

البلمرة الكيميائية لشبه موصل بوليمري جديد (Maleate 4-4 diazobenzene phthalate polymer) (MDAM) باستخدام صبغة ازو ودراسة الخواص الكهربائية.

حميد عبد الرزاق حمادي و زياد طارق فلك و ناظم عبد الجليل عبد الله

و ضياء عبد الدايم عبد الامام

مركز أبحاث البوليمر ، جامعة البصرة

ISSN-1817-2695

((الاستلام 2007/1/7 ، القبول 2007/11/22))

المستخلص

تم في هذا البحث تحضير بوليمر جديد (Maleate 4-4 diazobenzene phthalate polymer) (MDAM) باستخدام البلمرة التكتيفية لثلاث مونوميرات هي المالك انهيدرايد Malic anhydride وحماض الفثاليك Phthalic acid وصبغة الأزو p-dihydroxyphenyl azobenzen. تم أولاً تحضير هذه الصبغة وتشخيصها باستخدام تقنيتي IR و UV لتشخيص كل من صبغة الأزو الجديدة والبوليمر المحضر الجديد وتم استخدام طريقة الصب Casting method لتحضير اغشية من البوليمر الجديد لدراسة خواصه الكهربائية باستخدام طريقة القطبين Two probes method حيث لوحظ ان التوصيلية الحجمية (σ_{dc}) للغشاء البوليمري هي (6.6×10^{-9} S/m) في درجة حرارة الغرفة وللبوليمر خواص اشباه الموصلات من خلال فحص المعامل الحراري للمقاومة النوعية للبوليمر ، كما ان للبوليمر استجابة بسيطة عند تشويبه بمادة اليود حيث لوحظ زيادة طفيفة في مقدار التوصيل الكهربائي للبوليمر .

Keywords: Conductivity, Semiconductor, monomer, Malic anhydride, azobenzen, MDAM.

المقدمة

جيدة .في عام 1977 تم الكشف عن احد هذه البوليمرات العضوية العازلة (بولي استلين PA) والذي يمكن ان يتحول الى بوليمر موصل بوساطة معاملته مع شوائب مناسبة بطرية الأكسدة والأختزال [5] تلى ذلك ظهور انواع مختلفة من البوليمرات الحلقية والاروماتية التي تسلك نفس هذا السلوك [6] هذه البوليمرات شكلت نوعاً او مجموعة جديدة سميت بالبوليمرات الموصلة (Conducting polymers) .

وسرعان ما اكتسب هذا النوع من البوليمرات اهتماماً كبيراً وواسعاً ويمكن القول ان الدافع الرئيس وراء هذا الاهتمام هو استخدام هذه المواد

البوليمرات جزيئات كبيرة متكونة من وحدات صغيرة مرتبطة مع بعضها تدعى الوحدات المونوميرية (Monomer Units) وتكون البوليمرات في بعض الاحيان بلورية التركيب (Crystalline) واحياناً اخرى غير متبلورة التركيب (Amorphous) او خليط من الاثنين. تفقر الغالبية العظمى من البوليمرات الى التوصيلية الكهربائية الجيدة لذلك اقتصر استخداماتها اعتماداً على خواصها الميكانيكية وصفاتها الكيميائية ، اما استخداماتها الكهربائية فقد اقتصر على العوازل الكهربائية [1-4] لما تتمتع به هذه المواد من خواص عزل كهربائي

(Dopant) [13] . بقي ان نشير الى ان اهتماماً واسعاً وقوياً قد انصب حول تحضير بوليمرات متبادلة (Conjugated Polymers) ذات فجوة طاقة صغيرة حيث بإمكان هذا الصنف من البوليمرات الموصلة ان يمتلك خواصاً ضوئية وكهربائية جيدة بدون الحاجة الى اي عملية تشويب مما يعني استقرارية عالية في الهواء [17] . وتعد الأصباغ العضوية (Organic Dyes) من المواد شديدة التلون التي تمتص الضوء ضمن مدى الطيف المرئي (400-800nm). وحيث ان المركبات العضوية التي يقع امتصاصها ضمن هذا المدى من الطيف تحتوي على سلسلة من الأواصر المزوجة المتبادلة والمرتبطة مع مجاميع واهبة (دافعة) للألكترونات [18-20] حيث تعتبر عملية التبادل بين الكترولونات الاواصر المزوجة احد الخصائص المهمة في عملية التوصيل الكهربائي [21]. الا ان هذه المواد الحساسة للضوء قد وجد انه من الصعوبة تحضيرها بشكل اغشية رقيقة وبساحات واسعة ما لم يتم تحضيرها بشكل بوليمرات مع الاحتفاظ بالمجاميع المسؤولة عن الصفات الكهربائية او تطعيمها على سلسلة بوليمرية مثل بولي كحول الفايثيل (PVA) او بولي حامض الاكرليك (PAA) والذان يحتويان على مجاميع فعالة مثل حامض الهيدروكسيل (OH) او الكاربوكسيل (COOH) وكما هو الحال في بولي الفا-نفثاليل اكريليت (PNA) [22] . وعليه فقد تم اختيار نوعين من الأصباغ العضوية ذات كفاءة تفلورية عالية وهما صبغة الفلوروسين (Flu.) والرودامين ب (Rh.B) [23-24]. ولغرض تحضير أغشية رقيقة من هذه الأصباغ بغية دراسة خصائصها الكهربائية وبيان امكانية تضمينها في الدوائر الكهربائية فقد استخدمت البلورة المشتركة لصبغة الرودامين ب (Rhodamine-B) مع بوليمر الأنيلين.

في مجال التطبيقات الصناعية وخاصةً الالكترونية منها لما تتميز به هذه المواد من خواص جيدة من حيث رخص الكلفة وسهولة الصنع و الحاجة الى درجات حرارة ترسيب منخفضة والمساحة الواسعة بالاضافة لما تتميز به هذه المواد من فعالية كهربائية (Electro activity) [5-6] كما ان الحصول على نواتر الكترونية متكاملة بابعاد دون المايكروية تكون باستخدام هذه المواد اسهل بكثير من استخدام تقنية اشباه الموصلات اللاعضوية [6] حيث ان استخدام هذه البوليمرات في مجال التطبيقات الالكترونية فتح فرعاً جديداً يعرف بالالكترونيات الجزيئية (Molecular Electronics) [6-9]. في المراحل الاولى لتطوير هذه البوليمرات ظهرت بعض المشاكل اعاقت هذا التطور , من هذه المشاكل عدم ذوبانها في اي من المذيبات (Insoluble) او الانصهار (Infusible) [10-12]. في السنوات الاخيرة تم الحصول على بوليمرات موصلة قابلة للذوبان والانصهار عن طريق اضافة بعض المواد الكيميائية الى الوحدة المونومرية , فعلى سبيل المثال يمكن الحصول على البولي ثايوفين قابل للذوبان في الكلوروفورم عن طريق اضافة مجاميع الالكيل الى الثايوفين الحاوية على ست ذرات كاربون [10,13,14,15] , الا ان اضافة هذه المجاميع ادى الى ظهور خواص اخرى غير مرغوب بها كإنخفاض التوصيلية الكهربائية في هذه البوليمرات [12,16,17] كما وان هذه السلسلة الجانبية تعمل بقوة عند درجات الحرارة العالية على ازالة الشوائب(Dopant) من البوليمر المشوب [10-13] مما جعلها غير مستقرة في درجات الحرارة العالية بالاضافة الى عدم استقراريتها في الهواء , ولغرض زيادة استقرارية هذه البوليمرات تم تحضير بوليمرات ذات سلاسل جانبية متفرعة (Sparser Side Chain) هذه السلاسل توفر مقاعد او غرف للشوائب

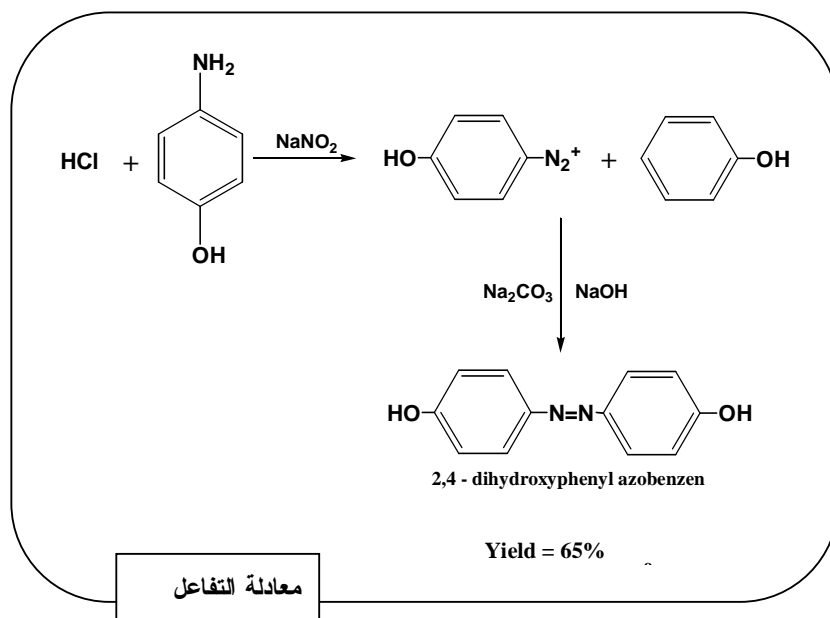
الجزء العملي

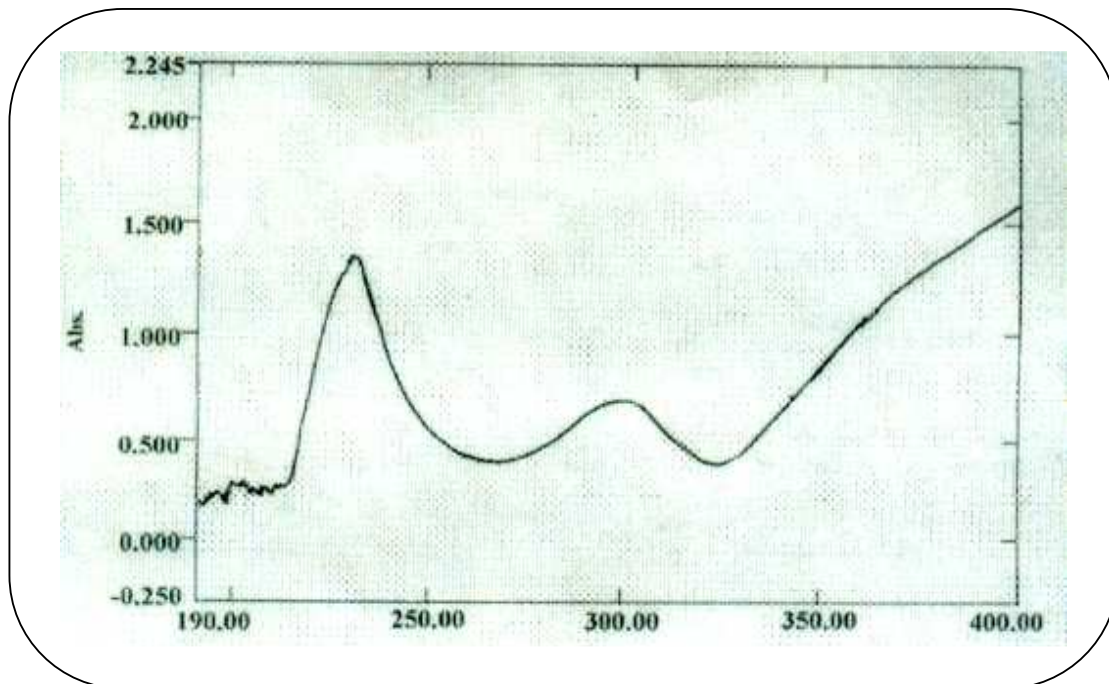
1- تحضير صبغة الازو (p-dihydroxyazobenzene) :

بشكل تدريجي مع الرج . بعدها يترك المزيج تحت الرج الميكانيكي لمدة (4) ساعات بدرجة حرارة تتراوح بين (10 °C – 15) , ترشح بعدها صبغة الازو الناتجة وتترك لتجف تحت الضغط الجوي الاعتيادي لمدة (24) ساعة . تم تشخيص الصبغة الناتجة بواسطة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية صنع SHIMADZU نوع UV-1601 في مذبذب الكلوروفورم بتركيز ($1 \times 10^{-4} M$) كما في الشكل (1) كذلك من خلال درجة الانصهار حيث كانت درجة الانصهار مطابقة للأدبيات . الأنة من الصعوبة تشخيص مجموعة -N=N- بأستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء وذلك لأن هذه الحزمة تكون ضعيفة جداً ومختفية غالباً تحت حزمة المط للمجموعة -C=C- الأروماتية لعلقة البنزين في أغلب المركبات الأروماتية وغالباً ماتستخدم مطيافية رامان لتشخيص المجموعة -N=N- . لذلك تم الأعتداد عل تشخيص حزمة الـ OH الحرة عند 3480 cm^{-1} عند أخذ طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغة المحضرة وكما في الشكل (2) بأستخدام مطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) صنع -Pye unicam نوع SP3-300 .

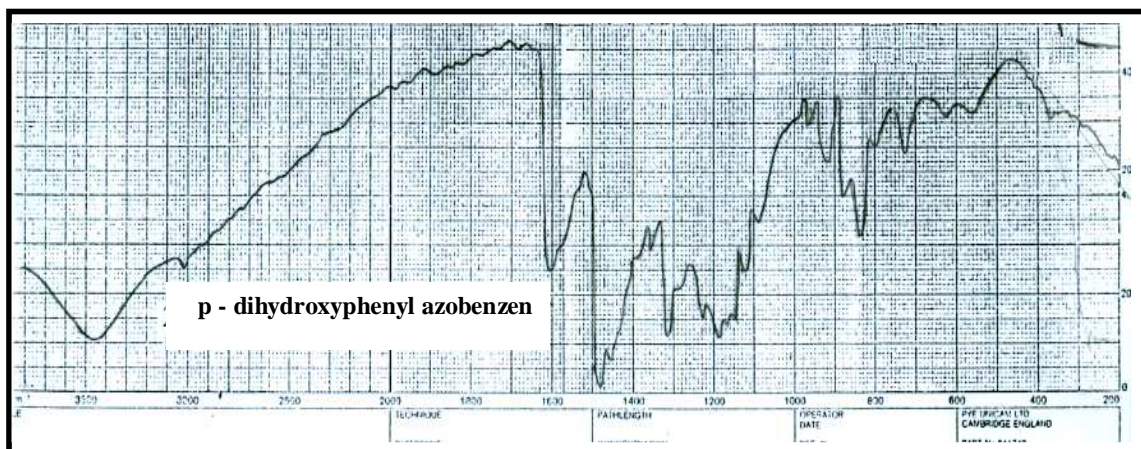
يوضع (0.05 mole) من المركب بارا هيدروكسي انيلين (مجهز من شركة BDH) في بيكر سعة (250 ml) ثم يضاف له (25ml) من حامض الهيدروكلوريك المركز (مجهز من شركة BDH) والمسخن لدرجة (70°C) بعدها يترك المزيج ليبرد الى درجة الصفر المئوي . يضاف الى المزيج السابق (50 ml) من الماء المقطر يتبعها اضافة (50 g) من الثلج , يبرد المزيج بعدها الى درجة (-5 °C) ويضاف له (5N) نترت الصوديوم NaNO_2 (مجهز من شركة H&W) ببطء من خلال قمع التقطير (12.5ml) من محلول خلال (30) دقيقة حيث يتكون محلول اصفر باهت هو محلول ملح الدايزونيوم .

يضاف الى محلول ملح الدايزونيوم الناتج (0.008 mole) من اليوريا (مجهز من شركة H&W) المذابة في الماء المقطر يتبعها اضافة المحلول الى محلول اخر يتكون من (0.05 mole) فينول (مجهز من شركة Merch) و (0.1 mole) هيدروكسيد الصوديوم (مجهز من شركة Fluka) و (0.15 mole) كاربونات الصوديوم (مجهز من شركة BDH) المذابة في (150 ml) ماء مقطر





الشكل (1) طيف الأشعة فوق البنفسجية لصبغة الأزو المحضرة



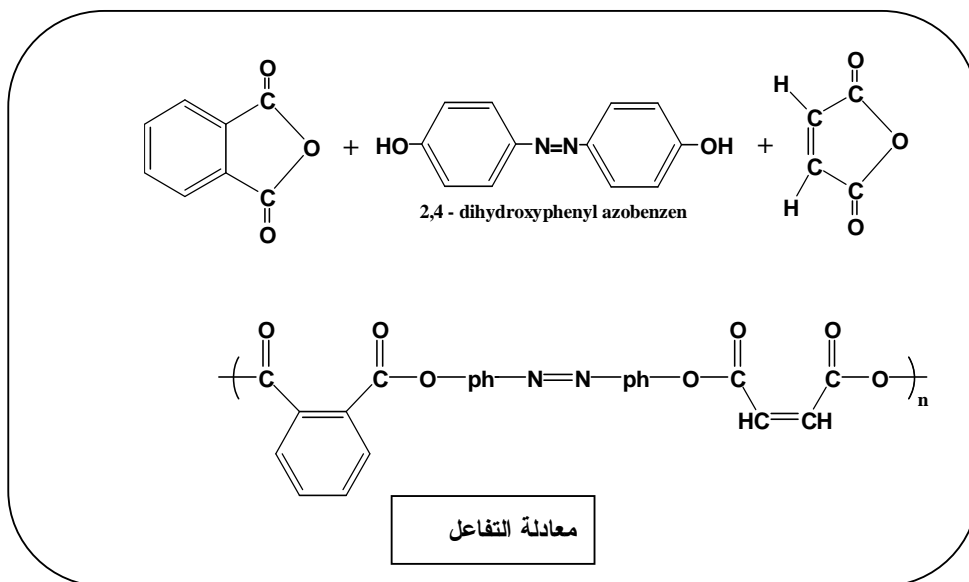
الشكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغة المحضرة

2- تحضير البوليمر:

المحضرة (داهيدروكسي أزو بنزين) باستخدام الاسيتون كمذيب (200 ml) و $ZnCl_2$ كعامل مساعد يترك المزيج تحت الرج الميكانيكي بدرجة حرارة ($60\text{ }^{\circ}C$) لمدة (6) ساعات حيث يترسب

شحن وعاء التفاعل المكون من ورق دائري ثلاثي الفتحات سعة 500 ml حاوي على مزاج ميكانيكي ومحرار وقمع فصل بـ (0.0244 mole) (من فتالك انهيدريد و (0.015 mole) من مالک انهيدريد و (0.023 mole) من صبغة الأزو

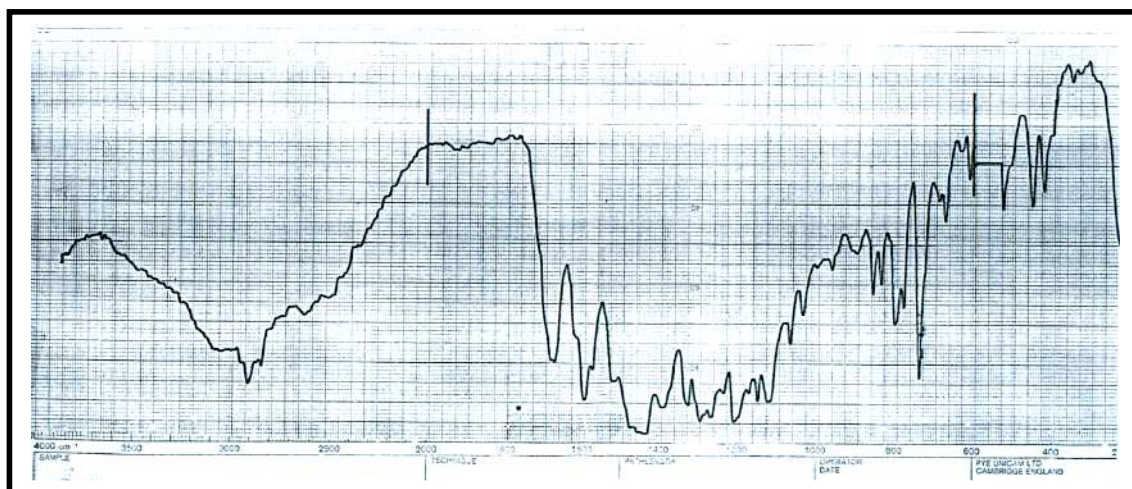
البوليمر ويتم ترشيحه وغسله بالماء المقطر والميثانول لعدة مرات .



-C-O (Ester) 1200 cm^{-1}
 -C-H (Olefin) 2895 cm^{-1} & 2850 cm^{-1}
 اما حزمة N=N فنكون في المنطقة 1575 cm^{-1}
 تقريبا وتكون ضعيفة جداً او انها غير فعالة في
 الاشعة تحت الحمراء . ويتم تشخيصها احيانا في
 اطياف رامان .

وباستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء تم تشخيص
 حزم المط (الاتساع) التالية والتي يمكن ملاحظتها في
 تركيب البوليمر الناتج وكما مبين في الشكل (3) وهذه
 الحزم هي :

OH bonding $3000-3100\text{ cm}^{-1}$
 C=C (Aromatic) 1595 cm^{-1}
 C=N (Triazol) 1595 cm^{-1}



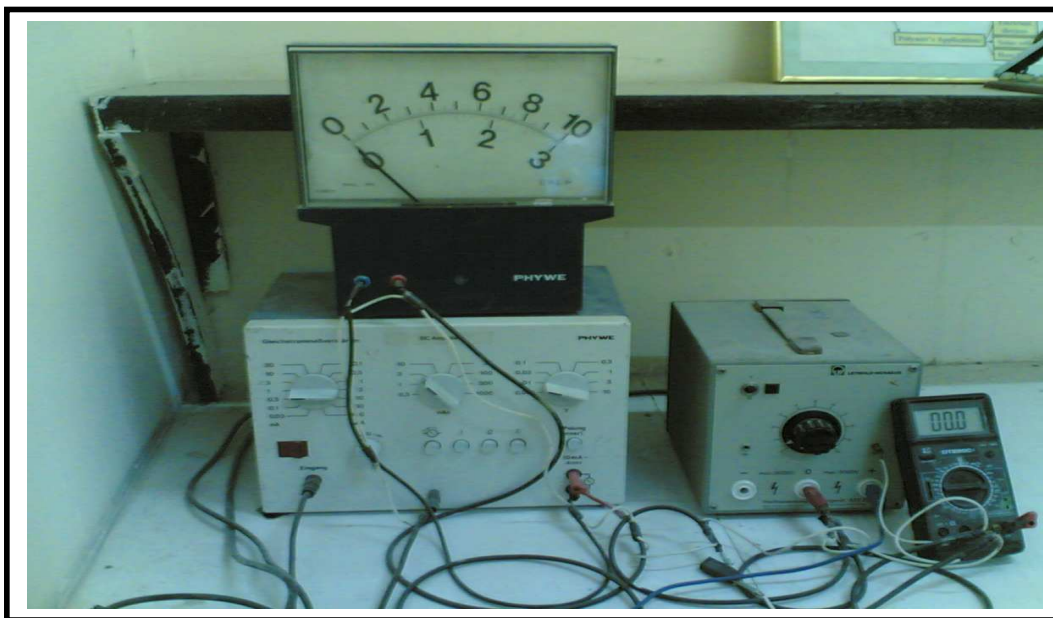
الشكل (3) طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمر المحضر .

بعد تنظيفها جيداً بالاسيتون لغرض التخلص من
 الدهون والوساخ ثم حضر محلول مركز
 concentrate من البوليمر باستخدام مذيب DMSO

ومن ثم تم تحضير نماذج القياس باستخدام طريقة
 الصب والتي تتلخص بتحضير سطح مستوي موزون
 بدقة، حيث توضع عليه نماذج المنيوم $1.5 \times 1.5\text{ cm}^2$

ترسيب الأقطاب عليها مسافة 30 cm من فتيلة التبخير وبعد تفريغ غرفة التبخير 10^{-6} torr يتم امرار تيار كهربائي في فتيلة التبخير يكفي الى تبخير الألمنيوم وأتمام عملية التبخير و بتمام ذلك تصبح الاغشية جاهزة لقياس الخواص الكهربائية, وبعدها تم تعريض البوليمر الى بخار المادة الشائبة (اليود) حيث آلية الشويب بتفاعلات الأكسدة والأختزال (Redox Reaction) حيث يمثل الشكل (4) الدائرة المستخدمة في القياس وبينت الدراسة ان طريقة التوصيل الكهربائي هي (Space charge limited current (S.C.L.C.)).

حيث يصب باستخدام قطارة على شرائح الألمنيوم ثم تترك شرائح الألمنيوم لمدة 24 ساعة حيث تؤخذ وتوضع في الفرن تحت درجة حرارة (60°C) لمدة 16 ساعة ثم ترفع درجة الحرارة تدريجياً الى 100°C خلال نصف ساعة حيث يترك الغشاء لمدة نصف ساعة عند هذه الدرجة الحرارية وبعد ذلك ترسب اقطاب المنيوم على السطح العلوي للغشاء بأستخدام CLABORGERATE UUMTECHNIC D.6980 WERTHIEM / MAIN , HD ISOB , RUDOLFBR & GMBH CO. في عملية ترسيب الأقطاب المعدنية على العينات حيث تتم عملية التبخير بوضع قطعة من الألمنيوم عالي النقاوة في فتيلة التبخير المصنعة من التنكستن ثم تثبت النماذج المراد



الشكل (4) الدائرة المستخدمة في قياس ميزة التيار-الفولتية.

النتائج والمناقشة :

ازدياد الفولتية ثم قياس التوصيلية الكهربائية في الاتجاه الامامي ضمن مدى التوصيل الاومي لنحصل على ($6.6 \times 10^{-9} \Omega.m^{-1}$) والشكل (6) يوضح العلاقة بين I و V للغشاء المحضر ضمن درجة حرارة الغرفة وبدون تشويب حيث نلاحظ التغير الواضح من التوصيل الاومي الى توصيل الاعاقفة بالشحنة الفراغية

يبين الشكل (5) العلاقة بين التيار (Current) I و الفولتية (Voltage) V في الاتجاهين الامامي والعكسي في درجة حرارة الغرفة, حيث نلاحظ ان التغير ضمن مدى الفولتيات الواطئ يكون اومي Ohmic contact ثم نلاحظ التغير في السلوك الى طريقة Space charge limited current مع

ويبين الشكل (7) العلاقة بين θ ونسبة التشويب الوزنية للبوليمر حيث نلاحظ انه مع أزيد نسبة التشويب فإن θ تتناقص وهذا التناقص يكاد يكزن خطأً في حين ان التغير بين التوصيلية الكهربائية للبوليمر المحضر عند درجة حرارة الغرفة كدالة لنسبة التشويب تزداد عند النسبة 2% من وزن البوليمر ثم تعود للتناقص مع ازدياد نسبة التشويب ويمكن ان يعزى هذا الى ان زيادة نسبة اليود الداخلى الى السلسلة البوليمرية يؤدي الى زيادة عدد الاصرة المزوجة المكسورة ضمن السلسلة الرئيسية ونتيجة لذلك تحصل سلسلة من التغيرات الجوهرية التركيبية داخل الشبكة البوليمرية وان زيادة الاصرة المزوجة المكسورة داخل السلسلة الرئيسية للبوليمر يقلل من انتقال دالة الموجة للالكترونات على طول هذه السلسلة مولدة مراكز أستطارة، وحيث ان التيار الكهربائي والتوصيلية الكهربائية يعتمدان بشكل كبير على انتقال الدالة الموجية المرافقة لحاملات الشحنة لذلك نرى هذا السلوك الموضح في الشكل (8) .

ويبين الشكل (6) العلاقة بين $(\log I - \log V)$ لغشاء بوليمري مشوب باليود حيث نلاحظ ان الية التوصيل الكهربائي لم تتغير ضمن مديات الفولتية العالية وهي SCLC ولكن نلاحظ في نفس الوقت تحسن في التوصيلية الكهربائية وهي توصف بالعلاقة التالية[25]:

$$J = \frac{9}{8} \mu_o \varepsilon_o \xi \theta (v^2 / d^3) \dots (1)$$

ξ ثابت العزل للبوليمر

ε_o السماحية الكهربائية للفراغ

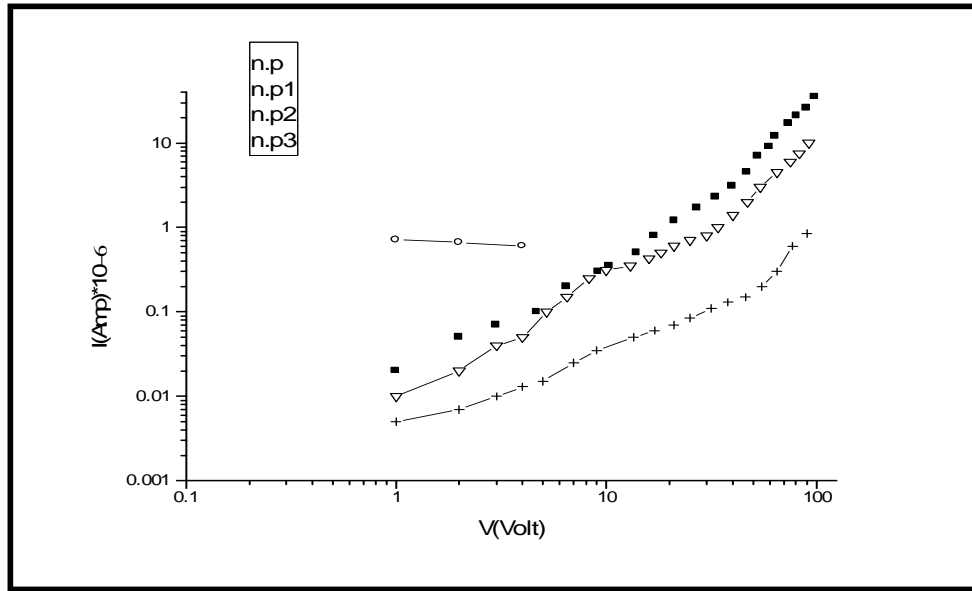
μ_o تحركية الكترولونات حزمة التوصيل

θ نسبة القانصات في حزمة التكافؤ الى القانصات الكلية $(P+P_1)$

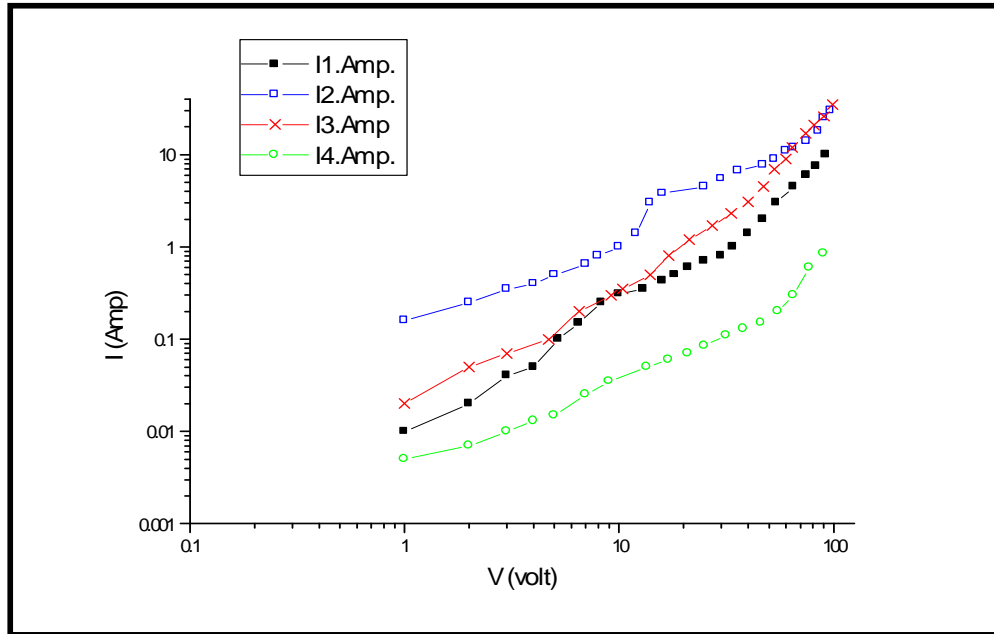
ويمكن حساب θ عملياً من العلاقة التالية[26]:

$$\theta = \frac{P_o}{P_p + P_t} = \frac{I_1}{I_2}$$

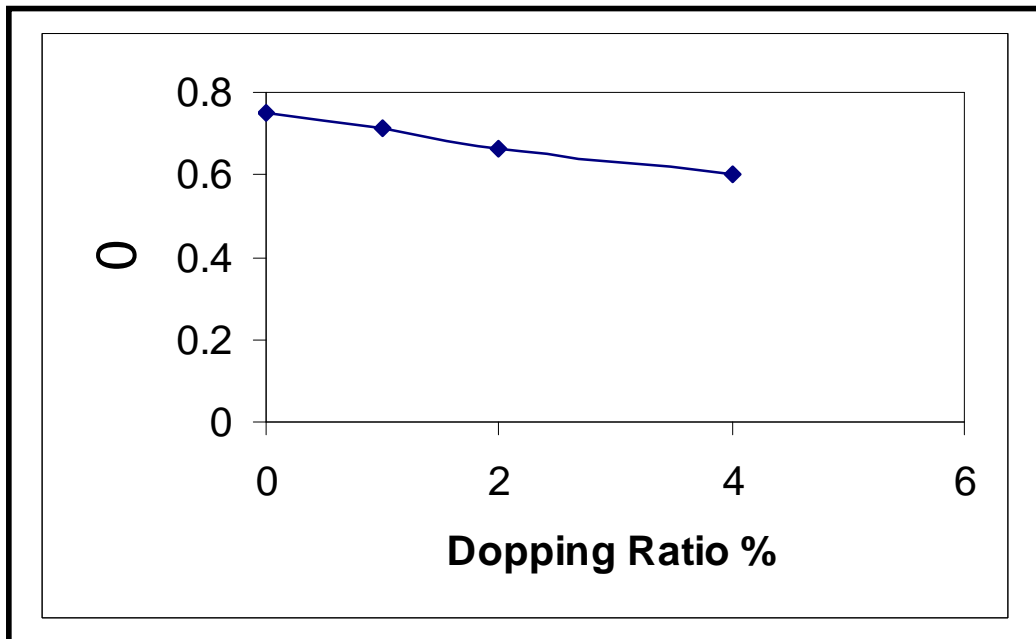
I_1 & I_2 are currents at the first region of the trap controlled and trap free square law respectively.



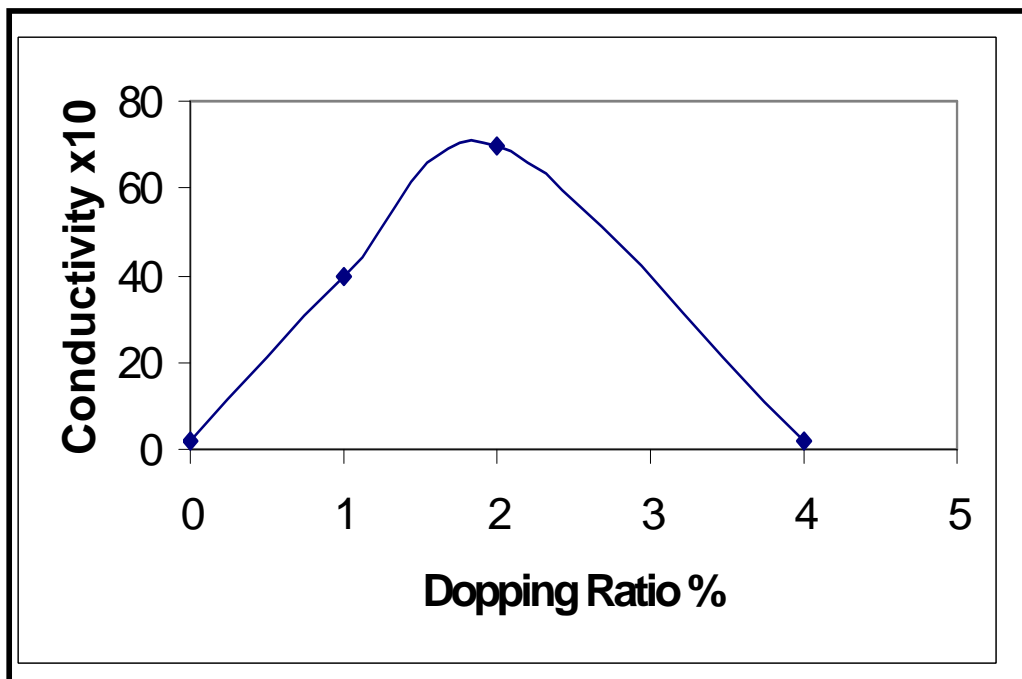
شكل (5) العلاقة بين (I-V) للغشاء البوليمري المحضر وعند نسب تشويب وزنية مختلفة



شكل (6) العلاقة بين $(\log I - \log V)$ للغشاء البوليمري المحضر وعند نسب تشويب وزنية مختلفة



شكل (7) تغير θ مع نسبة التشويب الوزنية باليود



شكل (8) تغير التوصيلية الكهربائية مع نسب التشويب الوزنية باليود

الاستنتاج

ميكانكية التوصيل الكهربائي للبوليمر المحضر بنوع التيار المحدد بشحنة الفراغ Space charge limited current وأن أفضل نسبة تشويب عند 2% من وزن الغشاء البوليمري ويمكن الاستفادة من هذا البوليمر في مجال التطبيقات الألكترونية والتي لا تتطلب توصيلية كهربائية عالية لما يتميز به من قابلية ذوبان في المذيبات العضوية وأمكانية فولتيه بالشكل المطلوب وعند درجة حرارة مناسبة .

من النتائج المستحصلة يمكن الاستنتاج بأن البوليمر المحضر يسلك سلوك شبة موصل بالأعتماد على قيم التوصيلية الكهربائية وأن التفاعل الحاصل بين الشائب اليود والبوليمر المنسوب ليس بالقوة الكافية لزيادة التوصيلية الكهربائية لمقادير كبيرة كما أن الشائب اليود يعمل وعند نسب عالية من التشويب الىخلق مراكز استطارة للدالة الموجية للألكترون مقللاً من تحريكة هذا الألكترون على طول السلسلة وتناقص التوصيلية الكهربائية مع زيادة نسبة التشويب وكما تم تحديد

المصادر :

- 1- R.W. Dyson , " **Specialty Polymers** " , Champan and Hall , N.Y., 3 (1986).
- 2- A.R.Blyth , " **Electrical Properties of Polymers** " , Cambridge University Press, London, 90 (1977) .
- 3- S.D. Sentukia, ANTEC 43, 414 (1985).
- 4- J. Mot and G. Pfisten, "**Electronic Properties of Polymers** " , John Wiley and Sons INC., 296 (1982).

- 5- C.K. Ching, C.R. Fincher, Jr. Y.W. Park, A.J. Heger , H. Shirakawa , E.J. Louis, S.C. Gao and A.G. Maediarmid , Phys. Rev. Lett., 39, 1098 (1977).
- 6- G. Tourillon and F. Garnier , J. Electronal. Chem., 135, 173 (1982).
- 7- J. paloheimo , E. Punkka, P. Kuivalain, H. Stubb and P. Yli - Lahti , Acta Polytechnica Scandinavica , Elect. Eng.

- Series, Edt. By J. Sinkkohen, 64, 178 (1989).
- 8- K. Kaneto , T. Asano and W. Takashinma, Jpn. J.Appl.Phys., 30, 215 (1991).
- 9- T.A. Skotheim(ed.), " **Hand Book of Conducting Polymer** " , Marcel Dekker, N.Y., 192 (1988) .
- 10- H. Isolato , M. Ahlskag, H. Subb, J. Kaakso, T. Karna, M. Jussila , and J.E. Osterholm , Synth. Met. 55 -57 , 3581 (1993) .
- 11- J.H. Burroughes , C.A. Jones and R.H. Friend , Nature, 335 ,137 (1988) .
- 12- S. Wang, H. Takahashi, K. Yoshino, K. Tanaka, and T. Yamabe, Jpn J.Appl. Phys., 29, 772 (1990) .
- 13- M. Ahlskag, Synth. Met. 72, 197 (1995) .
- 14- J.E. Osterholm, J. Leakso, P. Nyholm, H. Isotato , H. Stubb, O. Inganas and W.R. Saleneek, Synth. Met. 28 , C 435 , (1989) .
- 15- H. Naarman and P. Stroherigel, " **Hand Book of Polymers Synthesis , Part B**" , Marcel Dekker, N.Y., 1387 (1997)
- 16-K. Kaneto, S. Takeda and K. Yashino, J.of Applied Phy., 24, 553 (1985).
- 17-M. Kanifo, **Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers**", John Wily, Vol.4, Ch.13 (1997).
- 18-R.AG. Al-Wadi, "**Study of the Absorption & Fluorescence Spectra for Organic Dyes in the Visible Region**", M.Sc. Thesis, Basrah University, Iraq (1989).
- 19- T.A.A. Quall-Bader, "**Enhancement of Spectra properties for mixture dyes Laser** " , M.Sc. Thesis, Basrah university, Iraq (1990).
- 20- S.S.H. Al-Laibi,"**Study of spectral properties for mixed organic dyes** " , M.Sc. Thesis, Basrah University, Iraq, (1991).
- 21- J.M. Margolis , "**Conduction polymers and plastics** " , Chapman & Hall, Ltd., 14 (1989).
- 22- A.P. Piechowskian and G.R. Bird, Opt. Comm, 50, 386 (1984).
- 23- J. Paloheimo, E. Punkka, P. Kuivalainen, H. Stubb and P. Yli-Lahti, Acta Polytechnica Scandinavica, Elect.Eng.Series No.64, Edt. By J. Sinkkohen., 64, 178 (1989).
- 24- F. Dupuy and C. Rmliere, Opt. Comm, 51, 36 (1984).
- 25-H. Meier, "**Organic Semiconductors**", Verlag Chemistry .Germany, 25 (1974).
- 26- J. Chutia and K. Barua, J.Phys.D: Appl.Phys. 13, 9 (1980).

Chemical Polymerization of anew Semiconductive Polymer (Maleate 4-4- diazobenzene phthalate Polymer) (MDAM) Using New Azo Compound, Study of its Electrical Properties.

**Hameed A. hamadi , Ziad T. Falick , Nadhim A. Abdullah
And Dhiaa A. Abdullah**

Basrah University, Polymer Research Center.

Abstract:

Anew polymer has been prepared in this research by using condensation polymerization of three monomers which are Malic anhydride ,ophthalmic acid , and p-dihydroxyphenyl azobenzen .First of all, p-dihydroxyphenyl azobenzen was prepared and identified by the use of IR and UV to identify both the new p-dihydroxyphenyl azobenzen and the new prepared polymer .Then casting method was used to prepare the synthesized polymer thin films to study it's electrical properties by the use of two probes methods. It was notice that bulk conductivity of the polymer films (DC conductivity) was (6.6×10^{-9}) S/cm In room temperature . More ever, the polymer showed unremarkable response when unpurified with iodine since a small increase is noticed in the electrical conductivity.