تحضير ودراسة تأثير التشويب الثنائي على الخواص الكهربائية والبصرية للبولي اميد

حسنية هادي ذنون
قسم الفيزياء
كليـة التربيـة–جامعـة الموصـل

هدى عبدالرزاق البكري
قسم الصناعات الكيمياوية
المعهد التقنـي–الموصـل

هشام انور صالح
قسم الفيزياء
كليـة التربيـة–جامعـة الموصل

تاريخ الاستلام ٢٠١٣/١٢/٠٢
تاريخ القبول ٢٠١٤/٠٢/١٦

ABSTRACT:

The study included three stages, the first stage is to prepare the monomer (basic unit N′,N di-Asetil benziden) and the second stage is preparing the polyamide and third stage is doping the polymer single doping by acidic solutions H_2SO_4, HCl with concentrations (0.25 , 0.5 , 0.75 , 1) Molar and different metal chlorides with percentages (3-20)%. Then the best doping of acidic solutions (H_2SO_4) and best doping of metal chlorides ($FeCl_3$) doped binary doping by mixing with pure polyamide to prepared samples that doped binary doping.

Current-Voltage (I-V) characteristics were measured to show the conduction mechanism also the electrical conductivity (σ) as a function of temperature within the range (300-360)^{o}K and calculate the activation energy (E_a) and studying the optical characteristics represented by (FT - IR) for the prepared sample before and after doping to show the binary doping effect on this characteristics as well as comparing between them. The aging effect on the sample which gives the highest electrical conductivity (σ) for three months was studied also.

The results showed that the electrical conduction mechanism is ohmic within the low voltage and space charge limited current (SCLC) at high voltage. Also we see that the binary doping affect the electrical conduction mechanism and it is higher than the conduction of pure and primary doping with acidic solutions and metal chlorides . and the activation energy for the binary doping is about (0.184)eV which is much less than the activation energy for the pure and single doped.

The optical characteristics represented by (FT - IR) also showed an obvious change in the beam intensity comparing with pure polyamide, and the doped by acidic solution, the reason referred to formation an electronic density of the active groups charge transfer complexes. The effect of the

time factor of the binary doped we found that the conductivity of the binary doped polyamide increased when we took into consideration the time factor, the conductivity increased in the beginning of the storing then decreased gradually reached to($7.11^{x}10$-4 S.m-1) the settled along the aging period approximately.

***Key words**: Doping Process, Polyamide, Electrical Properties, FT-IR, Aging.*

الخلاصة:

تضمن البحث ثلاثة مراحل, المرحلة الاولى هي تحضير المونومر (الوحدة الاساسية N`,N ثنائي استيل البنزدين), والمرحلة الثانية هو تحضير البولي أميد, اما المرحلة الثالثة فهي عملية تشويب البولي اميد تشويبا احادياً بالمحاليل الحامضية بتراكيز (1 ,0.75 ,0.5 ,0.25) مولاري, و كلوريدات املاح مختلفة بنسب وزنية %(3-20). تم اختيار افضل تشويب حامضي وافضل مشوب ملحي (بالاعتماد على اعلى توصيلية كهربائية) ومزج المشوبين مع البولي اميد لتحضير نماذج مشوبة تشويباً ثنائياً.

تم قياس خصائص (I-V) لبيان آلية التوصيل وكذلك التوصيلية الكهربائية (σ) كدالة لدرجة الحرارة ضمن المدى (300-360)^{o} كلفن وحساب طاقة التنشيط (Ea), والخصائص البصرية الممثلة بـ (FT-IR) للنماذج المحضرة قبل وبعد التشويب وذلك لبيان تأثير التشويب الثنائي على هذه الخصائص بالإضافة الى المقارنة بينهم. كذلك تم دراسة تأثير التعتيق للنموذج الذي اعطى أعلى توصيلية كهربائية لمدة الثلاثة اشهر.

بينت النتائج ان آلية التوصيل الكهربائي هي أومية في الفولتيات الواطئة, والتيار المحدد بشحنة الفراغ في الفولتيات العالية. وان للتشويب الثنائي تأثيراً واضحاً على التوصيلية الكهربائية وهي اعلى من التوصيلية الكهربائية للنماذج غير المشوبة والمشوبة احادياً بالمحاليل الحامضية أو املاح المعادن. اما طاقة التنشيط للنموذج المشوب تشويباً ثنائياً هي بحدود (0.184)eV وهي اقل بكثير من طاقة التنشيط للحالة النقية والمشوبة تشويباً احادياً. وكذلك الخصائص البصرية المتمثلة بـ (FT-IR) اظهرت تغيراً واضحاً في شدة ومواقع الحزم نسبة الى البولي اميد النقي والمشوب بالحوامض ويعود السبب الى تكوين كثافة الكترونية عند المجاميع الفعالة وتكوين معقدات انتقال الشحنة. اما تأثير عامل الزمن على البولي اميد المشوب تشويباً ثنائياً لوحظ ان التوصيلية إزدادت في بداية الخزن ثم تناقصت فوصلت الى ($7.11^{x}10^{-4}$ S.m^{-1}), بعدها استقرت طوال فترة التعتيق بصورة تقريبية.

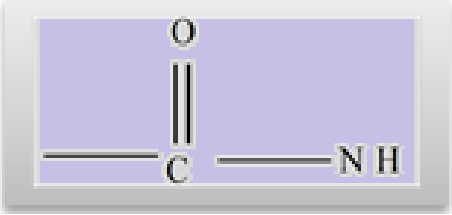
***كلمات دالة:** عملية التشويب, البوليمرات المتعاقبة ,البولي اميد, الخواص الكهربائية, خصائص (FT-IR), التعتيق.*

1- المقدمة

تعتمد البوليمرات في توصيلها الكهربائي على وجود الايونات الحرة غير المرتبطة كيميائياً مع الجزيئات الكبيرة ولا تشارك هذه الجزيئات في عملية نقل الشحنات الكهربائية, لذا فان التوصيل الكهربائي في البوليمرات يعتمد بدرجة كبيرة على مصدر للأيونات وذلك بإضافة شوائب ذات اوزان جزيئية واطئة[1].

ان حقيقة البوليمرات المتعاقبة هي مواد لها صفات اشباه الموصلات تفتقر الى الشحنات المتحركة فعلياً, ولكن يمكن ان تتولد شحنات لها القدرة على التحركية (mobility) وذلك اما عن طريق تسليط ضوء, حقن جهد كهربائي او ادخال مواد كيميائية تدعى بالمشوبات[2].

يعتبر البولي اميد (PAM) من البوليمرات التي تمتلك صفة التعاقب وهو عبارة عن جزيئات كبيرة تحتوي على مجاميع الأميد(انظر الشكل 1) المتكررة ضمن الهيكل الرئيسي للبوليمر[3], وتكون السلاسل البوليمرية في البولي أميدات عالية الترتيب (order) بسبب قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية وبالتالي اكتسابها تراكيب بلورية منتظمة, ويمتاز البولي أميد بالثبات الحراري العالي (خصوصاً البولي اميدات الأروماتية)[4].



الشكل(1): مجموعة الاميد المتكررة

في العام (2012) قام الباحثان (Nirvana A. Abed Alameer, Dr. Haidar A. Hussein)[5] بدراسة التوصيلية الكهربائية للبولي اميد, وذلك عن طريق تدعيم البولي اميد بثلاثة انواع مختلفة (S, E&C) من الياف الزجاج وبمختلف الكسور الوزنية. اظهرت النتائج ان اضافة الزجاج بأنواعه الثلاثة زاد من التوصيلية الكهربائية للبولي اميد عند الكسر الوزني العالي والسبب ان الحشوات خلقت مسار للإلكترونات, حيث وصلت التوصيلية الكهربائية الى ($2.52X10^{-10}$ $S.Cm^{-1}$) بعد ان كانت التوصيلية للبولي اميد والليف الزجاجي قريبةً من(10^{-15} $S.Cm^{-1}$) و ($1.53X10^{-14}S.Cm^{-1}$) على التوالي.

وفي العام (2013) درس الباحث (K. Mamma and et al)[6], تأثير التشويب الثنائي على الخواص البصرية والتوصيلية الكهربائية للبولي انيلين وعلى شكل ملح ايميرالدين (emeraldine salt) حيث أكدت القياسات البصرية (UV-Vis, FT-IR) وبشكل واضح تأثير

التشويب الثنائي على التوسع في طيف البولي انيلين عنه في الحالة النقية, وكذلك تحسين التوصيل الكهربائي حيث زادت من $S.cm^{-1}$(0.02) في الحالة النقية الى $S.cm^{-1}$ 158 و $S.cm^{-1}$ 210 بالتشويب الاحادي والثنائي على التوالي, اضافة الى ذلك اثر التشويب الثنائي على الزيادة في تعاقب الاصرة π.

تعتبر دراسة الخصائص الكهربائية من الوسائل المهمة لمعرفة استخدامات وتطبيقات المواد البوليمرية في صناعة الاجهزة الالكترونية[7].

ان اغلب الدراسات التي اجريت على البوليمرات الموصلة هي دراسة الخصائص الكهربائية لبوليمرات مشوبة تشويباً احادياً ولاتوجد بحوث تشير الى استخدام فكرة التشويب الثنائي (وخصوصاً داخل القطر) لذا كان الهدف من البحث تحضير ودراسة الخصائص الكهربائية المتمثلة بخصائص (I-V) والتوصيلية الكهربائية للبولي اميد المشوب تشويباً ثنائياً بدرجات حرارية مختلفة وكذلك (FT-IR), وتأثير عامل الزمن على سلوك البولي اميد المحضر والمشوب تشويبً ثنائياً.

2- الجزء العملي

2-1 المواد الكيميائية المستخدمة:

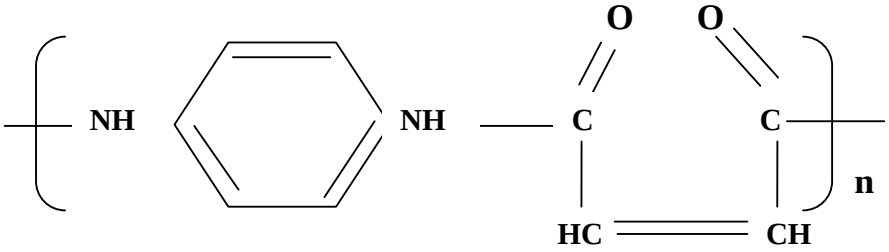
البنزدين والزنك (المجهزة من شركة Merck) ، حامض الخليك وانهيدريد الخليك المجهزة من شركة (Fluka)، ثنائي مثيل الفورماميد DMF وحامض الماليك المجهزة من شركة (B.D.H)، والمواد كلوريد النحاس ($CuCl_2$)، كلوريد الفضة ($AgCl_2$)، كلوريد الزئبق ($HgCl_2$), كلوريد الحديديك ($FeCl_3$), حامض الهيدروكلوريك (HCl) وحامض الكبريتيك (H_2SO_4) المجهزة من شركة (H.W).

2-2 تحضير المونومر N, N′ ثنائي أستيل البنزدين:

في دورق دائري القعر بسعة (100 ml) ذي فتحة واحدة مجهز بمحرك مغناطيسي ومكثف هوائي صاعد أُذيب (0.025 mole) (4.6 gm) من البنزدين في (25 ml) من حامض الخليك المركز ثم اضيف الى المحلول (0.05 mole) (1.5 gm) انهدريد الخليك كذلك اضيف (0.1gm) من الزنك. سخن المحلول في حمام مائي بدرجة C(80°–70°) لمدة ساعة ثم سكب مباشرةً في بيكر سعة (500 ml) يحتوي على ماء مثلج ومحرك مغناطيسي حيث تترسب مادة بيضاء, يستمر التحريك لمدة خمسة دقائق بعدها يتم ترشيح الراسب ومن ثم تجفيفه واجريت له اعادة بلورة بواسطة الايثانول وكانت درجة انصهار المادة C(325-327)[8]. وقد تم اعادة بلورة المونومر المحضر (N, N′ ثنائي أستيل البنزدين) لغرض تنقيته بشكل جيد بالطرق الكيميائية المعروفة.

2-3 تحضير البولي اميد (PAM)[9,10]:

في دورق سعة (500 ml) مل ذي ثلاث فتحات مجهز بمحرار ومكثف مائي ومحرك مغناطيسي تتصل الفتحة الاولى بقنينة غاز النتروجين. يذاب (0.03 mole) 8.04 gm من المونومر N′ ,N ثنائي أستيل البنزدين مع (0.03 mole) (3.48 gm) من حامض الماليك في (100 ml) من المذيب ثنائي مثيل الفورماميد (DMF). يمرر غاز النتروجين على المحلول لمدة ربع ساعة مع التحريك وبدون حرارة, الى درجة C(130°) لمدة ثلاث ساعات اخرى مع استمرار التحريك وامرار غاز النتروجين, بعدها يتم تقطير المذيب ببطء حيث ترتفع درجة الحرارة الى C(160°) حيث يتقطر المزيج الايزوتروبي المكون من المذيب (DMF) وحامض الخليك الناتج العرضي لعملية البلمرة. تستمر عملية التقطير لمدة ساعة ونصف بعدها يفصل البوليمر المتكون على شكل راسب بني لمّاع, يغسل بالأسيتون ثم بالايثر بعدها يجفف تحت ضغط مخلخل عند درجة C(70°) لمدة خمسة ايام, والشكل (2) يوضح الصيغة الكيميائية للبولي اميد.



الشكل(2): الصيغة الكيميائية للبولي اميد (PAM)[11]

2-4 عملية تشويب البوليمر (PAM)

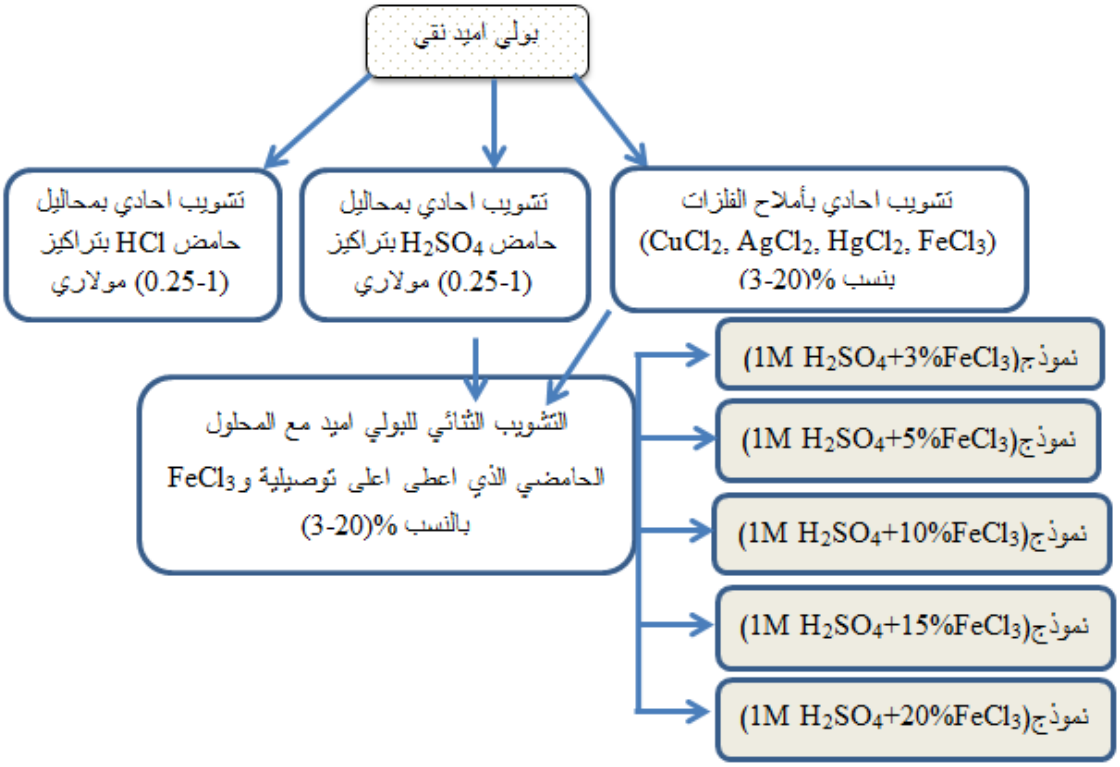
2-4-1 عملية التشويب الاحادي: اجريت طريقتين من طرق التشويب على البوليمر المحضر (PAM) وكما يأتي:

- **التشويب بالمحلول الحامضي (HCl, H2SO4):** حيث قمنا في هذه الطريقة بتعريض البوليمر الى محاليل بتراكيز مولارية مختلفة M(0.25, 0.5, 0.75, 1) ولفترة (24) ساعة بدرجة حرارة المختبر عن طريق التغطيس[13], ثم يرشح باستخدام قمع بخنر ويجفف تحت ضغط مخلخل بدرجة حرارة C°60.
- **التشويب بالمزج:** تم تحضير النماذج وذلك بأخذ نسب وزنية مئوية مختلفة (3%, 5%, 10%, 15%, 20%) من المواد المشوبة ($CuCl_2$, $AgCl_2$, $HgCl_2$, $FeCl_3$) من الوزن الكلي للنموذج المطلوب. يمزج الخليط بشكل جيد باستخدام الهاون خاص لذلك.

2-4-2 عملية التشويب الثنائي

بعد ان تم اجراء التشويب الأُحادي مع الحوامض (بطريقة التغطيس) و كلوريدات الفلزات (بطريقة المزج), يتم الانتقال الى مرحلة التشويب الثنائي وبالطريقة الآتية:

نأخذ البولي اميد الذي تم تشويبه احادياً مع المحلول الحامضي H_2SO_4 والذي اعطى اعلى توصيلية عند التركيز 1M ومن ثم تشويبه تشويبا ثنائياً عن طريق مزجه بنسب وزنية مختلفة من المشوِب $FeCl_3$ مع التقيد بالحصول على وزن العينة المطلوب, والشكل (3) ادناه مخطط يبين خطوات عملية المزج بين البوليمر المشوَب بالمحلول الحامضي (1M H_2SO_4) الذي اعطى فيه البولي اميد اعلى توصيلية كهربائية والنسب الوزنية المختلفة للمشوِب ($FeCl_3$).



الشكل (3): مخطط يوضح تشويب البولي اميد بالتشويب الاحادي والتشويب الثنائي

2-5 تهيئة النماذج

تكبس نماذج البولي اميد (PAM) النقية والمشوبة بواسطة مكبس نوع (GH) تركي المنشأ وذو قوة ضغط قصوى تساوي (4570Psi) ما يعادل (315bar), على شكل أقراص دائرية بمساحة سطحية ($2cm^2$) وسمك تراوح بين (0.8-1)mm باستخدام قالب من مادة الفولاذ محلي الصنع وبدرجة حرارة المختبر.

2-6 طريقة قياس التوصيلية الكهربائية

تم دراسة خصائص (I-V) لنماذج البولي اميد باستخدام الدائرة الكهربائية المشار لها في المصدر[12], بتسليط فرق جهد (90-6000) فولت وبدرجات حرارية مختلفة تتراوح (301°K-363°K). تحسب التوصيلية الكهربائية الحجمية للنماذج حسب المعادلة الآتية[12]:

$$\sigma = \frac{I \times d}{V \times A} \qquad \text{-------(1)}$$

حيث إن: σ = التوصيلية الحجمية ($S.m^{-1}$)

I= التيار المار خلال النموذج (Amp)

V= الجهد المسلط (Volt)

d= سمك النموذج المستخدم بوحدة (m)

A= المساحة السطحية للنموذج بوحدة $(m)^2$

2-7 مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR):

تم استخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء لدراسة التركيب الجزيئي للنماذج المحضرة وبطريقة KBr باستخدام جهاز طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) نوع WQF-510 انكليزي المنشأ.

3- النتائج والمناقشة

3-1 الحالة النقية: يوضح الشكل (4) خصائص (I-V) للبولي اميد النقي, العلاقة بين التيار و فرق الجهد المسلط درجات الحرارة (300°K, 310°K, 320°K, 330°K, 340°K, 350°K, 360°K) ولمديات الفولتية من (90-6000) فولت, حيث نلاحظ من الشكل ان قيمة التيار تزداد بازدياد الفولتية وكذلك نلاحظ ظهور منطقتين ذوات ميل مختلف, يمكن التعبير عنها بقانون القوى ($I\alpha V^m$), حيث ان (m) عدد حقيقي يمثل درجة الاعتماد. ففي المنطقة الاولى وضمن مدى الفولتيات الواطئة يمكن اعتبارها منطقة ذو سلوك اومي (قيمة $m\approx1$) فيكون التيار المار يتناسب طرديا مع الفولتية المسلطة أي انها تخضع لقانون اوم[13]. اما المنطقة الثانية للشكل وضمن مدى الفولتيات الاعلى, تبين ان التيار يتناسب طرديا مع مربع الفولتية أي ان قيمة ($m\approx2$), وبذلك يكون المتغلب في هذه المطقة هو التيار المحدد بشحنة الفراغ (SCLC) أي ان كثافة التيار في هذه المنطقة تتناسب طردياً مع مربع الفولتية المسلطة[13]. اما الشكل (5) فيوضح علاقة التوصيلية الكهربائية كدالة لمقلوب درجة الحرارة وان هذه العلاقة تشير الى زيادة التوصيلية الكهربائية بزيادة درجة الحرارة, وقد يعزى ذلك الى اكتساب الايونات طاقة اضافية تؤدي الى زيادة تذبذبها حول مواقع وجودها وبهذا تزداد احتمالية قفزها وتجاوزها حواجز الجهد المتكونة نتيجة

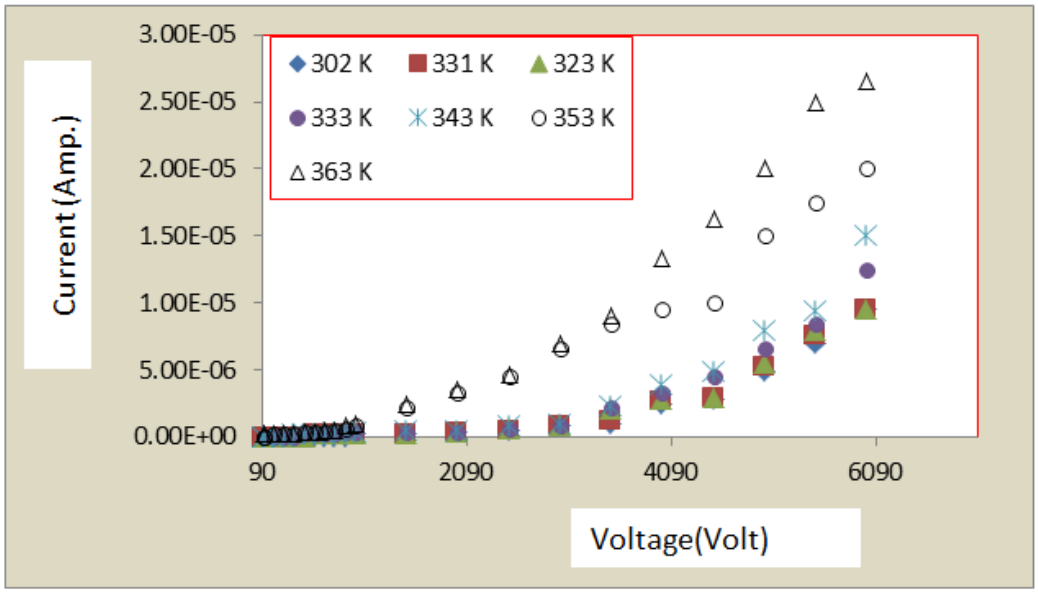
لترتيب السلاسل البوليمرية[14], ومن نفس الشكل يتم حساب طاقة التنشيط حسب معدلة ارهينيوس (Arrhenius) الاتية:

$$\sigma = \sigma_{\circ} \exp (- E_a / K_B T) _ _ _ _ _ (2)$$

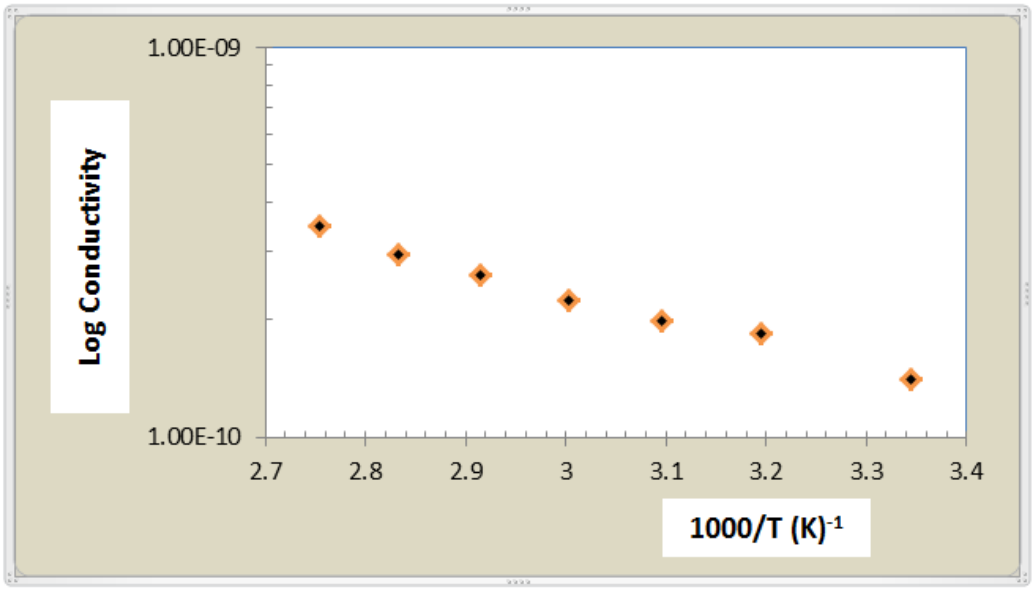
حيث ان: $\sigma_{\circ}$: معامل لا يتأثر غالباً بدرجات الحرارة ويعتمد على تركيز المادة الشائبة وحركة حاملات التيار وهو يمثل التوصيلية الكهربائية عند درجة الصفر المطلق.

T: درجة الحرارة المطلقة, K: ثابت بولتزمان (8.6×10^{-5} eV), E_a: طاقة التنشيط الكهربائية.

وقد وجد ان طاقة التنشيط للبولي اميد النقي (0.52 eV), مع الاخذ بنظر الاعتبار ان قياساتنا كانت بجهود عالية.



الشكل(4): خصائص (I-V) للبوليمر (PAMI) غير المشوب عند درجات حرارية مختلفة



الشكل (5): العلاقة بين (Log σ) ومقلوب درجة الحرارة لبولي اميد (PAMI) غير المشوب

3-2 الحالة المشوبة:

3-2-1 التشويب الاحادي: ونقصد بالتشويب الاحادي في بحثنا, هو استخدام نوع واحد من المشوِبات (dopands) وبالطريقة التي تناسب نوع ذلك المشوِب وكالاتي:

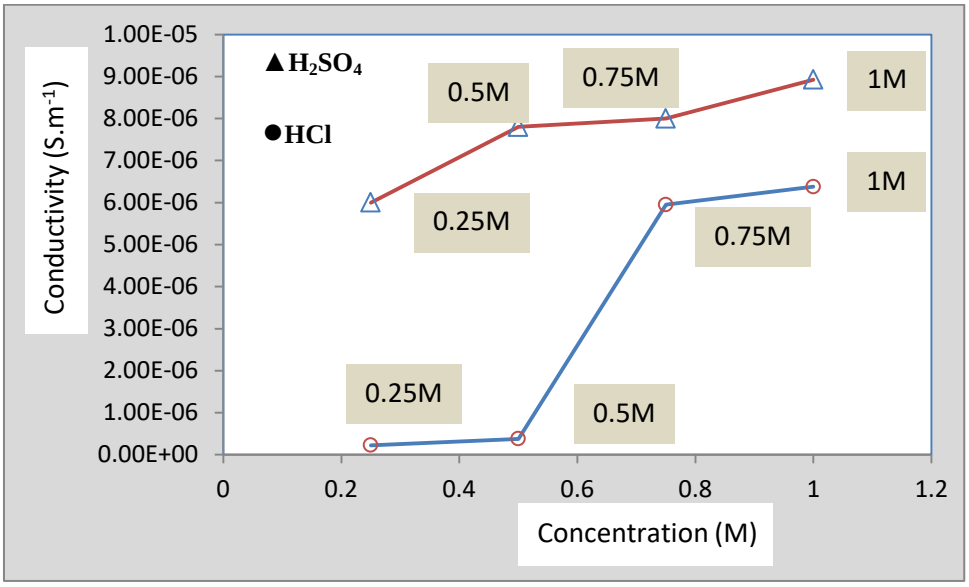
اولاً: التشويب بالمحلول الحامضي (H_2SO_4, HCl):

ان التشويب بالحوامض فعال جداً مع البوليمرات المتعاقبة خصوصا منها البوليمرات التي تحتوي في تركيبها على النتروجين مثل البولي انيلين والبولي اميد[15].

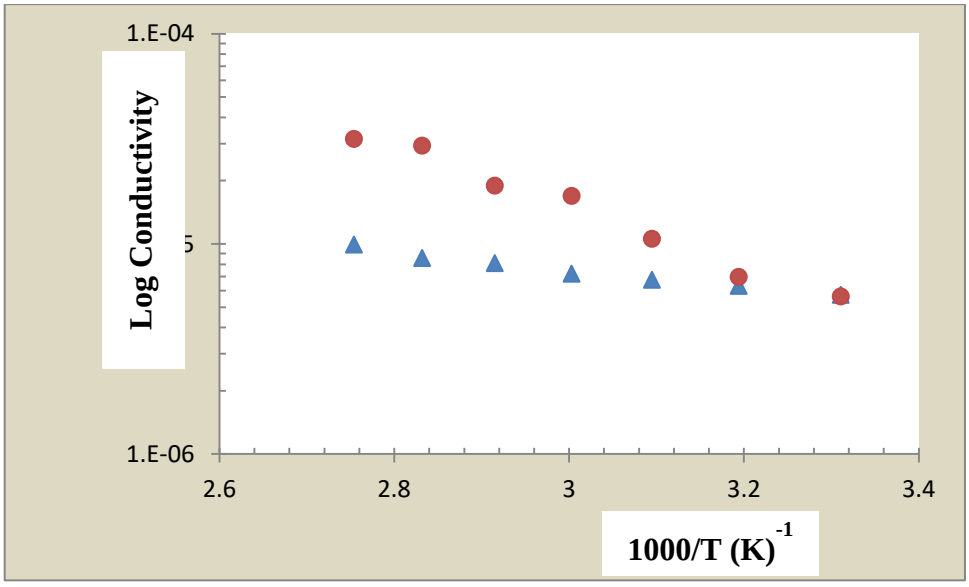
من الشكل (6): نلاحظ زيادة التوصيلية الكهربائية (σ) للبوليمر المشوب بزيادة التركيز المولاري للحوامض حيث ان اعلى توصيلية كانت عند التركيز (1M) لكلا الحامضين, وتعزى هذه الزيادة الى ما يسمى بالتبادل البروتوني Proton Exchange (وهي القابلية العالية للبروتونات الحامضية على الانتقال من جزيء الى اخر) الا ان محاليل حامض H_2SO_4 كان تأثيرها اقوى من الايونات البروتونية لمحاليل حامض HCl ويعزى السبب في ذلك الى ان حامض H_2SO_4 يمتلك قابلية عالية في برتنة البوليمر.

يكون البروتون الحامضي في حالة حركة مستمرة وبزيادة التركيز المولاري للحامض فان الايونات البروتونية (المشوبات) تزداد وبهذه الطريقة تعمل البروتونات على نقل التيار الكهربائي بفعل الجهد المسلط من سلسلة بوليمرية الى اخرى. اما الشكل (7) فيوضح علاقة التوصيلية مع مقلوب درجة الحرارة لنموذج البولي اميد المشوب بكل من المحاليل (1M H2SO4, 1M HCl) التي اعطت اعلى توصيلية كهربائية من بين التراكيز المولارية الاخرى ويشير الشكل ايضاً الى

زيادة التوصيلية الكهربائية مع ارتفاع درجة الحرارة بسبب زيادة سرعة التبادل البروتوني, وكانت طاقة التنشيط(E_a) لكل من المحلولين ($1MH_2SO_4$, 1MHCl) مساوية الى (0.32, 0.354) على التوالي.



الشكل(6): التوصيلية الكهربائية للبولي اميد المشوب احادياً بالمحلول الحامضي (HCl, H_2SO_4) كدالة للتراكيز المولاري

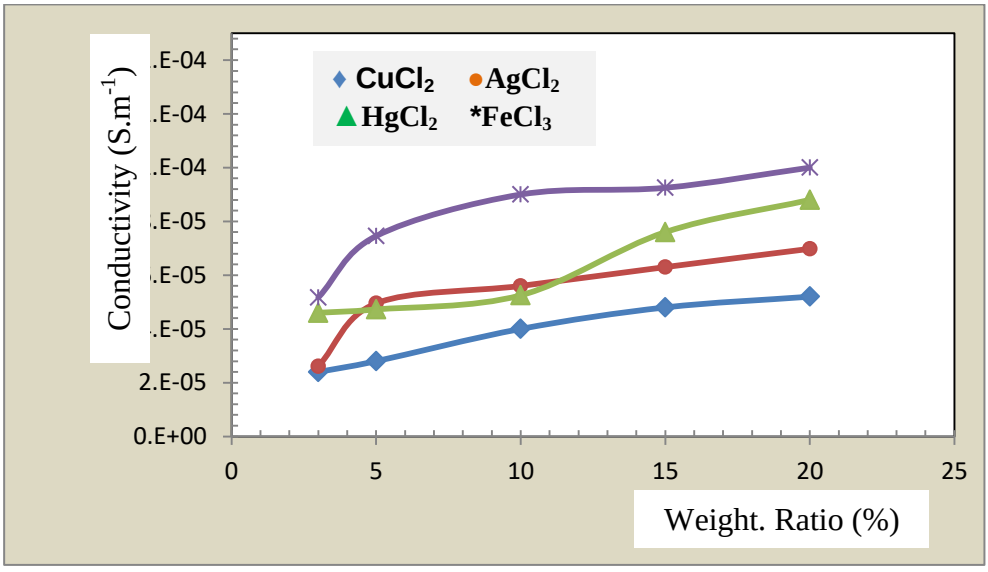


الشكل(7): مقارنة العلاقة بين (Log σ) كدالة لمقلوب درجة الحرارة لبولي اميد مشوب بالمحلول ($1M\ H_2SO_4$, 1M HCl)

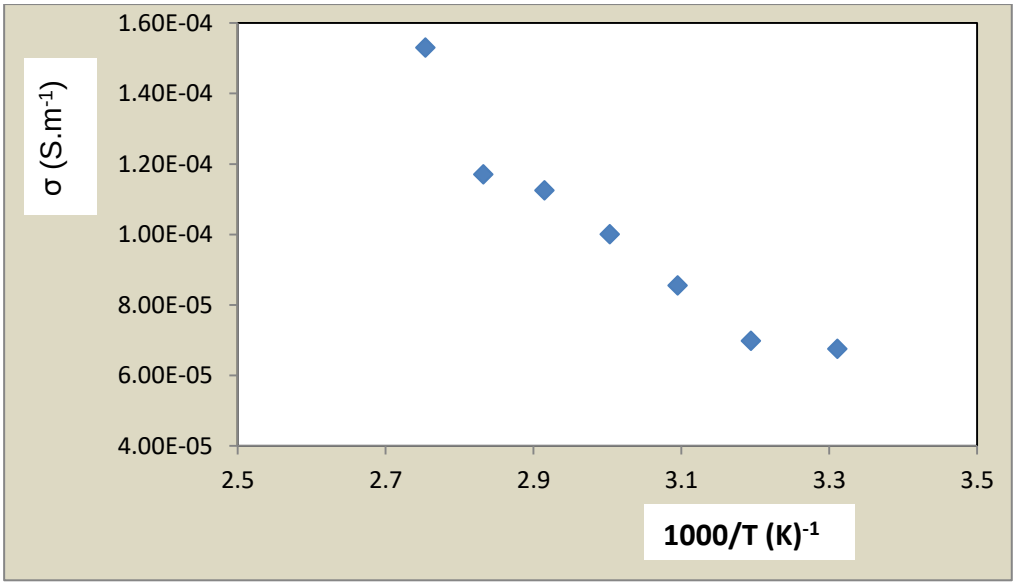
ثانياً: التشويب الاحادي بكلوريدات الفلزات (المشوبات الايونية)

بعد تشويب البولي اميد تشويبا احادياً بكلوريدات الفلزات ($CuCl_2$, $AgCl_2$, $HgCl_2$, $FeCl_3$) بطريقة المزج وبالنسب الوزنية (3%, 5%, 10%, 15%, 20%), وبينت الدراسة زيادة

التوصيلية الكهربائية (σ) بزيادة نسب المشوبات الوزنية وتم التوصل الى ان افضل مشوب ملحي هو $FeCl_3$ الذي اعطى اعلى توصيلية كهربائية كما يوضح ذلك الشكل(8), وهذا يدل على وجود تداخل بين البوليمر والمادة المشوبة من نوع فلز – بوليمر يؤدي الى احداث تغيرات في خاصية التوصيل الكهربائي للبوليمر وان عملية التشويب هذه تؤدي الى تكوين الايون الفلزي الموجب (معقدات انتقال الشحنة) في المواد المشوبة نفسها مع احد المجاميع الفعالة في البولي اميد ويكون لهذه المعقدات التأثير الفعال والمباشر على انتقال الشحنة بين المشوب والبوليمر[16]. كذلك اعطت النسبة الوزنية (20%) ولجميع المشوبات اعلى توصيلية كهربائية من بين النسب الاخرى وان نموذج البولي اميد المشوب بـ($20\%FeCl_3$) اعطى اعلى توصيلية كهربائية من بين نظيراتها من المشوبات. ويوضح الشكل (9) علاقة التوصيلية كدالة لمقلوب درجة الحرارة لهذا النموذج وهي علاقة خطية تبين ان التوصيلية تزداد بزيادة درجة الحرارة وقد ترجع هذه الزيادة الى عدة اسباب منها قدرة الايون الفلزي المتحرر من المشوب على تكوين معقدات مع البوليمر من خلال التداخل مع ذرة الاوكسجين لمجموعة الكاربونيل المتواجدة ضمن تركيب البولي اميد [17].وقد يكون السبب هو زيادة مرونة السلسلة البوليمرية بسبب حركتها حيث ان زيادة درجة الحرارة يؤدي الى زيادة مرونة السلسلة[18].



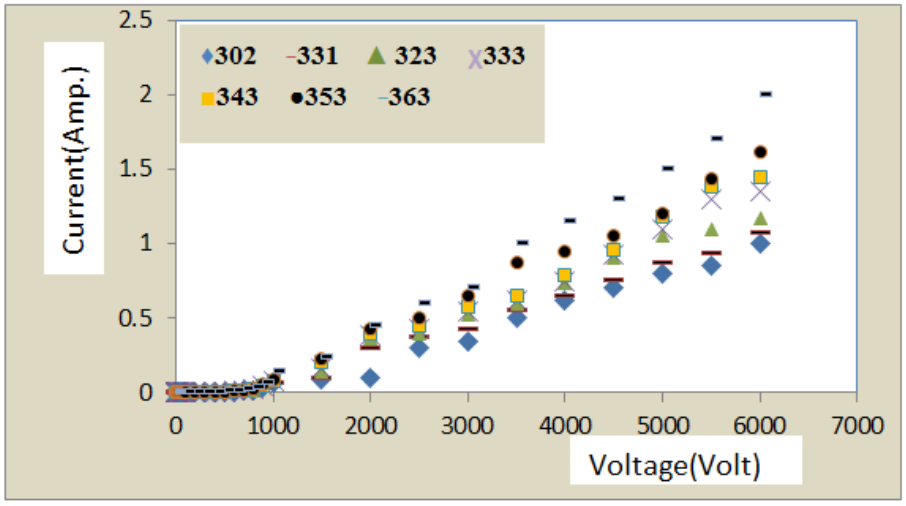
الشكل(8): يوضح علاقة التوصيلية الكهربائية كدالة لنسب تشويب كلوريدات الفلزات (CuCl2, AgCl2, Hgcl2, $FeCl_3$) عند درجة حرارة المختبر



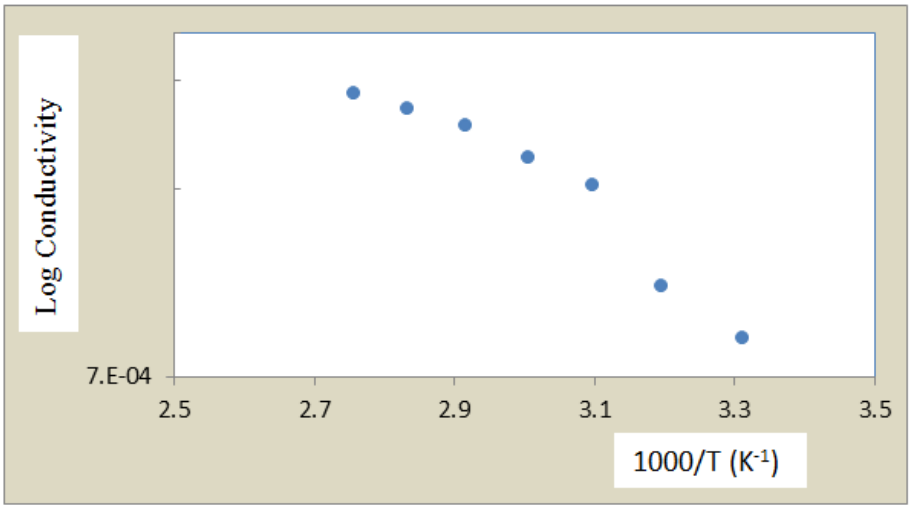
الشكل(9) علاقة التوصيلية مع مقلوب درجة الحرارة(1000/T) لبولي اميد مشوب ($20\%FeCl_3$)

3-2-2 التشويب الثنائي: نلاحظ في الشكل (10) الذي يمثل خصائص (I-V) لنموذج البولي اميد المشوب تنشويباً ثنائياً, العلاقة بين التيار وفرق الجهد المسلط على العينة وعند درجات الحرارة ($300^{\circ}K, 310^{\circ}K, 320^{\circ}K, 330^{\circ}K, 340^{\circ}K, 350^{\circ}K, 360^{\circ}K$) ولمديات الفولتية (0-6Kv), حيث نلاحظ من الشكل ان التيار له سلوك مشابه تقريبا للحالة النقية, ولكن يظهر لدينا منطقة واحدة فقط لكل الدرجات الحرارية المختلفة وعند جميع الفولتيات المسلطة وهي بميل ($m \approx 2$) حسب العلاقة ($I \alpha V^m$) وبذلك تكون الألية المتغلبة في التشويب الثنائي هي آلية التيار المحدد بشحنة الفراغ. ونلاحظ ان توصيليته الكهربائية كانت اكبر من جميع الحالات التي تم اختبارها للبولي اميد ويمكن تفسير زيادة التوصيلية بهذا الشكل الكبير لأسباب منها, ان ايون $FeCl_3$ له القدرة على تكوين معقدات مع البوليمر من خلال التداخل مع ذرة الاوكسجين (كما ذكرنا سابقاً) للمجموعة الفعالة في البولي اميد حيث ان طبيعة هذه المعقدات تؤثر على عملية انتقال الشحنة بين المشوب والبوليمر وبالتالي على خاصية التوصيل الكهربائي للبوليمر المشوب, وهناك بسبب اخر هو عملية التبادل البروتوني (البرتنه) بين حامض H_2SO_4 والبولي اميد ويدخل في ذلك قابلية البوليمر نفسه على البرتنه, كذلك فانة البروتون المضاف من قبل المحلول الحامضي الى مناطق البوليمر التي تمتلك كثافة الكترونية عالية تكون اما متقبلة او واهبة للإلكترونات والتي تتمثل بإلكترونات π غير المتاصرة[19]. اما الشكل (11) فأنه يوضح العلاقة الخطية بين التوصيلية الكهربائية كدالة لمقلوب درجة الحرارة, ويشير الى ان التوصيلية تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة ويعزى ذلك الى امتلاك الايونات طاقة اضافية تؤدي الى زيادة تذبذبها حول مواقع وجودها وبالتالي

تـزداد احتماليـة قفزهـا حـاجز الجهـد, ممـا يـؤدي الـى انخفـاض قيمـة طاقـة التنشـيط والتـي هـي (E_a=0.184)eV وعنـد مقارنتهـا مـع الحـالات الاخـرى (لاحـظ الجـدول (1)) يتبـين الانخفـاض الواضح في طاقة تنشيط البوليمر المشوب ثنائياً نسبة الى البوليمر النقي والمشوب احادياً.



الشكل(10): خصائص(I-V) لبولي اميد(PAM) المشوب تشويباً ثنائياً



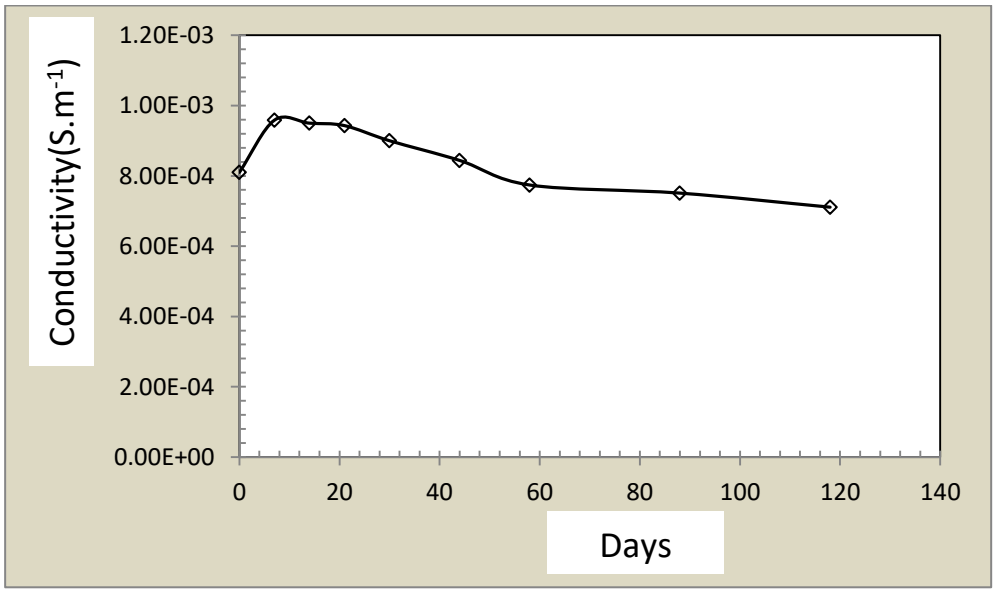
الشكل(11): علاقة (Log σ) كدالة لمقلوب درجة الحرارة لبولي اميد مشوب تشويباً ثنائياً (ذو التوصيلية الاعلى)

جدول (1): قيم التوصيلية الكهربائية وطاقة التنشيط المقابلة لها للبولي اميد في حالته النقية والمشوبة عند درجة حرارة المختبر

Type of Material	Conductivity ($S.m^{-1}$)	Activation Energy E_a(eV)
Pure(PAMI)	1.89×10^{-8}	0.52
(PAMI+1M H_2SO_4)	8.4×10^{-6}	0.32
(PAMI+20%$FeCl_3$)	5.175×10^{-5}	0.275
(PAMI+1M H_2SO_4+20%$FeCl_3$)	8.1×10^{-4}	0.184

3-3 تأثير التعتيق (Aging) على نموذج البولي اميد المشوب تشوياً ثنائياً

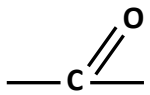
ان اغلب البوليمرات تعاني من حالة عدم الاستقرار في التوصيلية الكهربائية ماعدا بعض الاستثناءات النادرة[2]. فقد تم دراسة تأثير العامل الزمني على التوصيلية الكهربائية لنموذج البولي اميد المشوب تشويباً ثنائياً (ذو التوصيلية الاعلى) والشكل (12) يوضح ذلك, و لوحظَ من الشكل ان التوصيلية الكهربائية ازدادت قليلاً في بداية فترة الخزن ثم عادت وتناقصت, بعدها استقرت قيمتها طوال فترة التعتيق بصورة تقريبية, وهذا التصرف قد يعود الى الأستقرارية النسبية التي توفرها الحلقة الأروماتية في البولي اميد المحضر[20].



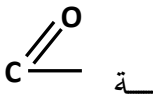
الشكل (12): تغير التوصيلية الكهربائية لبولي اميد مشوب ثنائياً ذو التوصيلية الاعلى عند درجة حرارة المختبر

3-4 تشخيص البولي اميد (PAM) في الحالة النقية والمشوبة:

تم تشخيص البولي اميد المحضر باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) باستخدام جهاز تحت الحمراء نوع (WQF-510). نلاحظ من الشكل (13-a) مواقع حزم المجاميع الفعالة في البولي اميد, حيث تظهر حزم قوية واضحة عند الطول الموجي 3290 تعود لمط مجموعة الامين N-H. اما الحزم المتتالية (3035-3186) فتعود الى اهتزاز الذرة المستقلة المزدوجة C-H بالهيدروجين. والحزمة 1660

تشير الى مجموعة الكاربونيل  للأمايد, كذلك الحزم 1577 و 1522 تشير الى مط الاصرة -C-C– الأروماتية. واخيراً هناك حزم عند الاطوال الموجية (532–823) والتي تشير الى التعويض في المواقع بارا.

الشكل(13-b) والذي يمثل طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمر المشوب بحامض (1M H_2SO_4), نلاحظ من خلاله الزحف الواضح في الحزم نحو طول موجي اقل مع انخفاض في شدة الحزم بسبب وجود البروتونات فنلاحظ الزحف في الطول الموجي 3288 الذي يعود لمجموعة N-H وعند الطول الموجي

1655 الذي يعود لمجموعة  وكذلك عند 1507 الخاص بمجموعة

وهي مراكز احتمالية برتنة البوليمر وانتقال البروتون من موقع الى اخر فبسبب وجود ايون الهيدروجين وتكوين الاواصر هيدروجينية تقل شدة الحزم[21].

الشكل (13-c) يوضح طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للبولي اميد المشوب ب ($FeCl_3$) (20%), يوضح هذا الشكل الارتفاع الواضح في شدة الحزم مع الزحف البسيط والذي يكاد يكون معدوما في مواقع الحزم والسبب في ذلك يعود لتكوين معقدات من نوع خاص للأيون الفلزي لهذا المشوب مع المجاميع الفعالة في البوليمر[21].

اما الشكل (13-d) والذي يمثل طيف امتصاص البوليمر الثنائي التشويب والذي يظهر تغير واضح وكبير في شدة الحزم نسبة الى البوليمر النقي والمشوب احادياً وذلك بسبب الكثافة الالكترونية عند المجاميع الفعالة وتكوين معقدات انتقال الشحنة[21].

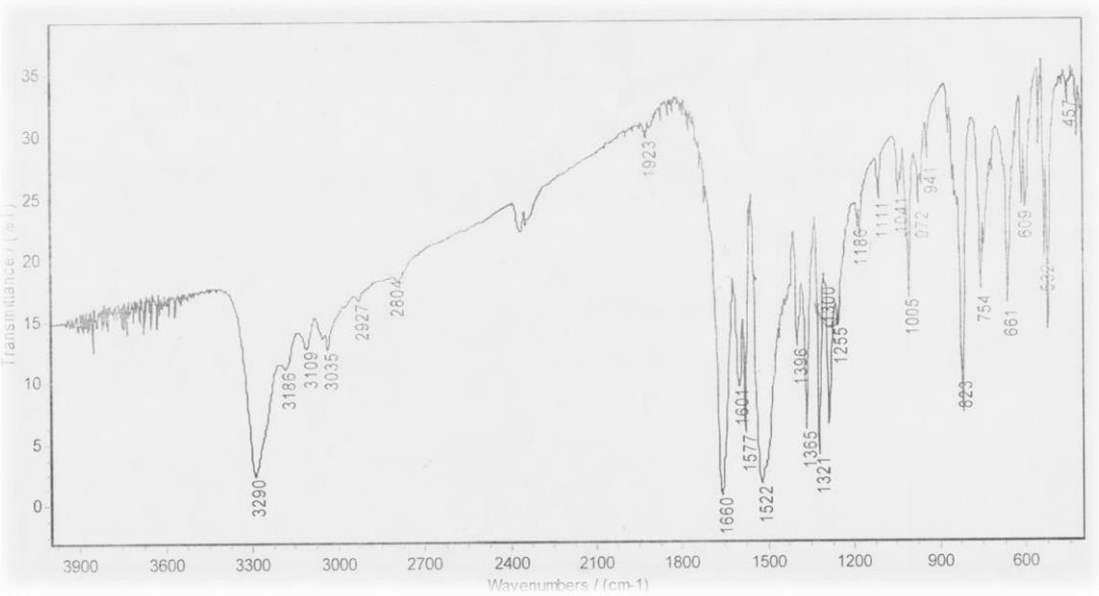
4-الاستنتاجات:

١- كان المحلول الحامضي H_2SO_4 اكثر فاعلية من المحلول الحامضي HCl في زيادة التوصيلية الكهربائية للبولي اميد, وكذلك $FeCl_3$ اكثر فاعلية من بقية الاملاح الفلزية التي استخدمت.

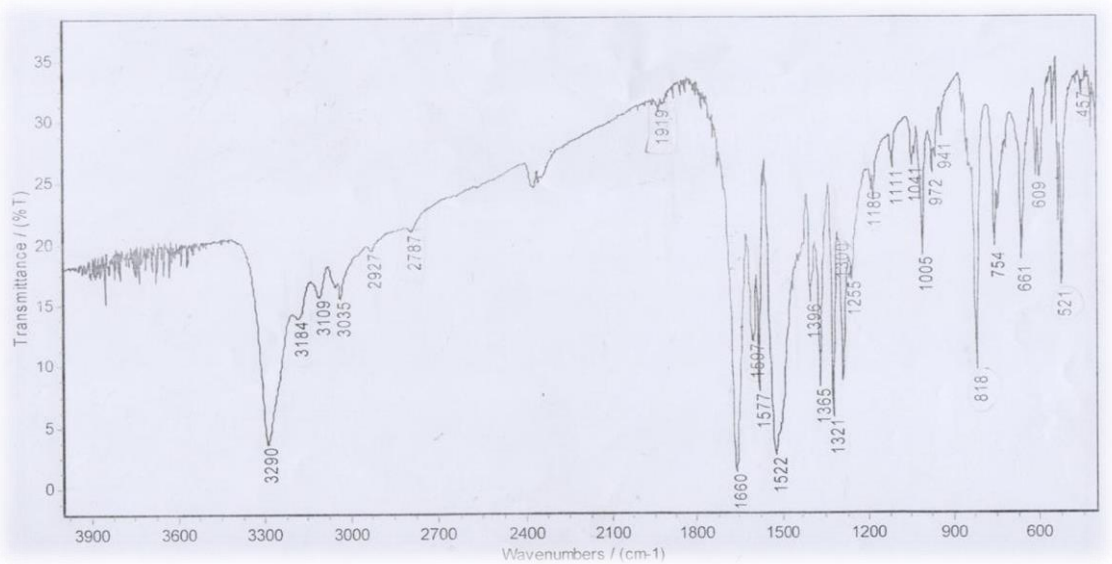
٢- تمكنا من الحصول على افضل توصيلية كهربائية باستخدام طريقة التشويب الثنائي, وبالتالي الحصول على طاقة تنشيط اقل.

٣- تم التوصل الى ان التعتيق لا يؤثر على توصيلية البولي اميد بعد مرور فترة زمنية قصيرة (المتمثلة بداية فترة الخزن).

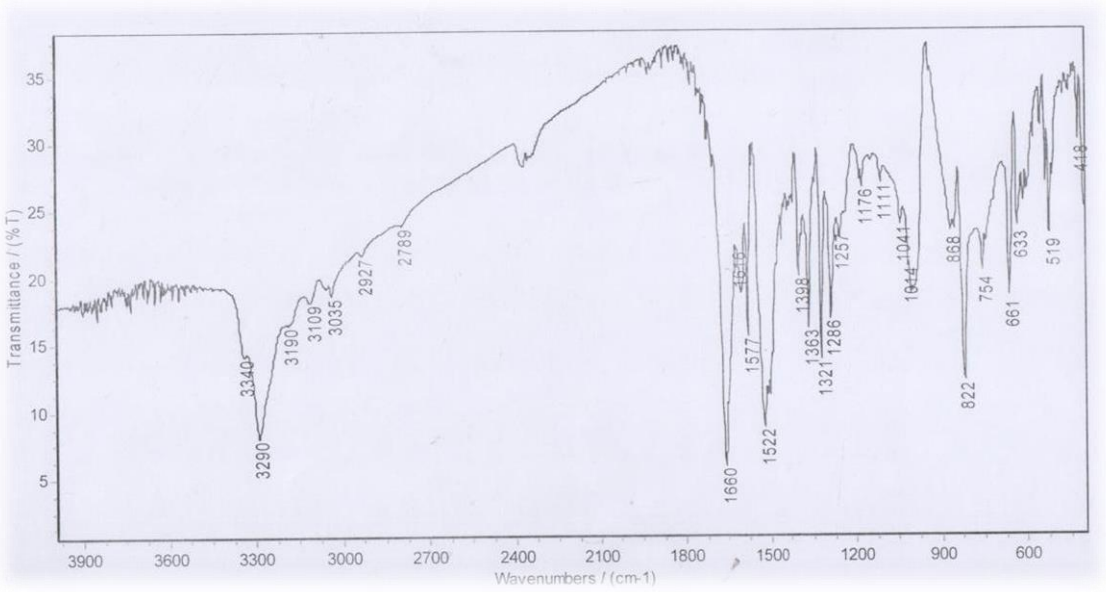
٤- ان التشويب المتمثل بالتشويب الحامضي وبأملاح الفلزات ادت الى زيادة الكثافة الالكترونية عند المجاميع الفعالة وتكوين معقدات انتقال الشحنة.



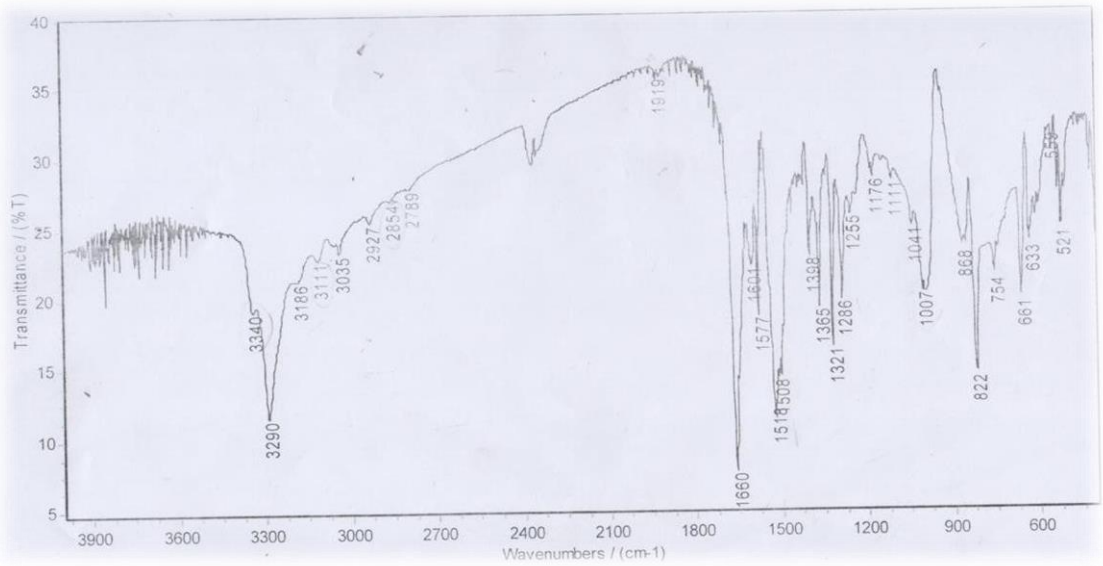
الشكل(a-13):طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) للبوليمر (PAMI) غير المشوب



الشكل(13–b):طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) للبوليمر (PAMI) المشوب تشويباً احادياً بـ($1M\ H_2SO_4$)



الشكل(13–c): طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) للبوليمر (PAMI) المشوب تشويباً احادياً بـ ($20\%FeCl_3$)



الشكل(d−13):طيف الاشعة تحت الحمراء (FT−IR) للبوليمر (PAMI) المشوب تشويباً ثنائياً بـ

(20%$FeCl_3$+PAMI doping with 1M H_2SO_4)

المصادر

١− حسن. وسن كامل, " **دراسة الخصائص الكهربائية لمتراكب بولي ستايرين - بنتونايت والعوامل المؤثرة فيه**", مجلة الكوفة الفيزيائية, مجلد (3), العدد (2), (2011).

2- W. A. S. Abdul Ghafor, and et al., "***Conduction Mechanism in Polyaniline-Polyacrylic Acid Blend***", J. Edu. & Sci., Vol. (22), No. (2), p. (92-101). (1009).

٣− الراوي. احمد منيب, " **تحضير بعض البوليمرات الأميدية المتعاقبة ودراسة خاصية توصيلها الكهربائي في الحالتين النقية والمشوبة** " رسالة ماجستير تقدم بها الى مجلس كلية العلوم/جامعة الموصل, (2002).

4- S. F. Mahmood., "***The Effect of Structure, Temperature and Moisture Content on the Electrical Conductivity of Some Copoly (ester-amide) Polymers***", Thesis, College of Science, University of Mosul (2006).

5- Nirvana A. Abed Alameer, Dr. Haidar A. Hussein, "***Studying the Effect of Glass - Fiber on Electrical Conductivity of Polyamide Composite Material***", Eng &Tech. Journal, Vol.30 , No.17, (2012).

6- K. Mamma, K. Siraj and N. Meka, **"*Effect on Poly(C6H5NH2) Emeraldine Salt by FeCl3 and KMnO4 as Secondary Dopants*"**, Amer. J. Polymer Science & Engineering, Vol. 1, Article ID 2013-ajpse-001, 13 pages

7- A. J. Heegar, Angew., "***Chem. Ind. Ed***"., 40, 2591 (2001).

8- W. H. Carthers and G. J. Berchet, j. Amer. ***Chem. Soc***., 52, 5289, (1930).
9- Nirvana A. Abed Alameer, Dr. Haidar A. Hussein, "***Studying the Effect of Glass - Fiber on Electrical Conductivity of Polyamide Composite Material***", Eng &Tech. Journal, Vol.30 , No.17, (2012).
10- F. E. S. Du-Yung and R. M. Herbst, "***Synthetic Methods of Organic Chemistry***", 9, 186, (1955).
11- M. R. Nateghi1 and et al, "***Fabrication and Evaluation of Electrical properties of Poly(1,8-diaminonaphthalene) Based Schottky Diode***" Iranian Polymer Journal, **18** (8), 633-640, (2009).
١٢- البكري, هدى عبد الرزاق, "**دراسة العوامل المؤثرة على التوصيلية الكهربائية لبعض البوليمرات المتعاقبة في حالتها النقية والمشوبة باستخدام الحوامض**" اطروحة دكتوراه مقدمة الى قسم الكيمياء-كلية العلوم/جامعة الموصل, (2002).
١٣- الجمال, يحيى نوري وجماعته, "دراسة الخواص الكهربائية لبولي مثيل ميثا اكريلايت (PMMA) تحت ترددات ودرجات حرارة مختلفة", مجلة التربية والعلم, مجلد (23), العدد (3), ص(107-128), (2010).
14- A. I. Vogel, "***Text book of Org. Chem***.". 3rd Ed., Longman, (1972) p. 577.
15- F. W. Billmeyer, "***Text book of Polymer Science***", 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc, New York, (1971).
16- Jamal A. A., "The Synthesis of Some Unsaturated Polyamide & the study of their Electrical Conductivity in Pure and Doped states", Ph. D. thesis, Mosul University, Iraq, (2000).
17- D. Dunn and G. F. Sanson, J. Appl. Polymer. Sci. 13, 1657 (1969).
18- Kattab. A. F. " ***The Synthesis of Some Aromatic Polymers and Study of their Electrical Conductivity Property*** ", A thesis Submitted to College of Science/ University of Mosul, (1998).
١٩- ملا علو. علي يونس, " **دراسة العوامل المؤثرة في التوصيلية الكهربائية لبعض البولي اميدات المتعاقبة ونماذجها في الحالتين النقية والمشوبة** " رسالة ماجستير مقدمة الى كلية العلوم/جامعة الموصل, (2005).
20- Siegmar. R, and David. C., "***One Dimensional Metals***" 2nd Ed. WIELY-VCH. (2007).
٢١- سليم. ليلى محمد نجيب, "**الطيف**", (1999) , ص (77-120).