تأثير الترتيب الفراغي على التوصيلية الكهربائية لبعض البوليمرات المتعاقبة (بارا بولي اميد ــ ميتا بولي اميد)

يوسف عبد الله شهاب هيثم عبد الوهاب الوهب هدى عبد الرزاق يونس البكري
قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة الموصل

تاريخ الاستلام تاريخ القبول
2004/1/14 2004/9/15

ABSTRACT

The para & meta-poly amide were prepared by the condensation polymerization process of para- phenylenediamine and meta-phenylenediamine with malic unhydride successively.

The electrical conductivity was studied for both by using an electrical cell made locally for this purpose. In addition to that the effects of the physical properties of each polymer, which affects the electric conductivity have been studied. One of the most important properties of polymers is the Geometrical arrangement, which according to the results that we have come to, was made clear the geometrical arrangement affects to a very great extent the electric conductivity of each polymer.

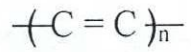
الخلاصة

تم تحضير البوليمر بارا بولي اميد بعملية البلمرة التكثيفية للبارا فنيلين داي امين وحامض الماليك اللامائي ومن ثم حُضر البوليمر ميتا بولي اميد بعملية البلمرة التكثيفية للميتا فنيلين داي امين وحامض الماليك اللامائي ، وقد تم دراسة التوصيلية الكهربائية لكل منهما وذلك باستخدام خلية كهربائية صنعت محلياً لهذا الغرض ومن ثم تمت دراسة تأثير الصفات الفيزياوية لكل بوليمر على توصيليته الكهربائية ، من أهم هذه الصفات هو الترتيب الفراغي للبوليمر حيث ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها اتضح بأن هناك تأثيراً كبيراً للترتيب الفراغي لكل بوليمر على توصيليته الكهربائية .

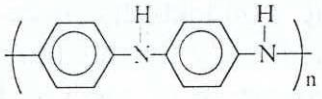
المقدمة

من المعروف عن البوليمرات بصورة عامة أنها مواد عازلة حرارياً وكهربائياً بسبب طبيعة تركيبها الجزيئي والذي هو عبارة عن أواصر متكافئة (تساهمية) لكن البوليمرات ذات التراكيب الخاصة أو ذات الأواصر المزدوجة المتعاقبة (Conjugation polymers) فإنها تمتلك صفات أشباه الموصلات (1) ، حيث تعد البوليمرات التي تمتلك تعاقباً إلكترونياً على طول سلاسلها مانحات جيدة للإلكترونات وذلك لأن التعاقب يؤدي الى انخفاض في جهد تأين الإلكترونات باي (2).

ونظراً لسهولة تشكيل البوليمرات بدأ الكيمياويون والفيزياويون في أواسط القرن الماضي بدراسات تهدف الى تطوير البوليمرات موصلة كهربائياً (3) ، حيث تتصف هذه البوليمرات بتعاقب الآصرة المزدوجة فيها مثل :-

البولي استيلين 

البولي بارا فنيلين

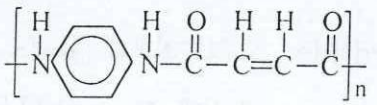
البولي انيلين 

وقد كان العالم الياباني شيراكاوا Shirakawa وجماعته (4) أول من بحث في هذا المجال عندما قام بتحضير البولي استيلين بشكل فلم رقيق ، لدراسة التوصيلية الكهربائية والصفات البصرية والفيزياوية الأخرى لهذا البوليمر . وممن اهتم في هذا المجال أيضاً العالم هيكر Heeger (5) عندما حضر البولي استيلين بنفس الطريقة ودراسة الصفات الكهربائية لهذا البوليمر فقد لاحظ هذا العالم أن توصيلية البوليمر تزداد زيادة ملحوظة عند معاملته بمادة مؤكسدة قوية أو مختزلة قوية مثل الأيودين ، البرومين ، نفثالات الصوديوم فقد حصل على توصيلية تصل الى (2×10^{2}) اوم$^{-1}$. سم$^{-1}$. وبعد معاملة البوليمر بهذه المواد ومنذ ذلك الحين عُدت البوليمرات تفوقاً جديداً في علم المواد وأصبحت الفائدة المستقبلية للبوليمرات في التطبيقات الفعالة في العديد من التقنيات المتطورة في صناعة الأجهزة الإلكترونية الدقيقة والتي تستخدم في مختلف المجالات العلمية (6) . واستمرت الدراسات التي تتعلق بهذا الموضوع الى يومنا هذا نظراً لأهميته الكبيرة ، لذلك فمن الضروري دراسة أهم العوامل المؤثرة في التوصيلية الكهربائية للبوليمر ، ونظراً لكون حاملات الشحنة Charge carriers هي الإلكترونات في أغلب الحالات فمن المتوقع أن يكون هناك علاقة بين الصفات الإلكترونية

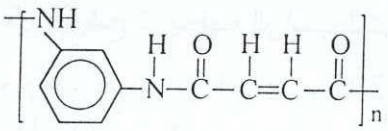
التي تملكها البوليمرات والصفات الكهربائية لهذه البوليمرات ومن أهم هـــذه الصفـــات هـــو الترتيب الفراغي للبوليمر .

وقد تم في هذا البحث تحضير بوليمرين متعاقبين مختلفين في التركيب الجزيئي ومن ثـم دراسة تأثير الترتيب الفراغي لكل منهما على توصيليته الكهربائية :

1. البولي بارا اميد (بوليمر I) المحضر بطريقة البلمرة التكثيفية للبـــارا فنيليـــن داي اميـــن وحامض الماليك اللامائي .



2. البولي ميتا اميد (بوليمر II) المحضر بطريقة البلمرة التكثيفية للميتا فنيليـــــن داي اميـــن وحامض الماليك اللامائي .



وقد استخدم برنامجاً خاصاً (Chem. Office) للحصول على الترتيب الفراغي لكل واحد من هذين البوليمرين من خلال حساب قياسات أطوال وزوايا الأواصر في كل بوليمر .

تأثير الترتيب الفراغي على التوصيلية الكهربائية

يقوم الترتيب الفراغي للسلاسل المتعاقبة بدور مهم في تحليل مســـتويات التوصيليـــة الكهربائية للبوليمرات ، حيث أن عدم تواجد الحلقات الأروماتيـــة ذات الأواصـــر المتعاقبـــة للسلاسل البوليمرية في نفس المستوى يؤدي الى عدم تواجد إلكترونات باي في نفس المستوى وهذا يؤثر على كفاءة الرنين (Resonance) ومن ثم على جهود تأينها ، حيث تزداد جـــهود التأين بانخفاض كفاءة التعاقب . ومن المعروف أن رنين إلكترونات باي يكون علـــى أشـــده عندما تتواجد هذه الإلكترونات في نفس المستوى ، أي تكون قيمة الزوايا ثنائية السطوح بينها 180 ° أو 0 ° ويتناقص تأثير الرنين كلما ابتعدت الزاوية عن هذه الدرجة وينتـــهي تأثيرهـــا عندما تصبح الزاوية الثنائية السطوح 90° (7) .

الجزء العملي

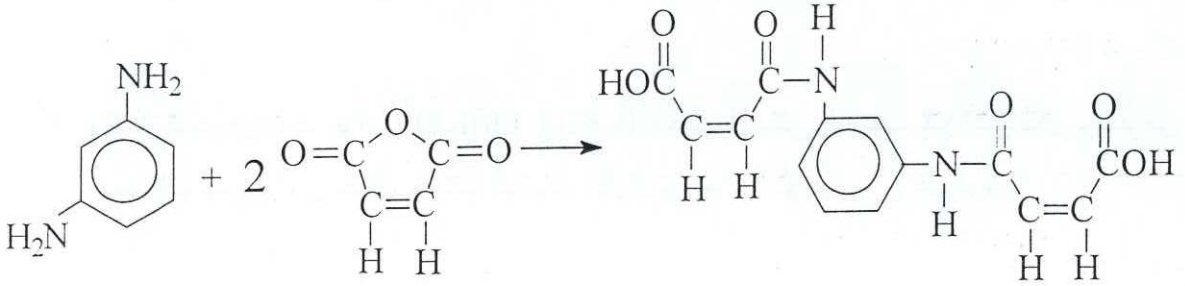
أ. تحضير الميتا بولي اميد(II)(8)

حضر البولي اميد من بلمرة المونومرين A و B والمحضرين كما يأتي :

1.تحضير ن ، ن ــ داي ماليوايل ميتا ــ فنيلين داي أمين

N,N-dimaleoyl (m-phenylene diamine)(A)

يتم إذابة 9.8 غم من حامض الماليك اللامائي Maleic anhydride في 40 مل من رباعي هيدروفيوران (THF) في دورق التفاعل ، ويضاف اليه محلول من (5.4) غم ميتافنيلين داي أمين مذابة في 40 مل (THF) بشكل قطرات مع التحريك ، ثم تجرى عملية التصعيد (reflux) لمزيج التفاعل لمدة ساعة وبعد الانتهاء يتم إيقاف عملية التسخين ويبرد مزيج التفاعل ويُرشح ثم يجفف الراسب ليتم الحصول على مسحوق ذي لون أصفر مخضر من المونومر A (درجة انصهاره 207-209):

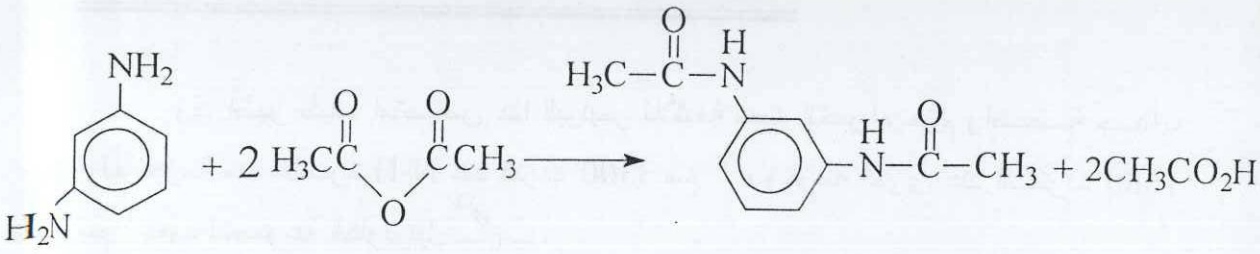


M-phenylene diamine — Maleic anhydride — N,N-dimaleoyl (M-phenylene diamine) (A)

2. تحضير ن ، ن ــ داي اسيتوايل ميتا ــ فنيلين داي أمين (B)

N,N-diacetoyl (M-phenylene diamine)

يوضع 9 غم من حامض الخليك الثلجي و 11 غم من انهيدريد الخليك و 5.4 غم من ميتا-فنيلين داي امين و 0.2 غم من غبار الزنك كعامل محفز في دورق دائري ، يسخن المزيج ويجرى له عملية تصعيد (reflux) لمدة ساعة وعند درجة (70-80) °م ، وبعد الانتهاء من عملية الارتداد يُنقل المزيج ويُصب في بيكر يحتوي 500 مل من الماء المقطر البارد مع الاستمرار بالتحريك ، نلحظ ترسب مادة بيضاء على جدران البيكر ، تجرى عملية الترشيح ويجفف الراسب للحصول على مسحوق ابيض اللون من المونومر الثاني B (درجة انصهاره 308-310) :

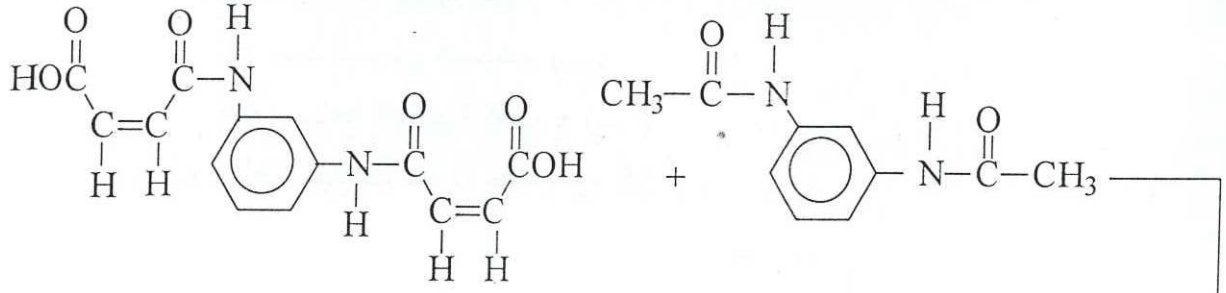


M-phenylene diamine | Acetic anhydride | N,N-diaceteoyl (M-phenylene diamine) | Acetic acid

(B)

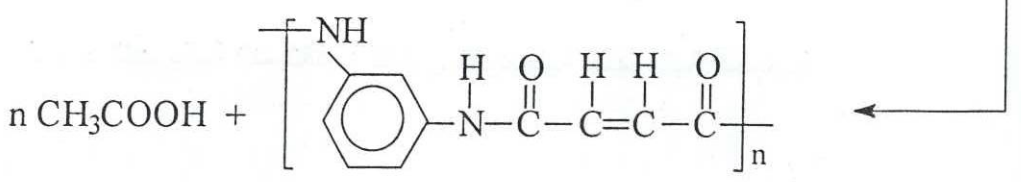
3.تحضير البولي اميد :

يخلط 6.08 غم من المونومر A مع 3.75 غم من المونومر B في دورق دائري مع كمية كافية من داي ميثايل فورماميد (DMF) ويسخن مزيج التفاعل مع التحريك المستمر الى 100°م لمدة ثلاث ساعات ويمرر غاز النيتروجين لمدة ربع ساعة في مزيج التفاعل قبل البدء بالتسخين ، ثم ترفع درجة حرارة التفاعل الى 130°م لمدة ثلاث ساعات أيضاً ، والى 160°م لمدة ساعتين مع اجراء عملية الارتداد باستخدام عمود دين ــ ستارك لغرض ازالة حامض الخليك المتكون بوساطة بخار (DMF) آزوتروبي azotropically الى ان يتكون راسب بني غامق في اسفل دورق التفاعل ، يغسل هذا الراسب باستخدام مذيب (DMF) ويرشح ويجفف الراسب مدى 72 ساعة عند درجة 65 م تحت تأثير الضغط المخلخل حيث يتم الحصول على مسحوق بني اللون من البولي اميد المتكون :



N,N-dimaleoyl (M-phenylene diamine) (A)

N,N-diacetoyl (M-phenylene diamine) (B)



Acetic acid | 5 | Polyamide

وقد أظهر طيف امتصاص هذا البوليمر للأشعة تحت الحمراء حزم واضحة جداً ، أولها حزمة مط الآصرة N-H عند التردد 3300 سم$^{-1}$ ، وحزمة أخرى عند التردد 1680 سم$^{-1}$ تعود لمجموعة الكاربونيل $-C(=O)-$.

ب. تحضير البارا بولي اميد (9)

تم تحضير هذا البوليمر بنفس الطريقة أعلاه باستخدام البارا فنيلين داي امين بدلاً من الميتا فنيلين داي امين .

طريقة قياس التوصيلية (10) Measurement of Conductivity

تم قياس توصيلية البوليمرات الكهربائية (σ) باستخدام الدائرة الكهربائية في المخطط أدناه وبتسليط جهود كهربائية مختلفة .

وتحسب التوصيلية الكهربائية الحجمية للنماذج حسب المعادلة الآتية :

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

إذ إن σ = التوصيلية الحجمية (اوم$^{-1}$. سم$^{-1}$)

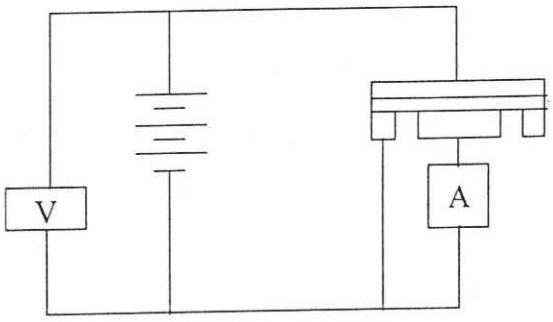
I= التيار المار خلال النموذج (أمبير)

V= الجهد المسلط (فولت)

L= سمك النموذج المستخدم (سم)

A= المساحة السطحية للنموذج (سم^2)

علماً أنه تم أخذ القياسات عند درجة حرارة 30 ْم .



الدائرة الكهربائية المستخدمة لقياس التوصيلية الكهربائية الحجمية

قياسات الأشعة تحت الحمراء Infrared Measurement

تم استخدام جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR-Spectra (PYE-Unicam SP-300 Infrared spectrophoto-meter) لغرض التأكد من التراكيب الجزيئية للبوليمرات المحضرة باستخدام طريقة KBr .

الطرائق والبرامج المستخدمة في الحسابات النظرية

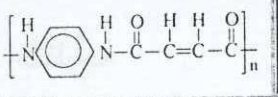
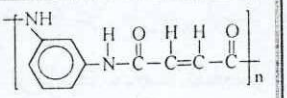
تم دراسة الترتيب الفراغي للبوليمرات المحضرة عن طريق ايجاد قياسات أطوال وزوايا الأواصر في تراكيب هذه البوليمرات وقد أستخدم برنامجاً خاصاً للحصول على هذه الحسابات وهو برنامج (MOPAC) الذي يعتمد طريقة Am_1 النظرية (Austin model) الخاصة بحسابات ميكانيك الكم(11) ضمن برنامج Chem Office .

النتائج والمناقشة

يوضح الشكلان (1 ، 2) الترتيب الفراغي للبوليمرين المذكورين أعلاه ونلاحظ من خلال هذين الشكلين بأن الحلقات الأروماتية في كل بوليمر لا تقع في مستوى واحد وانما هناك دوران في الحلقة مقاساً بدلالة الزاوية ثنائية السطوح . وتختلف قيمة هذه الزاوية من بوليمر الى آخر معتمدة على تركيب البوليمر .

وعند مقارنة قيم التوصيلية الكهربائية لكل بوليمر مع الزاوية ثنائية السطوح نلاحظ بأنه كلما زادت زاوية الدوران بين الحلقات الأروماتية كلما قلت التوصيلية الكهربائية كما مبين في الجدول أدناه ، لقد كان من المتوقع أن يعطي البارا بولي أميد توصيلية أعلى من الميتا بولي أميد بسبب الاستقرارية العالية التي تمتلكها مثل هذه البوليمرات نتيجة لكفاءة الرنين العالية مقارنةً مع غيرها من البوليمرات لكن النتائج أظهرت غير ذلك والسبب يعود إلى أنه كلما زادت زاوية الدوران كلما قلت كفاءة التعاقب لإلكترونات باي في السلسلة البوليمرية وبالتالي ازدياد جهد تأين ذلك البوليمر وانخفاض التوصيلية الكهربائية .

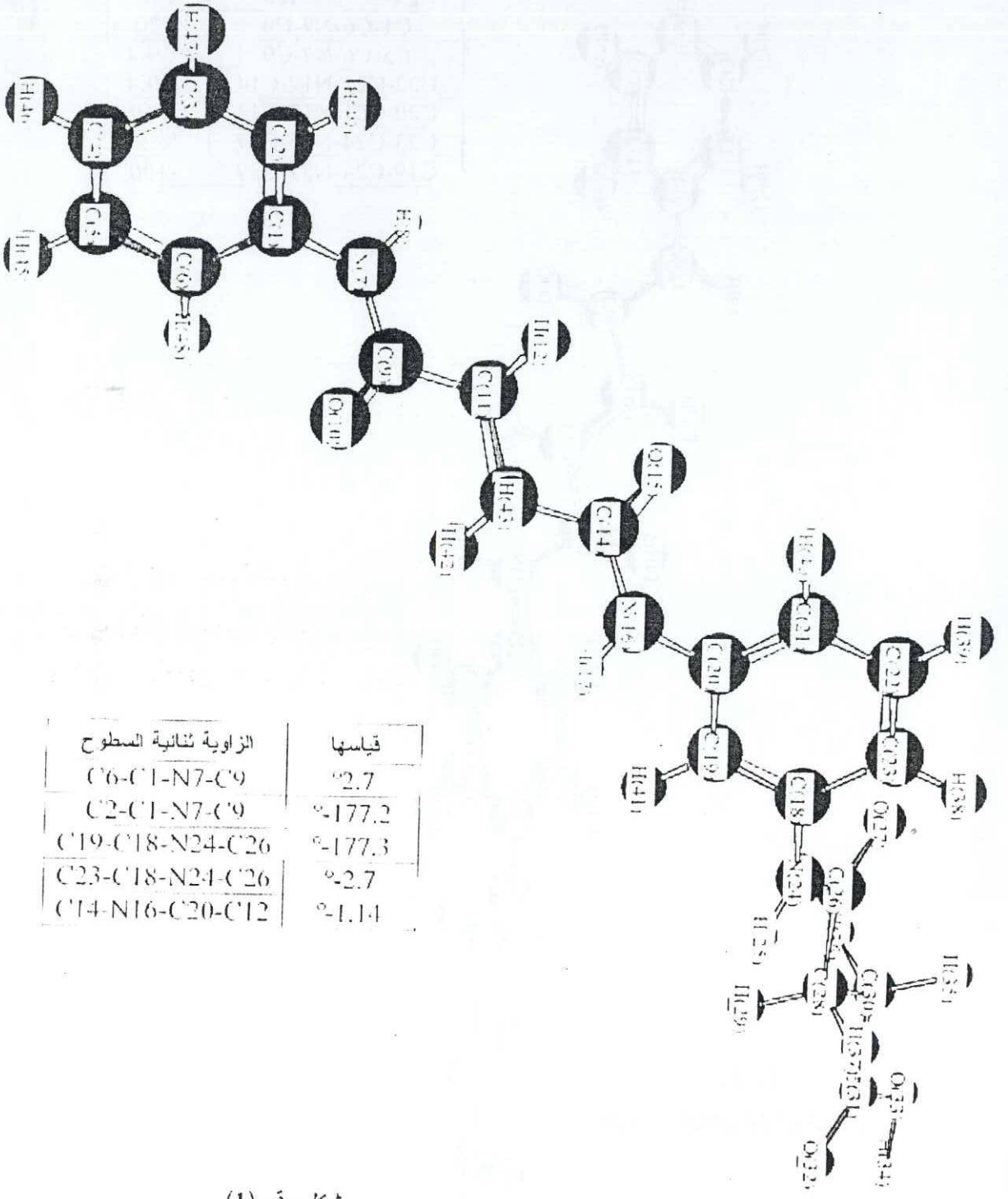
جدول رقم (1) قيم التوصيلية الكهربائية والزاوية الثنائية السطوح للبولي أميد

اسم البوليمر	تركيبه الجزيئي	التوصيلية الكهربائية ($اوم^{-1}$ $سم^{-1}$)	الزاوية ثنائية السطوح
البولي اميد (I)		1E-13	60.5°
البولي اميد (II)		5E-11	2.7°

وكما هو واضح في الجدول رقم (1) أن زاوية الدوران في البولي بارا اميد أكبر مما هي عليه في الميتا بولي اميد لذلك فقد كانت توصيلية الميتا بولي اميد الكهربائية أعلى .

الاستنتاجات

تكون توصيلية البوليمرات المتعاقبة في أعلى قيمة عندما يكون تعاقب إلكترونات باي في السلسلة البوليمرية بنفس المستوى ، حيث تزداد جهود تأينها كلما قلت كفاءة التعاقب وبالتالي انخفاض كفاءة البوليمر كمادة موصلة للكهربائية .

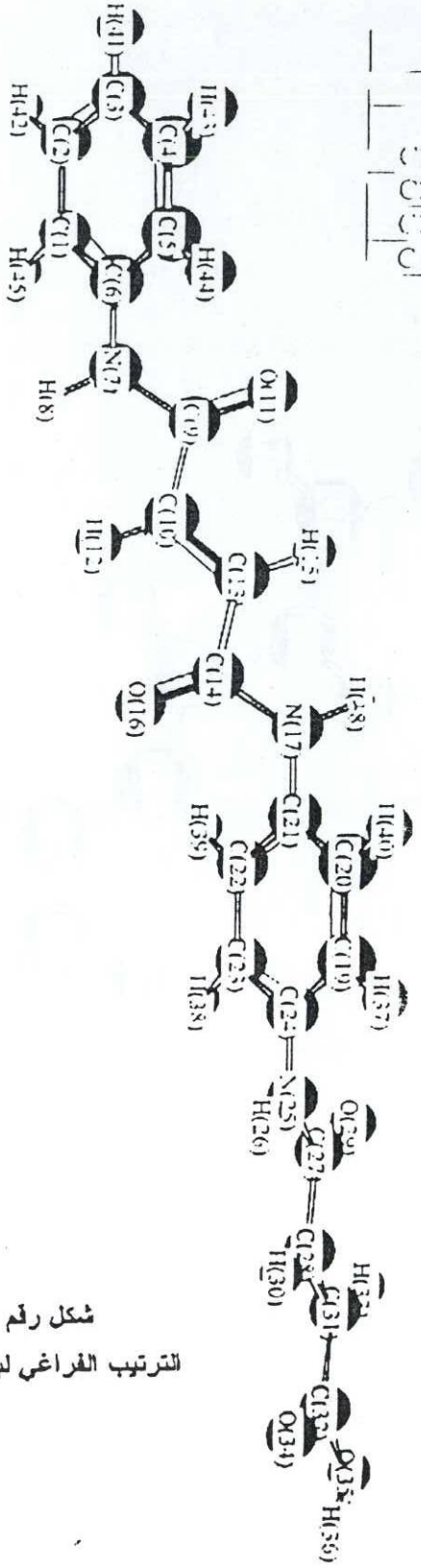


قياسها	الزاوية ثنائية السطوح
°2.7	C6-C1-N7-C9
°-177.2	C2-C1-N7-C9
°-177.3	C19-C18-N24-C26
°-2.7	C23-C18-N24-C26
°-1.14	C14-N16-C20-C12

شكل رقم (1)

الترتيب الفراغي لميتا بولي أميد

الزاوية ثنائية السطوح	قيمتها
C1-C6-N7-C9	°120
C5-C6-N7-C9	°-59.4
C22-C21-N17-C14	°-59.4
C20-C21-N17-C14	°-119
C23-C24-N25-C27	°6.5
C19-C24-N25-C27	°-120



شكل رقم (2)

الترتيب الفراغي لبارا بولي أميد

المصادر

1. Herbet N., Intrinsically Conducting Polymers, An Emerging Technology, Klawer Academic Publishers, 1-12 (1993).
2. Rachmanova S. V., and Conwell E. M., Applied Physics Letters, 76, P. 3822-3824 (2000).
3. Wegner A., Review, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 20, P. 361-381(1981).
4. Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., and Heeger A. J., J. Chem. Soc. Chem. Commun., P. 578-580 (1977).
5. Heeger J. A., Angew. Chem. Int. Ed., 40, P. 2591-2611 (2001).
6. Carretta N., and Tricoli V., J. of Membrance Science, 666, P. 189-197 (2000).
7. Al-Bakry H. A., "Study of Electrical Conductivity of Some Conjugated Polymers in Their Pure and Doped states With Emphases on Acidic Doping", Ph. D. thesis, Mosul Unversity, Iraq (2002).
8. Liwsciiitz Y., and Lapidoth Y., J. Am. Chem. Soc., 78, P. 3069-3072 (1956).
9. Al-Ahmed J. A., "The Synthesis of Some Unsaturated Polyamide & the study of their Electrical Conductivity in Pure and Doped states", Ph. D. thesis, Mosul Unversity, Iraq (2000).
10. Donald A., S., "Electrical Properties of Polymer", Copyright By Academic Press Inc. Newyork (1982).
11. Dewar M. J. S., and Thiel W., J. Am. Chem. Soc., 99, P.4899-4907 (1977).