تحضير بولي (بارا فينيلين دي أمين –فينول) في وسط حمضي ودراسة خواصه وثباته الحراري

جهينه الغديّر[1] د. أحمد الفلاح[2] د. سامح حمو[2]

ملخص البحث:

درس تفاعل بلمرة بارا فينيلين دي أمين بطرائق كيميائية وكهركيميائية عديدة، مؤخراً استخدِمَتْ هذه البلمرة لمقارنة تأثير الجسيمات النانوية الصديقة للبيئة على الخواص الفيزيائية لبولي فينيلين دي أمين ولتحسين الاستقرار الحراري له واستخدامه كأشباه موصلات. تتضمن هذه الدراسة تحضير بولمير مشترك من بارا فينيلين دي أمين مع الفينول عند درجة حرارة المختبر في وسط حمضي بوجود بيروسولفات الأمونيوم كمؤكسد. تم دراسة الخصائص المورفولوجية للبولمير المُحضَّر باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM). أظهرَتْ عينة بولي (بارا فينيلين دي أمين–فينول) سطحاً أملساً وتشكيلاً منتظماً بجسيمات نانوية بأقطار تتراوح من (39) إلى (121) نانومتر. تم توصيف البولمير الناتج بالأشعة تحت الحمراء (IR)، وتشتت الأشعة السينية (EDX). دُرِسَ الثبات الحراري للبولمير باستخدام التحليل الحراري الكتلي (TGA)، والمحلل الحراري التفاضلي (DTA)، فوجدَ بأنه يتألف من مرحلتي تفكك. تم إجراء المسح الحراري التفاضلي (DSC) للبولمير المُحضَّر فوجد بأنه لا يحتوي على درجة انصهار وانتقال زجاجي و البولمير يتفكك قبل أن ينصهر.

الكلمات المفتاحية: بارا فينيلين دي أمين، فينول، بلمرة مشتركة، TGA، DSC.

[1] – طالبة دكتوراه – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة دمشق.

[2] – أستاذ دكتور – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة دمشق.

Preparation of poly (*p*-phenylenediamine-phenol) in an acidic medium and study its properties and its thermal stability

Juhaina Alghdir[1], Ahmad Falah[2], Sameh Hamo[2]

Abstract:

p-Phenylenediamine has been polymerized by several chemical and electrochemical methods. Recently, this polymerization has been used to compare the effect of environmentally friendly nanoparticles on the physical properties of poly(p-phenylenediamine) and to improve its thermal stability and to use it as a semiconductor. This study includes the preparation of the co-polymer of *p*-phenylenediamine with phenol at laboratory temperature in an acidic medium in the presence of ammonium pyrosulfate as an oxidant. The morphological properties of the prepared polymer were studied using a scanning electron microscope (SEM). The prepared polymer sample showed a smooth surface and uniform formation with nanoparticles in diameters ranging from (39) to (121) nm. The resulting polymer was characterized by (IR) and (EDX) . The thermal stability of the polymer was studied using thermal mass analysis (TGA) and differential thermal analyzer (DTA), and was found to consist of two dissociation stages. Differential thermal scanning (DSC) of the prepared polymer was performed and it was found that the polymer does not contain melting point or glass transition point and it disintegrates before melting.

Keywords: *p*-Phenylenediamine, Phenol, Co-polymerization, TGA, DSC.

[1] Student, Department of Chemistry, Faculty of Science, Damascus University.

[2] Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Damascus University.

1- المقدّمة:

تعد البوليمرات مواد مهمة تستخدم في العديد من التطبيقات الإلكترونية والكهربائية بسبب خصائصها النموذجية مثل القوة والمرونة وقابلية التشكيل [1]. منذ اكتشافها في عام 1977، جذبَتْ البوليمرات الموصلة الباحثين لخصائصها الموصلة الجيدة، ومقاومتها للتآكل، وخفة الوزن، وتم استخدامها في تصنيع الأجهزة الإلكترونية والبطاريات القابلة لإعادة الشحن وفي تحويل الطاقة الشمسية [3-2]. تم تخصيص جزء كبير من هذه الدراسات للبولي أنيلين المُحضّر من مادة مؤكسدة إما كهربائياً أو كيميائياً من الأنيلين أو مشتقاته، حيث بدأ الاهتمام بالبولي أنيلين بعد اكتشاف أن البولي أسيتيلين له موصلية معدنية في عام 1977. لذا تم استخدام بولي الأنيلين في تطبيقات متنوعة، مثل المستشعرات الحيوية، وأجهزة استشعار الغاز، والإلكترونيات الضوئية [6-5-4]. تنتمي فينيلين دي أمينات إلى مشتقات الأنيلين، وقد استُخدِمَتْ مشتقات البولي أنيلين كتطبيقات في مجالات مختلفة مثل إزالة المعادن الثقيلة من النفايات السائلة، العوامل المضادة للتآكل [7]، دراسات الحساسات (Sensor)، والأجهزة الإلكترونية الدقيقة، والحماية الكهرومغناطيسية والبصريات [11-10-9-8]. تم دراسة بعض البولميرات المشتركة للأنيلين مع مونوميرات أخرى من عائلة الأنيلين، على سبيل المثال (أورتو تولويدين، 5,2-دي ميتوكسي أنيلين، بارا أمينو فينول) لتعديل بعض الخواص المُحددة أحدها ضعف قابلية الذوبان في المُحلات التي يشيع استخدامها. هذه المونومرات عبارة عن الأنيلينات المستبدلة بالأريل والتي لا تغير العمود الفقري الأساسي للبولي أنيلين أثناء البلمرة المشتركة، ومع ذلك، فإن البوليمرات التي تم الحصول عليها من أورتو وميتا وبارا فينيلين دي أمين تعتبر أيضاً بولي أنيلينات مع هويتها الخاصة، بالرغم أنها تُظهِر أوجه تشابه مع البولي أنيلين، لكنها أيضاً تُظهر اختلافات كبيرة معه [14-13-12]. يمكن بلمرة بارا فينيلين دي أمين بسهولة في ظروف حمضية خفيفة وبوجود مادة مؤكسدة [15]. تم استخدام هذه البلمرة من أجل دراسة اصطناع بولميرات مشتركة للدي فينيلين

أمين مع الأنيلين عن طريق البلمرة المؤكسدة باستخدام بيروسولفات الأمونيوم كعامل مؤكسد [16].

2- هدف البحث:

قدَّمنا في هذا البحث طريقة كيميائية سهلة من أجل البلمرة المشتركة لبارا فينيلين دي أمين مع الفينول في وسط حمضي بوجود بيروسولفات الأمونيوم التي تعمل كمادة مؤكسدة، ويهدف هذا البحث إلى تحضير وتوصيف بولي (بارا فينيلين دي أمين–فينول) ودراسة ثباته الحراري وبعض خواصه.

3- مواد البحث وطرائقه:

3–1– المواد والأدوات والأجهزة المستخدمة :

المواد المستخدمة: بارا فينيلين دي أمين من إنتاج شركة سيغما، فينول من إنتاج شركة سيغما، بيروسولفات الأمونيوم من إنتاج شركة سيغما، حمض كلور الماء 36.5% من إنتاج شركة ميرك، إيتانول 99.9% من إنتاج شركة سيغما.

الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز التحليل الحراري الوزني Thermogravimetry (TG) والمسعر التفاضلي Differential Scanning Calorimetry (DSC)، موديل SDT Q600– TA Instruments، شركة بيم جوستار تابان–إيران، صُنِّع في إنكلترا.
- ميزان الكتروني (Sartorius Basic) ، تم تطويره وتصنيعه واختباره بواسطة أدوات دقيقة Ltd ، صُنِّع في سويسرا.
- سخانة كهربائية من النوع المغناطيسي، صُنِّع في إنكلترا.
- مجفف موديل: Jsof–100 صُنِّع في كوريا.
- أدوات زجاجية مختلفة الأشكال والقياسات.

3-2- الطرائق العملية المتبعة:

تحضير بولي (بارا فينيلين دي أمين-فينول): 50% بارا فينيلين دي أمين -50% فينول يتم وزن (2.5g) من (بارا فينيلين دي أمين) و (2.175g) من الفينول، وأُضيفَ إليه (6.25 g) من بيرو سولفات الأمونيوم (تعمل كمؤكسد) المحلولة مُسبقاً في (80 ml) من حمض كلور الماء المحضّر (1M) حيث أضيف بالتنقيط ولمدة 15 دقيقة، يلاحظ تلوّن المحلول باللون الأزرق بسرعة نتيجة لحدوث البلمرة، ثم يغمق فيتحول إلى أزرق قاتم مسود، بعدها ترك التفاعل لمدة ساعة مع التحريك لتمام حدوث التفاعل. تم فصل الراسب بالإبانة وغُسِل بمحلول قلوي ضعيف للتخلص من آثار الحمض ثم عدة مرات بالماء المقطر ثم بالكحول المطلق، وأخيراً تم تجفيفه وحفظه.

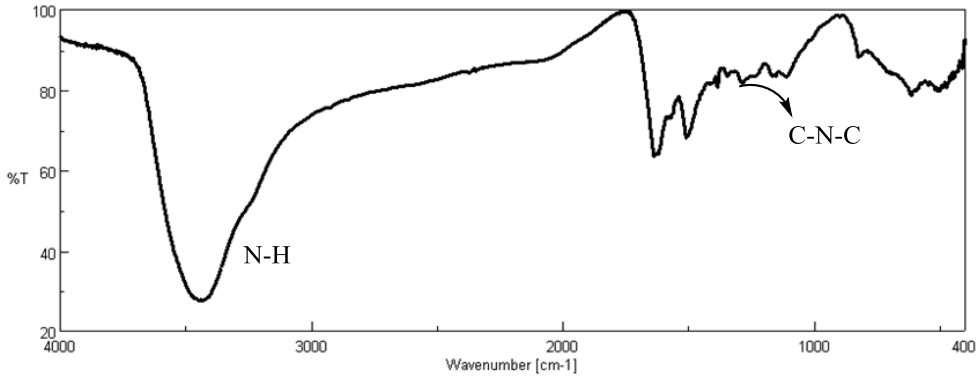
4- النتائج والمناقشة:

البولمير الناتج عبارة عن مسحوق أسود مزرق داكن عديم الذوبان في كثير من المذيبات الشائعة كالميتانول والإيتانول، لكنه يذوب بشكل جيد بحمض النمل، دي ميتيل سلفوكسيد (DMS)، ودي ميتيل فورم أميد (DMF). ينصهر بدرجة حرارة عالية ($>300C^0$) ثم يبدأ بالتفكك. تم توصيف البولمير الناتج باستخدام: FT/IR وEDX ودراسة حجم وشكل دقائق البولمير الناتج باستخدام المجهر الالكتروني الماسح SEM، وبعدها تم دراسة الثبات الحراري له باستخدام التحليل الحراري الكتلي (TGA)، المحلل الحراري التفاضلي (DTA)، وأخيراً دُرسَ بالمسح الحراري التفاضلي (DSC).

4-1- طيف FT/IR:

سُجِّلَ طيف تحت الأحمر للبولي (بارا فينيلين دي أمين-فينول) كما في الشكل (1). نلاحظ في الطيف ظهور عصابة امتصاص عند ($1286cm^{-1}$) عائدة للرابطة (CNC)، ونلاحظ أيضاً ظهور عصابة امتصاص عند ($3431cm^{-1}$) عائدة لزمرة

الأمين الثانوي، لكن بسبب وجود زمرة الهدروكسيل تتداخل عصابتي امتصاص الأمين والهدروكسيل.



الشكل (1): طيف(FT/IR) لبولي (فينيلين دي أمين–فينول)

4-2: تحليل العناصر باستخدام مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX):

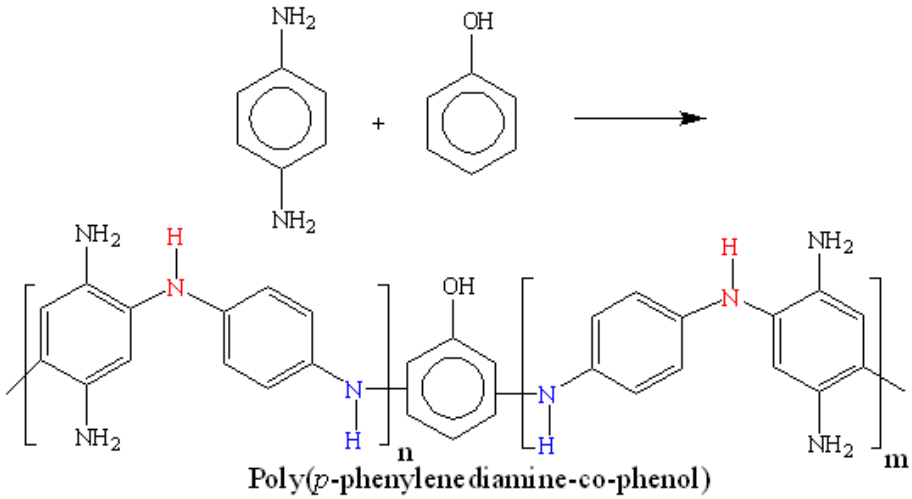
مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) هي تقنية تحليلية مستخدمة لتحليل العناصر أو المواد الكيميائية لتوصيف العينة، إلا أنه لا يُحدِّد نسبة عناصر الهدروجين. لتحديد النسب الوزنية والذرية للعناصر داخل البولمير، قمنا بإجراء تحليل عنصري باستخدام تقنية EDX. تم تحليل منطقتين متفرقتين من سطح العيّنة، والجدول (1) يوضّح نسب العناصر في البولمير لمنطقتين.

الجدول (1): نسب العناصر في البولمير لمنطقتين منه

Ele/C	Area 2		Area 1		Element
	Atomic %	Wt%	Atomic %	Wt%	
100.0%	56.66	51.14	65.54	60.73	C
35.13%	21.66	22.79	21.28	22.99	N
28.53%	21.68	26.06	13.19	16.28	O
100.0%	100	100	100	100	Total

نلاحظ من الجدول (1) أن نسبة عدد ذرات الآزوت (N) إلى عدد ذرات الكربون (C) في العيِّنة يقارب (35%) وهذا يدل على احتواء البولمير في بنيته على ذرة آزوت واحدة مقابل كل ثلاث ذرات كربون. كما ونلاحظ أن هناك نسبة أعلى من ذرات الأوكسجين قد يعود ذلك لوجود بعض جزيئات الماء التي تبقى مُحتبسة في بنية البولمير، وهذا ما يُفسِّر الاختلاف الكبير بين المنطقتين المدروستين.

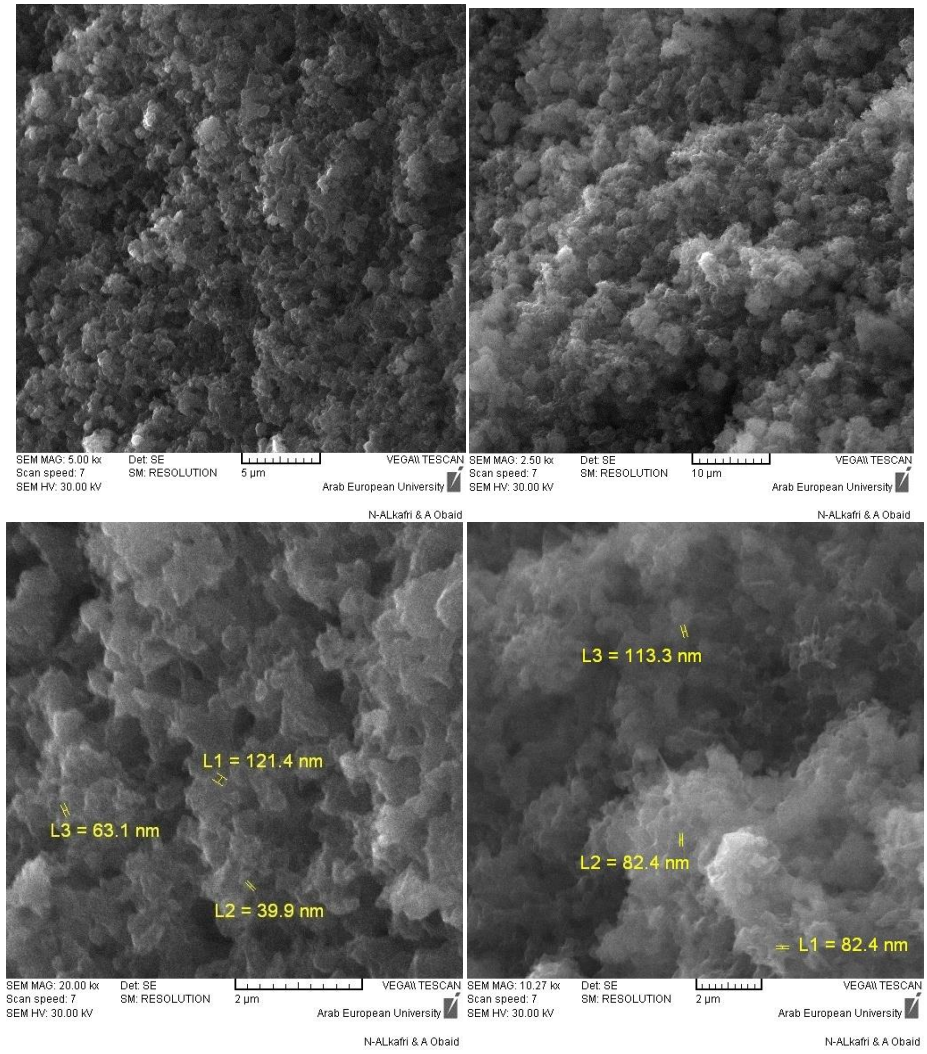
يمكن بالاعتماد على ما سبق اقتراح صيغة البولمير المشترك المُحضّر بالشكل الآتي:



Poly(*p*-phenylene diamine-co-phenol)

4-3: المجهر الإلكتروني الماسح SEM:

تم إجراء صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لدراسة الخصائص المورفولوجية لسطح البوليمر. يبيّن الشكل (2) صور المجهر الإلكتروني الماسح، حيث تُظهر عينة بولي (بارا فينيلين دي أمين–فينول) سطحاً أملساً وتشكيلاً موحداً للجسيمات النانوية بأقطار من 39 إلى 121 نانومتر.

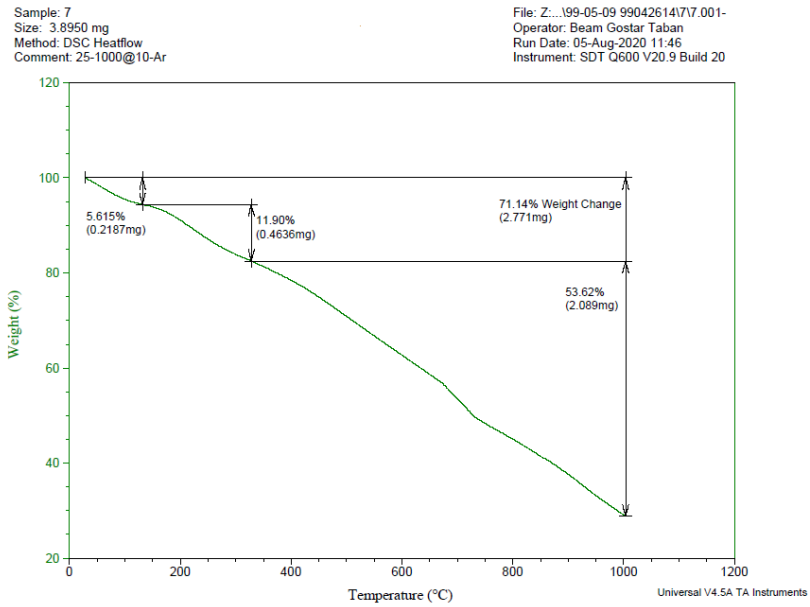


الشكل (2): صور SEM لبولي(بارا فينيلين دي أمين–فينول)

4-4: التحليل الحراري:

دُرِسَ الثبات الحراري للبولمير الناتج باستخدام التحليل الحراري الكتلي (TGA)، والمحلل الحراري التفاضلي (DTA) كما هو موضح بالشكل (3). تم تطبيق التحلل الحراري للبولمير المدروس في نطاق C(30–1000) بمعدل تسخين 10 درجة مئوية/دقيقة.

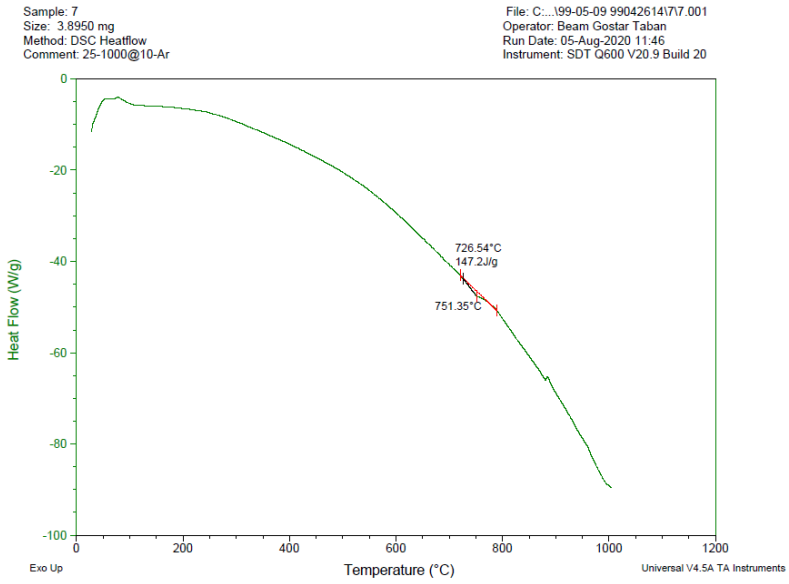
لوحِظَ بأنه يتألف من مرحلتي تفكك، مرحلة التفكك الأولى بحدود (130–350) درجة مئوية، والمرحلة الثانية (320–900).



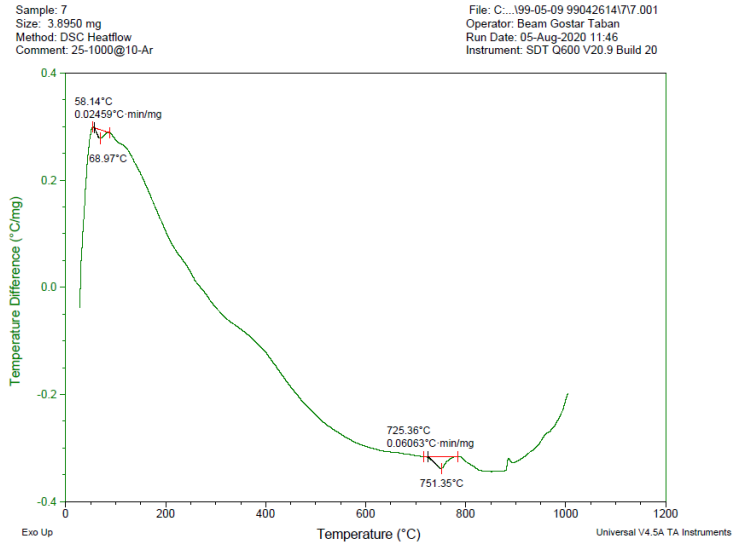
الشكل (3): TGA لبولي (بار فينيلين دي أمين–فينول)

4–5– المسح الحراري التفاضلي (DSC):

تم إجراء المسح الحراري التفاضلي (DSC) لعينة بولي (بارا فينيلين دي أمين–فينول) كما في الشكل (4). لوحِظ بأن البولمير المشترك الناتج ليس له درجة انصهار وانتقال زجاجي، حيث أن القمة الظاهرة في DSC عند الدرجة (751C) يكون فيها خسارة كبيرة بالوزن مُلاحظ في مخطط TGA وDTA عند هذه الدرجة كما في الشكل (3) والشكل (5)، وبالتالي فإن هذه القمة تكون ناتجة عن امتصاص حرارة بسبب تفكك البولمير، أي أن البولمير يتفكك قبل أن ينصهر.



الشكل (4): DSC لبولي (بارا فينيلين دي امين–فينول)



الشكل (5): DTA لبولي (بارا فينيلين دي أمين–فينول)

5- الاستنتاجات:

1- تم تحضير بولمير مشترك جديد من بارا فينيلين دي أمين والفينول بطريقة سهلة بدرجة حرارة المختبر في وسط حمضي وبوجود بيروسولفات الأمونيوم التي تعمل كعامل مؤكسد.

2- تم توصيف البولمير والتأكد من بنيته المقترحة باستخدام كل من FT/IR و EDX.

3- تم دراسة مورفولوجية سطح البولمير الناتج باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح، حيث أظهَرتْ عينة بولي (بارا فينيلين دي أمين–فينول) سطحاً أملساً وتشكيلاً موحداً للجسيمات النانوية بأقطار من 39 إلى 121 نانومتر.

4- دُرِسَ الثبات الحراري للبولمير باستخدام التحليل الحراري الكتلي (TGA)، والمحلل الحراري التفاضلي (DTA) فلوحِظَ بأنه يتألف من مرحلتي تفكك.

5- تم إجراء قياس المسح التفاضلي (DSC) لعينة بولي (بارا فينيلين دي أمين–فينول) فوجِدَ أن البولمير المشترك الناتج ليس له درجة انصهار وانتقال زجاجي، حيث أن القمة الظاهرة في DSC تكون ناتجة عن امتصاص حرارة بسبب تفكك البولمير و البولمير يتفكك قبل أن ينصهر.

6- المراجع:

[1]- Heeger, A, MacDiarmid, A, Shirakawa, H, 1999-Conducting polymer, Macromolecules, No 32, 7942-7945.

[2]- Kumar, R, Singh, S, Yadav, B, 2015-Conducting polymers: synthesis, properties and applications, IARJSET, Vol 2, No 11, pp2394-2421.

[3]- Ates, M, Karazehir, T, Sara, A, 2012-Conducting Polymers and their Applications, Current Physical Chemistry, 2, 224-240.

[4]- Green, A, Woodhead, A, 1910- Aniline-black and Allied Compounds. Part I, J. Chem. Soc., vol. 97, pp. 2388-2403.

[5]- Green, A, Woodhead, A, 1912-Aniline-black and Allied Compounds Part II, J. Chem. Soc., vol. 101, pp. 1117-1123.

[6]- Ram, M, Yang, O, Lahsangarh, V, Aldissi, M, 2005-CO gas sensing from ultrathin nano composite conducting polymer film, Sensors and Actuators B, vol. 106, pp. 750-757.

[7]- Suresh V, Venkatraman, R, Shobana, V, Subramania A, 2012-Polythiophene Naphtholsulphonic acid: New and effective corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution, Res. J. Chem. Sci. 2(10), 87-94.

[8]- Xiang, C, Xie, Q, Hu, J, Yao, Sh, 2006-Studies on electrochemical copolymerization of aniline with o-phenylenediamine and degradation of the resultant copolymers via electrochemical quartz crystal microbalance and scanning electrochemical microscope, Synth. Met., 156, 444-453.

[9]- Kong, Y, Li, W, Wang, Z, Yao, Ch, Tao, Y, 2013- Electrosorption behavior of copper ions with poly(m-phenylenediamine) paper electrode, Electrochem. Comm., 26, 59-62.

[10]- Dinesh, S, Vivek, D, Kumar, M, 2013- Dielectric Study of Polyaniline in Frequency Range 100Hz to 500 KHz at Temperature 20ºC and 30ºC, Res. J. Chem. Sci., 3(2), 16-19.

[11]- Shanthi, T, Rajendran, S., 2013- Influnce of Polyvinyl Pyrolidone on Corrosion Resistance of Mild Steel Simulated Concrete Pore Solution Prepared in Well Water, Res. J. Chem. Sci., 3(9), 39-44.

[12]- Olgun, U, Gülfen, M, 2014- Doping of poly(o-phenylenediamine): spectroscopy, voltammetry, conductivity and band gap energy, React. Funct. Polym. 77,23-29.

[13]- Wang, M, Zhang, H, Wang, C, Hu, X, Wang, G, 2013- Direct electrosynthesis of poly-ophenylenediamine bulk materials for supercapacitor application, Electrochim. Acta 91,144-151.

[14]- Archana, S, Jaya,S, 2014- Synthesis and characterization of poly(pphenylenediamine) in the presence of sodium dodecyl sulfate, Res. J. Chem. Sci. 4, 60-67

[15]- Archana,S, Shanthi, J, 2014- Synthesis and Characterization of Poly (p-phenylenediamine) in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate, Vol. 4(2), 60-67.

[16]- Contrerasa, E, Escobarb, C, Monjec, A, Kobayashia, T, 2016- Synthesis of diphenylamine-co-aniline copolymers in emulsified systems using a reactive surfactant as the emulsifying agent and aniline monomer, Synthetic Metals 214, 5-13.

****