دراسة في التوصيلية الكهربائية لبوليمرات الازو النقية والمشوبة بالاكاسيد النانوية

أ.د. اسعد فيصل خطاب أ.د. يحيى نوري الجمال ضمياء حسن محسن

كلية العلوم/قسم الكيمياء/ جامعة الموصل كلية التربية الاساسية/قسم العلوم/ جامعة الموصل المعهد التقني/قسم الاشعة/ هيئة التعليم التقني

(قدم للنشر في 2014/4/14 ، قبل للنشر في 2104/6/5)

الخلاصة :

تم في هذا البحث تحضير اربعة مونمرات ذات تراكيز مختلفة من مجاميع الازو : تترازونيوم (I) ,تترازونيوم (II) , تترازونيوم (III) , تترازونيوم (I V) . اعقب ذلك بلمرة المونمر تترازونيوم (I) بأستخدام تقنية البلمرة بين السطوح للحصول على بولي امايد النقي . تم تشويب البولي امايد بأوكسيد النحاس النانوي واوكسيد الكوبلت النانوي بنسب خلط (0.5% , 1% , 1.5% , 1.8% , 2.0%) . تم قياس خصائص (التيار– الفولتية) (I –V) والتوصيلية الكهربائية كدالة لنسب الخلط ولدرجة حرارة النماذج المحضرة .بينت نتائج خصائص (I –V) زيادة في التيار المتسرب بازدياد الفولتية المسلطة على المونمرات العضوية (I – II – III – I V) وكذلك لوحظ نقصان في التيار المتسرب كلما ازدادت مجاميع الازو في النماذج . اما بالنسبة الى خصائص (I –V) للبولي امايد النقي فلقد لوحظ ايضا وجود زيادة في التيار المتسرب بازدياد الفولتية المسلطة .اما بالنسبة لنتائج التوصيلية الكهربائية كدالة لنسب الخلط , فلقد لوحظ زيادة كبيرة في قيم التوصيلية الكهربائية للبولي امايد المشوب بأوكسيد النحاس النانوي عما هو عليه للبولي امايد المشوب بأوكسيد الكوبلت النانوي . وأخيرا لوحظ ان طاقة التنشيط تزداد بزيادة نسب التشويب (الخلط) .

Studying in electrical conductivity of azo pure polymer and doped with Nano oxide metals.

Asaad F.Khattab YahyaN.Al-Jammal Dhami Hassan

Dep. of Chemistry\ College of science Dep. of Science\ College of basic education Dep. of Radiation\ technical institute

Abstract :

Four azo monomers with different azo moieties content have been prepared (tetrazonium, I. II. III and IV) .Tetrazonium (I) was polymerized to polyamide by using interfacial polymerization technique.The polymer was doped with nanoparticals of cupper oxide and cobalt oxide with different weight ratio (0.5% , 1% , 1.5% , 1.8% ,2.0%) . The electrical conductivity of the monomers and polymers (pure and doped) has been measured as a function as weight ratio and temperature. The (I –V) characteristies shows increasing in current by voltage for all samples. The results also indicate decreasing the current by azo content increasing in monomers samples. It was noticed that the electrical conductivity increased many order of magnitude by temperature elevation or by doping with cobalt oxide and cuppric oxide. The activation energy was increased by doping.

المقدمة (Introduction):

نظرا للتقدم الهائل في تحضير المواد البوليمرية وخاصة في الاونة الاخيرة , فقد اصبحت تمثل موقعا منافسا للمواد التقليدية التي تستخدم في الصناعة والتقنيات اليومية , كما ان تطور المفهوم النظري لتقنيات التوصيل الكهربائي في البوليمرات العازلة اصبح الان اكثر وضوحا مما كان عليه سابقا حيث استخدمت البوليمرات عالية التعاقب في هذا المجال , وان زيادة التوصيلية الكهربائية لهذه البوليمرات يحظى بنشاط الباحثين بشكل كبير ومتميز (1). لقد قام العديد من الباحثين بمعالجة زيادة التوصيلية في هذه البوليمرات باستخدام عمليات الاكسدة والاختزال بواسطة التشويب . وهذا يعني ان دور المشوب هو اما انتزاع الالكترونات من سلسلة البوليمر او اضافة الكترونات الى السلسلة البوليمرية (2) . اما الالية الاخرى فهي عبارة عن مزج مادتين احدهما تسمى التدعيم (Reinforcement phase), وقد تكون على شكل مساحيق مطمورة في المادة الثانية التي تسمى الاساس (Matrix) .ويطلق على هذا المزيج بالمادة المتراكبة . Composite material

لقد اتجهت بعض الدراسات والبحوث في الوقت الحاضر لإنتاج العديد من المواد المتراكبة لما تمتلكه من خواص ميكانيكية وكهربائية افضل من خواص المكونات الاساسية الداخلة في تركيبها (3) .

لقد استفاد الباحثون من علوم وتقنيات النانو Nanotechnology ,بتحضير مساحيق مواد متناهية في الصغر ذات حجوم لاتزيد عن (100nm) لتحل محل المساحيق المايكروية . تمتاز المساحيق النانوية بشدة الصلابة والمرونة العالية بالمقارنة مع المواد التقليدية , فكلما تقلص الحجم ارتفعت صلابة المادة مما قد يؤدي الى تغير الاواصر الذرية والالكترونية وقد يعمل على زيادة كبيرة في التوصيلية الكهربائية (4) .

ان ميكانيكية التوصيل الكهربائي في البوليمرات مازالت موضوع جدل لحد الان ,وقد وضعت عدة فرضيات حول هذا الموضوع بالاعتماد على نظريات القفز والنفق وغيرها .الاهم من هذا هو دراسة تأثير التركيب الكيميائي لسلسلة البوليمر على قيمة التوصيلية الكهربائية ,وهل ان حاملات الشحنة المتكونة نتيجة التشويب تنتقل خلال السلسلة ام من سلسلة الى اخرى . حاولنا في بحثنا هذا ايجاد اجابة عن هذا التساؤل من خلال دراسة التوصيلية لنظام يحوي مجموعة الازو بكميات مختلفة , واجراء عملية التشويب باكاسيد نانوية لهذا النظام (5) .

عملية التحضير والتقنيات العملية

(Preparation and Experimental Techniques)

يتضمن هذا البند :

أولا": تحضير المونمرات : تم تحضير نماذج لعدة مونيمرات وعلى النحو التالي

أ- تترازونيوم(I):

يذاب (0.36g) من بارافنلين ثنائي امين هيدروكلورايد في داخل اسطوانة مدرجة بـ (2mℓ) من الماء المقطر ثم يضاف إلى هذا المحلول 20mℓ من حامض الهيدروكلوريك المركز يتم تحريك المحلول بواسطة محرك زجاج ، يبرد المحلول إلى (-10 °C), يذاب(0.3g) من نتريت الصوديوم بـ (0.5mℓ) ماء مقطر ويضاف إلى المحلول الأول في داخل الاسطوانة المدرجة عند درجة حرارة لا تزيد عن(-10 °C) وبالتدريج على شكل قطرات مع التحريك مع المحافظة على درجة الحرارة(-10 °C) ، بعدها يترك المحلول داخل حمام التبريد المائي مع التحريك لمدة ساعة ونصف عند هذه الدرجة الحرارية بعدها يتم إضافة (4mℓ) من الانلين النقي إلى المحلول وهو بارد على شكل قطرات بالتدريج ، يرج المحلول وهو داخل حمام التبريد المائي لمدة ساعة ونصف تقريبا بعدها يرشح المحلول وهو بارد باستخدام الضغط المخلخل ويغسل بألايثر يترك الراسب ليجف تحت الضغط المخلخل .

ب- تترازونيوم(II):

يتم إذابة (0.64g) من ملح التترازونيوم (I) داخل اسطوانة مدرجة وباستخدام أقل كمية من الماء المقطر ، وبنفس الطريقة اعلاه من اضافة وتبريد يتم تحضير تترازونيوم(II) وصولا" الى فصل الراسب بالترشيح (وهو بارد) باستخدام الضغط المخلخل ، يغسل الراسب بألايثر والانلين ثم يجفف باستخدام الضغط المخلخل.

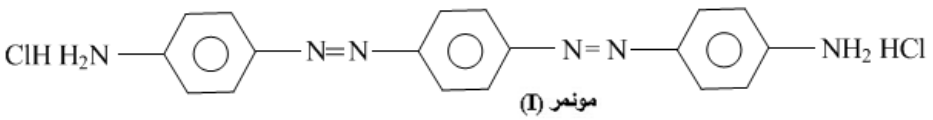
ج- تترازونيوم (III):

في داخل دورق زجاجي تم إذابة(1.65g) من التترازونيوم II بأقل كمية من الماء المقطر, وكما في تحضير تترازونيوم(I) اي تحت نفس الظروف نحصل على راسب هذه المادة .

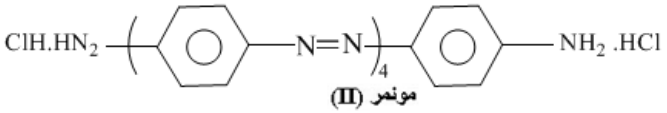
د- تترازونيوم (IV):

في داخل أسطوانة مدرجة يتم إذابة (2.02g) من التترازونيوم (III) بأقل كمية من الماء المقطر ومع التبريد وبنفس مراحل الاضافة يتم الحصول على راسب هذه المادة العضوية.

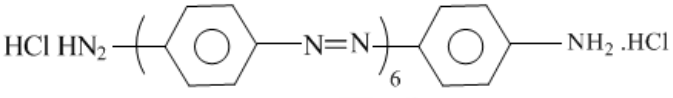
ان الصيغ الكيميائية للانواع الاربعة من التترازونيوم توضح لنا طول السلسلة في كل نوع منها وتأثير ذلك على التوصيلية في النتائج الموضحة فيما بعد .



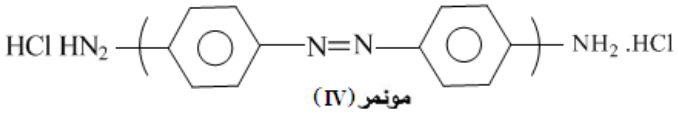
مونمر (I)



مونمر (II)



مونمر (III)



مونمر (IV)

ثانيا": تحضير البولي امايد :-

حضر من إذابة (0.2g) من التترازونيوم (I) في (5mℓ) من الماء المقطر في بيكر، يتم إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم (2%) بالتدريج إلى المحلول حتى يتحول الوسط إلى قاعدي ، تتم الإضافة تحت ظروف التبريد ، يذاب (0.12g) من ثنائي كلوروتيرفثالويل بحجم معين من البنزين المجفف يعادل حجم الماء المستخدم في تحضير محلول ملح التترازونيوم ، يضاف المحلول الثاني فوق المحلول الأول بالتدريج من خلال قمع فصل مع المحافظة على التبريد لكي تتم عملية البلمرة بين السطوح ، بعد انتهاء عملية الاضافة يتم رفع التبريد ويترك المزيج على الرج بدرجة حرارة الغرفة لمدة نصف ساعة، ثم يجمع راسب البوليمر بالترشيح تحت الضغط المخلخل ، يغسل الراسب بالكلوروفورم ثم يترك ليجف تحت الضغط المخلخل إلى اليوم التالي بدرجة حرارة الغرفة .

ثالثا": تحضير المساحيق النانوية لاوكسيد الكوبلت واوكسيد النحاس :-

حضرت الأكاسيد بالاعتماد على الطرق المنشورة في (6),(7) .حضر اوكسيد النحاس من اكسدة خلات النحاس بوجود حامض الخليك وكلايكول الاثلين عند درجة حرارة (78 °C) . اما اوكسيد الكوبلت فحضر من خلات الكوبلت بوجود كلايكول الاثلين وكاربونات الصوديوم عند درجة حرارة (160 °C) .

رابعا": تحضير البولي امايد المشوب بالأكاسيد النانوية :-

تم تشويب البولي امايد النقي بالأكاسيد النانوية لكل من اوكسيد النحاس واوكسيد الكوبلت بنسب خلط (0.5% , 1% , 1.5% , 1.8% , 2.0%) .

خامسا": تحضير النماذج :-

تم تحضير النماذج على شكل اقراص بقطر (2cm) وسمك (0.086-0.207)cm) وتحت ضغط هيدروليكي ($2ton/cm^2$) عند درجة حرارة الغرفة .

سادسا": القياسات الكهربائية :-

لغرض اجراء القياسات الكهربائية للنماذج قيد الدراسة عند درجات حرارة مختلفة , فلقد تم استخدام خلية للقياس ثلاثية الاقطاب (8) . تم الحصول على التيار والفولتية باستخدام دائرة قياس (التيار – فولتية) حيث زودت النماذج بالتيار المستمر (D.C) من مجهز القدرة عالي الكفاءة من نوع (LEYBOLDE 52237) يعطي تيارا مستمرا تبلغ اقصى قيمة له (2.5mA) وجهدا مستقرا الى حدود (6kV) . ولمعرفة قيمة التيار المتسرب في النموذج استخدم مقياس للتيار نوع (Digital multimeters) ذو مدى (10^{-6} A) .اما لقياس فرق الجهد المسلط على النموذج فلقد استخدم فولتميتر ذو حساسية عالية .

النتائج والمناقشة (Results & Discussion)

يتضمن هذا البند نتائج دراسة خصائص (I – V) للمونمرات العضوية الاربعة والبولي امايد النقي وكذلك نتائج التوصيلية الكهربائية للبولي امايد النقي والمشوب وعلاقة التوصيلية الكهربائية بنسب التشويب ودرجة الحرارة واخيرا ايجاد طاقات التنشيط .

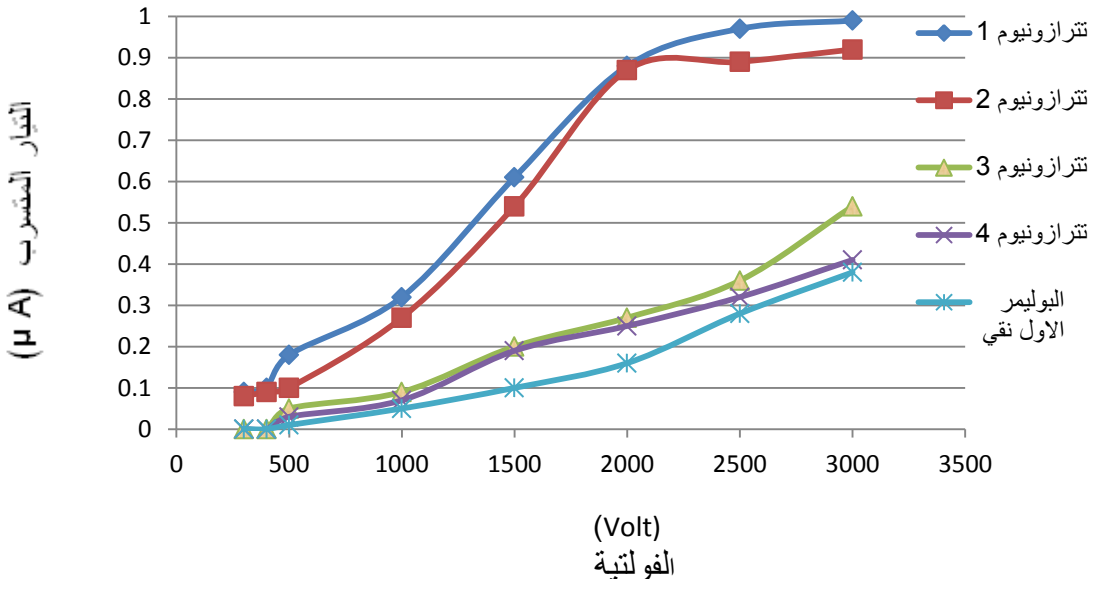
- خصائص(I – V) للمونمرات والبولي امايد النقي .

يبين الشكل (1) منحنيات خواص (I – V) للمونمرات العضوية (I – II – III – I V) والبولي امايد النقي بينت النتائج والمدونة في الجدول (1) زيادة في التيار المتسرب بازدياد الجهد المسلط .وكذلك لوحظ نقصان في التيار المتسرب كلما ازدادت مجاميع الازو. فعند تترازونيوم(I) ذو السلسلة القصيرة تكون قيمة التيار عند فولتية معينة اكبر من قيمته في التترازونيوم(II) ذو السلسلة الاطول من تترازونيوم (I) وهكذا . وهذا يعني انه كلما استطالت السلسلة قل التيار المتسرب وعليه تفسر اختلاف نتائج المجاميع الاربعة للمونمرات الى طول السلسلة .

كما يبين الشكل(1) منحني(I – V) للبولي امايد النقي ان التيار المتسرب يسلك نفس سلوك المنحنيات الاربعة (I – II – III – I V) وعند مقارنة قيم التيار مع قيم التيارات للنماذج الاربعة عند فولتية معينة نجد ان قيمة التيار المتسرب في البولي امايد قليلة جدا بالنسبة الى قيم تيارات النماذج الاربعة وقد يرجع السبب الى تشابك السلاسل وقلة الجذور الحرة . وكذلك بسبب زيادة الصلادة (نقصان المرونة), اذ تعد مجموعة الازو قضيبا" صلدا" تعمل على مقاومة حركة الالكترونات مما تؤدي الى انخفاض التوصيلية.

الجدول (1) قيم الفولتية والتيار للمونيمرات الاربعة والبولي امايد النقي

الفولتية	التيار الكهربائي (μA)				
(V)	تترازونيوم(I)	تترازونيوم(II)	تترازونيوم (III)	تترازونيوم (IV)	البوليمر النقي
300	0.09	0.08	0	0	0
400	0.1	0.09	0	0	0
500	0.18	0.1	0.05	0.03	0.01
1000	0.32	0.27	0.09	0.07	0.05
1500	0.61	0.54	0.2	0.19	0.1
2000	0.88	0.87	0.27	0.25	0.16
2500	0.97	0.89	0.36	0.32	0.28
3000	0.99	0.92	0.54	0.41	0.38



الشكل (1) خصائص(I – V) للمواد العضوية والبولي امايد

- التوصيلية الكهربائية للبولي امايد النقي والمشوب:

كما بينا سابقا" ان التوصيلية الكهربائية للبولي امايد النقي ضعيفة بالنسبة الى مجاميع المونمرات الاربعة , لذا كان الهدف تحسين التوصيلية بتشويب البولي امايد باكاسيد نانوية من اوكسيد النحاس واوكسيد الكوبلت بنسب (2.0 %, 1.8%, 1.5%, 1.0 %, 0.5%) وعند درجة حرارة الغرفة .

يبين الشكل (2) العلاقة بين التوصيلية الكهربائية للبولي امايد كدالة لنسب التشويب لاوكسيد الكوبلت النانوي .نلاحظ من الشكل ان التوصيلية تزداد بزيادة نسب التشويب لتصل الى اعلى قيمة عند نسبة تشويب (1.5%) ثم تأخذ بالهبوط ويمكن تفسير ذلك الى ملئ المصائد والفجوات الموجودة في السلسلة كما قد يؤدي الى سرعة حركة حاملات الشحنة في حالة التشويب بنسب قليلة . اما عند زيادة نسب التشويب اكثر من حد امتلاء المصائد فسيؤدي الى زيادة العازلية للمادة البوليمرية وبالتالي يؤدي الى نقصان في التوصيلية الكهربائية.

يبين الشكل(3) نتائج التوصيلية الكهربائية للبولي امايد كدالة لنسب التشويب لاوكسيد النحاس النانوي . نلاحظ ثبوت قيمة التوصيلية مع زيادة نسبة التشويب بعد 1.8 بسبب امتلاء المصائد. ولكن هناك زيادة ملحوظة بقيم

التوصيلية عما هو عليه في قيم التوصيلية الكهربائية لبولي لكلا الاوكسيدين وكما هو مبين في الجدول (2) . امايد المشوب بالكوبلت وهذا يعود الى السالبية الكهربائية

الجدول(2) قيم التوصيلية الكهربائية ازاء نسب التشويب بأوكسيد النحاس وأوكسيد الكوبلت النانويين

تشويب البوليمر بأوكسيد الكوبلت		تشويب البوليمر بأوكسيد النحاس	
نسب التشويب%	$\sigma * 10^{-12}$	نسب التشويب%	$\sigma * 10^{-12}$
0	8.9832	0	8.9832
0.5	26.73	0.5	104.94
1	44.598	1	602.59
1.5	66.88	1.5	616.63
1.8	57.291	1.8	763.55
2	45.146	2	763.55

- قياس طاقات التنشيط:

تم قياس التوصيلية الكهربائية للبولي امايد النقي والمشوب بدرجات حرارة مختلفة حيث اوضحت النتائج زيادة في قيم التوصيلية مع ارتفاع درجة الحرارة .حسبت طاقة التنشيط من رسم العلاقة بين مقلوب درجة الحرارة مع اللوغارتم الطبيعي للتوصيلية وحسب العلاقة التالية (9):

$$\sigma = \sigma_{\circ}\, e^{E_a/k_B T}$$

حيث ان: σ = تمثل التوصيلية الكهربائية

$\sigma_{\circ}$ = التوصيلية الكهربائية عند درجة حرارة الصفر

E_a = تمثل طاقة التنشيط

k_B= يمثل ثابت بولتزمان

T = تمثل درجة الحرارة المطلقة

الشكل (4) يوضح العلاقة ($\ln\sigma$) كدالة لمقلوب درجة الحرارة لبولي امايد النقي . ونلاحظ من الشكل (4) ان قيمة طاقة التنشيط تساوي (0.133 eV) .

الشكل (5) فيوضح العلاقة بين اللوغارتم الطبيعي للتوصيلية الكهربائية لبولي امايد المشوب باوكسيد الكوبلت النانوي كدالة لدرجة الحرارة , فلقد تم حساب طاقات التنشيط للعينات ذات نسب التشويب (2.0%,1.8%,1.5%,1.0%,0.5%) ووجدت (0.278 ,0.211, 0.171,0.157,0.142) eV

على التعاقب . فلقد لوحظ زيادة في طاقات التنشيط بزيادة نسب التشويب .

يبين الشكل (6) العلاقة بين اللوغارتم الطبيعي للتوصيلية الكهربائية لبولي امايد المشوب باوكسيد النحاس كدالة لدرجة الحرارة . ومن الشكل تم حساب طاقات التنشيط للعينات ذات نفس نسب التشويب (2.0%,1.8%,1.5%,1.0%,0.5%) ووجدت (0.175, 0.16, 0.152, 0.15 ,0.143) eV على التعاقب .

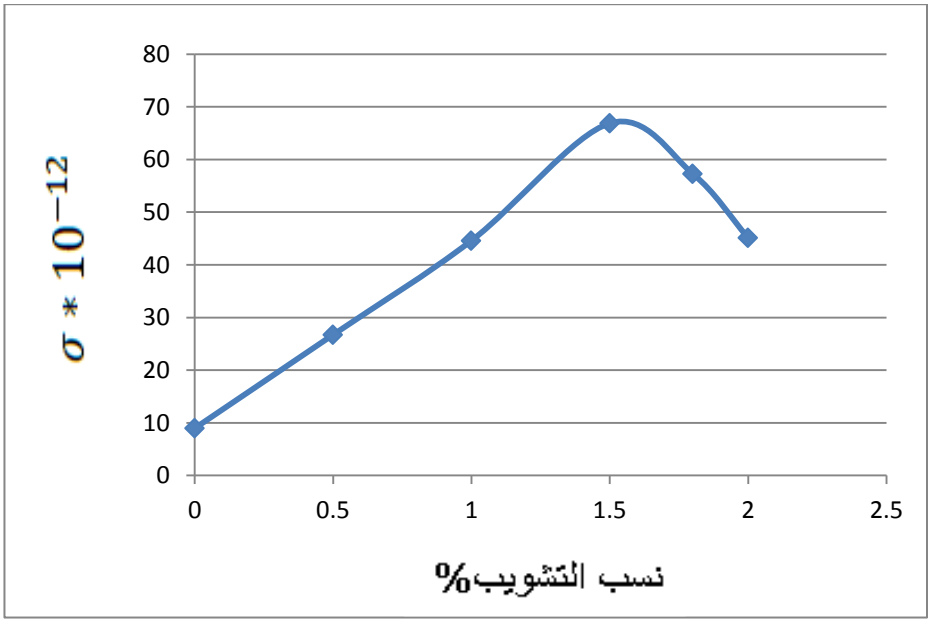
يبين الشكل (7) والجدول(3) قيم طاقات التنشيط للبولي امايد النقي والمشوب بنسب مختلفة من الاكاسيد النانوية , اوكسيد الكوبلت واوكسيد النحاس . فمن الملاحظ من الجدول (3) ان قيم طاقة التنشيط تزداد بزيادة نسب التشويب . وكذلك لوحظ ان قيم طاقات التنشيط في حالتي التشويب باوكسيد الكوبلت واوكسيد النحاس تقريبا" متقاربة.

الجدول(3) قيم طاقات التنشيط لنسب التشويب المختلفة

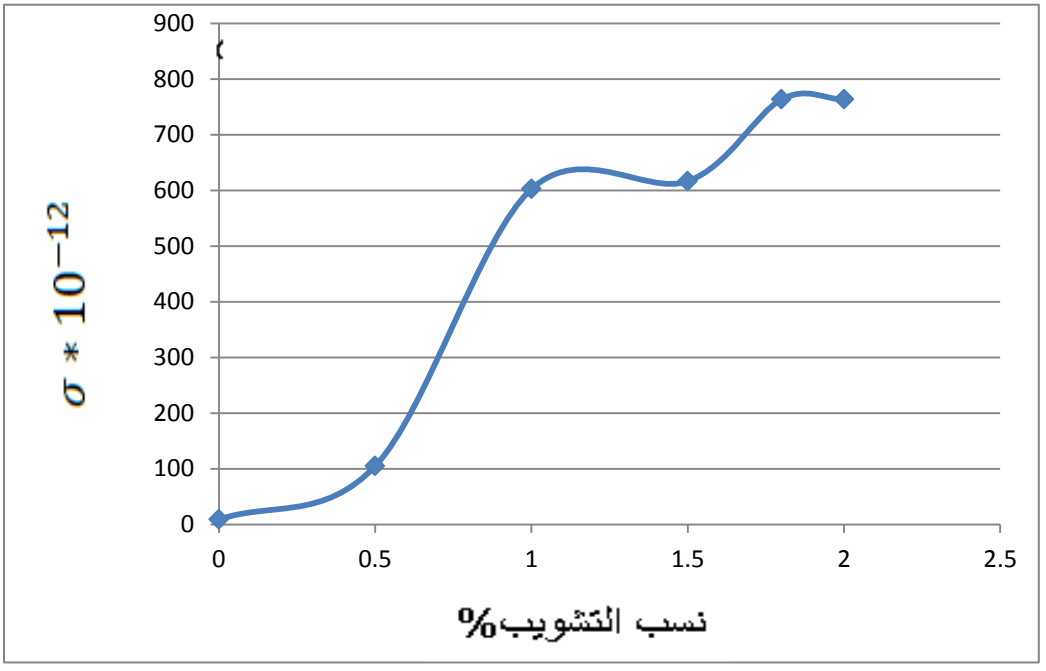
اوكسيد الكوبلت مع البوليمر		اوكسيد النحاس مع البوليمر	
نسب التشويب %	**eV طاقة التنشيط (E_a)**	**نسب التشويب%**	**eV طاقة التنشيط (E_a)**
0	0.133	0	0.133
0.5	0.142	0.5	0.143
1	0.157	1	0.15
1.5	0.171	1.5	0.152
1.8	0.211	1.8	0.16
2	0.278	2	0.1745

الاستنتاجات (Conclusion):

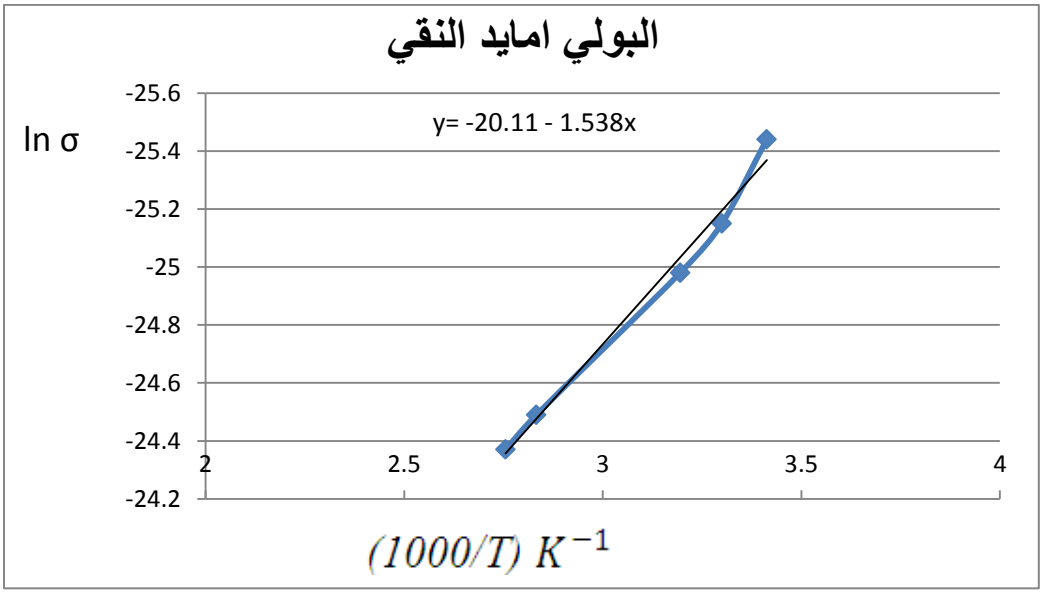
1. حصول زيادة في التيار المتسرب بازدياد الفولتية المسلطة في كل مجموعة من مجاميع الازو .
2. لوحظ نقصان ملحوظ في التيار المتسرب كلما ازداد طول سلسلة مجاميع الازو عند فولتية معينة .
3. زيادة كبيرة في التوصيلية الكهربائية عند تشويب البولي امايد بالأكاسيد النانوية .
4. زيادة قيمة طاقات التنشيط مع زيادة نسب التشويب وتقارب قيمها لكلا النوعين.



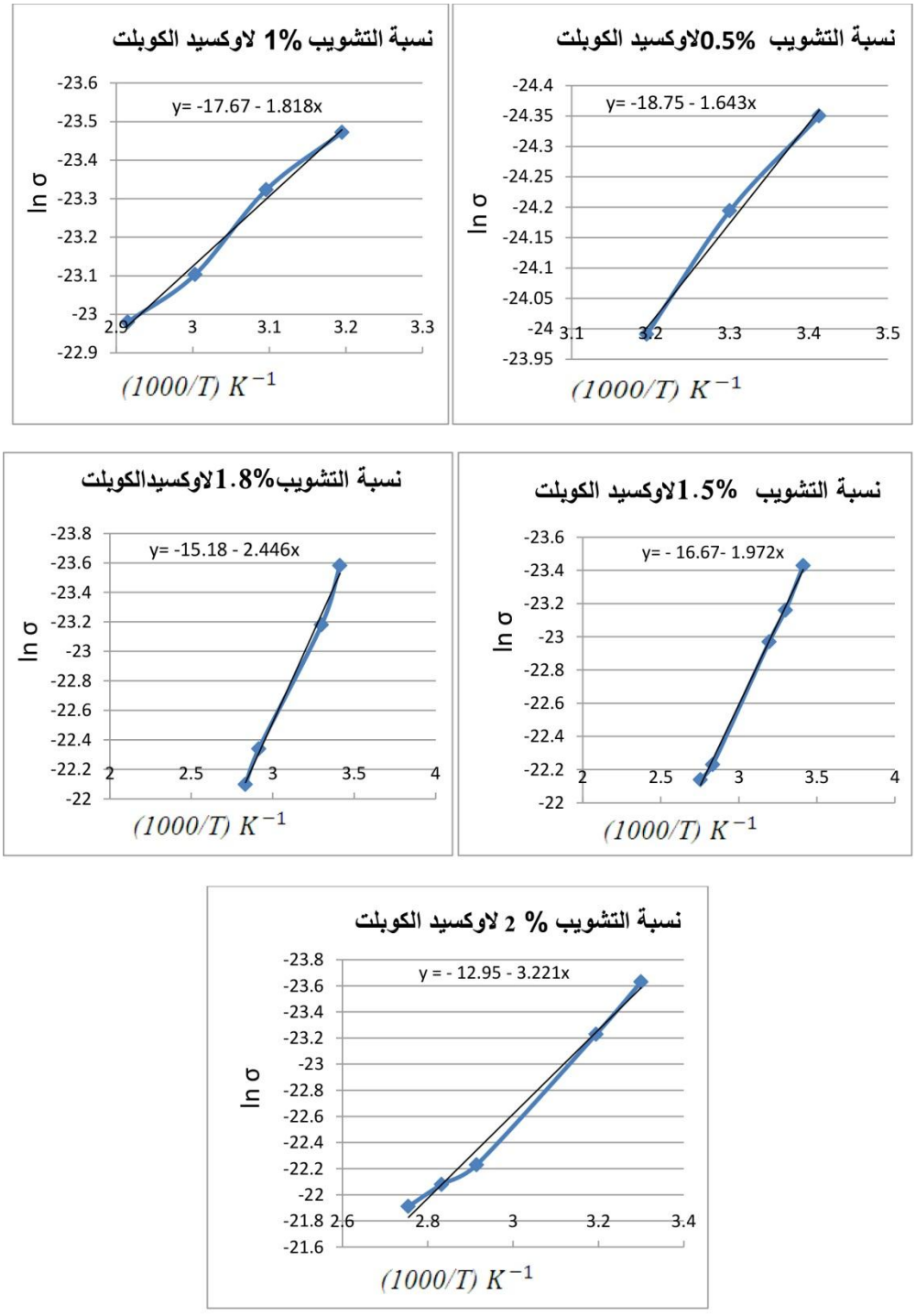
الشكل (2) العلاقة بين التوصيلية الكهربائية للبولي امايد ونسب التشويب لاوكسيد الكوبلت النانوي



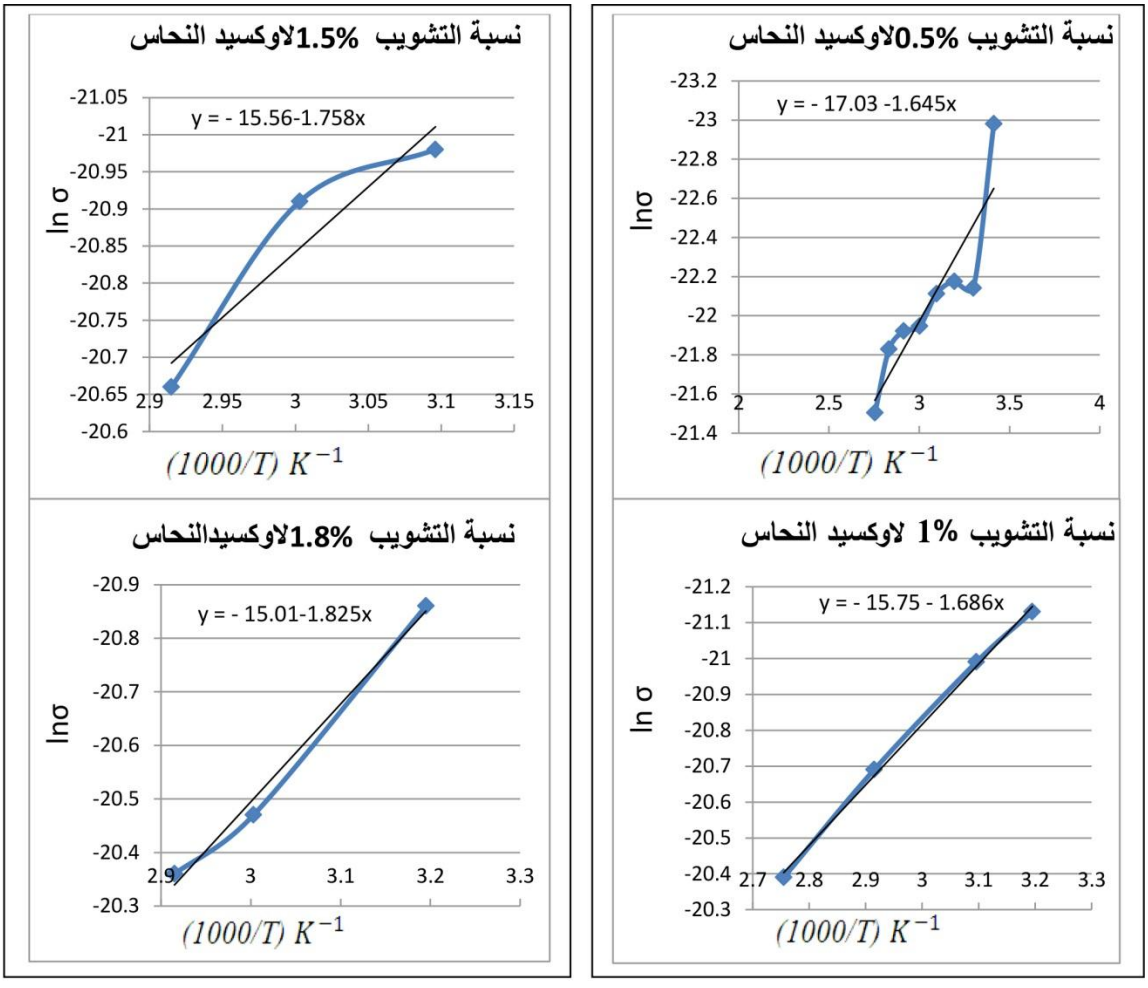
الشكل (3) العلاقة بين التوصيلية الكهربائية للبولي اماد ونسب التشوب لاوكسيد النحاس النانوى

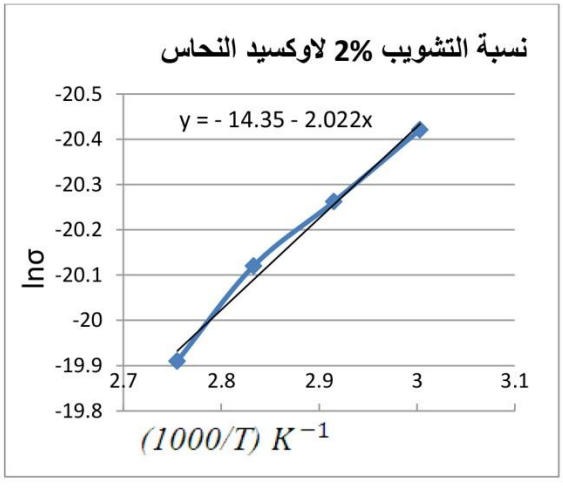


الشكل (4) العلاقة بين($\ln\sigma$) ومقلوب درجة الحرارة للبولي اماید نقي

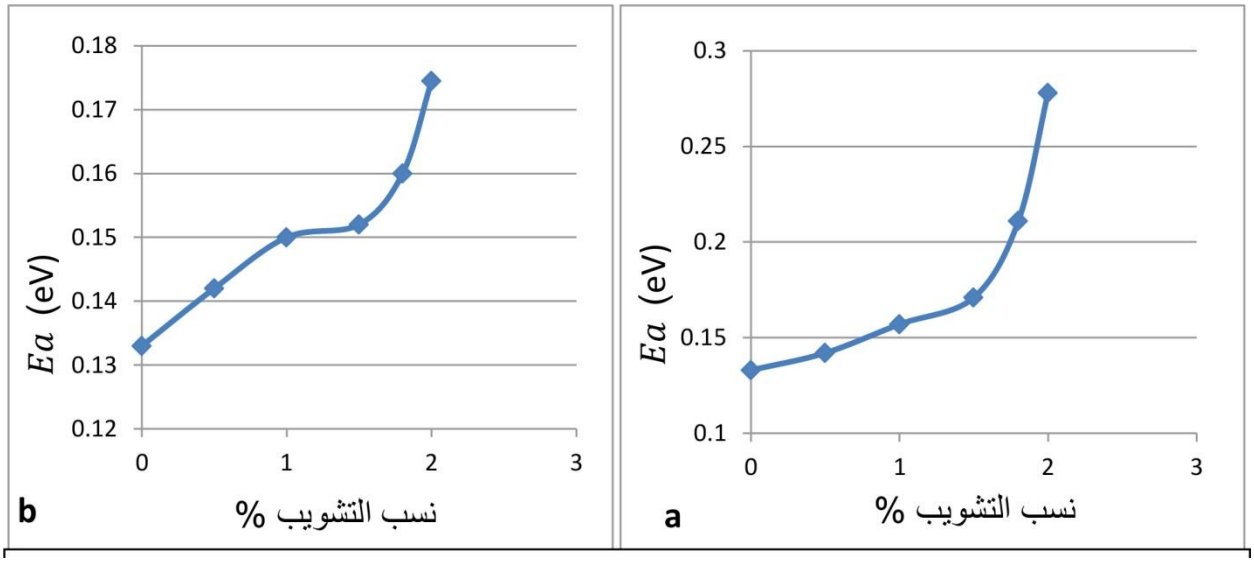


الشكل (5) اللوغاريتم الطبيعي للتوصيلية كدالة لمقلوب درجة الحرارة لأوكسيد الكوبلت





الشكل (6) اللوغاريتم الطبيعي للتوصيلية كدالة لمقلوب درجة الحرارة لأوكسيدالنحاس



الشكل (7) العلاقة بين طاقة التنشيط ونسب التشويب

(a)– اوكسيد الكوبلت النانوي (b)– اوكسيد النحاس النانوي

المصادر (References)

1. M.Akay," Introduction to polymer science and technology ",Mustafa Akay and ventus publishing,Ap56,p209,(2012).
2. M.Serin,D.Sakar ,H.Cankurtaran ,O. Cankurtaran,F.Karaman, " Doping effect on electrical properties of poly(2,6-dimethyl -1-4-phenylene oxide)films",Journal of Optoelectronics and Advanced Materials .vol.7,No.6,p.3121-3125 ,(2005).
3. A.Pivkina ,S.Zavyolov and J.Schoonman," Hybrid Metal Oxide-polymer Nanostructured composites :structure and properties ",P.Knauth and J.Schoonman(eds.) ,Nanocomposities: Ionic conducting materials and structural spectroscopies. ©springer 2008.
4. S.Talam, S.R.Karumuri and N.Gunnam," Synthesis ,Characterization, and Spectroscopic properties of ZnO Nanoparticles " ISRN Nanotechnology, Vol.2012, 6 pages,(2012).
5. J.H.Kanfman ,J.W.Kanfar, A.J.Heeger ,R.Kaner, T.C.Chung,

and A.G.Macdiarmid, phys.Rev,B26,4(1982).

6. M.Sahoolia, S.Sabbaghia, and R.Saboorib," Synthesis and characterization of mono sized CuO nanoparticles", Materials Letters, Volume 81,pages 169-172,(2012).
7. X.Xiaowei, L.Yong, Z.Quan, M.Haruta ,and W.Shen,"Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co_3O_4 nanorods",Nature Letters 07877, Vol.458,doi:10.1038,(2009).
8. A.F.Khattab," The synthesis of some aromatic polysters and the study of their electrical conductive property ",Mousl uni,(1998).
9. A.F.Khattab and S.M.Ahmed,"Studies on electrical conductivity of poly phenylene vinylene" The Arabia Journal for Science and Enginecring, Vol.34,Nuko 1A,(2009).