التفاعل الكهروكيمائي لبوليمر مالكانهايدرايد.

حميد عبد الرزاق حمادي*
امجد طاهر بتور**
ناظم عبد الجليل عبدالله*
محمد توفيق عبيد*
*جامعه البصرة، مركز ابحاث البوليمر، قسم علوم المواد.
**جامعة البصرة، كلية الصيدلة،قسم الكيمياء الصيدلانية.

المستخلص:

تم في هذا البحث استخدام الخلية الكهروكيميائية و محلول مكون من مونمر مالك انهايدرايد ومذيب DMSO حيث تم الاستعاضة عن درجة الحرارة و العامل المساعد بالمجال الكهربائي للخلية الكهرو كيميائية مما شكل بعدا جديدا في إضفاء نقاوة على البوليمر المحضر ومن ثم تحديد أحسن الظروف العملية المناسبة لأجراء عملية البلمرة وتم تشخيص البوليمر المحضر باستخدام تقنيتي مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) و مطيافية فوق البنفسجية (UV) حيث أثبتت هذه الدراسة أن فجوة الطاقة للبوليمر المحضر هي 3.17 ev تلى ذلك قياس الخواص الكهربائية للبوليمر المحضر من خلال قياس مميزة التيار الفولتية وتأثير عملية تشويب الغشاء باليود على هذه الخواص حيث لوحظ ان هنالك تحسناللتوصيليه الكهربائية مع زيادة نسبة التشويب باليود وان آلية التوصيل الكهربائي للبوليمر المحضر هي من نوع التيار المحدد بشحنة الفراغ space charge limited current وكما بينت الدراسة أن البوليمر المحضر يسلك سلوك أشباه الموصلات وكذلك وجود قوة تفاعل لا باس بها بين شائب اليود والبوليمر المشوب.

المقدمة:

البوليمرات جزيئات كبيرة متكونة من وحدات صغيرة مرتبطة مع بعضها تدعى الوحدات المونمرية (Monomer unit) وتكون البوليمرات في بعض الاحيان بلورية التركيب وأحيانا أخرى غير متبلورة آو خليط بين الاثنين وتفتقد الغالبية العظمى من البوليمرات إلى التوصيلة الكهربائية الجيدة لذلك اقتصرت استخداماتها اعتمادا على خواصها الميكانيكية وصفاتها الكيميائية . أما استخداماتها الكهربائية فقد اقتصرت على العوازل الكهربائية (1-3) لما تتمتع به هذه المواد من خواص عزل كهربائية جيدة. في عام 1977 تم الكشف على أن احد البوليمرات العضوية العازلة (بولي استيلين PA) يمكن أن يتحول إلى بوليمر موصل بواسطة إضافة شوائب مناسبة(4-5) . وتبرز أهمية هذا الاكتشاف في كونه البداية في تغييرالمألوف حيث تعرف البوليمرات أساسا بأنها غير موصلة كهربائية. تلى ذلك ظهور أنواع مختلفة من البوليمرات الحلقية والاروماتية التي تسلك نفس السلوك (6) هذه البوليمرات شكلت نوعا جديدا عرف البوليمرات الموصلة(Conducting Polymers) وسرعان ما اكتسب هذا النوع من البوليمرات اهتماما كبيرا وواسعا ويمكن القول ان الدافع الرئيسي وراء هذا

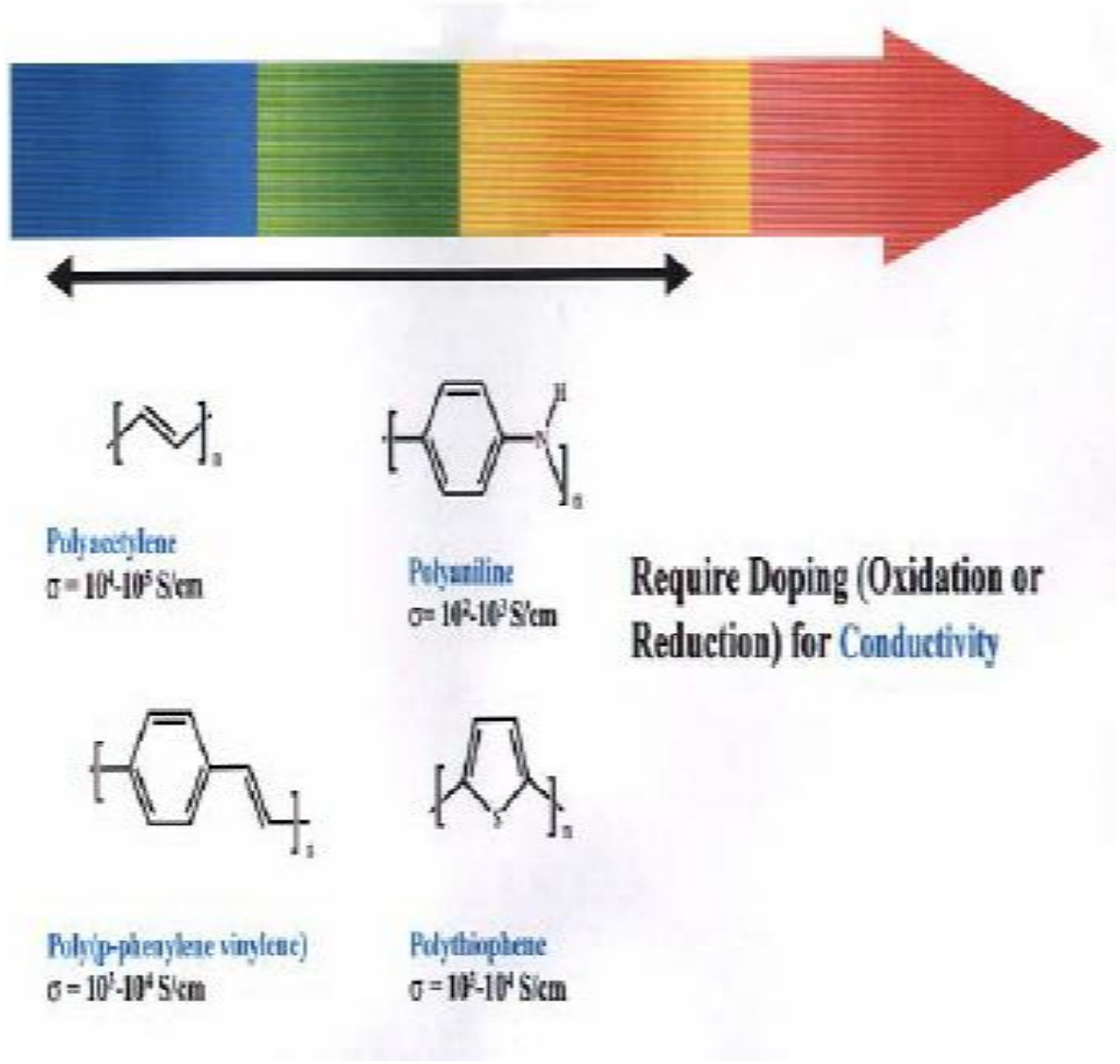
الاهتمام هو استخدام هذه المواد في مجال التطبيقات الصناعية وخاصة الالكترونية منها لما تمتاز به هذه المواد من خواص جيدة من حيث رخص الكلفة وسهولة التصنيع. ودرجات حرارة الترسيب المنخفضة والمساحة الواسعة بالإضافة لما تتميز به هذه المواد من فعالية كهربائية كما ان الحصول على دوائر الكترونية متكامله بأبعاد دون المايكروية تكون اسهل باستخدام تقنية أشباه الموصلات العضوية حيث استخدام هذه البوليمرات في مجال التطبيقات الالكترونية فتح فرعا جديدا يعرف بالالكترونيات الجزيئية (Molecular electronic) (6).

في المراحل الأولى لتطور هذه البوليمرات ظهرت بعض المشاكل أعاقت هذا التطور ومنها عدم ذوابنها في أي من المذيبات العضوية (Insoluble) أو الانصهار (infusible) (12-10) وتلى ذلك بحوث عديدة لغرض التخلص من هذه المشاكل والتي تعيق استخدام هذا النوع من البوليمرات في الكثير من التطبيقات وخاصة الالكترونية والبصرية عن طريق إضافة بعض المجاميع الكيميائية إلى الوحدة المونمرية (14-13) ألا أن إضافة هذه المجاميع أدى إلى ظهور خواص أخرى غير مرغوب فيها مثل انخفاض التوصيلة الكهربائية في هذه البوليمرات (١٥و١٢) وكما أن هذه السلسلة الجانبية تعمل وبقوة عند درجات الحرارة العالية على ازالة الشوائب (Dopant) من البوليمر المشوب (-10 13) مما جعلها غير مستقرة في درجات الحرارة العالية بالإضافة إلى عدم استقرارية هذه الشوائب في الهواء. بالآونة الأخيرة اتجه صوب تحضير بوليمرات متبادلة (Conjugated polymers) ذات فجوة طاقة صغيرة وخواص كهربائية وبصرية جيدة دون الحاجة إلى أي عملية تشويب.

ويوضح الشكل (1) بعض أنواع البوليمرات الموصلة مع توصيلاتها الكهربائية.

وقد أثبتت الدراسات والبحوث الحديثة أن البوليمرات الموصلة تمتلك توصيلية كهربائية تتراوح بين ($10^{-8}\Omega.cm^{-1}$) إلى($10^{6}\Omega.cm^{-1}$) ومشكلة بذلك طيفا واسعا من التوصيلية الكهربائية والإمكانية العالية للكثير من التطبيقات الالكترونية ومن الأمثلة على هذه التطبيقات الالكترونية دخول هذه البوليمرات في تصنيع الثنائيات (Diodes) وترانزستور تاشير المجال (FET) والمتسعات الكهربائية والخلايا الشمسية وأجهزة العرض البصرية والثنائي باعث للضوء وحديثا تم إدخال هذه البوليمرات في المجال العسكري عن طريق طلاء الطائرات والدبابات بطبقة رقيقة من هذه البوليمرات لها القابلية على تغيير لونها بتسليط مجال كهربائي بسيط وعليه يمكن القول ان مستقبل هذه المواد يمكن ان يكون مشرقا جدا.

Insulators	Semiconductors	Metals	Superconductors
$\sigma < 10^{-7}$	$10^{-7} < \sigma < 10^{2}$	$\sigma > 10^{2}$	$\sigma >> 10^{20}$



الشكل (١) التوصيليه الكهربائيه لبعض البوليمرات الموصله مع صيغها التركيبيه

الجزء العملي :

أ.المواد المستخدمة في البحث :

١. مالك انهايدرايد

تم تجهيزه بواسطة شركة Aldrech chemicals and sertilizer (L.t.d) Udhna hyjorat –india ووزنه ألجزيئي 98.06 ودرجة الانصهار ^{o}C 54-56 علما انه استخدم في هذا البحث بدون أجراء أي عملية تنقية.

٢. المذيبات

المذيب المستخدم هو Dimethyl sulfoxide (Dmso) وصيغته $(CH_3)_2So$ ووزنه ألجزيئي 78.13 وكثافته g/ml 1.1 ودرجة الانصهار ^{o}C melting point 18-19 ومجهز من قبل شركة CHEM – SUPPLY PTY.LTD

٣. الشوائب

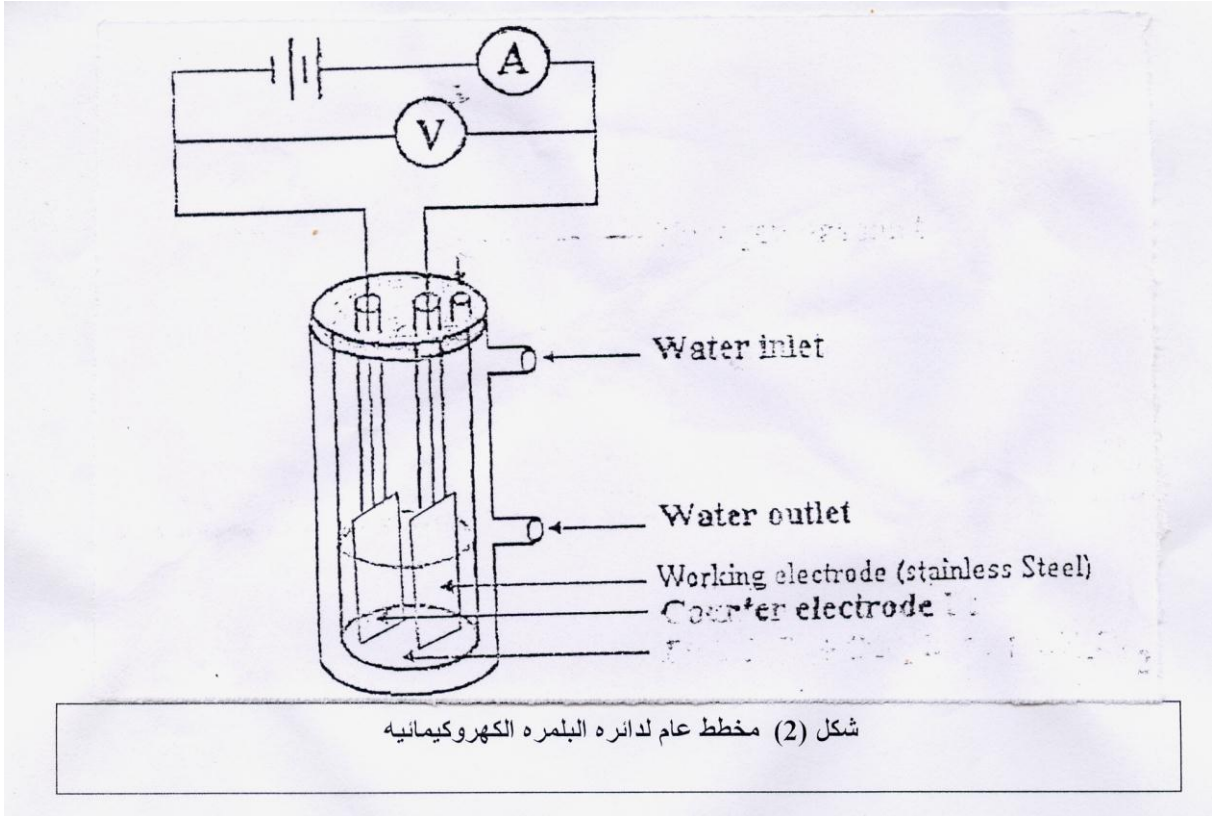
الشائب المستخدم في هذا البحث هو اليود I_2 وهو مجهز من قبل fluka ووزنه ألجزيئي 253.81 ودرجة الانصهار ^{o}C113 ودرجة غليانه ^{o}C 184 وكثافته g/ml 4.930 .

ب. البلمرة الكهروكيميائية

حضرت جميع الأغشية في هذا البحث باستخدام محلول الكتروليتي تركيزه M 0.1 من مالك انهايدرايد علما ان هذا المونومر لم تجر عليه أي عملية تنقية وفي درجة حرارة الغرفة وبقطبين عاملين هما من الفولاذ المقاوم للصدأ stainless steel حيث كانت مساحة القطب العامل cm^2 2 والقطب المضاد cm^2 4 .

تتم عملية البلمرة في الخلية الكهروكيميائية المبينة في الشكل .2 وباستخدام الدائرة الكهربائية المبينة في الشكل ٢. وحسب الخطوات التالية :

١. ينظف قطب الفولاذ المقاوم للصدأ بصورة جيدة وباستخدام الأسيتون والماء المقطر ولعدة مرات .
٢. تستخدم شريحة من الفولاذ المقاوم للصدأ وبمساحة $2cm^2$ بعد تنظيفها بالطريقة الأنفة الذكر كقطب عامل.
٣. تنظيف خلية البلمرة الكهروكيميائية تنظيفا جيدا بالميثانول والماء المقطر لعدة مرات يلي ذلك وضع المحلول الحاوي على المذيب والمونمر في هذه الخلية.
٤. وضع انحياز على الخلية باستخدام مجهز قدرة من نوع LIY 130.LD HERAEUS وبفولتية ثابتة constant voltage لإنجاز عملية البلمرة والتي تستمر لمدة 25ساعة متواصلة.
٥. يؤخذ المحلول داخل الخلية الكهروكيميائية لغرض أجراء عملية تبخير المذيب باستخدام rotary evaporator ثم يوضع في فرن بدرجة حرارة 30 درجة مئوية وتحت ضغط مخلخل 25 ملم زئبق ولمدة 24 ساعة ثم يغسل الراسب بالميثانول والماء المقطر الساخن ولعدة مرات لإزالة المونمرات غير المتبلمرة والتي تؤثر على نقاوة البوليمر المحضر.

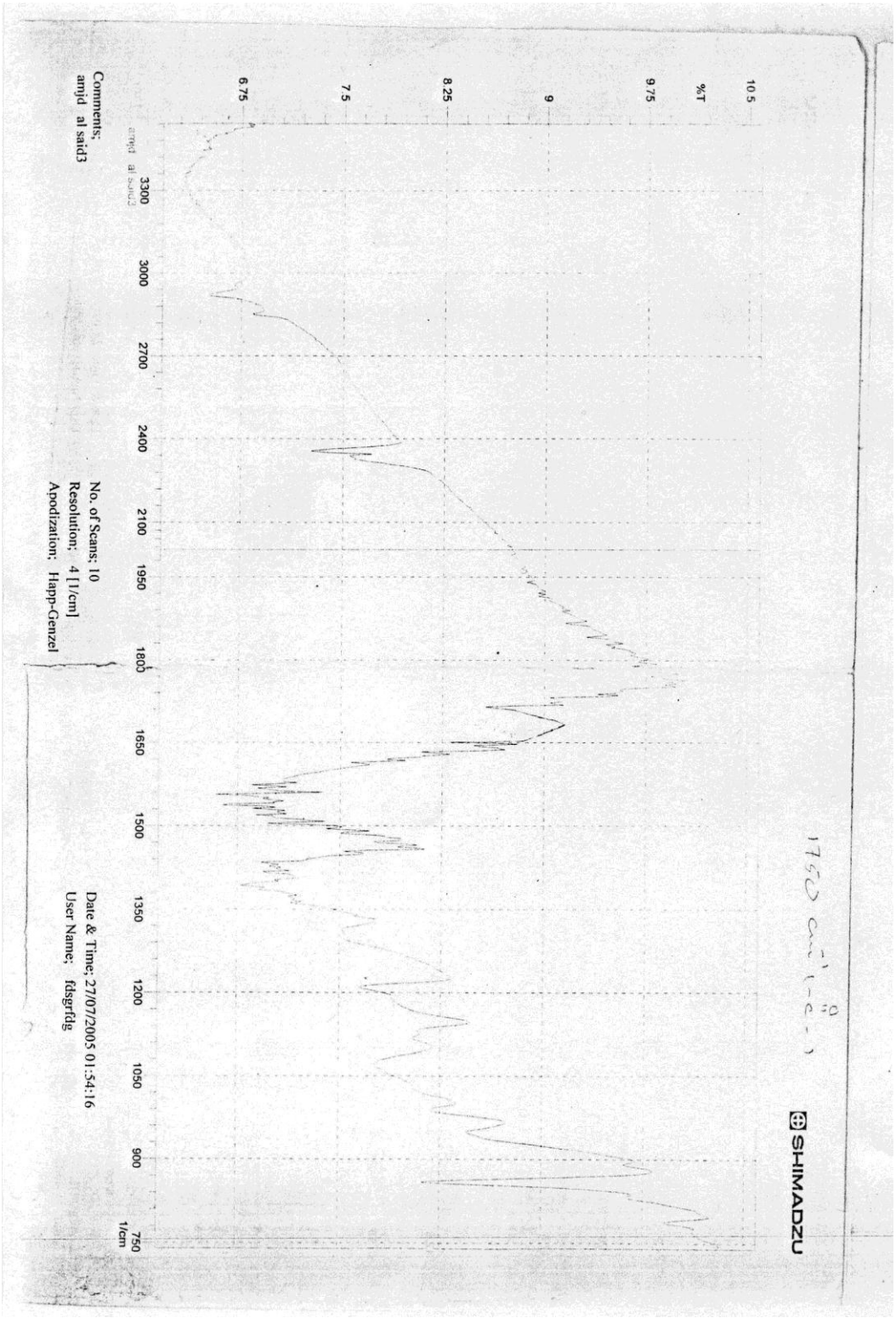


شكل (2) مخطط عام لدائره البلمره الكهروكيميائيه

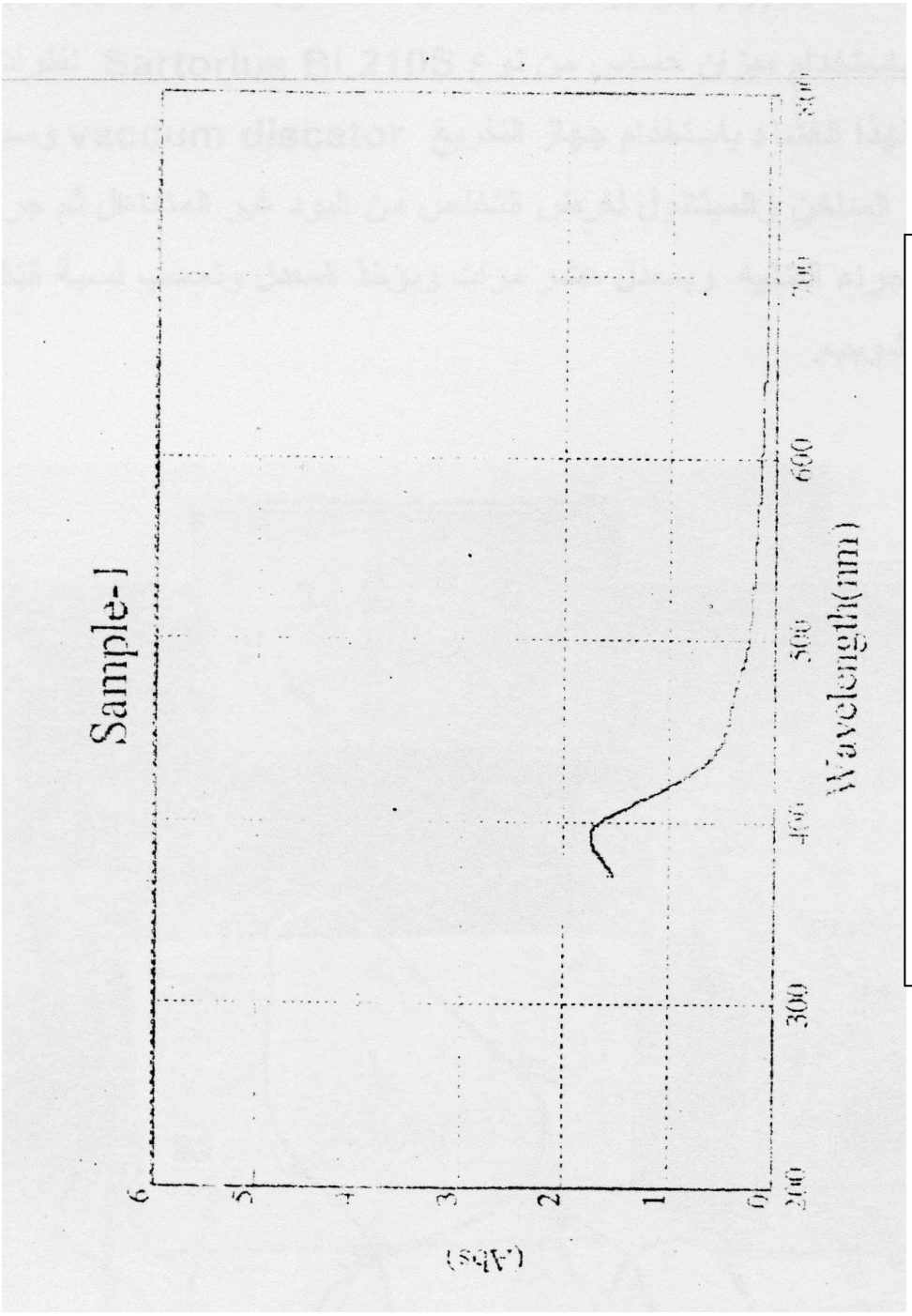
تحضير النماذج

تم تحضير جميع النماذج في هذا البحث باستخدام طريقة الصب Casting method على شرائح من الألمنيوم وبأبعاد $1.5 \times 1.5\ cm^2$ حيث سبق ذلك تنظيف هذه الشرائح بالأسيتون والماء المقطر ولعدة مرات حيث توضع عدة قطرات من البوليمر المذاب على كل شريحة ألمنيوم من الشرائح المنظفة ويترك على سطح مستو بصورة جيدة ولمدة 24 ساعة متواصلة ثم توضع هذه النماذج في الفرن وبدرجة حرارة 60^oC ولمدة 16ساعة حيث يكون ارتفاع درجة الحرارة تدريجي وبمعدل 10 درجات كل نصف ساعة وبعد انتهاء الفترة الزمنية الأنفة الذكر ترفع درجة الحرارة إلى 10 درجة مئوية ويترك الغشاء في هذه الدرجة لمدة نصف ساعة كاملة وذلك لغرض التأكد من التخلص كليا من بقايا المذيب والمونومرات العالقة، يلي ذلك قياس سمك الغشاء باستخدام جهاز قياس سمك الاغشيه و بمعدل عشر مرات لكل غشاء حيث سبق هذه العملية أجراء التشخيص للبوليمر المحضر باستخدام تقنية IR و UV وباستخدام جهاز IR من نوع PYE_UNICONSP-8100 وجهاز UV من نوع PYE_UNICONSPECTRPHOTOMETER ويوضح الشكل٣ والشكل ٤ كل من طيف IR –UV لهذا البوليمر المحضر.

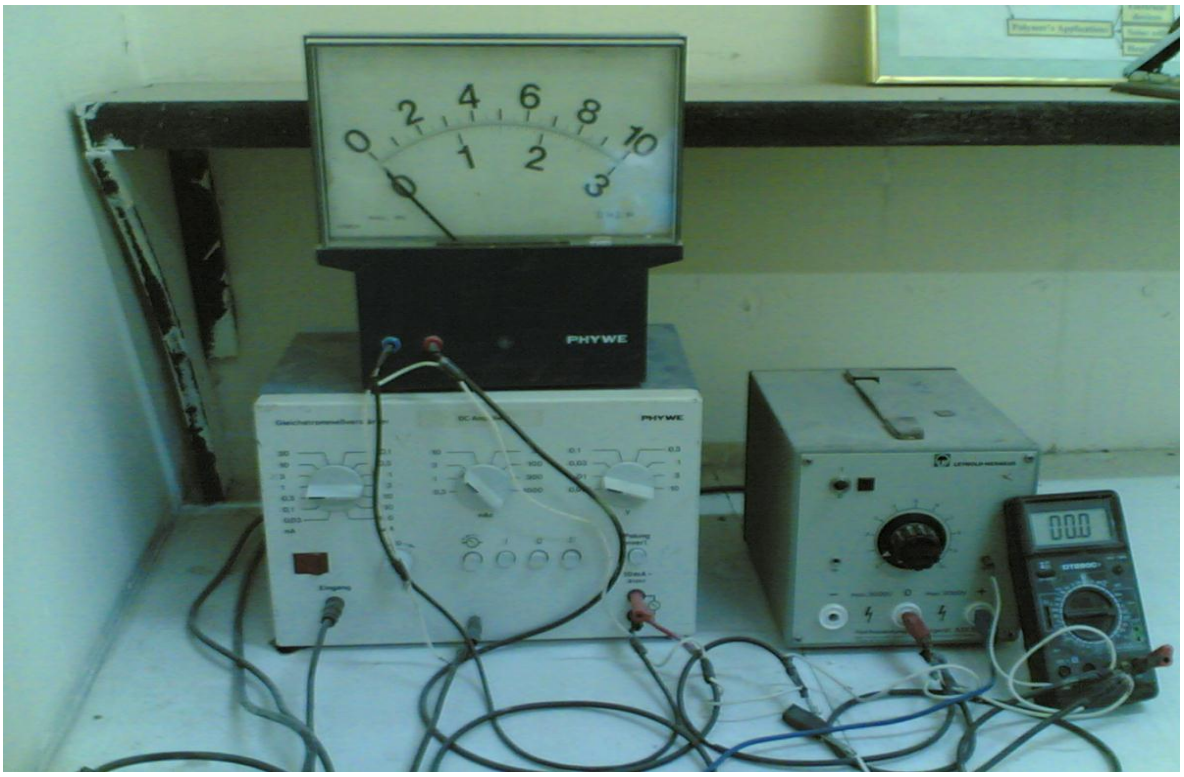
تلا ذلك أجراء قياس الخواص الكهربائية للبوليمر المحضر حيث تم قياس خواص كهربائية لهذا البوليمر باستخدام دائره كهربائيه بنيت لهذا الغرض والمبينة في الشكل ٥ حيث أجريت جميع القياسات في درجة حرارة الغرفة وفي الظلام .



شكل (3) طيف IR للبوليمر المحضر



شكل(٤) طيف U.V للبوليمر المحضر



شكل (٥) دائره القياسات الكهربائيه

التشويب:

تم استخدام اليود في هذا البحث لأجراء عملية التشويب للبوليمر المحضر حيث تمت عملية التشويب من خلال تعريض الغشاء ولفترة زمنية محددة وبصورة مباشرة إلى اليود وتحت ظروف جوية اعتياديه ولفترات زمنيه مختلفه حيث يتعرض الغشاء البوليمري وبصوره مباشره عند درجة الحراره 30 درجة مئوية وسبق ذلك قياس الوزن للغشاء باستخدام ميزان حساس من نوع Sartorius BL210S لفترات زمنية ثابتة ومن ثم أجراء عملية التنقية لهذا الغشاء باستخدام جهاز التفريغ vaccum discator وسبق هذه العملية غسل الغشاء بالماء المقطر الساخن والميثانول لغرض التخلص من اليود غير المتفاعل ثم جرى قياس وزن الغشاء بعد التعرض لليود واجراء التنقيه وبمعدل عشر مرات ويؤخذ المعدل وتحسب نسبة التشويب بأخذ الفرق بين القراتين بعد وقبل التشويب.

النتائج والمناقشة:

يبين الشكل ٦ التغير الحاصل في ميزة (التيار و الفولتية) characteristics وعند نسبة تشويب تتراوح بين (1%-6%) من وزن الغشاء البوليمري وعند درجة حرارة الغرفة حيث تلاحظ أن التوصيلة الكهربائية الكلية في الظلام تصل إلى $7\times10^{-10}\Omega$ عند الحالة التقنية في حين ترتفع إلى $14.7\times10^{-7}\ \Omega.cm^{-1}$ مما يدلل على وجود تفاعل لاباس به من القوة بين كل من الشائب اليود والبوليمر المشوب مالك انهايدرايد ويمكن ملاحظة التغير في التوصيلية الكهربائية لغشاء مالك انهايدرايد مع نسبة التشويب الوزنية باليود في الشكل٧ حيث نلاحظ أن الزيادة في التوصيلية تزداد

بشكل ملحوظ مع ازدياد نسبة التشويب. وبالعودة إلى شكل ٦ يمكن ملاحظة انه عند مدى فولتيات صغيرة يتروح بين الصفر وعشرة فولط فانه تغير التيار يتناسب طرديا مع الفولتية ($I\alpha V^n$) حيث أن n تقريبا تساوي واحد وهو سلوك اومي ومن خلاله يتم احتساب التوصيلية الكهربائية لبوليمر مالك انهايدرايد من خلال حساب ميل الخط المستقيم لكل من الحالة النقية والحالات المشوبة ومن الشكل ٨ الذي يوضح العلاقة بين (log I-logV) لبوليمر مالك انهايدرايد وعند نسب تشويب مختلفة من اليود يمكن تحديد ميكانيكية التوصيل الكهربائي وهي من نوع التيار المحدد بشحنة الفراغ space charge limited current وهذه الميكانيكية توصف بالعلاقة التالية:

$$J = \frac{9}{8}\mu_o \varepsilon_o \zeta \theta \left(\frac{v^2}{d^3}\right) \quad \text{.....1}$$

where

ζ is the dielectric constant for polymer

ε_o is the permittivity of free space

μ_o is the electron mobility in the conduction band

and

θ is the radius of the free holes p_0 in valence band of the total holes density $(p_o+p_{t)}$

ويمكن حساب θ عمليا من العلاقة التالية

$$\theta = \frac{p_o}{p_o + p_t} = \frac{I_1}{I_2}$$

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

ويوضح الشكل ٩ تغير θ مع نسبة التشويب الوزنية باليود حيث نلاحظ أن θ تصل إلى أعلى قيمة لها عند نسبة تشويب 2% حيث تبدأ بالصعود قبل هذه القيمة ثم يليها هبوط بشكل كبير عن نسبة تشويب أعلى من 2%.

وعليه يمكن القول ان عملية التشويب باليود أدت إلى حصول إلى تحسن في التوصيلية الكهربائية يصل إلى 2.1×10^3 مما يدل على وجود تفاعل لا باس به بين اليود والبوليمر ناتج من تداخل هذا اليود مع السلسلة الرئيسية للبوليمر المشوب من خلال كسر الآصرة المزدوجة والمنتشرة على طول هذه السلسلة وثابتا من خلال المساهمة في زيادة عملية انتقال الشحنة بين السلاسل البوليمرية وهذا يعني تحسن

كبير في انتشار الدالة الموجية على طول هذه السلسلة.

الاستنتاج:

من خلال مامر أعلاه يمكن القول أن طريقة البلمرة الكهروكيميائية هي طريقة ناجحة في تحضير بوليمرات شبه موصلة بالاعتماد على تأثير المجال الكهربائي لهذه الخلية وان البوليمر المحضر يسلك سلوك شبه موصل وتصل موصلية الكهربائية الكلية في الظلام إلى 14.7×10^{-7} بعد التشويب باليود دلالة على وجود تفاعل لا باس به من القوة بين هذا البوليمر واليود وكذلك فان فجوة الطاقة لهذا البوليمر تصل إلى 3.17 ev في الحالة النقية وان البوليمر المحضر له القابلية على الذوبان في المذيبات العضوية وإمكانية استخدام طريقة الصب بالبرم spin – coatingوطريقه الصب لما تمتاز به من سهوله في تحضير أجهزة الكترونية يدخل فيها البوليمر كعنصر فعال. وان التحسن في التوصيلية الكهربائية بعد التشويب باليود يتجاوز 2000 مرة.

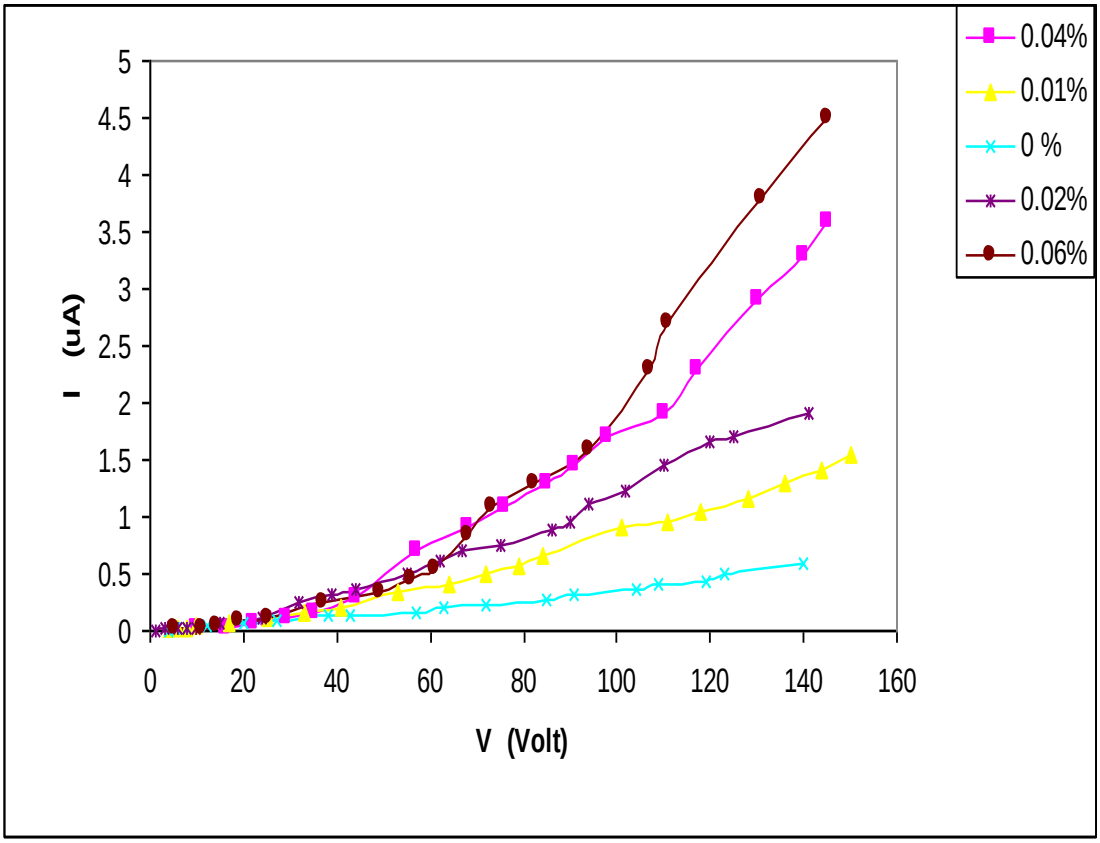
Abstract:-

Anew semiconductor polymer have been synthesized using electrochemical polymerization cell using solution of malicanhydried monomer and DMSO as a solvent . polymerization completed with the assistance of electrical field of electrochemical cell leading to almost pure polymer .all suitable conditions of synthesizing this new polymer have been determined . the new polymer were recognized using IR and UV techniques with band gap equal to 3.17 eV . several parameters of this polymer have been calculated using the study of (I_V) characteristics as function to doing ratio with iodine ,were we found that electrical conductivity increase with doping ratio and conduction mechanisms is space charge limited current also this study shows agood reaction between the polymer and dopant of iodine

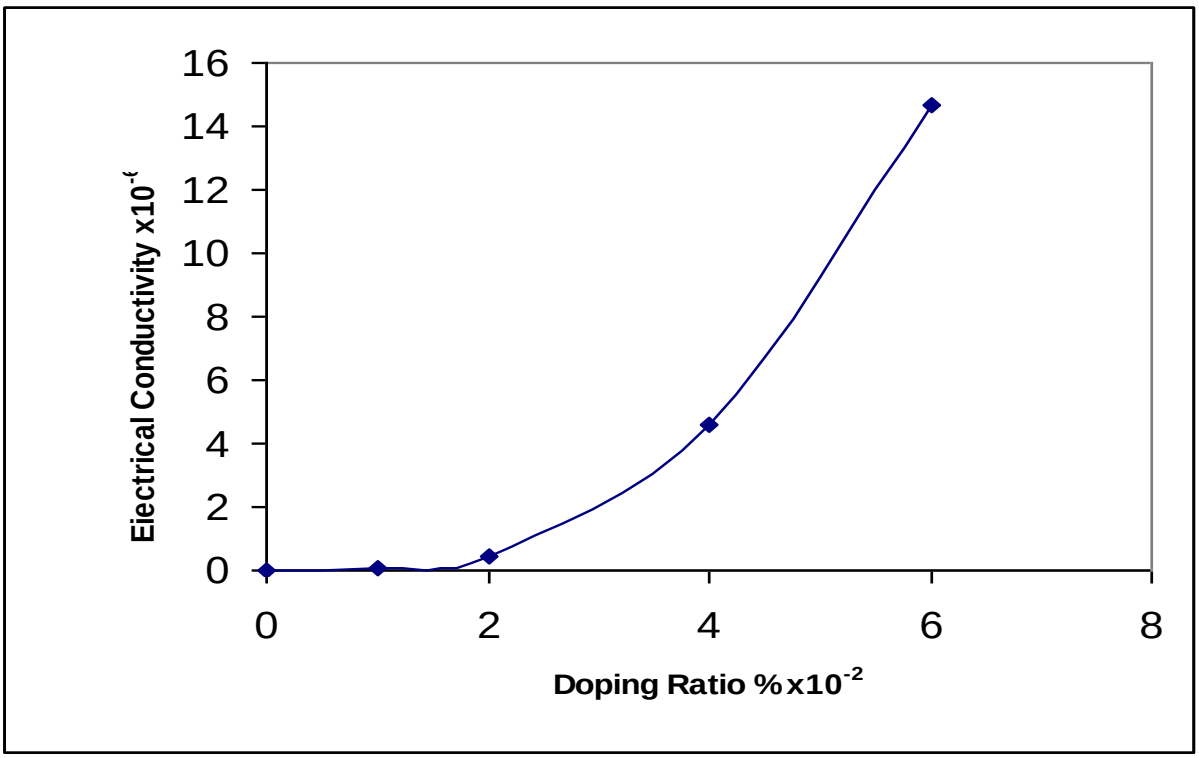
المصـــــــادر :

1- R.W.Dyson , " Speciality Polymers" , Champan and Hall , N.Y., P.3 (1986).
2- A.R.Blyth , " Electrical Properties of Polymers ", Cambridge University Press, London, P.90 (1977) .
3- S.D.Sentukia , ANTEC (43), P.414, (1985) .
4- J.Mot and G.Pfisten, "Etectronic Properties of Polymers ", John Wiley and Sons INC.,P.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 , El. 64 Acta Polytechnica Scandinavica , Elect. Eng. Series No. 64, Edt. by J. Sinkkohen , 178 (1989) .
8- M. Ahlskog , M.Reghum, and A.J.Hegeer , Submitted to J. Phys. Cond. Matt.
9- T.A.Skotheim(ed.), " Hand Book of Conducting Polymer " , Marcel Dekker , N.Y., P. 192 (1988) .

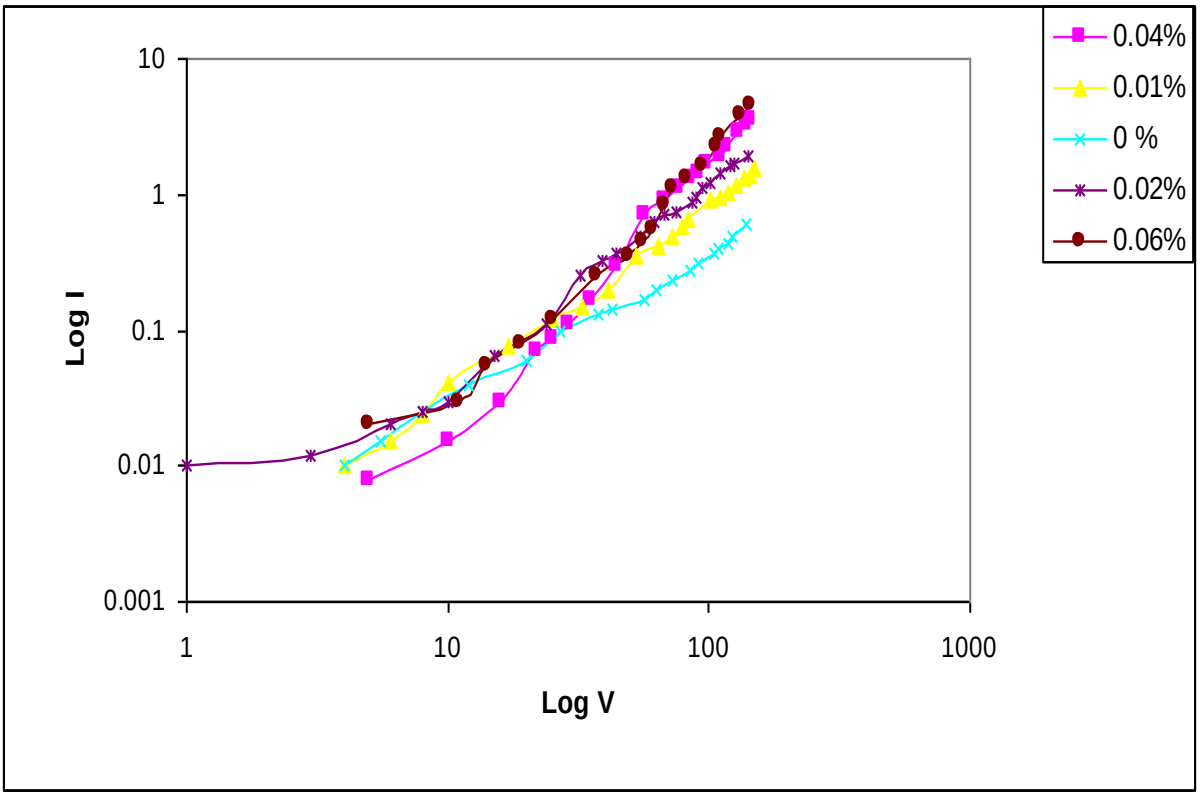
10- H.Isolato , M. Ahlskag, H. Subb, J. Kaakso, T. Karna, M. Jussila , and J.E. Osterholm , Synth. Met. 55 -57 (3581) , 1993 .
11- J.H. Burroughes , C.A. Jones and R.H. Friend , Nature, 335 (137), 1988 .
12- S.Wang, H. Takahashi , K. Yoshino , K. Tanaka , and T. Yamabe , Japn. J.Appl. Phys., 29(772), 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



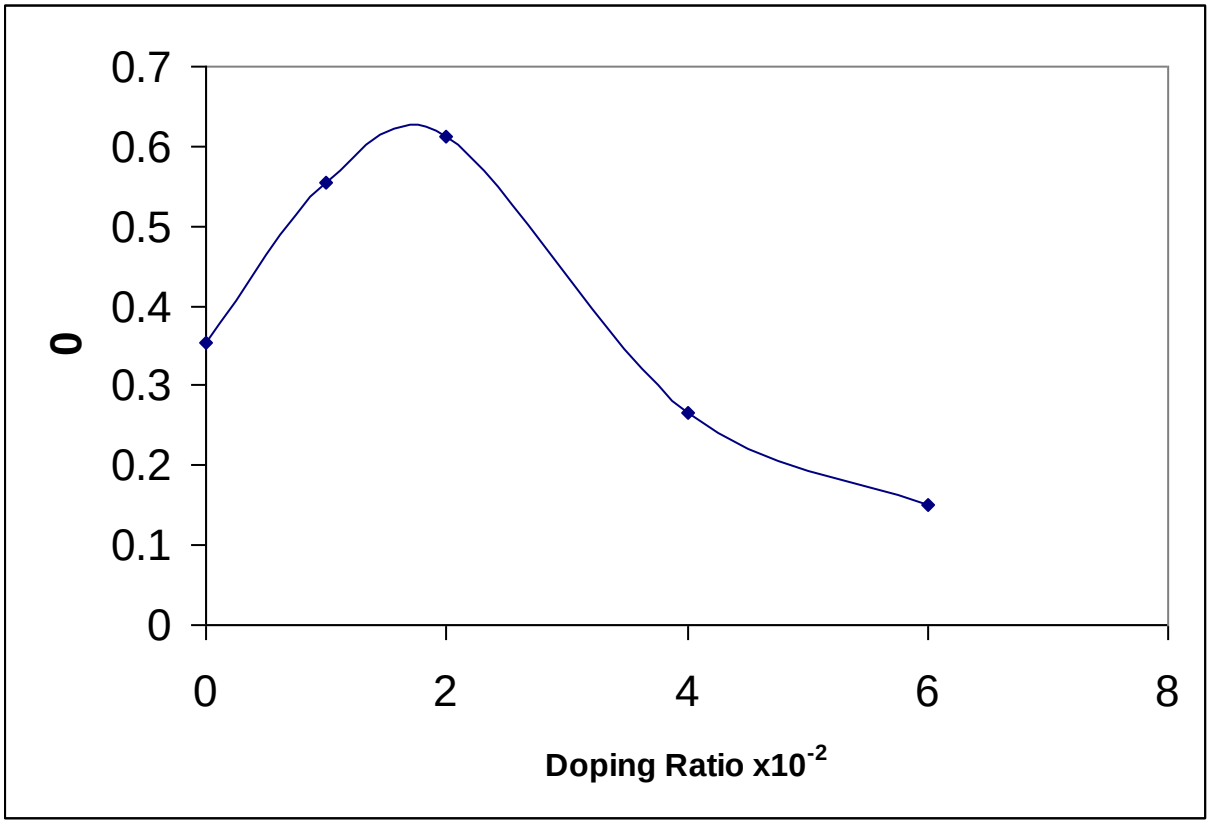
شكل (6) المميزة (التيار – الفولتية) كدالة لنسبة التشويب الوزنية



شكل (7) تغير σ مع نسبة التشويب الوزنية



شكل (8) المميزة (لوغارتم التيار – لوغارتم الفولتية) كدالة لنسبة التشويب الوزنية



شكل (9) تغير θ مع نسبة التشويب الوزنية