایی الکتریکی در نمونه های پوشش دهی شده با پلی آنیلین و پلی پیروول پس از دوپه شدن با کلریدریک اسید تقریباً یکسان است.

بررسی خواص فیزیکی نمونه های پوشش دهی شده با پلی آنیلین و پلی پیروول نشان دهنده عدم تغییر خواص فیزیکی یواف در اثر پوشش دهی است. در حقیقت پوشش دهی یواف متداول نساجی در اثر مطمئنی برای کاهش مقاومت الکتریکی یواف و دسترسی به یواف با رسانایی الکتریکی زیاد و خواص فیزیکی مناسب است، اما به هر حال ثبات سایشی یواف پوشش دهی شده کم است. پایین بودن ثبات سایشی موضوعی است که در آینده باید مورد توجه قرار گیرد.

یکی از روشهای کاهش مقاومت الکتریکی یواف، پوشش دهی یواف متداول نساجی با پلیمرهای رساناست. به این ترتیب یواف با مقاومت الکتریکی کم و خواص فیزیکی مناسب تهیه شد. کاهش مقاومت الکتریکی یواف بستگی به شرایط پوشش دهی، پلیمر رسانای مورد استفاده برای پوشش دهی، نوع یواف مورد استفاده و وجود ماده دوپه کننده دارد. نتایج پوشش دهی با پلی آنیلین و پلی پیروول نشان می دهد که هر دو پلیمر برای کاهش مقاومت الکتریکی یواف نساجی قابل استفاده هستند، اما استفاده از پلی پیروول در کاهش مقاومت الکتریکی مؤثرتر از پلی آنیلین است، به طوری که با پوشش دهی یواف پنبه، پشم، آکرلیک، نایلون و پلی استر با پلی آنیلین می توان به مقاومت مخصوص جرمی ۵ تا $17 \Omega g/cm^2$ دست یافت، در حالی که با پوشش دهی با پلی پیروول مقاومت مخصوص جرمی این یواف به 0.1 تا $2 \Omega g/cm^2$ کاهش خواهد یافت. یواف پشم و پلی استر بیشترین مقاومت الکتریکی را در یواف پوشش دهی شده دارند، زیاد بودن مقاومت الکتریکی در این یواف به دلیل ناپیکنواختی پوشش دهی سطح این یواف با پلیمر رسانا و وجود مناطق بدون پوشش در سطح این یواف است.

بررسی شرایط پوشش دهی نشان می دهد که اگر چه بدون توجه به شرایط پوشش دهی می توان مقاومت الکتریکی یواف را به مقدار قابل توجهی کاهش داد، اما برای دستیابی به کمترین مقاومت الکتریکی نیاز به انتخاب شرایط پهنه برای پوشش دهی است. مقدار کاهش مقاومت

مراجع

- Ito T., Shirakawa H. and Keda S., Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on the Surface of Concentrated Soluble Ziegler Type Catalyst Solution, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1**, 11-20, 1974.
- Hirase R., Hasegawa M. and Shirai M., Conductive Fibers based on Poly (ethylene terephthalate)-Polyaniline Composites Manufactured by Electrochemical Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1073-1078, 2003.
- Liu W. and Gao G., Preparation of Conductive Polyaniline Fibers by Continuous Forming- Drawn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 956-960, 2004.
- Malinauskas A., Chemical Decomposition of Conducting Polymers, *Polymer*, **42**, 3957-3972, 2001.
- Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J. and Smith P., Influence of Chemical Polymerization Condition on the Properties of Polyaniline, *Polymer*, **30**, 2305-2311, 1989.
- Armes S.P., Optimum Reaction Conditions for the Polymerization of Pyrrole by Iron (III) Chloride in Aqueous Solution, *Synth. Met.*, **20**, 365-371, 1987.
- Gospadinova N. and Terlemezyan L., Conducting Polymers, Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1443-1448, 1998.
- Taka T., EMI Shielding measurements on Poly (3-octyl thiophene) Blends, *Synth. Met.*, **41**, 1177-1180, 1991.
- Makela T., Isotalo H., Sten J. and Hujanen A., High Frequency Polyaniline Shields, *Synth. Met.*, **101**, 707-709, 1999.
- Strenger Smith J.D., Intrinsically Electrically Conducting Polymers, Synthesis Characterization and their Applications, *Prog.*

- Polym. Sci.*, **23**, 57-59, 1998.
11. Wesling B. and Postorefer J., Corrosion Prevention with an Organic Metalo Polyaniline, *Electrochimi Acta*, **4**, 2139-2147, 1999.
 12. Pomfret S.J., Adams P.N., Montman A.P. and Comfort N.P., Advances in Processing Routs for Conductive Polyaniline Fibers, *Synth. Met.*, **101**, 724-725, 1999.
 13. Andreatta A., Cao Y., Chiang J.C., Heeger A.J. and Smith P., Electrically Conductive Fibers of Polyaniline Spun from Solution in Concentrated Sulfuric Acid, *Synth. Met.*, **26**, 383-389, 1988.
 14. Scherr E.M. and Macdiarmid A.G., Polyaniline Oriented Film and Fibers, Grant No. N00014-90-J, Tech. Report No. 1990-4, March 1991.
 15. Gregory R.V., Improved Solution Stability and Spinability of Concentrated Polyaniline Solution Using N,N-Dimethyl Propylene Urea as the Spin Bath Solvent, *Synth. Met.*, **69**, 109-112, 1995.
 16. Andreatta A. Electrically Conductive Polyblends Fibers of Polyaniline and Poly(*p*-phenylene terephthalamide), *Polym. Comm.*, **31**, 275-278, 1990.
 17. Andreatta A. and Smith P., Processing of Counductive Polyani-line-UHMW Polyerhylene Blend from Solution in nonpolar Solvent, *Synth. Met.*, **55**, 1017-1022, 1993.
 18. Abraham D., Bharathi A. and Subramanyam S.V., Highly Conducting Polymer Blend Film of Polyaniline and Nylon 6 by Cosolvation in an Organic Acid, *Polymer*, **37**, 5295-5299, 1996.
 19. Nouri M., Haghighat Kish M. and Entezami A.A., Electrically Conductive Fibers of Polyaniline and Polyacrylonitrile Blend, *Iran. Polym. J. Sci. Technol.*, **18**, 8-17, 2005.
 20. Gregory R.V., Kimbrell W.C. and Kuhn H. H., Conductive Textile Composite, *Proc. 3RD Int. Sampe. Electronics Conf.*, 570-577, 1989.
 21. Oh K.W. and Kim S.H., Electrically Conductive Textiles by in Situ Polymerization of Aniline, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2094-2101, 1999.
 22. Anbarsan R., Jayaseharan J., Sudha M., Devi J.L., Nirmala P.V. and Gopalan A.J., Peroxosalt Initiated Graft Copolymerization of Anilin onto Rayon Fiber : A Kinetic Approach, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 468-478, 2001.
 23. Li H.H., Shi C.Q., Ye W., Li C. and Liang Y.Q., Polypyrrole Carbon Composite Film Prepared by Chemical Oxidation Polymerization of Pyrrole, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2149-2154, 1997.
 24. Boutrois J.P., Jolly R. and Petrescu C., Process of Polypyrrole Deposited on Textile Product: Characterization and Applications, *Synth. Met.*, **85**, 1405-1406, 1997.
 25. ISO-105-X12, Textile Tests for Color Fastness, 1993 .
 26. ISO 105-C01, Textile Tests for Color Fastness, Part I -Color Fastness to Washing, 1992.
 27. Morton W.E. and Hearle J.W.S., *Physical Properties of Textile Fibers*, The Textile Institute, London, UK, 509-511, 1975.
 28. Tzou K. and Gregory R.V., Kinetic Study of Chemical Polymerization of Aniline in Aqueous Solution, *Synth. Met.*, **47**, 267-277, 1992.
 29. Pud A.A., Rogalsky S.P., Shapoval G.S. and Korzhenko A.A., The Polyaniline Poly(ethylene terephthalate) Composite, *Synth. Met.*, **99**, 175-179, 1999.
 30. Kang E.T., Neoh K.G., Pun M.Y., Tan K.L. and Loh F.C., Charg Transfer Intractions between Polyaniline and Surface Functionalized Polymer Substrate, *Synth. Met.*, **69**, 105-108, 1995.
 31. Firase R., Shikata T. and Shirai M., Selective Formation of Polyaniline on Wool by Chemical Polymerization, Using Potassium Iodate, *Synth. Met.*, **146**, 73-77, 2004.
 32. Stafstrom S., Bredas J.L., Epestin A.J., Woo H.S. and MacDiarmid A.G., Polaron Lattice in Highly Conducting Polyaniline: Theoretical and Optical Studies, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1464-1467, 1987.
 33. Shacklette L.W., Han C.C. and Luly M.H., Polyaniline Blend in Termoplastics, *Synth. Met.*, **57**, 3532-3537, 1993.
 34. Nouri M., Haghighat Kish M., Entezami A.A. and Edrisi M., Conductivity of Textile Fibers Treated with Aniline, *Iran. Polym. J.*, **9**, 49-57, 2000.
 35. ISO 105-A03, Grey Scale for Assessing Staining, 1993.
 36. ISO 105-A02, Gray Scale for Assessing Change in Colour, 1993.