

الاصطناع الكهروكيميائي للبوليمر المشترك (الانيلين و 2-نترو الانيلين) و دراسة ناقلية الكهربية النوعية

طالبة الماجستير: إيمان الحسون

جامعة البعث- كلية العلوم

الدكتورة المشرفة: انتصار مشينش الدكتورة المشاركة: صبا ناصيف

الملخص:

تم الاصطناع العضوي الكهربي للبوليمر المشترك (الانيلين و 2-نترو الانيلين) في خلية غير مقسمة، بوسط حمضي من حمض كلور الماء، وباستخدام مسرى عامل من الغرافيت ومسرى مساعد من الزنك، حيث تم إجراء التفاعل عند درجة حرارة $5C^{\circ} - 0$ ، بجو خامل من الآزوت، وباستخدام بيروكلورات الامونيوم ككهرليت داعم.

تم توصيف البوليمر الناتج بمطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR و مطيافية الطنين النووي المغناطيسي البروتوني H^1 NMR و مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-vis تمت دراسة الناقلية الكهربية للبوليمر الناتج و وجد أنه من أنصاف النواقل.

الكلمات المفتاحية:

البلمرة الكهربية، بلمرة مشتركة، ناقلية كهربية.

Electrochemical synthesis of copolymer (aniline and 2-nitro-aniline) and study of its electrical qualitative conductivity

University of Al- Baath – College of Science

Iman Al Hasoon

prof. Entesar mshenish

prof. Seba Nassif

Abstract:

Electro-Synthesis of copolymer (aniline and 2-nitro-aniline) was carried out in an undivided cell, with an acidic medium of HCl, using a graphite electrode as an anode and a zinc electrode as cathode. the reaction was carried out at temperature of 0 – 5 C°, under inert atmosphere of nitrogen using ammonium perchlorate as a supporting electrolyte.

The polymer was characterized by FT-IR, NMR ¹H, and UV-Vis spectroscopy.

The electrical conductivity of the polymer was studied and was found that it is a semiconductor.

key words:

Electropolymerization, copolymerization, electrical conductivity.

1. المقدمة:

اعتاد الناس منذ القدم استخدام المواد الخام الطبيعية للحصول على متطلبات حياتهم اليومية. لكن خلال القرن التاسع عشر انطلقت ثورة علمية كبيرة. حولتنا هذه الثورة من مستهلكين نعتمد على المواد الخام الطبيعية إلى مُنتجي مواد جديدة لها صفات رائعة، ومن هذه المواد البوليمرات. ظهرت البوليمرات المترافقة نظراً لخصائصها الكهربائية والضوئية والكيميائية الفريدة كفتة جديدة من المواد الاصطناعية المناسبة بشكل مثالي لمجموعة متنوعة من التطبيقات التكنولوجية مثل الخلايا الشمسية [1-2] وأجهزة الاستشعار [3] و أجهزة تخزين الطاقة [4-5]. فمثلاً يعتبر البولي انيلين PAN ومشتقاته من أهم البوليمرات المترافقة، نظراً لسهولة اصطناعه، وناقليته الكهربائية الجيدة، وثباته الكيميائي العالي، إضافة إلى خصائصه الكهروضوئية المتقدمة [6-7].

مع ذلك، يعتبر البولي انيلين من البوليمرات غير قابلة للمعالجة و الذوبان في المذيبات الشائعة ويحتاج اصناعها لزمناً طويلاً. [8-9] هنالك عدة طرائق للتغلب على هذه المشاكل منها مزج الانيلين مع أكاسيد معدنية مختلفة، حيث تتمتع البوليمرات الناتجة بثبات كيميائي جيد وقابلية معالجة وكذلك خصائص كهروضوئية الفائقة [10-11]، ولكن تعتبر هذه الطريقة مكلفة ومضرة بالبيئة.

تقدم تقنية البلمرة المشتركة طريقة بسيطة وفعالة من حيث التكلفة لتحسين قابلية معالجة البوليمرات وتحسين خصائص البوليمرات بشكل كبير [12]. علاوة على ذلك، يتم انتاج مواد ذات تركيبة موحدة يمكن تعديل خصائصها بسهولة عن طريق ضبط نسبة تركيز المونومرات [13-14]. إن إجراء البلمرة المشتركة في الوقت الحاضر أصبح وسيلة فعالة لتعديل بنية البوليمر خاصة على المستوى الجزيئي [15]. ومع ذلك بقيت مشكلة الزمن الطويل للحصول على البوليمر المطلوب دون حل.

تم اللجوء إلى استخدام الطريقة الكهربائية في تفاعلات البلمرة المشتركة، حيث تعرف البلمرة الكهربائية بأنها عبارة عن تفاعل كهروكيميائي يتم فيه تنشيط المونومرات كهربائياً دون استخدام محفزات كيميائية ثم يتم اتحاد المونومرات كيميائياً، ويتم تنشيط المونومرات عن طريق إمرار تيار كهربائي كمصدر طاقة غير تقليدي على أقطاب خاملة.

توفر البلمرة الكهربية المشتركة إمكانية الحصول على البوليمرات بزمن تفاعل قصير لا يتجاوز 4 أو 5 ساعات بالإضافة إلى أن البلمرة الكهربية لا تحتاج لاستخدام مواد مؤكسدة وبالتالي هي طريقة صديقة للبيئة كما أن البوليمرات الناتجة جيدة الانحلال في المذيبات الشائعة.

حيث أثبتت البلمرة الكهربية المشتركة فعاليتها العالية بالمقارنة مع البوليمرات المحضرة بطريقة البلمرة المشتركة الكيميائية المؤكسدة [16]، فقد نتج عن عملية البلمرة الكهربية بوليمرات بمردود عالي و ثبات كبير والخصائص الكهروكيميائية والكهربية المثيرة للاهتمام. حيث يتم استخدام كبير لهذه البوليمرات في البطاريات والأجهزة الكهربية [17] وأجهزة الاستشعار الكهروكيميائية [18] والمكثفات والخلايا الشمسية [19].

2. هدف البحث وأهميته:

يهدف البحث إلى اصطناع بوليمر صديق للبيئة ناقل للتيار الكهربائي وجيد الانحلال في المذيبات الشائعة.

كما يهدف البحث لتحفيز المونومرات بشكل صديق للبيئة وذلك باستخدام التيار الكهربائي بدلاً من المؤكسدة الكيميائية الضارة بالبيئة وهي طريقة فعالة تساعد في الحصول على البوليمرات بمردود عالٍ ثم توصيف البوليمر الناتج بالطرائق الطيفية المناسبة، و دراسة الناقلية الكهربية للبوليمر الناتج.

3. القسم التجريبي:

3,1. الأجهزة و الأدوات المستخدمة:

- 1) جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية.
- 2) جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني نموذج 400 MHz من شركة Bruker السويسرية.
- 3) جهاز الأشعة فوق بنفسجية و المرئية UV-VIS من شركة Jasco model V-530.
- 4) مغذية كهربائية (DC 12 V / 3 A)
- 5) مقياس أفوميتر DT9201A

3,2. المواد الكيميائية المستخدمة:

الانيلين و 2- نثرو الانيلين من شركة (Merck) بنقاوة % 98، أسيتونتريل انتاج شركة (Merck) الألمانية، بيروكلورات الامونيوم من شركة (PRS) بنقاوة % 99 و حمض كلور الماء من شركة (Merck) بنقاوة % 37 .

4. القسم العملي:

4,1. اصطناع البوليمر المشترك (الانيلين و 2- نثرو الانيلين) :

تم الاصطناع العضوي الكهربائي للبوليمر المشترك بنسبة 1:1 لكل من المونومرات (الانيلين و 2- نثرو الانيلين) بتحفيز المونومرات كهربائياً باستخدام أنود من الغرافيت و الكاثود من الزنك في خلية تحليل كهربائي غير مقسمة وذلك بإذابة المونومرات في 10ml من الأسيتونتريل لكل مونومر كذلك اذيب الكهليليت الداعم بيروكلورات الامونيوم (1M) في الماء المقطر. تمت إضافة 0.2M من حمض HCl إلى مزيج التفاعل، تم تطبيق كمون كهربائي مقداره 2.5V وشدة تيار قدرها 4.5mA، باستخدام محرك مغناطيسي لخلط مزيج التفاعل بشكل صحيح. حيث اجريت البلمرة الكهربائية في جو خامل من الازوت وعند درجة حرارة قدرها 0-5 C°.

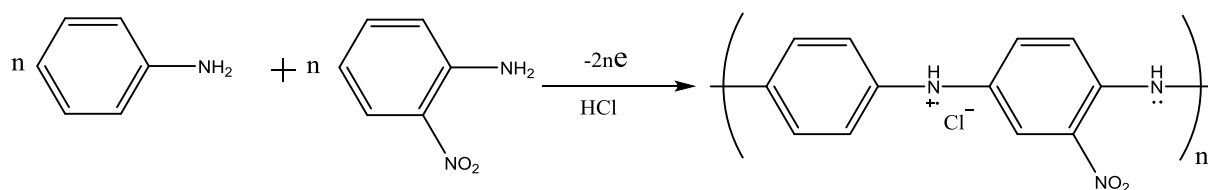
تمت مراقبة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC. استغرق تفاعل البلمرة المشتركة 6 ساعات، حيث تم الحصول على البوليمر المشترك (الانيلين و 2- نثرو الانيلين) بلون زيتي داكن بشكل راسب صلب. تم غسل البوليمر الناتج بحمض كلور الماء ثم بالماء المقطر عدة مرات وترشيحها وتركها لمدة 24 ساعة عرضة للهواء حتى الجفاف التام.



الشكل 1: شكل توضيحي لتفاعل البلمرة.

5. النتائج و المناقشة:

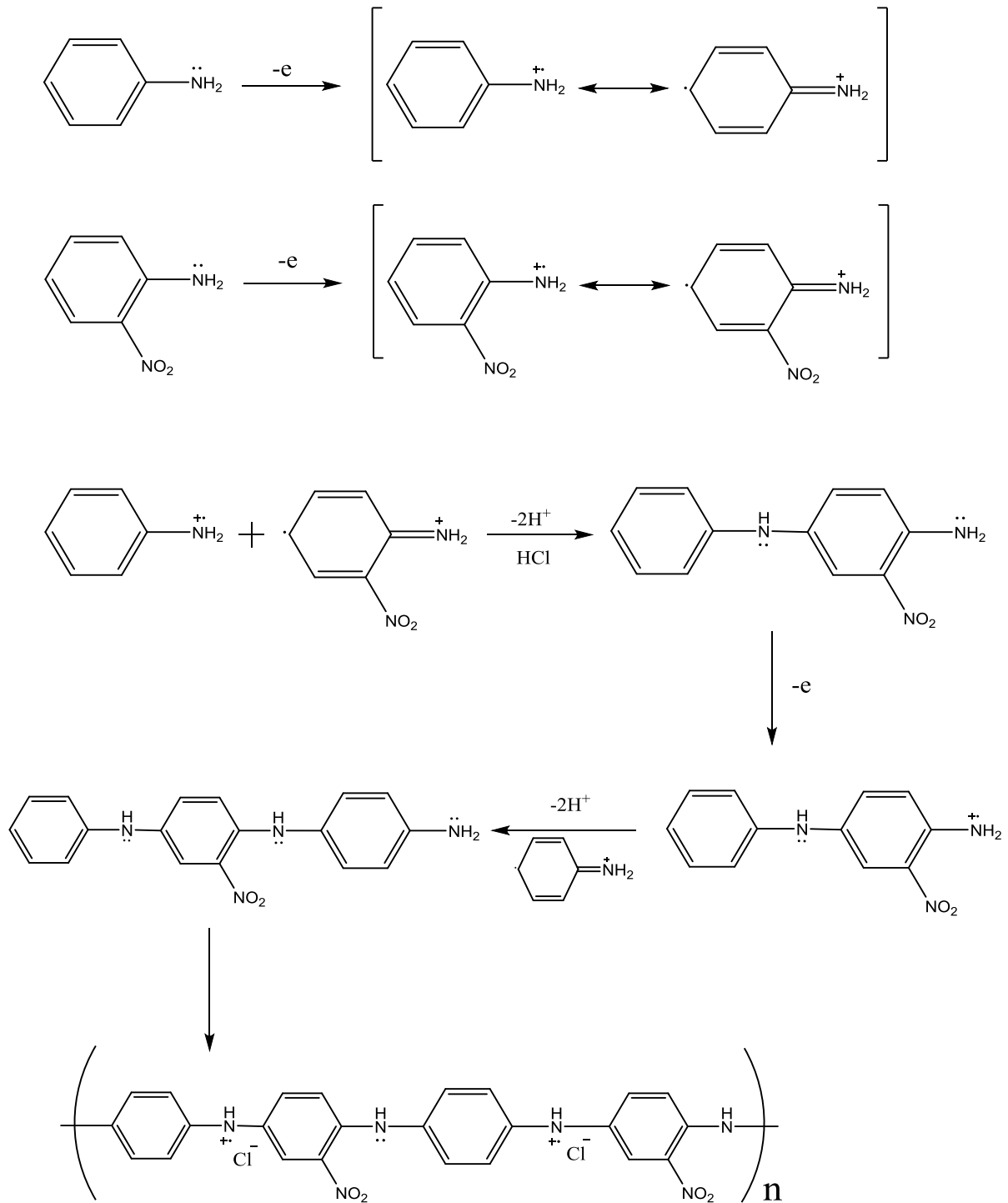
تم اصطناع البوليمر المشترك (الانيلين و 2- نثرو الانيلين) بطريقة البلمرة الكهروكيميائية وفق آلية البلمرة بالإضافة وفق المخطط 1.



المخطط 1 : تفاعل البلمرة الكهروكيميائية المشتركة للأنيلين و 2- نثرو الانيلين.

5,1. دراسة آلية تفاعلات البلمرة الكهربية:

تم الاصطناع العضوي الكهربي للبوليمر المشترك (الانيلين و 2- نثرو الانيلين) وقف آلية البلمرة بالإضافة وفق المخطط 2.



المخطط 2. آلية البلمرة بالإضافة الكهربية للبوليمر المشترك (الانيلين و 2- نثرو الانيلين)

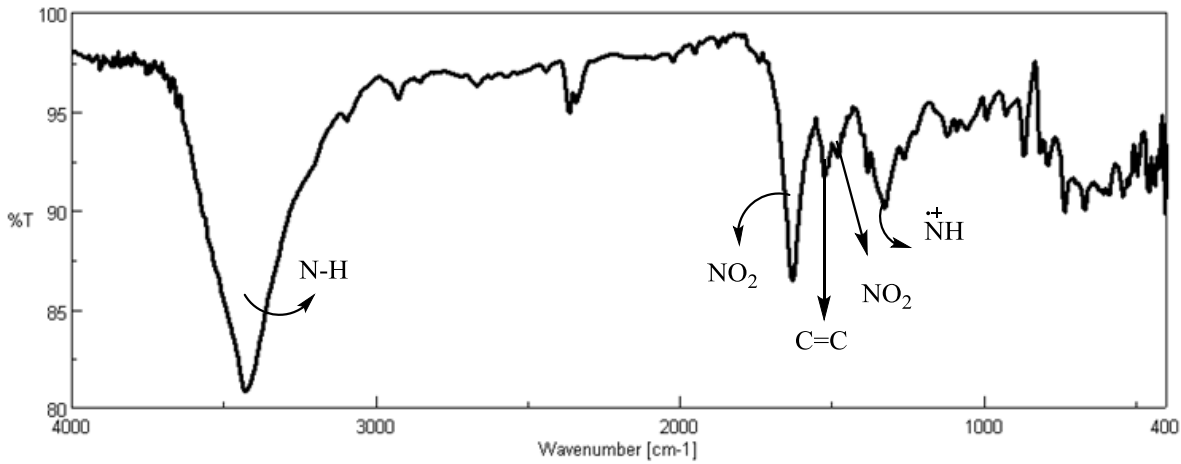
يلاحظ من المخطط 2. أنه تم أولاً أكسدة كل من المونومرات الانيلين و 2-نترو الانيلين بطريقة كهربائية ثم تليها مرحلة انتشار البوليمر بطريقة كيميائية حيث يتشكل عدد كبير من الدير والتى تتحد مع بعضها بطريقة كيميائية لتشكل البوليمر المشترك (الانيلين و 2-نترو الانيلين).

5,2. توصيف البوليمر الناتج:

تم تأكيد بنية البوليمر الناتج من خلال معطيات أجهزة تحليل الطيفية FT-IR و UV-vis و NMR .

5,2,1. اثبات بنية البوليمر باستخدام مطيافية الأشعة تحت الأحمر:

يوضح الشكل 2 طيف الأشعة تحت الأحمر IR للبوليمر المشترك (الانيلين و 2-نترو الانيلين) الذي يظهر أهم الامتصاصات منها الامتصاص العائد للرابطة $\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ عند الانزياح 1253.5 cm^{-1} .



الشكل 2 . طيف الأشعة تحت الأحمر IR للبوليمر المشترك (الانيلين و 2-نترو الانيلين)

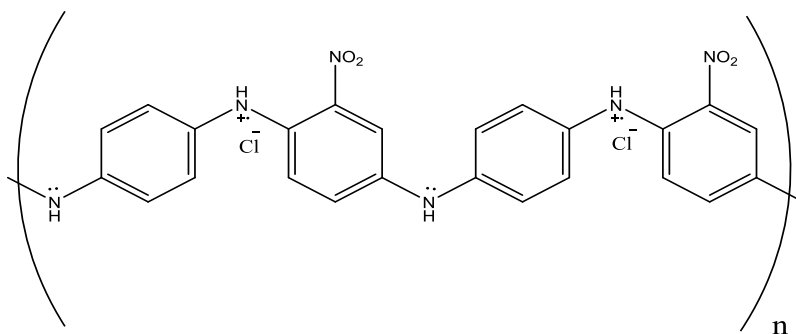
يبين الجدول 1. أهم الامتصاصات الموجودة في الطيف:

الامتصاص المرافق Cm^{-1}	الزمرة الوظيفية
3435.56	N-H stretch
1618.95	C=C stretch
1628.81 & 1326.79	NO_2
1253.5	NH^+

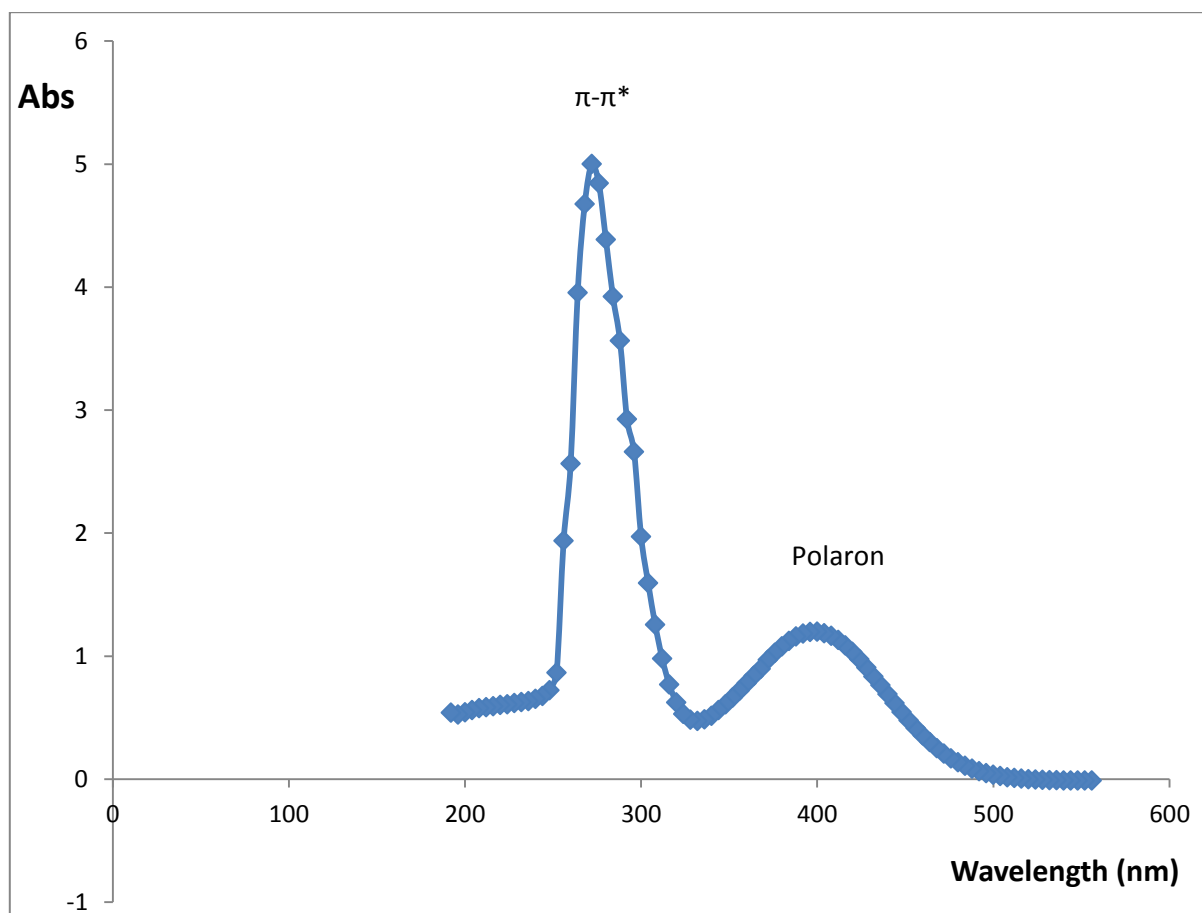
جدول 1. أهم امتصاصات طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمر المشترك (الانيلين و 2- نترو الانيلين).

5,2,2. اثبات بنية البوليمر باستخدام مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

تم تسجيل طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للبوليمر المشترك (الانيلين و 2- نترو الانيلين) باستخدام DMSO الموضح في الشكل 3، يلاحظ ذروة امتصاص حادة عند (265 nm) وامتصاص واسع عند (400nm). ترتبط ذروة الامتصاص الأولى بالانتقال $\pi-\pi^*$ العائدة للروابط المزدوجة في حلقات البينزينويد الموجودة في بنية البوليمر، بينما ترجع القمة الثانية إلى حالة البولارون في البوليمر المشترك الناتج عن تشكل شحنات موجبة على ذرة النتروجين. حيث يعرف البولارون [20] بأنه جسيم مشحون بشحنة موجبة وهو تعبير يستخدم لوصف حركة الإلكترون عبر الذرات المكونة لمادة صلبة، مما يتسبب في انزياح الشحنات الموجبة باتجاه معاكس لحركة الإلكترون.



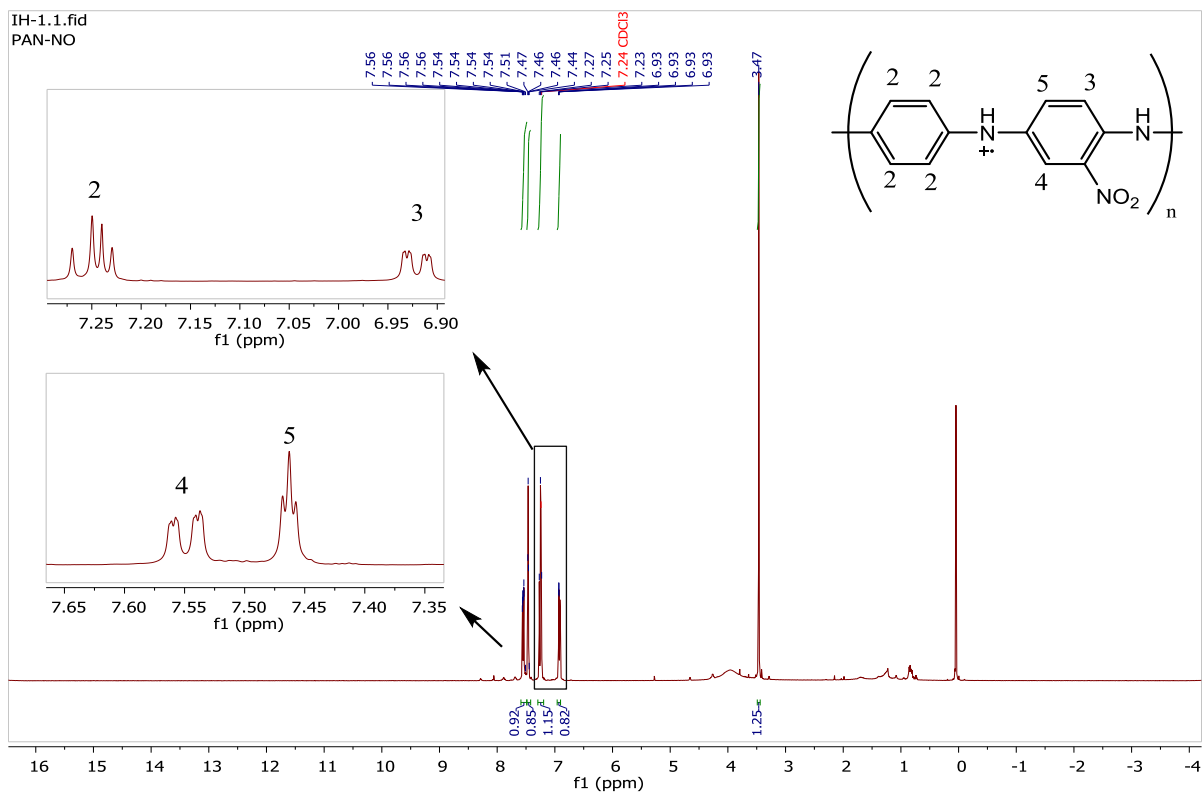
المخطط 3. صيغة البوليمر المشترك (الانيلين و 2- نثرو الانيلين).



الشكل 3. طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للبوليمر المشترك (الانيلين و 2- نثرو الانيلين).

5,2,3. اثبات بنية البوليمر باستخدام مطيافية الطنين النووي المغناطيسي البروتوني:

تم تسجيل طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للبوليمر المشترك (الانيلين و 2-نترو الانيلين) باستخدام الكلوروفورم المديتر ($^{20}\text{CDCl}_3 = 7.24 \text{ ppm}$) كما هو موضح في الشكل 4.



الشكل 4. طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للبوليمر المشترك (الانيلين و 2-نترو الانيلين)

يبين الجدول 2. الانزياحات البروتونية للبوليمر المشترك:

شكل الإشارة	الانزياح الكيميائي σ (ppm)	نوع ذرة H	رقم ذرة H
أحادية (S)	3.47	N-H	1
ثلاثية (t)	7.24	C-H	2
ثنائية الثنائية (dd)	6.93	C-H	3
ثنائية الثنائية (dd)	7.55	C-H	4
ثلاثية (t)	7.46	C-H	5

5.3. قياس الناقلية الكهربائية:

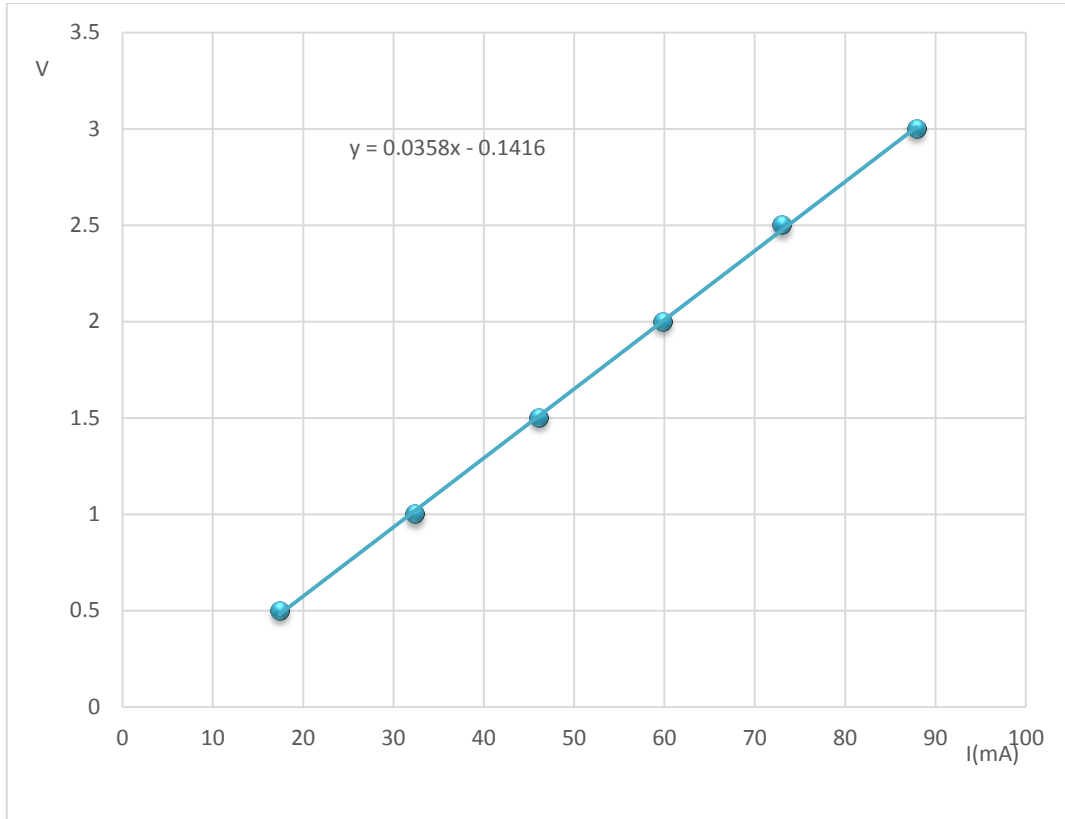
استخدم في هذا البحث مقياس أمبير موصول على التسلسل مع مغذية كهربائية وتم استخدام مسبرين المسافة الفاصلة بينهما 0.2cm لقياس الناقلية الكهربائية لكل من البوليمرين السابقين المترسبين على قطب من الغرافيت . تعطى الناقلية الكهربائية بالعلاقة التالية :

$$\sigma = \frac{I}{m \times 2\pi S F V}$$

حيث I شدة التيار الكهربائي و V فرق الكمون المطبق بين المسبرين و S المسافة الفاصلة بين المسبرين و F عامل التصحيح يتعلق بأبعاد العينة وثخانتها وهنا يساوي الواحد لأن أبعاد العينة وثخانتها أكبر بكثير من S.

ويرسم العلاقة بين شدة التيار I وفرق الكمون V نحصل على مستقيم ميله slope ويساوي $\frac{1}{2\pi SF\sigma}$ ومنه نحصل على العلاقة التالية :

$$\sigma = \frac{1}{m \times 2\pi FS}$$



الشكل 5. الناقلية الكهربائية لالبوليمر المشترك (الانيلين و -2 نثرو الانيلين).

وجد من الشكل 5 أن ناقلية البوليمر المشترك (الانيلين و -2 نثرو الانيلين) المترسب على قطب من الغرافيت $222 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ وهي أقل من ناقلية المعادن 10^4 S.cm^{-1} ، أي يعتبر البوليمر المحضر من انصاف النواقل للتيار الكهربائي.

6. الاستنتاجات:

- اصطناع البوليمر المشترك (الانيلين و 2- نثرو الانيلين) بطريقة الاكسدة الكهربائية للمونومرات على أقطاب من الغرافيت.
- تم استخدام الكهرباء لتحفيز المونومرات بدلاً من المواد الكيميائية المؤكسدة الضارة بالبيئة.
- تم توصيف البوليمر الناتج بمطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR و مطيافية الطنين النووي والمغناطيسي البروتوني H^1 NMR و مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-vis.
- يعتبر البوليمر المحضر من أنصاف النواقل للتيار الكهربائي وتبلغ ناقلتيه $2.912 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$

7. المراجع:

- [1] Patil AO, Heeger AJ, Wudl F. *Optical properties of conducting polymers. Chemical Reviews.* (1988) Jan 1;88(1):183–200.
- [2] Brabec CJ, Cravino A, Meissner D, Sariciftci NS, Fromherz T, Rispeins MT, Sanchez L, (2001) Hummelen JC. *Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. Advanced Functional Materials.* 11(5):374–80.
- [3] Xia L, Wei Z, Wan M. (2010) *Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. Journal of colloid and interface science.* 1;341(1):1–1.
- [4] Das TK, Prusty S. (2012) *Review on conducting polymers and their applications. Polymer–plastics technology and engineering.* 1;51(14):1487–500.
- [5] Brabec CJ, Cravino A, Meissner D, Sariciftci NS, Fromherz T, Rispeins MT, Sanchez L, Hummelen JC. (2001) *Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. Advanced Functional Materials.* 11(5):374–80.
- [6] Nasar A, Mashkoo F. (2019) *Application of polyaniline–based adsorbents for dye removal from water and wastewater—a review. Environmental Science and Pollution Research.* 26(6):5333–56.
- [7] Srivastava D, Shukla RK. (2020) *Electrochemical properties and band gap variation of polyaniline due to the presence of ZnO. Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences.* 90(2):309–18.

- [8] Green RA, Lovell NH, Wallace GG, Poole–Warren LA. (2008) *Conducting polymers for neural interfaces: challenges in developing an effective long–term implant*. **Biomaterials**. 1;29(24–25):3393–9.
- [9] Balint R, Cassidy NJ, Cartmell SH. (2014) *Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering*. **Acta biomaterialia**. 1;10(6):2341–53.
- [10] Naveen MH, Gurudatt NG, Shim YB. (2017) *Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: a review*. **Applied materials today**. 1;9:419–33.
- [11] Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C. (2010) *Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. **Progress in polymer science**. 1;35(3):357–401.
- [12] Elsenbaumer RL, Jen KY, Oboodi R. (1986) *Processible and environmentally stable conducting polymers*. **Synthetic Metals**. 1;15(2–3):169–74.
- [13] de Araujo MH, Matencio T, Donnici CL, Calado HD. (2016) *Synthesis and electrochemical investigation of beta–substituted thiophene–based donor–acceptor copolymers with 3, 4–ethylenedioxythiophene (EDOT)*. **Journal of Solid State Electrochemistry**. 20(9):2541–50.
- [14] Imae I, Sagawa H, Mashima T, Komaguchi K, Ooyama Y, Harima Y. (2014) *Synthesis of soluble polythiophene partially containing 3, 4–ethylenedioxythiophene and 3–hexylthiophene by polycondensation*. **Open Journal of Polymer Chemistry**. 6;2014.

- [15] Göker S, Hizalan G, Udum YA, Toppare L. (2014) *Electrochemical and optical properties of 5, 6-bis (octyloxy)-2, 1, 3 benzooxadiazole containing low band gap polymers.* **Synthetic metals.** 1;191:19-27.
- [16] Letheby, H. J. Chem. Soc. (1862) , 15, 161.
- [17] Tallman D. E., Pae Y., Bierwagen G.P., (2000) "Conducting Polymers and Corrosion 2: Polianiline on Aluminum Alloys," **Corrosion**, vol. 56, pp. 401-410,.
- [18] Tallman D. E., Spinks G., Dominis A., Wallace G.G., (2002) "Electroactive conducting polymers for corrosion control," **Journal of Solid State Electrochemistry**, vol. 6, pp. 73-84, Febr.
- [19] Shah K., Iroh J., (2002) "Electrochemical synthesis and corrosion behavior of poly (n-ethyl thiophene) coatings on Al-2024 alloy," **Synthetic Metals**, vol. 132, pp. 35-41, Dec.
- [20] Dolocan V, Dolocan A, Dolocan VO. (2010) *QUANTUM MECHANICAL TREATMENT OF THE ELECTRON-BOSON INTERACTION VIEWED AS A COUPLING THROUGH FLUX LINES: POLARONS.* **International Journal of Modern Physics B.** Feb 10;24(04):479-95.

