# آلية التوصيل الكهربائي في البوليمرات الاروماتية

**اسعد فيصل خطاب[1] و هدى عبد الرزاق البكري[2]**

*[1] قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة الموصل، الموصل، جمهورية العراق*

*[2] قسم الصناعات الكيمياوية، المعهد التقني، هيئة التعليم التقني، الموصل، جمهورية العراق*

**الملخص:**

من أجل فهم آلية التوصيل الكهربائي في البوليمرات درسنا العلاقة بين التوصيلية الكهربائية للبوليمرات المتعاقبة النقية والمشوبة بحامض الفوسفوريك مع بعض الخواص الالكترونية لهذه البوليمرات مثل طاقة المستويات الالكترونية (LUMO, HOMO) وجهد التأين ، وقد لوحظت العلاقة الطردية بين قيمة التوصيلية الكهربائية مع طاقة الـ HOMO والـ LUMO والعلاقة العكسية مع جهد التأين في البوليمرات النقية . أما في البوليمرات المشوبة لوحظ ان الطاقات للمستويات الإلكترونية غير مهمة بقدر أهمية جهد التأين حيث لوحظت العلاقة العكسية .

**المقدمة:**

البوليمرات الموصلة للكهربائية هي انظمة تحتوي في تركيبها على الآصرة المزدوجة (C=C) أو الآصرة الثلاثية (C≡C) بصورة متعاقبة مع الأواصر المنفردة في سلسلتها ولها مواصفات غير اعتيادية في التوصيل الكهربائي حيث يمكن ان تمتلك مدى واسع من قيم التوصيلية تمتد من قيم التوصيلية في شبه الموصل الى المعادن [1] .

توجد عدة نظريات لتفسير الخواص الكهربائية في البوليمرات حيث ان التركيب الإلكتروني لسلسلة البوليمر يلعب دوراً مهماً في تحديد هذه الخواص .

بصورة عامة تفسر نظرية الحزم [2] band theory الخواص الكهربائية للمعادن واشباه الموصلات والعوازل . ان فجوة الطاقة band gap energy هي عبارة عن كمية الطاقة المحصورة بين أعلى مستوى طاقة اوربيتال جزيئي مشغول (HOMO) في حزمة التكافؤ valance band وأوطأ مستوى طاقة اوربيتال جزيئي غير مشغول (LUMO) في حزمة التوصيل (conduction band) قيمة هذه الفجوة تحدد مقدار التوصيل الكهربائي ، حيث ان التوصيل الكهربائي يحدث نتيجة انتقال الكترون من الـ HOMO الى الـ LUMO ومن ثم مغادرته خارج نطاق سيطرة النواة ، وقد اقترح موضوع السوليتون Soliton والبولارون polaron والبولارون الثنائي polaron [3] لتفسير هذه الظاهرة.

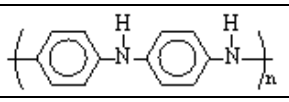
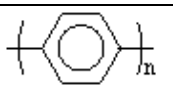
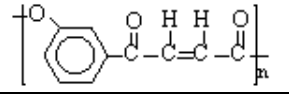
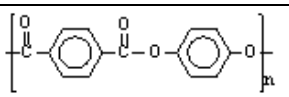
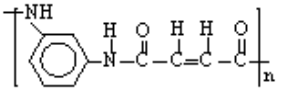
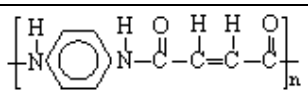
تتحسن التوصيلية الكهربائية في البوليمرات المتعاقبة بواسطة عملية التشويب (doping) [4] إن هذه العملية تتم بإضافة جزيئات صغيرة من أملاح المعادن أو اليود أو البروم أو المعادن وبكميات صغيرة وقد اقترح تكوين المعقدات ناقلات الشحنة charge transfer complexes بين البوليمر والمادة المشوبة التي تسلك سلوك حاملات الشحنة Charge carrierالمسؤولة عن نقل التيار الكهربائي خلال كتلة البوليمر . ان عملية التشويب هي عبارة عن عملية أكسدة او اختزال للمجاميع الفعالة في السلسلة البوليمرية . أما تأثيرها على مستويات الـ HOMO و الـ LUMO فيعتقد ان المواد المشوبة تضيف مستوى إلكتروني يقع بين الـ HOMO و الـ LUMO مما يسهل انتقال الإلكترونات بينها [5] .

في بحثنا هذا تم دراسة التوصيلية الكهربائية لمجموعة من البوليمرات المتعاقبة المعروفة وتأثير الخواص الفيزياوية مثل طاقات الـ HOMO و الـ LUMO وجهد التأين (IP) عليها قبل وبعد التشويب في محاولة لفهم آلية التوصيل الكهربائي في البوليمرات والتي تختلف عن الآلية في المعادن وأشباه الموصلات.

**طريقة العمل:**

حضرت البوليمرات المذكورة في الجدول (١) حسب الطرق المعروفة [6]

**جدول (١):** الصيغة التركيبية للبوليمرات المحضرة .

| Polymer | Structure |
|---|---|
| Polyaniline |  |
| polyphenylene |  |
| Polyester (I) |  |
| Polyester (II) |  |
| Polyamide (1) |  |
| Polyamide (2) |  |

**تحضير النماذج البوليمرية :**

حضرت نماذج البوليمر على شكل اقراص دائرية بقطر ٢ سم وسمك ٠,١ سم بكبس النموذج تحت ضغط (٥-٣) طن .

**عملية التشويب :**

شوبت البوليمرات بحامض الفوسفوريك (N 0.1) وذلك بتغطيس نماذج البوليمرات في محلول $H_3PO_4$ لمدة (٢٤ ساعة) ثم تجفيفها تحت الضغط المخلخل بدرجة حرارة الغرفة لمدة ٢٤ ساعة لغرض التخلص من الرطوبة والحامض الزائد .

**قياس التوصيلية الكهربائية :**

تم قياس التوصيلية الكهربائية الحجمية لنماذج البوليمرات النقية والمشوبة باستخدام خلية ذات ثلاث اقطاب وذلك بقياس التيار المار خلال حجم النموذج عند تسليط جهد كهربائي حسب المعادلة [7] :

$$\sigma = \frac{IL}{AV}$$

I= التيار المار (امبير) . L= سمك النموذج (سم) .

A= مساحة المقطع المؤثر في النموذج (سم$^2$) .

V= فرق الجهد المسلط (فولت) .

**القياسات الفيزيائية :**

تم حساب طاقات الـ HOMO و الـ LUMO وجهد التأين IP باستخدام (Austin Model) ($AM_1$)[٨] ضمن برنامج Chem office ، واجريت عملية التحليل الانحداري المنفرد باستخدام البرنامج الاحصائي (SPSS) .

## النتائج والمناقشة :

ان ميكانيكية التوصيل الكهربائي في البوليمرات تختلف عنها في المعادن وأشباه الموصلات ، حيث الدلائل تشير الى ان هناك عدة عوامل تلعب دوراً مهماً ، منها الخواص الإلكترونية للعامل المشوب مثل جهد اختزاله أو قابليته على سحب أو وهب الإلكترونات وكذلك التركيب الكيميائي لسلسلة البوليمر (٩) ووجود مجاميع معوضة على السلسلة مختلفة من ناحية الكثافة الإلكترونية والخواص الكهربائية . أما التركيب الفراغي للبوليمر فقد وجد بأن له دور كبير في التأثير على التوصيلية الكهربائية حيث التركيب البلوري للسلسلة البوليمرية وزوايا وأطوال الأواصر تؤثر في التوصيلية (١٠) .

حاولنا في بحثنا ايجاد تفسير لميكانيكية التوصيل الكهربائي في البوليمرات بصورة عامة استخدمنا البوليمرات المعروف استخدامها في هذا المجال وهي البولي انيلين والبولي فنيلين والبولي استر والبولي امايد ، ثم تشويب هذه البوليمرات بحامض الفوسفوريك وقيست التوصيلية الكهربائية قبل وبعد التشويب ، كما تم حساب بعض الثوابت الفيزيائية باستخدام برنامج ( التحليل الانحداري) كما في الجدول (٢).

**جدول (٢):** التوصيلية الكهربائية والثوابت الفيزياوية للبوليمرات النقية والمشوبة

| No | Polymers | Conductivity ($Ohm^{-1}. Cm^{-1}$) | | IP | | HOMO | | LUMO | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | قبل التشويب | بعد التشويب | قبل التشويب | بعد التشويب | قبل التشويب | بعد التشويب | قبل التشويب | بعد التشويب |
| ١ | Polyaniline | $2\times 10^{-11}$ | $٦,٨\times 10^{-٧}$ | 7.967 | 15.82 | -7.967 | -15.828 | 0.0447 | -7.804 |
| 2 | Polyphenylene | $2.3\times 10^{-12}$ | $4.8\times 10^{-8}$ | 8.623 | - | -8.683 | - | -0.339 | - |
| 3 | Polyester (1) | $1\times 10^{-13}$ | $1.1\times 10^{-8}$ | 9.535 | 9.535 | -9.535 | -9.535 | -1.23 | -1.24 |
| 4 | Polyester (2) | $1.9\times 10^{-13}$ | $5.5\times 10^{-8}$ | 9.111 | - | -9.1112 | - | -1.2824 | - |
| 5 | Polyamide (1) | $1\times 10^{-13}$ | $8.9\times 10^{-9}$ | 8.523 | 16.009 | -8.523 | -16.009 | -0.909 | -12.715 |
| 6 | Polyamide (2) | $1\times 10^{-13}$ | $1.9\times 10^{-10}$ | 8.254 | - | -8.254 | - | -1.0159 | - |

بصورة عامة نلاحظ ان هناك زيادة في قيمة التوصيلية الكهربائية للبوليمرات بعد تشويبها ، حيث تحول البوليمر من عازل الى شبه موصل ، ان بروتون الحامض المضاف يعمل على برتنة بعض الذرات الموجودة في سلسلة البوليمر مثل الأوكسجين أو النتروجين أو المجاميع غير المشبعة مما يؤدي الى حدوث خلل في التعاقب وبالتالي زيادة التوصيل الكهربائي [١١].

ان مقدار الارتفاع في قيمة التوصيلية الكهربائية للبوليمرات بعد تشويبها تختلف من بوليمر الى آخر وهذا حسب اعتقادنا يعود الى القابلية المختلفة لبروتون الحامض على برتنة الذرات المختلفة الفعالة ذات أعلى كثافة إلكترونية في سلسلة البوليمر بسبب اختلاف الكثافة الإلكترونية على هذه الذرات مما يؤدي الى الاختلاف في قابلية البروتون على الارتباط بهذه الذرات (جدول٣) أو نتيجة اختلاف جهد التأين لهذه السلاسل(جدول ٢) .

**جدول (٣):** أعلى كثافة إلكترونية على الذرات المختلفة في سلاسل البوليمر

| No | Polymer | الكثافة الإلكترونية على الذرات المختلفة |
|---|---|---|
| 1 | Polyaniline | N = -0.252566 |
| 2 | Polyester (1) | $^*$O = -0.34504 |
| 3 | Polyester (2) | $^*$O = -0.327511 |
| 4 | Polyamide (1) | $^*$O = -0.356073 |
| 5 | Polyamide (2) | $^*$O = -0.348016 |

* اوكسجين مجموعة الكاربونيل

نلاحظ في الجدول (٢) ان قيمة التوصيلية الكهربائية للبوليمرات النقية غير المشوبة تتناسب طردياً مع قيم طاقات HOMO و LUMO وعكسياً مع IP وقد كانت هذه العلاقة ذات حدود ثقة عالية عند اجراء التحليل الانحداري المنفرد جدول (٤) .

**جدول (٤):** التحليل الانحداري المنفرد للبوليمرات النقية(١) والمشوبة (٢).

| المتغير المعتمد | R معامل الارتباط | $R_2$ | a الثابت | b الثابت |
|---|---|---|---|---|
| $LUMO_1$ | 0.776 | 0.6 | $5.324\times 10^{-11}$ | $5.352\times 10^{-11}$ |
| $HOMO_1$ | 0.735 | 0.54 | $4.09\times 10^{-10}$ | $4.489\times 10^{-11}$ |
| $IP_1$ | 0.735 | 0.54 | $4.09\times 10^{-10}$ | $-4.5\times 10^{-11}$ |
| $IP_2$ | 0.847 | . | $4.7\times 10^{-10}$ | $-5\times 10^{-11}$ |

* الرقم (١) يعني قبل التشويب . * الرقم (٢) يعني بعد التشويب .

أما في حالة البوليمرات المشوبة فلم نحصل على علاقة بحدود الثقة عند إجراء التحليل الانحداري مع الـ HOMO و الـ LUMO بينما كانت العلاقة واضحة مع جهد التأين IP بثابت تصحيح مقداره ٠,٨٤٧ .

## الاستنتاج :

ان قيمة طاقات الـ HOMO و الـ LUMO تلعب دوراً كبيراً في سريان التيار الكهربائي خلال كتلة البوليمر في حالة البوليمرات النقية لينتقل الإلكترون من الـ HOMO الى الـ LUMO ومغادرته الى محيط جزيئة أخرى في اوربيتال الـ HOMO أي ان عملية التوصيل الكهربائي هي عبارة عن مغادرة الإلكترون المحيط الإلكتروني من مستويات طاقة اوربيتال التوصيل في إحدى الجزيئات ثم رجوعه الى مستويات طاقة اوربيتال

التكافؤ لجزيئة أخرى وهكذا تستمر العملية بالتناوب من جزيئة الى أخرى خلال كتلة البوليمر كما في الشكل أدناه.

في هذه الحالة فان قيمة فجوة الطاقة غير مهمة بقدر اهمية التوزيع الإلكتروني بين الـ HOMO و الـ LUMO فقط .

أما في حالة البوليمرات المشوبة فان العملية ستجري بشكل آخر . ان المادة المشوبة تكون نوع من الترابطات الجزيئية مع سلسلة البوليمر وأن قوة هذه الترابطات تعتمد على جهد التأين للبوليمر ، فكلما قل جهد التأين للبوليمر ازدادت قابلية المادة المشوبة على سحب الإلكترون في سلسلة البوليمر فتزداد قوة الترابط وبالتالي تؤدي الى حدوث خلل في التعاقب وزيادة في التوصيلية والعكس صحيح . وهذا الشيء واضح من التحليل الانحداري المنفرد حيث العلاقة كانت عكسية .

**المصادر :**


1. G.P. Evans, Advances in polymer Science, (1990), 44, 1.
2. A.R. Blythe, "Electrical properties of polymers" Cambridge university press (1979).
3. M.T. Rice, J. Timonen, Phys. Lett, (1979), 73A, 368.
4. H. Shirakawa, E.T.Louis, A.G. Mac.Diarmid, C.K. Chiange and A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1977), 578.
5. S. Roth, materials Science Forum, (1989), 42, 1-16.
6. H.A. Younis, PhD Thesis, Mosul Univ (2002).
7. ASTM, Annual Book of standards, (1981), part 39, Philadelphia.
8. Dewar M. J. S., and Thiel W., J. Am.Chem. Soc., (1977), 99, P.4899-4907.
9. Y.A. Shahab and A.F.Khattab, Iraq, J. Polymer, (2002), Vol.6, No.1.
10. S.M. Ahmed, MSc Thesis, Mosul Univ., (2004).
11. A.F.Khattab. and A.S. Muhamad, J. of Science and Education 16, (2004), No. 2, 48.


# Study the mechanism of electrical conductivity in polymers


**As' ad Faisal Khatab[1] and Huda Abdul Razak Al- Bakry[2]**

*[1] Department of Chemistry, College of Science, University of Mosul, Mosul, Iraq*
*[2] Department of Chemical Industries, Technical Institue, Committee of Technical Education, Mosul, Iraq*



## Abstract:

To understand the mechanism of electrical conductivity in polymers we have been studied the relation between the electrical conductivity of pured and doped polymers by phosphoric acid with some electronic properties like ionization potential (IP) and the energy of electronic levels (HOMO and LUMO).

We noticed that the conductivity of pured polymer was increased with increasing HOMO and LUMO energies while it was decreased with increasing of IP. In the same way there are no relations between the conductivity of doped polymers and the electronic energy state meanwhile it was decreased with IP.