تحضير ودراسة التوصيلية الكهربائية لبعض بوليمرات الازوميثان الاروماتية

عمار فراس ابراهيم الدليمي ، عماد طه بكر التكريتي ، علي طه علي السامرائي
قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

الملخص

لقد تم في هذا البحث- تحضير ثلاث أنواع من بوليمرات الازوميثين عن طريق تفاعل البلمرة التكثيفية . تم قياس التوصيل الكهربائي لجميع البوليمرات المحضرة كما و تم توضيح أسباب الاختلاف في التوصيل الكهربائي لهذه البوليمرات .وقد شوبت البوليمرات ولوحظ زيادة التوصيلية عند التشويب بكلوريد الخارصين وبارا تلوين حامض السلفونيك كذلك وجدنا أن اختلاف مواقع التعويض على الحلقة الاروماتية للمونيمر الداخل في تكوين سلسلة البوليمر لها تأثير واضح على التوصيلية الكهربائية للبوليمر .

المقدمة

إن المبدأ الأساسي الذي تستند عليه التوصيلية الكهربائية هو مرور الشحنات في وسط ناقل او بمعنى آخر مرور التيار الكهربائي في وسط موصل للتيار ، ويخضع التيار عن مروره في أي موصل إلى قانون اوم

$I = V/R$ I =التيار, V= الفولتية, R = المقاومة

ويعبر عن التوصيلية الكهربائية لمادة ما بمقدرة الشحنة الكهربائية على الانسياب خلال تلك المادة [1] او سريان التيار خلال جسم طوله (1cm) ومساحة مقطعه العرضي ($1cm^2$) [2] ويعبر عنها بالمعادلة[3] :

$\sigma = I\backslash V \cdot d\backslash A$

حيث I = التيار \ امبير ، V= الفولتية \ فولت ، A= مساحة المقطع العرضي ، d= سمك النموذج

وتقاس التوصيلية بوحدة $Ohm^{-1}.cm^{-1}$

وقد قسمت المواد حسب توصيليتها الكهربائية إلى (موصلات معدنية واشباه موصلات وعوازل ومواد فائقة التوصيلية) [4] .

لقد درس السلوك الكهربائي للبوليمرات بشكل واسع [5] والمختلف عن المعادن[6] وخاصة البوليمرات المتعاقبة التي تمتلك أهمية اقتصادية واستقرار بيئي جيد وتوصيل كهربائي مقنع عندما شوبت[7][8] تعد هذه البوليمرات أشباه موصلات لعدم تمركز الالكترونات π بسبب التعاقب[9] الذي يؤدي إلى تقليل جهد التأين للبوليمرات فتعطي مدى توصيلية بين أشباه الموصلات إلى قرب توصيلية المعادن[10] ولذا أصبحت هذه البوليمرات المتعاقبة إنجازاً واعداً لأجيال جديدة من البوليمرات وتعطي خواص كهربائية وضوئية مشابهة لأشباه الفلزات[6] ويمكن زيادة التوصيلية الكهربائية للبوليمرات المتعاقبة من خلال التشويب وهو تعبير يطلق على عملية تغيير حالة الأكسدة أو الاختزال للبوليمرات المتعاقبة مع تغيير في الخواص الالكترونية للمواد[11] حيث يتضمن إضافة بعض المواد التي تعمل على إحداث تداخل كيميائي بين البوليمر والمشوب حيث شخص هذا على انه انتقال شحنة (charge transfer) بين البوليمر والمشوب[12] .

ومن أمثلة البوليمرات المتعاقبة التي أثبتت قابليتها على التوصيل الكهربائي هي بولي استيلين و بولي ثايوفين وبولي انيلين وبولي بايرول إضافة إلى بولي قواعد شف والتي تدعى أيضا بأسم بولي ازوميثين وهي بوليمرات حاوية على الآصرة المزدوجة بين الكربون و النتروجين(N=C) بصورة متعاقبة والتي يتم تحضيرها من خلال تفاعل ثنائي الامين مع ثنائي الالدهايد بوجود الحامض كعامل مساعد ويصاحب التفاعل فقدان جزيئة ماء[13] ، لقد ازداد الاهتمام بالبولي ازوميثانات في السنوات العشر الأخيرة من القرن الماضي لغرض الحصول على بوليمرات ذات توصيل كهربائي[15,14] كما إن العديد من البوليمرات الموصلة استخدمت في تطبيقات عديدة مثل الترانزستورات[16]، والحساسات الكيميائية[17]، وأجهزة الذاكرة[18] وصناعة البطاريات إضافة إلى استخدامها في صناعة (LED) Light Emitting Diodes[19] و صناعة الأسلاك الجزيئية والمتسعات الفائقة[20][21] وكذلك استخدامها في العلاج الطبي [22] في عملية ربط الأعصاب التالفة .

الجزء العملي

- المواد الكيمياوية المستخدمة :-

تيرفثالدهايد (Aldrich) ، ايزوفثالدهايد، فثالدهايد (Aldrich) ، 6,2- ثنائي امينو بيريدين (Aldrich) ، ايثانول مطلق (GCC) ، بارا تلوين حامض السلفونيك (BDH) ، كلوريد الخارصين (Fluka)

- الأجهزة المستخدمة :-

- **مطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer:-**

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء في جامعة تكريت\ كلية العلوم \ قسم الكيمياء بمطياف من نوع FT-IR Infrared spectrophotometer , Shimadzu 8400 و بإستعمال أقراص KBr وبمدى (400- 4000) سم-1 .

- **التحليل الدقيق للعناصر (CHN):-**

تم تحليل العناصر (CHN) في مختبرات قسم الكيمياء \جامعة آل البيت في الأردن بإستعمال جهاز من نوع Evrovestor EA 3000A Italy.

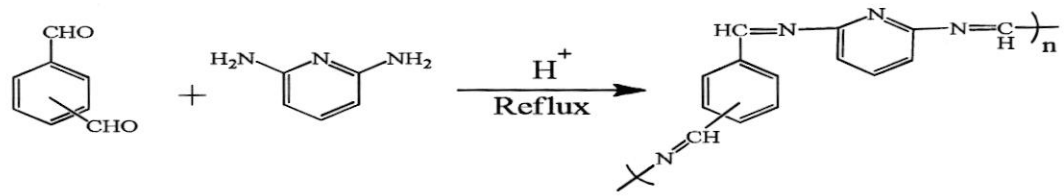
- **خلية كهربائية لقياس التوصيلية للبوليمرات المحضرة:-**

ISSN:1813 – 1662

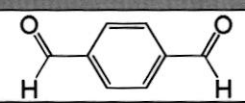
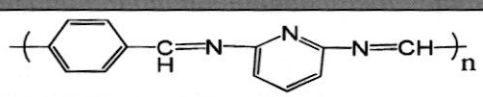
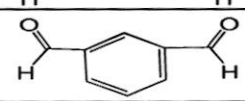
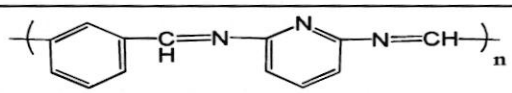
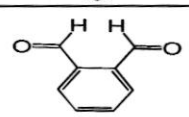
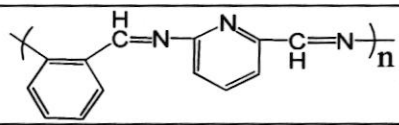
تم قياس التوصيلية الكهربائية للبوليمرات بالخلية 3-probe DC technique الموجودة في مختبر الكيمياء الصناعية / كلية العلوم / جامعة تكريت والمصنعة محليا وفق المواصفة ASTM D527[23] والذي جرى اعتماده في دراسة سابقة [26,25,24] .

- **تحضير البوليمرات :-**

تم تحضير البوليمرات عن طريق تفاعل البلمرة التكثيفية وباستخدام (0.01) مول من 6,2- ثنائي امينو بيريدين مع (0.01) مول من تيرفثالدهايد وايزوفثالدهايد وفثالدهايد لتحضير البوليمرات (I , II , III) وعلى التولي حيث تم اذابة (0.01) مول من - ثنائي امينو بيريدين مع (0.01) مول من ثنائي الالدهايد في الايثانول المطلق مع إضافة كمية قليلة من بارا تلوين حامض السلفونيك (*p*-Toluene sulphonic acid) كعامل مساعد حيث يسخن المزيج بطريقة التصعيد الارجاعي لمدة ست ساعات وبعدها برد المزيج ورشح الراسب وغسل عدة مرات بالمذيب وجفف في فرن لمدة 12 ساعة وبدرجة حرارة (50 c°) ، وكما في المعادلة وكما مبين في الجدول رقم 1 أدناه:



جدول رقم (1) التراكيب الكيمياوية للبوليمرات (I –II - III) والمونيمرات المتفاعلة مع 6,2- ثنائي امينو بيريدين

Comp no.	ثنائي الالدهايد	التراكيب الكيمياوية للبوليمرات
I		
II		
III		

- **تشويب البوليمرات :-**

لقد تم اعتماد طريقة التشويب بالمزج في تشويب البوليمرات المحضرة اذ تم مزج مسحوق البوليمر مع نسب مولية مختلفة من مشوبات كلوريد الحديدك وبارا تلوين حامض السلفونيك وكلوريد الخارصين اذ تراوحت نسب المزج (البوليمر : مشوب) (1:0.02 – 1:0.1)

- **القياسات الكهربائية :-**

تم تحضير أقراص من البوليمرات يتراوح سمكها بين (0.75-0.97) ملم وتمت جميع القياسات في درجة حرارة الغرفة باستخدام الخلية المذكورة آنفا.

النتائج والمناقشة

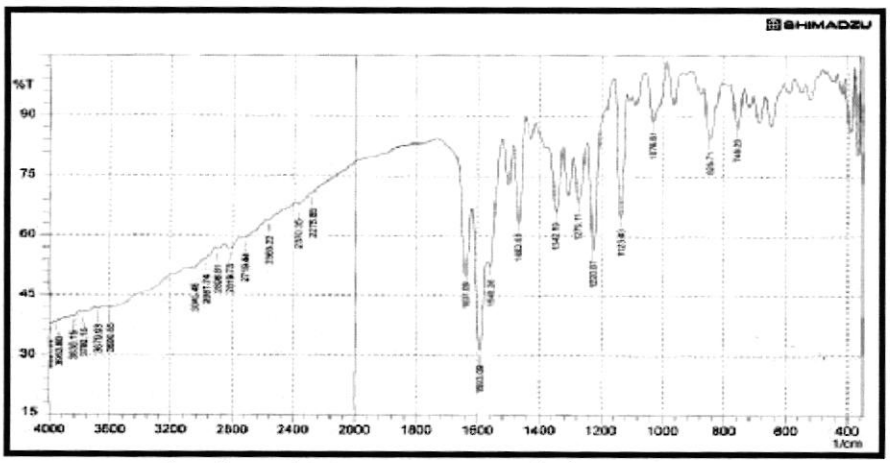
- **أطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR [26] :-**

سجلت في هذه الدراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء للبوليمرات المحضرة ضمن المدى (400 – 4000) سم$^{-1}$ باستخدام أقراص KBr كما موضحة في الأشكال من (1-3) إلى(3-3) وبين الجدول رقم (2) قيم ومواقع حزم الامتصاص المهمة لهذه البوليمرات . ويمكن توضيح التغيرات التي حصلت على أطياف الأشعة تحت الحمراء للبوليمرات المحضرة ومن خلال القيم المذكورة في الجدول رقم (2) وكما يلي :-

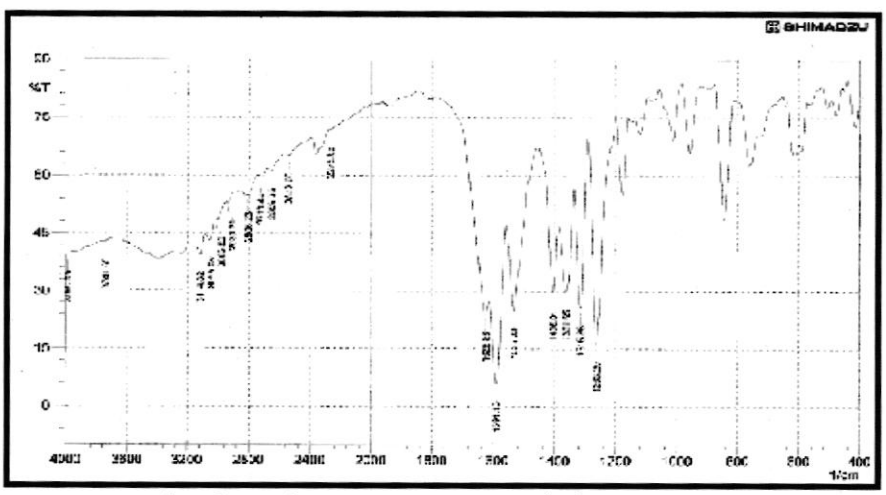
- اظهر التردد الامتطاطي لمجموعة الازوميثين (C=N) حزمة قوية إلى متوسطة الشدة ضمن المدى(1631-1610) سم$^{-1}$.
- اظهر التردد الامتطاطي لمجموعة (C=C) الأروماتية حزمة قوية الشدة ضمن المدى (1460-1591) سم$^{-1}$.
- اظهر التردد الامتطاطي للآصرة (C-H) الأروماتية حزمة ضعيفة ضمن المدى (3045-3070) سم$^{-1}$.
- اظهر التردد الامتطاطي لمجموعة (C-N) حزمة قوية إلى متوسطة الشدة ضمن المدى (1263-1303) سم$^{-1}$.

جدول رقم (2) مواقع أهم حزم الامتصاص لأطياف الأشعة تحت الحمراء للبوليمرات المحضرة

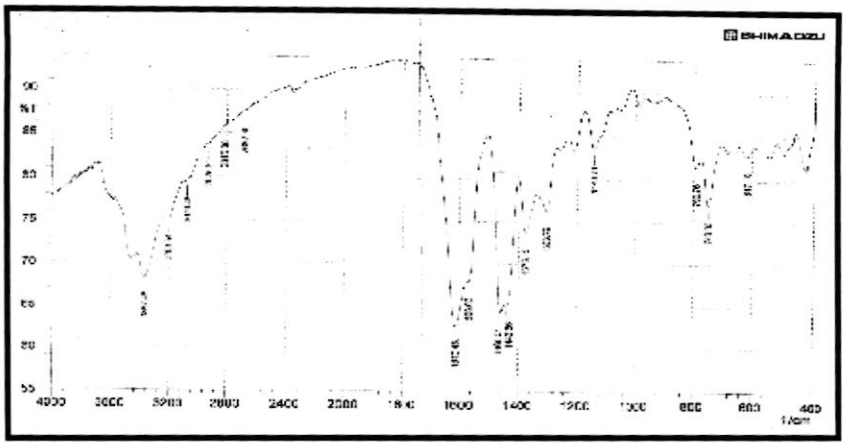
Comp No.	C-H Aromatic	C=N	C=C aromatic	C-N
I	3045w	1631s	1584 1583s	1279s
II	3055w	1625s	1535 1591s	1263s
III	3070w	1610s	1460 1568s	1303s



شكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمر (I) في الحالة النقية



شكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمر (II) في الحالة النقية



شكل (3) طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمر (III) في الحالة النقية

- **التحليل الدقيق للعناصر CHN :-**

جدول (3) نتائج تحليل ال(CHN) للبوليمرات المحضرة

Comp No.	Formula (Formula weight)		Found (calc) %		
			C	H	N
I	$(C_{13}H_9N_3)_n$ $(207.16)_n$	القيمة العملية	72.62	4.66	24.86
		القيمة النظرية	75.37	4.34	20.28
II	$(C_{13}H_9N_3)_n$ $(207.16)_n$	القيمة العملية	73.56	4.43	25.11
		القيمة النظرية	75.37	4.34	20.28
III	$(C_{13}H_9N_3)_n$ $(207.16)_n$	القيمة العملية	73.81	4.63	24.94
		القيمة النظرية	75.37	4.43	20.28

إن الزيادة في القيم العملية للنيتروجين ربما يعود لانتهاء السلاسل البوليمرية بمجاميع NH_2 حرة .

- **التوصيلية الكهربائية للبوليمرات :-**

إن البوليمرات المتعاقبة في الحالة النقية (من خلال مقارنتها مع الجزيئات العضوية العازلة) تكون حركة الالكترونات فيها على طول السلسلة البوليمرية جيدةوذلك لوجود مناطق ذات كثافة الكترونية عالية تستطيع إعطاء الالكترونات (Donor) ويجوارها مناطق واطئة الكثافة الالكترونية تكون متقبلة للالكترونات (Acceptor) فينخفض جهد تأين الالكترونات فيتولد عدم تمركز الكترونات π (Delocalization)[27]ومن ثم يوفر تراكيز عالية من المراكز الفعالة المسؤولة عن نقل التيار الكهربائي خلال السلسة مما يؤدي إلى زيادة في التوصيلية الكهربائية.

هناك عدة عوامل تؤثر على التوصيلية الكهربائية في البوليمرات منها الخصائص الكهربائية والتعاقب العالي في سلاسل البوليمر وكذلك الهيئة الفراغية. تم قياس التوصيلية الكهربائية للبوليمرات بصورتها النقية والمشوبة حيث لوحظ إن قيم التوصيلية الكهربائية للبوليمرات النقية (غير المشوبة) هي كما في الجدول رقم (4) .

جدول (4) قيم التوصيلية الكهربائي للبوليمرات المحضرة في الحالة النقية

البوليمر	التوصيلية $S.cm^{-1}$
I	1.22E-11
II	2.76E-11
III	2.99E-11

ومن هذه النتائجنرى إن هنالك تقارباً في قيم التوصيلية للبوليمرات إذ إن توصيلية هذه البوليمرات تقع في الحد الأدنى من المدى الذي تعطيه توصيلية أشباه الموصلات العضوية ، و يمكن إن يعزى هذا التقارب في التوصيلية للبوليمرات لسبب رئيسي وهو وقوع هذه البوليمرات ضمن صنف واحد وهو البولي قواعد- شف.

كما نلاحظ تدرج التوصيلية في البوليمرات (I > II > III) كون التعويض على حلقة ثنائي الادهايد المكونة لأصرة الازوميثين في البوليمر I هو من نوع بارا وفي البوليمر II هو من نوع ميتا وفي البوليمر III هو من نوع اورثو وهذا يتشابه مع دراسة خطاب و احمد [27]حيث إن حلقة البنزين في الزايلين المكونة لسلسة البوليمر عندما تكون فيها مجاميع المثيل على المواقع اورثو تكون أعلى بالتوصيلية منها في الموقع بارا, والسبب في ذلك هو العشوائية في أطوال الأواصر والزوايا أكثر في حالة اورثو من بقية الايزومرات والتي تزيد من لاموقعية الكترونات (π) و تقلل من البلورية وبالتالي تزيد التوصيلية حيث تكون هجرة الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل أسهل مما في البوليمرات (I , II).

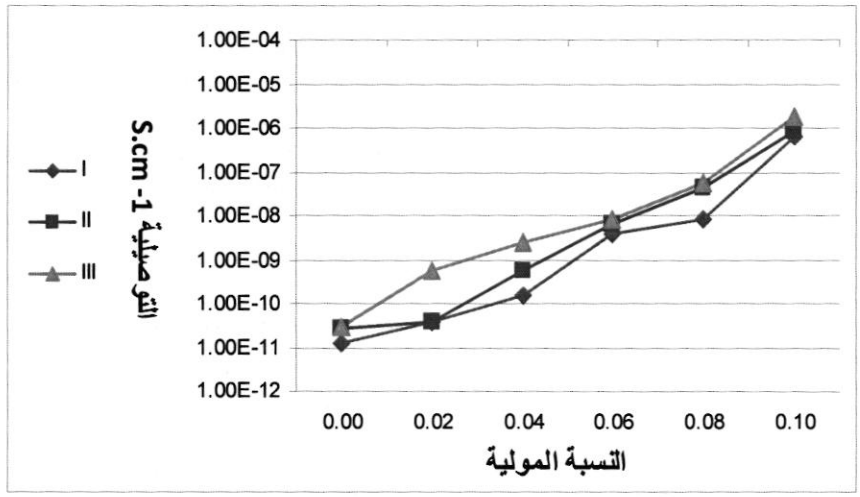
- **تأثير التشويب على التوصيلية الكهربائية للبوليمرات المحضرة :-**

تم تشويب البوليمرات المحضرة باستخدام نسب مولية مختلفة من كلوريد الخارصين وبارا تلوين حامض السلفونيك ، عملية التشويب تمت بطريقة المزج وتم قياس التوصيلية الكهربائية لأقراص البوليمر

المشوبة ويوضح الجدولان (5) و (6) والشكلان (7) و (8) قيم تلوين حامض السلفونيك.
التوصيلية الكهربائية للبوليمرات بعد تشويبها بكلوريد الخارصين وبارا

جدول (5) قيم التوصيلية الكهربائية للبوليمرات (I-III) والمشوبة بنسب مختلفة من كلوريد الخارصين

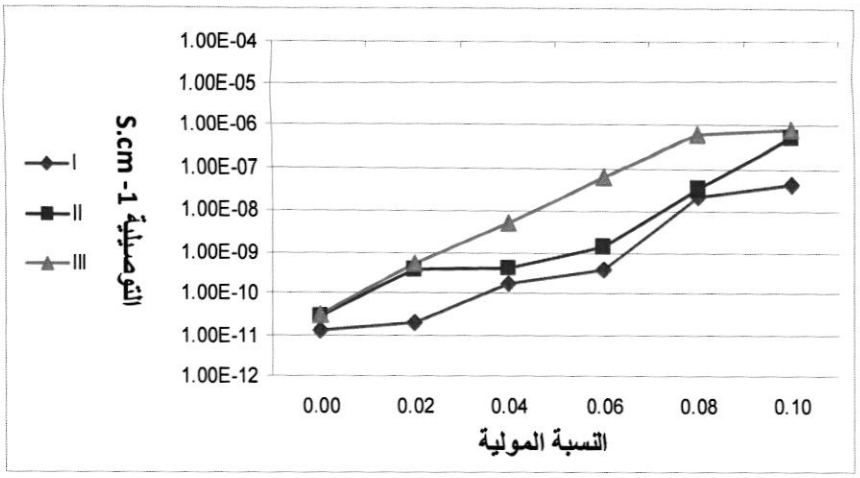
Polymer. I		Polymer . II		Polymer . III	
Molarity	$Ohm^{-1}.cm^{-1}$	Molarity	$Ohm^{-1}.cm^{-1}$	Molarity	$Ohm^{-1}.cm^{-1}$
0.00	1.22E-11	0.00	2.76E-11	0.00	2.99E-11
0.02	3.76E-11	0.02	3.92E-11	0.02	5.74E-10
0.04	1.51E-10	0.04	5.73E-10	0.04	2.50E-09
0.06	3.70E-09	0.06	6.55E-09	0.06	8.12E-09
0.08	8.30E-09	0.08	4.23E-08	0.08	5.60E-08
0.1	6.46E-07	0.1	8.25E-07	0.1	1.83E-06



شكل (4) قيم التوصيلية الكهربائية للبوليمرات (I-III) والمشوبة بنسب مختلفة من كلوريد الخارصين

جدول(6) قيم التوصيلية الكهربائية للبوليمرات (I-III) والمشوبة بنسب مختلفة من بارا تلوين حامض السلفونيك

Polymer. II		Polymer. II		Polymer. II	
Molarity	$Ohm^{-1}.cm^{-1}$	Molarity	$Ohm^{-1}.cm^{-1}$	Molarity	$Ohm^{-1}.cm^{-1}$
0.00	1.22E-11	**0.00**	2.76E-11	**0.00**	2.99E-11
0.02	1.87E-11	**0.02**	3.62E-10	**0.02**	5.18E-10
0.04	1.75E-10	**0.04**	3.86E-10	**0.04**	4.92E-09
0.06	3.62E-10	**0.06**	1.36E-09	**0.06**	6.41E-08
0.08	3.25E-08	**0.08**	3.46E-08	**0.08**	5.93E-07
0.1	4.54E-08	**0.1**	4.82E-07	**0.1**	7.91E-07



شكل(5) قيم التوصيلية الكهربائية للبوليمرات (I–III) والمشوبة بنسب مختلفة من بارا تلوين حامض السلفونيك

إن كفاءة عملية التشويب ومدى تداخل المشوب مع البوليمر تتأثر بشكل السلاسل البوليمرية وتركيز المواقع الفعالة (Active center) خلال السلسلة البوليمرية والتي تمثل التعاقب في السلسلة البوليمرية . من خلال النتائج في الجدولان (5) و (6) والشكلان (4) و (5) نلاحظ إن توصيلية البوليمر (III) أكثر تأثرا بالتشويب من البوليمرين (II) و (I) والسبب هو إن التعويض على حلقة ثنائي الالدهايد المكونة لآصرة الازوميثين لسلسلة البوليمر (I) هو من نوع اورثو بينما في البوليمرين (I) و (II) تكون من نوع بارا وميتا كما يلاحظ إن كفاءة كلوريد الخارصين في تشويب البوليمرات (I,II,II) أكثر من بارا تلوين حامض السلفونيك .

المصادر

1. 2- Robert. M. Besancon , ***"The Encyclopedia of Physics"*** , Second edition , P.164 (1974) .
2. S. Pekker , A. Janossy T. A. Skotheim (ed) ***"Handbook of Conducting Polymer"*** , Vol. 1 , M. Dekker , New York , P. 45 (1986).
3. M. Snin , D. Sakat , O. Cankurtaran , F. Karaman Yilmaz , J. Optoelectronics and Advanced Materials . Vol. 6 , No. 1 , , P. 285 (2004).
4. G.Woodurg ***"physical chemistry"***, Brooks/Cole publishing company. , p689 (1997).
5. F. B. LA Matia and D. Aciernoe ***"European polymers Journal"***, Vol. 15 , PP. 1123 , (1979) .
6. B.Norden, E. Krutmeijer , Nobel Symposium in Chemistry: Conductive Polymers, the Royal Swedish Academy of Science Stockholm , Sweden (2000).
7. B.Kim, V. koncar, G. Devaux, *"Electrical Properties of Conductive Polymers: PET – NANO composites'Fidens"*, AUTEX Research Journal, Vol.4, No.1,© AUTEX ,(2004) .
8. G. Wegner, Angew, ***Chem. Int.*** Ed. , 20 , 361 , (1981) .
9. T. A. Skotheim, ***"Handbook of Conducting polymers"*** , Vols. 1 and 2 Marcel Decker , New York , (1986) .
10. G. P. Evans , ***"Advances in Polymer Science"*** 49 , 1 , (1990) .
11. D. Minehun, K.A. Marx and S.K. Tripathy, *Polymer Reprints*, 31, 390 (1990).
12. A. J. Heeger, Angew. Chem. Ind. Ed., ***40***, 2591 (2001).
13. P. Stevens, Malcolm ***"Polymer Chemistry"*** An Introduction. P.449 Oxford University Press (1999).
14. H. Kato, Y. Miyashita, Y. Nishioka, ***Mitsubishi Cable Industries Review***, 76, 41,(1988).
15. Y. K. Lee, C. H. Oh, D. J. Back, ***Polymer (Korea)***.12, 4, 355, (1988).
16. A. C. Cutler, J. R. Reynolds, ***Adv. Func. Mater.*** 13, 4, (2003).
17. J. H., M. Dietrich, ***"Synth. Met"***, 41-43, 503, (1991).
18. H. S. White, G. P. Kittlesen , M. S. Wrighton, ***J. Am. Chem. Soc.***, 106, 5375, (1984).
19. Bakhshi ,AK & Bhalla ,Geetika (2004) , ***Electrically Conducting Polymers : Materials of the Twenty first century, Journal of scientific &Industrial Research*** , Vol.(63) , 715-728 .
20. Soudan P , Lucas P , Ang Ho H , Jobin D, Breau L & Belanger D, Synthesis, Chemical polymerization and electro chemical propaties of low band gap conducting polymers for use in super capicatros , ***"J.Mater chem."***, 11 (2001) 773 .
21. Krings L H M, Havinga E E, Donkees J J T M & Vork F T A , The application of polypyrrole as counterelectrode in elyctrolytic capicatros , ***"Synth met"***, 54 (1993) 453 .
22. T. Y. Kabeel , ***"American Chemical Society"***, Clemson University , (2008).
23. ASTM, annual book of standards, D.C, Resistance or conductivity of insulating materials D527, Part 39 Philadelphia: American society of testing and materials, (1981).
24. N. S. A. AL-joubory, M. Sc. Thesis, Tikrit University, (2003).

25. O.Y.T. Al-Janaby, M. Sc. Thesis Tikrit University, (2010).
26. F. R. Al-Shammary, M, Sc. Thesis Tikrit University (2011).
27. Asaad .F. khattab , Saddam . M . Ahmad , ***The Arabian Journal for Science and Engineering*** , Vol 34 , No. 1A .2009 .

Synthesis and characterization of some poly azomathine and their doping and electrical conductivity

Ammar F. Ibraheem Al-dolimee , Emad T. Bakir Al-tikritee , Ali T. Ali Al-samarraie
Chemistry Department , College of Science , Tikrit University , Tikrit , Iraq

Abstruct
In this research three poly Azomethine have been synthesized by condensation polymerization .
The electrical conductivity measurement showed that the conductivity of all three polymers are in the insulator range .
Electrical conductivity of synthesized polymers had increased to the semiconductor range specially by doping with zinc chloride and p-tolune sulphonic acid, the difference in the location of the substitution of the (di aldehyde) which is part of the prepared polymer chain has a clear effect on elecrical conductivity of the studied polymer .