الجمهورية العربية السورية

المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا

قسم الفيزياء التطبيقية

ماجستير علوم وهندسة المواد

تحضير معلقات مستقرة من البوليميرات الناقلة في أوساط مختلفة وتوصيفها

دراسة أُعِدت لنيل درجة الماجستير في علوم وهندسة المواد

اختصاص علوم وتكنولوجيا البوليميرات

إعداد:

رائد محمد بشار غنطوس

إشراف:

د. يمن الأتاسي **د. عبد الكريم شربا**

2017-2016

شكر وتقدير

أتقدم بأسمى آيات الشكر والتقدير لإدارة المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا لإعطائي هذه الفرصة وتسهيل تحصيلي العلمي كما واشكر قسم الفيزياء والأساتذة المدرسين لجهودهم المبذولة وأثرهم الكبير في وصول هذا العمل إلى النهاية.

كما يشرفني أن أتقدم بجزيل الشكر والعرفان للسيدة الدكتورة الفاضلة يمن الأتاسي صاحبة الفضل الكبير التي بذلت جهدها وقدمت التوجيه والرأي السديد الذي ساعدني في تخطي الكثير من الصعاب جزاها الله عني خير الجزاء وأمدها بدوام الصحة والعافية.

كما أتقدم بالشكر الموصول للسيد الدكتور عبد الكريم شربا صاحب الفضل الكبير والذي شرفني بإشرافه على هذه الرسالة وعلى ما قدمه من جهد ومعرفة ومساعدة علمية وعملية.

كما اتقدم بجزيل الشكر للدكتور سعيد سعيد وفريق عمله في مركز الدراسات والبحوث العلمية المعهد 6000 مخبر النانوتكنولوجي ومخبر البيولوجيا لما قدموه من دعم مادي ومعنوي كان دافعاً مهماً في تقدم هذا البحث والوصول به إلى النهاية.

الشكر لكل من ساهم في إنجاز هذا العمل من أساتذة وفنيين ومخبريين وإداريين وأصدقاء وزملاء جزيل الشكر.

الإهداء

إلى بلدي الغالي سوريا

إليك يامن غمرتني بعطفك وحنانك وزرعت بقلبي حب الخير، يامن ساندتني وخطيت معي خطواتي ويسرت لي الصعاب إليك أهدي حبي وجهدي ..... والدي العزيز.

إليك يا منبع الأمل الصافي الحنون ...إلى من غمرتني دائما بحبها وحنانها..... إلى من كان دعائها نورا يضيء كل شيء .....إلى والدتي الغالية.

إلى غاليتي وحبيبتي ورفيقة دربي .... إلى من شاركتني السعادة والحزن وشاطرتني لحظات النجاح والفشل .....إلى زوجتي الغالية.

إلى من كانوا ملاذي وملجئي .... إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات .... إلى من وقفوا بجانبي ومدوا لي يد العون .....إلى أخوتي الأعزاء.

إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء ...إلى من معهم سعدت وبرفقتهم في دروب الحياة سرت ...إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير ..... إلى أصدقائي.

إلى أساتذتي وأهل الفضل الذين غمروني بالحب والتقدير والنصيحة والإرشاد.

قائمة الاختصارات

PAc: Polyacetylene

DBSA: Dodecylbenzene sulfonic acid

CR: Chloroprene rubber

DLVO: Derjaguin and Landau, Verwey and Overbeek

DLS: Dynamic Light Scattering

$FeCl_3$: Ferric chloride

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

HCl: Hydrochloric acid

IR: Infra Red

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

PPP: Poly(*para*-phenylene)

PPy: Polypyrrole

PANI: Polyaniline

PEDOT: Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

PPV: Poly(*p*-phenylenevinylene)

PSS: Poly(styrenesulfonate)

pTSA: *p*-toluenesulfonic acid

PVA: Poly(vinyl alcohol)

SEM: Scanning Electron Microscopy

TGA: Thermo Gravimetric Analysis

UV: Ultra Violet

ملخص البحث:

يتناول هذا البحث تحضير معلقات غروية مستقرة من البوليميرات الناقلة أساسها البولي أنيلين نظراً لسهولة تصنيعه وتميّزه بناقلية كهربائية جيدة، إضافة إلى إتاحته إمكانية الإشابة العكوسة وفق تفاعلات حمضية-أساسية فضلاً عن الإشابة وفق تفاعلات الأكسدة والإرجاع، تم اصطناع المعلقات بطريقتين الأولى هي الطريقة التقليدية (وهي طريقة شائعة في الأدبيات العلمية) حيث يتم في هذه الطريقة حل مونومير الأنيلين وعامل التعليق ضمن وسط مائي أو عضوي ومن ثم تتم عملية البلمرة بإضافة المؤكسد، أما الثانية فهي طريقة مباشرة (وهي تعتمد على منهجية جديدة اتبعناها في بحثنا تستفيد من إمكانية الإشابة عن طريق التوازنات الحمضية-الأساسية) وفيها يتم تحضير معلق غروي من البولي أنيلين على مرحلتين(i) يتم تحضير البولي أنيلين بدون عامل تعليق ومن ثم يتم تحويله إلى الحالة غير المشابة (الإميرالدين القاعدي،EB-emeraldine base) في وسط قلوي (ii). يتم خلط الإميرالدين القاعدي الناتج مع عامل تعليق مناسب يضمّ زمراً حمضية ضمن وسط تعليق مائي أو عضوي، حيث يقوم عامل التعليق بالارتباط مع البولي أنيلين ويحمله ضمن وسط التعليق. تمتاز الطريقة المباشرة عن الطريقة التقليدية بعدة نقاط أهمها التخلص من خطوات صعبة مثل غسل المعلقات الناتجة للتخلص من النواتج الجانبية الناجمة عن تفاعل البلمرة مثل الأوليغوميرات ونواتج تفكك البيروكسيد، إضافة إلى انتفاء الحاجة إلى استعمال مثفلات خاصة ذات سرعات عالية تصل إلى 10000دورة/دقيقة ومزودة بمبرد بغية ترسيب المعلقات ومن ثم غسلها، كما سمحت الطريقة المباشرة بتحضير معلقات من البولي أنيلين في أوساط عضوية كان يتعذر تحضيرها فيها. تم تحضير المعلقات وفق الطريقتين المباشرة والتقليدية في الوسط المائي وفي عدة أوساط عضوية من حلقي الهكسان والكزيلين والأسيتونتريل، واستخدم لعملية التعليق مثبتات طويلة السلسلة متمثلة ببولي ستايرين سلفونات الصوديوم (PSSNa) ومطاط الكلوروبرين 40 ومثبتات قصيرة السلسلة متمثلة بـ (DBSA). جرى توصيف المعلقات ورواسبها بنيوياً ووظيفاً باستخدام مطيافية ماتحت الأحمر(IR) والمطيافية المرئية ومافوق البنفسجية (UV) وقيست الناقلية الكهربائية بتقنية المسابر الأربعة، كما تم قياس الحجم الحبيبي باستخدام تقنية (DLS) وجرت دراسة البنية المجهرية للرواسب باستخدام المجهر الألكتروني الماسح (SEM)، كما قيس زمن الاستقرار بمتابعة ترسب المعلقات. أظهرت النتائج أن المعلقات الغروية المحضرة وفق الطريقة المباشرة وخصوصاً منها تلك المحضرة في الأوساط العضوية ذات تطبيقات واعدة نظراً لسهولة تحضيرها واستقرارها العالي وإمكانية استعمالها في مجال الطلاءات الناقلة.

Abstract:

This work aims at the preparation of stable colloids of inherently conductive polymers, namely polyaniline due to its ease of preparation, high electrical conductivity and the possibilty of reversible doping via acid-base reactions in addition to redox reactions. The colloids have been prepared via two different methods: (1) conventional one: this method is well-known in literature and it consists of performing the polymerisation of aniline in presence of suspension (stabilizing) agent. The second one is a direct method. It is is based on the fact that doping can be performed via acid-base reaction. In this method, the colloid of polyaniline is prepared via two steps: (i) Polyaniline (emerladine salt) is prepared without suspension agent, and is transformed to emeraldine base by acid-base reaction. (ii) The emeraldine base is added to an adequate suspension agent having acid groups- in aqueous or organic phases- to dope polyaniline and suspend it. The direct method offers many advantages over the conventional one: No need to wash the colloid suspension to get rid of the side products of polymerization reaction (like oligomers and peroxide decomposition products) and no need to use special centrifuges with high rotation speed (10000 rpm) for precipitating the suspension. Accordingly different colloidal suspensions in water and several organic media (cyclohexan, xylene and acetonitrile) have been prepared using the two meyhods. Polystyrene sodium sulfonate (PSSNa), chloroprene rubber 40 and doceylbenzenesulfonic acid (DBSA) have been used as suspension agents. All colloids have been characterized by FTIR and UV-vis spectroscopies. The electrical conductivity is investigated by the four probe technique, while the grain size is performed by DLS technique. The morphology of the precipitated suspension is studied by SEM, whereas the stability of the colloids is monitored over a long period of time. The results indicate that the colloids prepared by the direct method in organic media hold great promise for their ease of preapation, high stability and potential applications in conducting paints.

فهرس المحتويات

فهرس الأشكال

فهرس الجداول

الفصل الأول
الجـــزء النظري

1- المقدمة:

من الشـائع أن البوليمرات العضـوية عازلة كهربائياً، وقد بقي هذا الاعتقاد قائماً حتى عام 1977م حيث تبيّن أنّ الإشـابة الكيميائية باليود يحول البولي أسـيتيلين (PAc) العازل كهربائياً إلى مادة ذات ناقلية كهربائية عالية. تصـدرت البوليميرات الناقلة مختلف ميادين الأبحاث الكهروكيميائية للعديد من المؤسـسـات الأكاديمية. وقد تم في عام 2000 منح جائزة نوبل في الكيمياء لثلاثة من مكتشفي البوليمرات الناقلة (MacDiarmid, Heeger, Shirakawa). يمكن لإلكترونات البوليمرات الناقلة أن تكون قادرة على نقل الشحنات الكهربائية بالقدر نفسه الذي تقوم به النواقل الكهربائية أو أنصاف النواقل. وقد واجهت الأنواع الأولى من البوليمرات الناقلة، التي تسـتند في معظمها على البولي أسـيتيلين المشـاب بالأكسـدة، عقبات كبيرة حالت دون تسـويقها الصـناعي حيث تتفكك تلك الأنواع بسـهولة في الهواء، كما أنه لم تكن هناك طرائق تتيح اصـطناع بوليمرات من نوع بولي اسـتيلين (PAc) بسـهولة، أدت تلك العقبات إلى التقصي- ضمن بنية السـلاسـل الرئيسـية للبوليمرات المختلفة بغية الحصـول على بوليمرات مترافقة عالية الناقلية الكهربائية، وقابلة للاصطناع والتطبيق. مع مرور الوقت، ظهرت العديد من البوليمرات الواعدة كبدائل محتملة عن البولي أسيتيلين (PAc) للتطبيقات التجارية، مثل البولي بيرول والبولي أنيلين والبولي ثيوفين.

لا تعد الخواص الكهربائية للبوليمرات الناقلة وحدها المعيار الرئيسي- لاسـتخدامها في التطبيقات التجارية وإنما تراكب مجموعة الخواص الكهربائية والميكانيكية والكيميائية والفيزيائية التي تتمتع بها البوليميرات الشـائعة مثل اللدونة وانخفاض الكثافة وسهولة التشكيل والقولبة من أجل التطبيقات التجارية.

ونظراً للخصـائص البنيوية للبوليميرات الناقلة، فإن معظم هذه البوليميرات غير قابلة للانصـهار وغير قابلة للذوبان عملياً في المذيبات العضـوية الشـائعة، وكان ضـعف الانحلال عيباً مهماً أعاق لفترة طويلة توصـيف هذه البوليميرات بشـكل دقيق. ومن أجل التغلب على هذا العيب، قامت العديد من المجموعات البحثية بتحسـين انحلال البوليمرات المترافقة عن طريق إدخال سلاسل جانبية ذات وظائف كيميائية تسهل انحلال الوليميرات أو تشكيلها.

تسـتند اسـتراتيجية أخرى لتجاوز هذه العقبة إلى تحضـير مواد مركبة من بوليمرات عازلة تحمل وظائف قطبية مثل السـلفونات أو أملاح الأمونيوم مع بوليمير ناقل. حيث يقوم البوليمير العازل بالارتباط مع البوليمير الناقل ويحمله على شكل حبيبات دقيقة معلقة ضمن المحل، يعد PEDOT/PSS المستخدم في تطبيقات الخلايا الشمسية مثالاً هاماً على هذه الاستراتيجية. تقدم المواد المركبة ومزائج البوليمرات طيفاً واسعاً من الخصائص المرغوبة التي لا يمكن الحصول عليها مما لو كان كل مكون على حدة. وهناك نهج آخر لتسـهيل إمكانية تصـنيع ومعالجة البوليمرات المترافقة هو تحضيرها على شكل معلقات غروية في أوساط مائية أو عضوية وهذه المقاربة الأخيرة هي الموضوع الرئيسي لرسالة

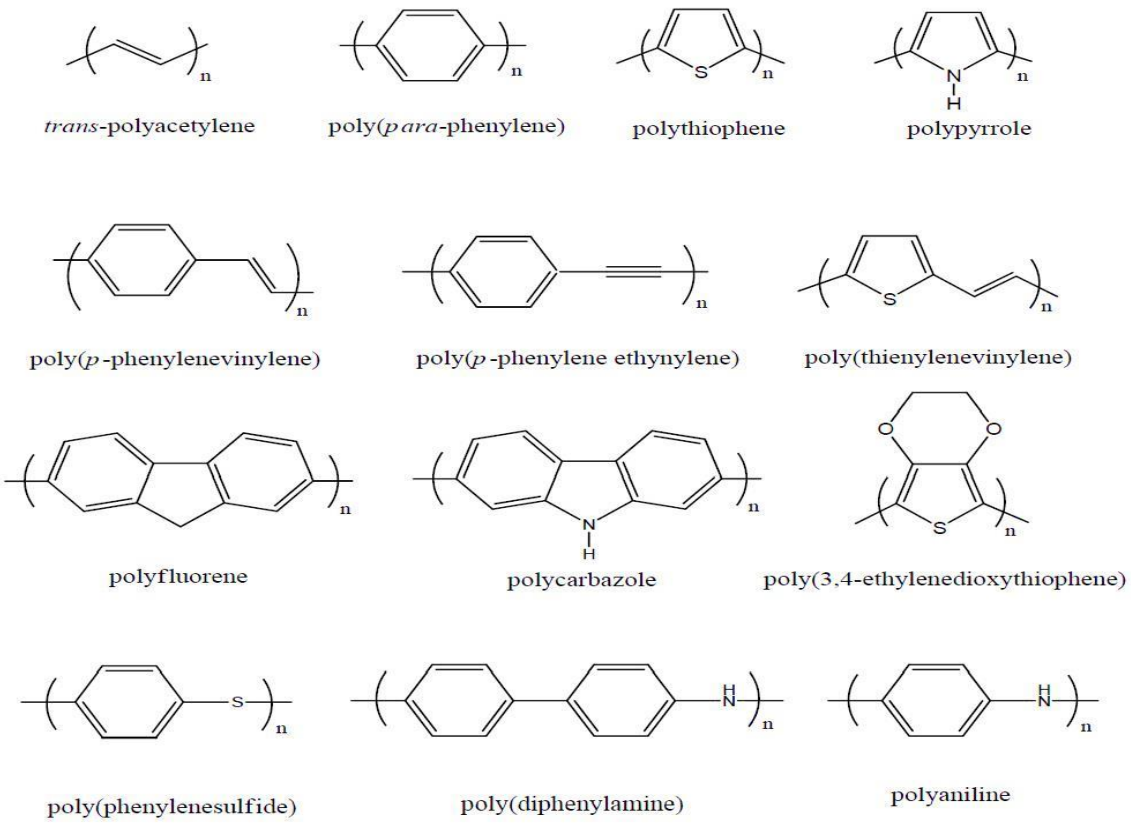
الماجســتير هذه. اختير في هذا العمل البولي أنيلين (PANI) نظراً لاســتقراره العالي والخواص الكهربائية المهمة التي يتمتع بها إضافة إلى السعر المنخفض نسبياً لمونوميره.

2- البوليميرات الناقلة المترافقة:

2-1 السمات العامة للبوليميرات المترافقة:

يطلق اسم البوليميرات الناقلة على البوليميرات المترافقة التي تمتلك الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية والكهربائية والبصرية المختلفة والتي لاتملكها البوليميرات العادية وخصوصاً من حيث الناقلية الكهربائية المرتفعة نسبياً. منذ اكتشاف (MacDiarmid) في عام 1977[1] أن البولي أسيتيلين (PAc) يمكنه نقل الكهرباء كما المعادن عن طريق الإشابة إما بـ Br2، I2، أو AsF5، احتلت البوليمرات الناقلة الصدارة لكثير من الأبحاث في المؤسسات الأكاديمية. وبعد تلك الاكتشافات تمت دراسة العديد من البوليمرات المترافقة العطرية مثل poly(para-phenylene) (PPP) [2]، polythiophene (PT) [3]، بولي بيرول (PPy) [4]، بولي أنيلين (PANI) [5، 6] إلخ الشكل (1). وقد قدمت الأبحاث المكثفة في هذا المضمار مفهوماً لكيمياء وفيزياء هذه البوليميرات. وقد تم الاعتراف بتأثير هذا المجال في عام 2000 م من خلال منح جائزة نوبل في الكيمياء لثلاثة من مكتشفي البوليمرات الناقلة: (MacDiarmid, Heeger, Shirakaw). حيث منحت الجائزة لهم عن أبحاثهم في اصطناع البولي أسيتيلين، عن طريق تمرير بخار الأسيتيلين على التولوين أو نظامي الديكان الذي أذيب فيه مسبقاً محفز زيغلر-ناتا. [7] وعلاوة على ذلك، فإن البوليمر الناقل المصنع يتأكسد بسرعة في الهواء، فالناقلية الكهربائية للبولي أسيتيلين المشاب باليود انخفض إلى نصف قيمته الأولية على مدى يوم في ظل الظروف المحيطة. [8] وفي الوقت الحالي تم اصطناع العديد من البوليمرات الناقلة المترافقة، مثل بولي إيتيلين دي أوكسي ثيوفين (PEDOT) [9،10] الذي تم تسويقه من قبل شركة باير منذ الثمانينات، يظهر هذا البوليمر ناقلية عالية تصل إلى (300 S/cm) وكذلك يكون شبه شفاف عند تشكيله على شكل غشاء ويبدي استقراراً عالياً جداً في حالته المؤكسدة. [11، 12] يتميز هذا البوليمير باللون الأزرق الداكن في حالته الطبيعية واللون الأزرق الساطع في حالته المؤكسدة، مما يجعلها مادة ممتازة للأجهزة الإلكتروكرومية [13]. نذكر أيضاً تطوراً كبيراً آخر في هذا المجال عندما اكتشف (Friend) ومجموعة عمله عام 1990م الخواص المتألقة ل poly(p- (PPV) phenylenevinylene) في حالته الأساسية. [14] وقد تم صنع الثنائيات المصدرة للضوء الأخضر من هذا البوليمر. وتم في عام 1991 اصطناع الثنائيات المصدرة للضوء الأزرق (PLED) باستخدام poly(9,9'-di-nhexylfluorene).[15] ومن ناحية أخرى يمكن اصطناع البولي أنيلين والبولي بيرول في الهواء وفق الطريقة الكهروكيميائية لتشكيل أغشية [16،17،18] أو وفق الطريقة الكيميائية في محلول مائي باستخدام (NH4)2S2O8 أو FeCl3 كمؤكسدات لتشكيل مساحيق صلبة [19،20،21] وعلاوة على ذلك، يبدي كل من البولي أنيلين و البولي بيرول ناقلية كهربائية مرتفعة نسبياً ويُبديان استقراراً أعلى اتجاه العوامل المحيطة، وبناءً على ما تقدم ركزت الأبحاث

في السنوات الأخيرة على مركبات البولي أنيلين والبولي بيرول والبولي ثيوفن بشكل أكبر والتي تُظهر استقراراً عالياً نسبياً.

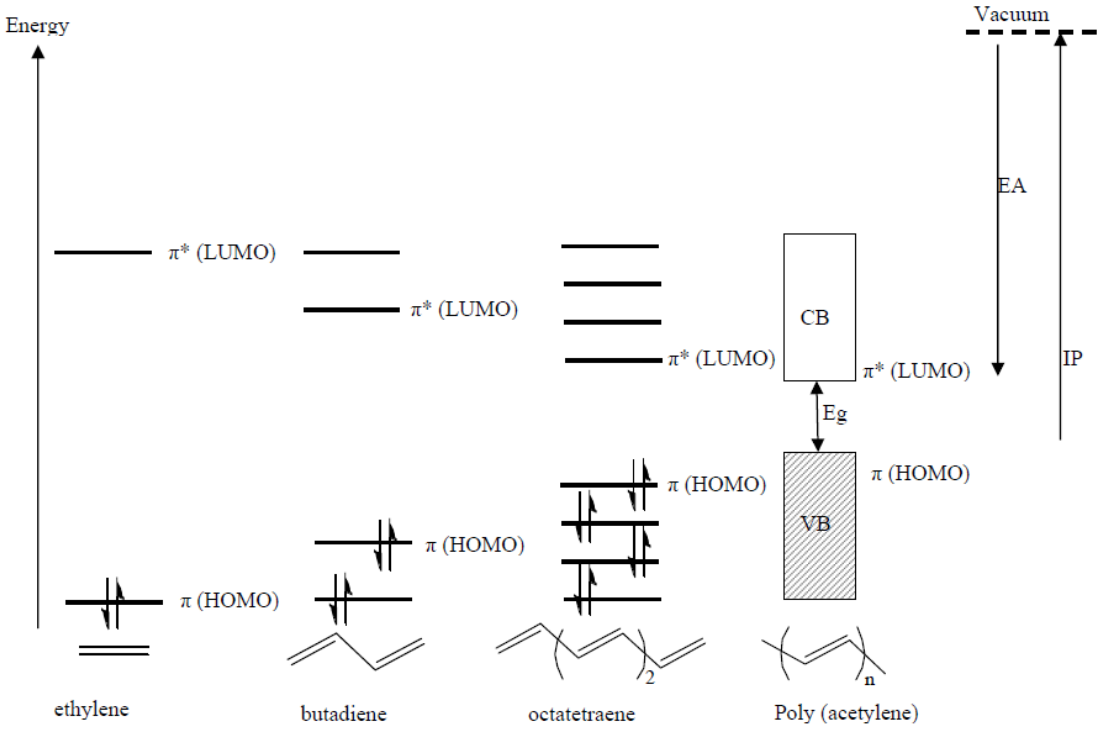


الشكل (1): البنية الكيميائية لعائلات البوليميرات الناقلة.

2-2 البنية الإلكترونية للبوليمرات المترافقة:

تتألف معظم البوليمرات المترافقة من روابط مفردة ومزدوجة متناوبة على طول السلسلة الرئيسية للبوليمر. هذا الترافق يؤدي إلى حدوث تغطية إلكترونية على طول السلسلة البوليميرية مما يجعل الإلكترونات على طول سلسلة البوليمير غير متموضعة (delocalization electronic) (إلكترونات π لاتنتمي إلى موضع محدد في الجزيء أو السلسلة)، تتأثر التغطية الإلكترونية للمدارات π المؤدية إلى عدم تموضع بالبنية الجزيئية للبوليمير الناقل، حيث تكون هذه التغطية الالكترونية أعظم ما يمكن عندما تكون منظومة الترافق π مستوية وأي انحراف عن المستوي يؤدي إلى تخفيض الترافق، ويعتمد الهيكل الإلكتروني لهذه المنظومات على مستوياتها المختلفة من المدارات الجزيئية وبشكل خاص قيمة أعلى مدار جزيئي مشغول HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) وأدنى مدار جزيئي شاغر LUMO (lowest unoccupied Molecular Orbital)، تمثل المدارات الجزيئية الأعلى المشغولة معاً مستويات الطاقة المشغولة الأعلى، وتمثل المدارات الجزيئية الأدنى الشاغرة معاً مستويات الطاقة الشاغرة الأدنى، يتوافق هذا الاختلاف في الطاقة مع التحول π - π * في الجزيئات البسيطة والفجوة الطاقية في البوليمرات. تعتمد

مستويات HOMO وLUMO للبوليمر المترافق على درجة الترافق المرتبطة بعدد وحدات المونومير الشكل (2). عندما يصبح عدد الوحدات المتكررة كبيراً إلى حدٍ معين، فإنها تنتقل من وضع مستويات منفصلة إلى الوضع الذي فيه يتم تجميع مستويات الطاقة إلى عصابتين، قطاع التكافؤ (VB: valence band) وقطاع النقل (CB: conduction band).



الشكل (2): مخططات للمدارات الجزيئية (المستويات π) كتابع لعدد الوحدات المونوميرية.

تشكل المدارات الجزيئية العليا(HOMO) مجتمعة عصابة التكافؤ (VB)، في حين تشكل المدارات الجزيئية الدنيا(LOMO) عصابة النقل (CB)، وفرق الطاقة بين هذين المستويين يسمى الفجوة المحظورة (band gap or forbidden band)، وهي تُوصف بقيمة فجوتها الطاقية (Eg) التي تحدد الخصائص البصرية والإلكترونية للبوليمرات المترافقة، ويمكن توصيف هذه "الفجوة" أيضا بالفرق بين طاقة التأين (IP: الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من أعلى حالة HOMO) والألفة الإلكترونية (EA: الطاقة اللازمة لإدخال الإلكترون في أدنى حالة LUMO). ووفقاً لهذا النموذج، يمكن تسليط الضوء على الهيكل الإلكتروني للمادة، ومن ثم التمييز النوعي بين العوازل وأنصاف النواقل، حيث أن أنصاف النواقل تملك عصابة محظورة تتراوح بين 0 وحوالي 2 eV إلى 3eV، وعندما لا تتعرض ناقلات الشحنة للإثارة الحرارية أو الإثارة البصرية أو الكهربائية، يتم ملء عصابة تكافئها تماماً وتكون عصابة النقل فارغة. أما العوازل فإن لها بنية مماثلة من العصابات كما أنصاف النواقل ولكن فجوة الطاقة (band gap) عالية جداً (أعلى من 4 eV)، وتقع معظم البوليمرات المترافقة على الحدود بين العوازل وأنصاف النواقل الجدول (1).

Conjugated polymers	Forbidden Band (eV)
trans-polyacetylene (PA)	1,4-1,5[22,23]
polythiophene (PT)	2,0-2,1[24,25]
poly(p-phenylene) (PPP)	2,7[26]
poly(p-phenylenevinylene) (PPV)	2,5[27]
polypyrrole (PPy)	3,2[28]
poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)	1,6[29,30]

الجدول (1): قيم فجوة الطاقة لبعض البوليمرات المترافقة.

3-2 الإشابة في البوليميرات الناقلة:

تكون البوليميرات المترافقة في الحالة غير المشابة مواد عازلة، ومن أجل رفع قيمة الناقلية لهذه البوليميرات يجب إدخال حمولة (a load) في سلسلة البوليمر خلال عملية تعرف بالإشابة، تتضمن هذه العملية تفاعل أكسدة إرجاع يتم فيها إدخال مانح (إشابة من النوع n) أو شوائب مستقبلة (إشابة من النوع p) إلى المادة بطرق كيميائية أو كهروكيميائية. وإنه من المهم ملاحظة أن أنصاف النواقل اللاعضوية مثل السيليكون صعبة وغير عكوسه الإشابة على عكس البوليميرات الناقلة التي تتم إشابتها بسهولة وبدون تقنيات معقدة، ففي حالة الإشابة الكيميائية على سبيل المثال النوع (p) أو النوع (n) تتحول البوليمرات المترافقة إلى ((a poly(cation)) أو ((poly(anion)) بفعل عامل الأكسدة أو الإرجاع، وفي الوقت نفسه، يرتبط الأيون المقابل بها من أجل الحفاظ على الإعتدال الكهربائي (electro-neutrality) الكلي في المنظومة، كما هو موضح في الأمثلة التالية:

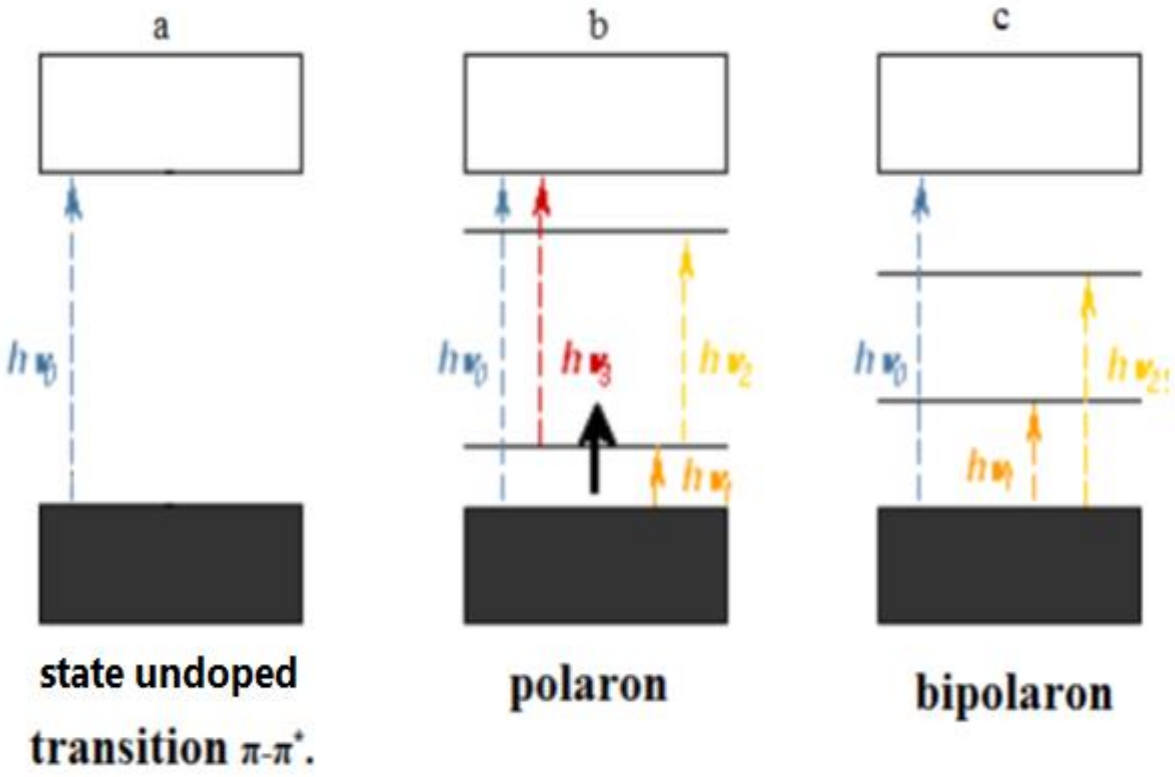
- p-type doping:

$$(\pi\text{-polymer})_n + 3/2\ ny(I_2) \rightarrow [(\pi\text{-polymer})^{+y}(I_3^-)_y]_n$$

- n-type doping

$$(\pi\text{-polymer})_n + [Na^+(C_{10}H_8)^{-\bullet}]_y \rightarrow [(Na^+)_y(\pi\text{-polymer})^{-y}]_n + (C_{10}H_8)^0$$

إن إدخال الشحنات خلال عملية الإشابة يغير من تناوب الروابط الأحادية والثنائية كمايظهر في العصابة المحرمة (forbidden band) حالات إلكترونية محلية جديدة مع ظهور فجوات (جذور موجبة -radical cations -) أو إلكترونات الشكل (3). [31]



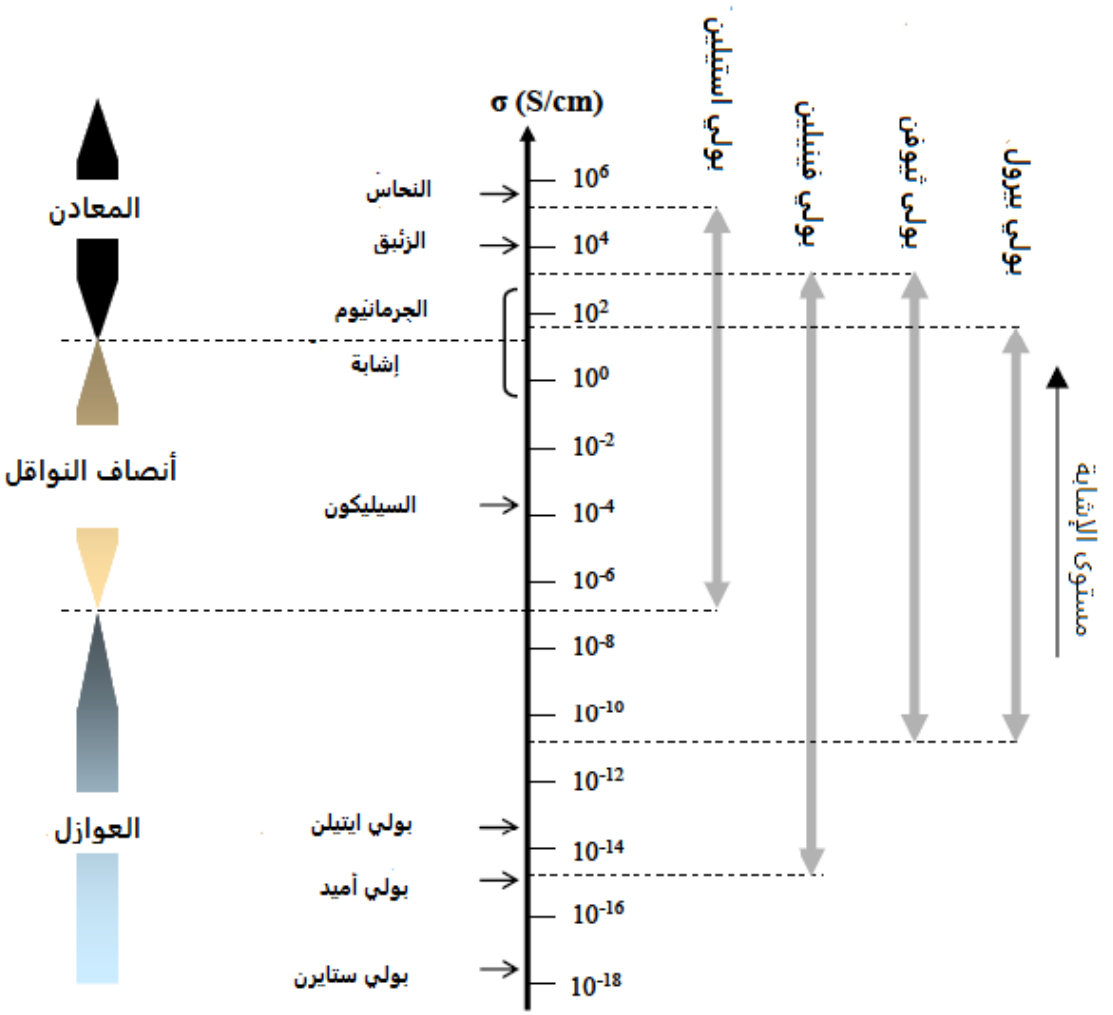
الشكل (3): صورة توضح القطاعات الالكترونية المتشكلة.

4-2 الناقلية الكهربائية في البوليمرات المترافقة:

تعد الناقلية الكهربائية في البوليميرات المترافقة عموماً أقل من ناقلية المعادن الشكل (4)، وتمثل الناقلية الكهربائية (σ) للبوليمرات المترافقة (التي هي مقلوب مقاومتها النوعية (ρ) مقياساً لقدرة البوليمر المترافق على نقل شحنة كهربائية.

يتم تحديد الناقلية الكهربائية عن طريق قياس المقاومة R، عند نقل شحنة من خلال حجم معروف، حسب المعادلة (1) حيث L هو الطول الذي يتم فيه قياس المقاومة، وA هي مساحة المقطع العرضي التي يمر من خلالها التيار.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R \cdot A} \qquad (1)$$

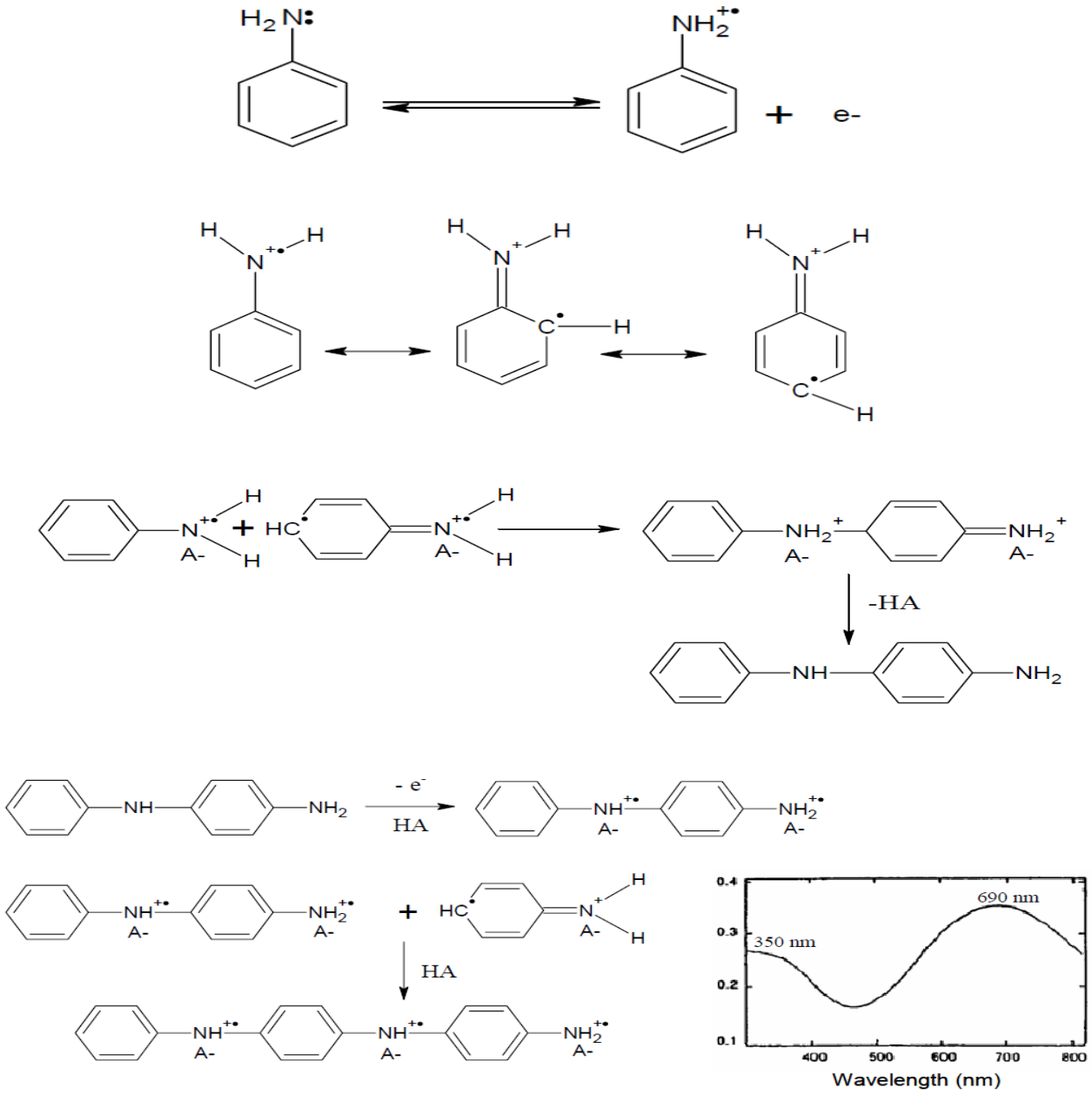


الشكل (4): موقع البوليميرات الناقلة بالنسبة للمواد الأخرى مع درجات مختلفة للإشابة.

يتم عادة قياس الناقلية الكهربائية للبوليمرات الناقلة بوحدة S/cm، وتستخدم تقنية المسبرين أو المسابر الأربعة لقياس الناقلية σ للعينات والتي تكون على شكل فلم أو أقراص مضغوطة.[32] وقد تم الوصول لناقلية تصل إلى 10^5 S/cm، وتتوقف قيمة الناقلية على تقنيات التصنيع، وطرق القياس. تكون البوليمرات الناقلة عادة متبلورة أو متبلورة جزئياً،[33 - 34] كما بينت دراسات أخرى وجود بوليمرات ناقلة غير متبلورة،[35-36] ويلعب عدم الانتظام هذا دوراً رئيسياً في الناقلية.[37] ويتضح مما تقدم أن البوليمرات الناقلة تعد مصدراً عضوياً بديلاً للمواد اللاعضوية النصف الناقلة والتي تعد مكلفة نسبياً ولها محدوديتها من حيث أن بعضها غير صديق للبيئة.

5-2 البولي أنيلين:

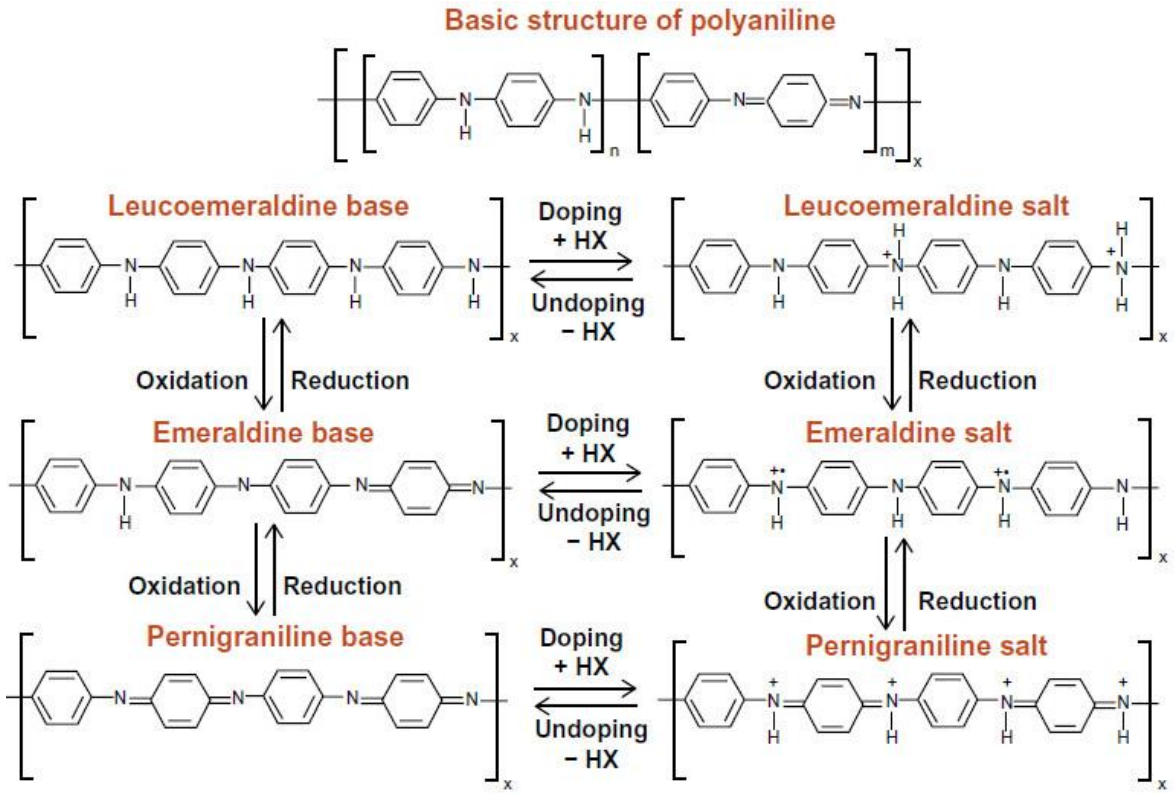
يعد البولي أنيلين مثالاً جيداً على البوليمرات المترافقة الناقلة للكهرباء التي يمكن أن تكون مصممة لتطبيقات محددة وفقاً لعملية الإشابة، كما أنه يعتبر واحداً من أكثر البوليمرات الناقلة دراسةً نظراً لسهولة تصنيعه من جهة وامتلاكه ناقلية كهربائية جيدة من جهة أخرى. استخدم البولي أنيلين في العديد من التطبيقات منذ أكتشاف خصائصه الناقلة في أوائل عام 1980م مثل أقطاب البطارية خفيفة الوزن، [38] وأجهزة التدريع الكهرومغناطيسية، [39-40] وأغطية منع التآكل، ومع ذلك فإنه يعاني من ضعف في قابلية التصنيع والمعالجة [41]. يبين الشكل (5) آلية بلمرة الأنيلين.



الشكل (5): آلية اصطناع PANI بالبلمرة المؤكسدة الكيميائية.

تتحدد حالة الأكسَدَة للبولي أنيلين بحسب قيمة x، حيث أنه عندما تكون x = 0.5، يكون البولي أنيلين نصف مُتأكسِد ويُسمى بـِ emeraldine، ومن أجل x = 1، يكون البولي أنيلين مُتَأكسِد بشكل كامل ويُسمى عندها بِـ pernigraniline، أمـــا من أجـــــل x = 0، فيكون البولي أنيلين في الحالة المُرجَعَة بشكل كامل ويُسمى عندها بِـ leucoemeraldine، كما يمكن للـ pernigraniline والـ emeraldine والـ leucoemeraldine أن تكون على شكل أملاح (salts) أو على شكل قاعدي (base).

يتلون البولي أنيلين بعدة ألوان تبعاً لحالة الأكسدة التي يمتلكها، حيث يكون الـ leucoemeraldine عادةً عديم اللون مع وجود عُصابة امتصاص عند 343 nm، وبما أن البولي أنيلين يحتوي على الحلقة البنزنية وعلى زُمَر الأمين، فـَـالـ leucoemeraldine يُمكن أن يتأكسَد بالهواء دون أن يُصبح ناقلاً كهربائياً، كما أنه يُمكـــــن أن يتأكسد بالأوساط الحامضيـــــــة (p-doping) لُيعطي الـ emeraldine الناقل. يتكون الـ pernigraniline من التتالي المتناوب للمجموعتين aminobenzene وquinonediimine، ويتفكك هو وأملاحه بسهولة في الهواء بسبب كون المجموعة quinonediimine غير مستقرة في الأوساط النيكليوفيلية (خصوصاً الماء). يتشكل ملح الإميرالدين خلال عملية البرتَنَة التي يخضع لها الإميرالدين الأساسي بوجود أحماض عضوية أو لاعضوية، وقد اتُّفق على تسمية هذه العملية بالإشابة (doping). عند معالجة الإميرالدين الأساسي بالأحماض، تتفاعل البروتونات بشكل أولي مع ذرات الأزوت، وكنتيجةً لذلك، يتشكل عدد كبير من الشوارد الموجبة في السلسلة البوليميرية. تتسبب الشحن الموجبة المُتجمعة على ذرات الأزوت في زيادة طاقة السلسلة، وبما أن الكثافات الإلكترونية تسعى لإعادة التموضع بشكل أقل تنافراً، يحصل إعادة توزع للشِحَن المُوجبة بشكل منتظم على طول السلسلة البوليميرية بحيث تفقد ذرة الآزوت إلكترون واحد من الزوج الإلكتروني الحر فتصبح موجبة الشحنة، وتُسمَى هذه الشحنة المُوجبة المُتشكلة بالجذر المُوجب (cation radicals) ويتم معادلة السلسلة كهربائياً بواسطة الشاردة العكسية السالبة القادمة من الوسط الحمضي، حيث تستطيع هذه الشحنة الموجبة الانتقال على طول السلسلة البوليميرية بسبب وجود الروابط المضاعفة وهذا ما يمنح البوليمير خاصية النقل الكهربائي. هذا ويجب الإشارة هنا إلى أن انتقال الشحن المُوجبة يُمكن أن يحدث على طول السلسلة البوليميرية (intramolecular conduction) أو ما بين السلاسل البوليميرية (intermolecular conduction)، وفي هذه الحالة يجب أن تكون السلاسل البوليميرية موجَهَة في الاتجاه ذاته كي يتحقق انتقال إلكترون المدار π من سلسلة بوليميرية إلى المدار π لسلسلة بوليميرية أخرى. بشكل عام، تتحقق الناقلية الكهربائية بفضل قوى فاندر فالس الناتجة عن التآثر بين حلقتي البنزن والكينوئيد quinoid اللتين تمتعان بالمدارات π الشكل (6). [42] *وسيجري استثمار آليه الإشابة في التفاعلات الحمضية الأساسية في تحضير معلقات بطريقة جديدة غير منشورة في الأدبيات سيطلق عليها اسم الطريقة المباشرة.*



الشكل (6): الحالات التي يتواجد بها البولي أنيلين وكيفية الانتقال فيما بينها.

3- المشتتات الغروية للبوليميرات الناقلة:

يمكن تعريف الجملة الغروية على أنها طور مشتت (dispersed phase) في طور مستمر (continuous phase)، بحيث تتراوح أبعاد الجسيمات في الطور المُشتت بين 1 نانومتر إلى 1 ميكرومتر.[43] تعتمد الطبيعة الفيزيائية للنظم الغروية على نوع الطور المستمر الذي قد يكون صلباً أو سائلاً أو غازياً. دُرس في هذا البحث على وجه الخصوص الغرويات البوليمرية (التي تسمى عادة اللاتكس)، والتي يتم فيها تشتيت السلاسل البوليمرية في وسط سائل بوجود خافض للتوتر السطحي.[43]

3-1 المبادئ العامة للاستقرار الغروي:[44]

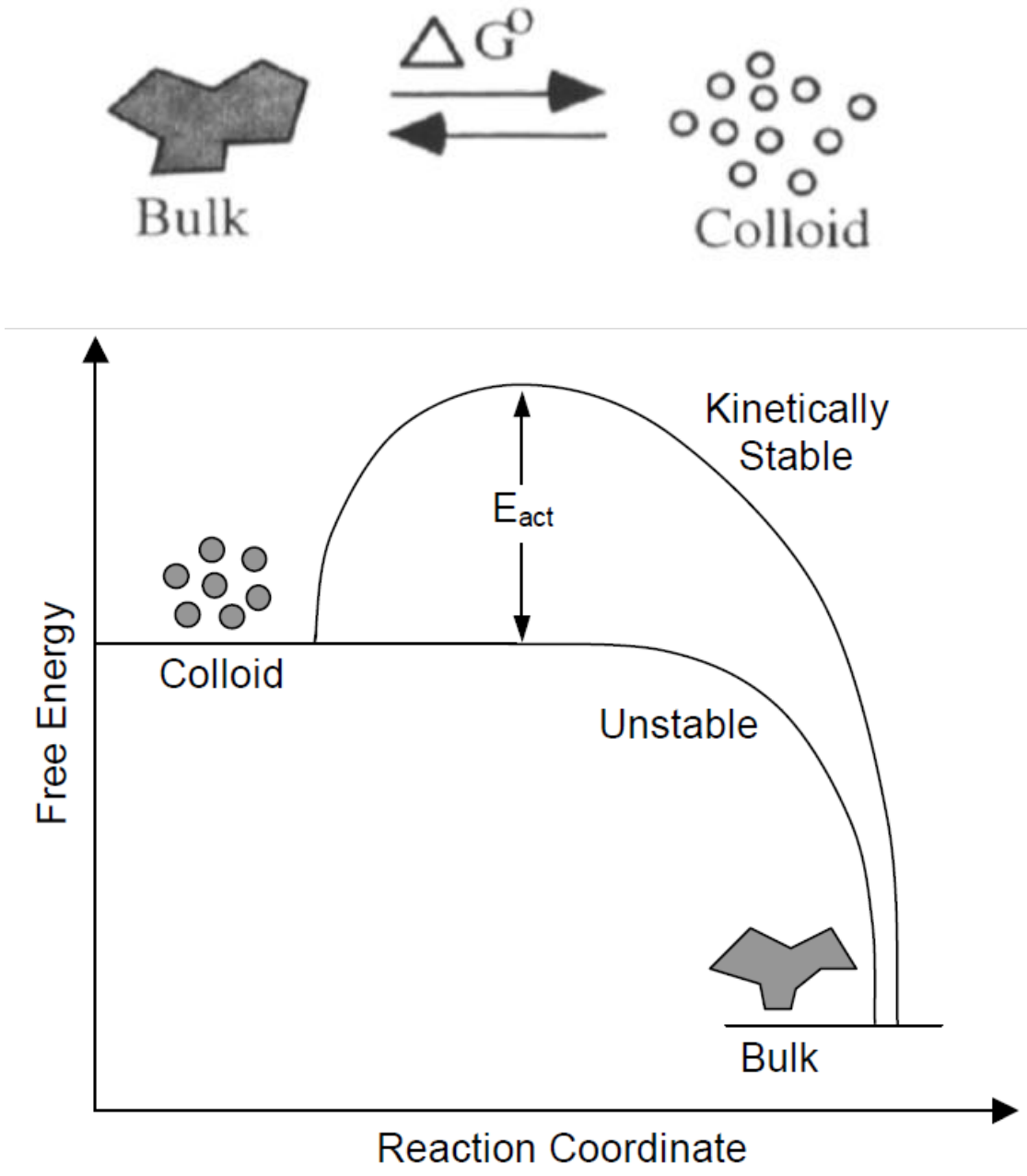
يترافق غمر قطعة من مادة صلبة في وسط سائل، وانقسامها إلى العديد من الجسيمات الغروية بتغيير في الطاقة الحرة للنظام (ΔG) والتي تعرف بالمعادلة:

$$\Delta G^{\circ} = \gamma_{sl}\, \Delta A_{sl} \qquad (2)$$

حيث أن:

γ_{sl} التوتر السطحي البيني صلب/سائل، ΔA_{sl} التغير في مساحة السطح البيني الناتج عن تجزؤ المواد الصلبة.

إذا كانت قيمة (ΔG^o) سالبة يكون المعلق مستقراً ترموديناميكياً ويسمى المعلق عندها ليوفيليك (lyophilic) (حيث تشير Lyo إلى وسط البعثرة). أما إذا كانت قيمة (ΔG^o) موجبة فيكون المعلق غير مستقر ترموديناميكياً ويسمى المعلق حينها ليوفوبيك (lyophobic). ومع ذلك يمكن للمعلقات الليبوفوبية أن تكون مستقرة حركياً إذا كان هناك حاجز طاقة مرتفع بما فيه الكفاية يمنع بدوره إعادة تجميع الجسيمات الغروية الشكل (7).



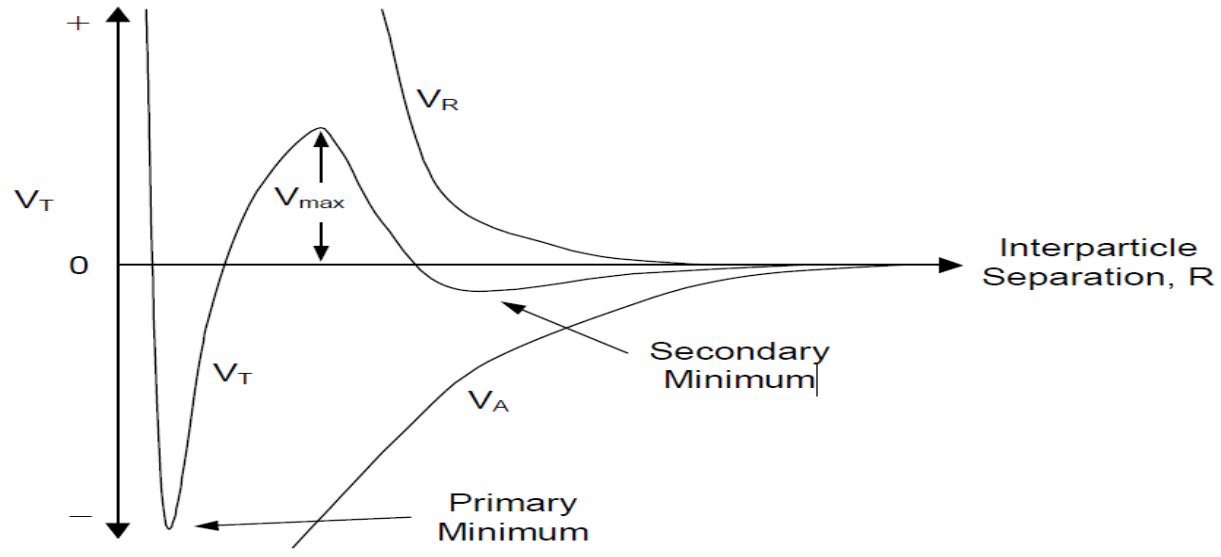
الشكل (7): الاستقرار الحركي للمعلقات الليبوفوبية.

إذا كان حاجز الطاقة (Eact) غائباً أو منخفضاً بالنسبة إلى الطاقة الحرارية للجسيمات(kT) يحدث تجمع للجسيمات مرة أخرى وتعود إلى الحالة الصلبة (bulk) المتكتلة وذلك بفعل جذب قوى فان دير فالس حيث تصغر(Asl)

وبالتالي الطاقة الحرة للنظام. والطريقتان الرئيسيتان من أجل توفير حاجز طاقة كافٍ ضد التجمع وبالتالي استقرار المعلقات البوليميرية (الليبوفوبية) هي استقرار الشحنة والاستقرار الفراغي.

1-1-3 استقرار الشحنة (Charge Stabilization): [44-43]

حتى تكون الجسيمات الغروية مستقرة الشحنة، يجب أن تمتلك قدراً معيناً من شحنة السطح، يمكن أن يكون أصل هذه الشحنة السطحية، آتياً من سلسلة منتهية بزمرة سلفات أو من امتزاز لمادة فعالة أيونية. من أجل الحفاظ على اعتدال الشحنة العام، يجب أن يكون عدد الأيونات المشحونة بشحنة معاكسة والمتاخمة للأيونات السطحية متساوياً مع عدد الأيونات السطحية للجسيمات الغروية. والنتيجة هي طبقة مزدوجة كهربائية، تتألف من أيونات سطحية ملازمة للسطح وطبقة منتشرة في المذيب من الأيونات المتحركة المعاكسة في الشحنة. إن التأثير المتبادل للطبقات المزدوجة بين الجسيمات هو نشاط سلبي (غير محبذ طاقياً) يؤدي إلى قوى التنافر، كما أن الجمع بين قوى التنافر وقوى تجاذب فان دير فالس التي تؤثر على مسافات مماثلة يعطي مجموعة معقدة من منحنيات الطاقة والتي تعرف بنظرية "DLVO" والتي سميت نسبة إلى (Derjaguin)، (Landau)، (Verwey) و(Overbeek). [46-45] كما أن هناك مصطلح آخر للطاقة يعرف باسم "تنافر بورن" يحصل نتيجة تداخل السحب الإلكترونية عندما تصبح الجسيمات في حال تماس شديد. يظهر الشكل (8) مخططاً نموذجياً للطاقة الكامنة، حيث تمثل (V_A) و(V_R) طاقة التجاذب وطاقة التنافر على التوالي، ويمثل (V_T) مجموع هذه الطاقات.



الشكل (8): منحني تأثير الطاقة الحرة الكلي [$V_T(R) = V_A + V_R$] بين جسيمتين مستقرتي الشحنة إحداهما في موقعها الأصلي والأخرى على مسافة R منها.

تجدر الإشارة إلى أن حاجز الطاقة($V_{(max)}$) في الشكل (8) هو نفسه (E_{act}) في الشكل (7). هناك حدان أصغران للطاقة الأول هو الحد الأدنى الأساسي (Primary minimum) والذي ينتج عن الجمع بين قوى جذب فان دير

فالس (قوية جداً على مسافات صغيرة) وقوى تنافر بورن، والحد الأدنى الثانوي (Secondary Minimum) الذي يظهر بشكل قليل العمق إذا كان موجوداً. عادة ما يكون الحد الأدنى الأساسي عميقاً جداً لدرجة أن حاجز طاقة فصل الجسيمات يعتبر لانهائياً والحد الأدنى الثانوي قليل العمق، ويشترط أن تكون ($V_{(max)}$) كبيرة بما فيه الكفاية بالنسبة إلى (k_T) ليبقى التبعثر مستقراً، أما عندما تكون ($V_{(max)}$) مساوية ل(kT) فإنها تؤدي إلى نوع عكوس غير متماسك من تجمع الجسيمات يعرف ب التندف (flocculation)، و من أجل أن يكون استقرار الشحنة فعالاً يجب أن تكون المذيبات إما مائية أو عالية القطبية مع امتلاكها لثوابت عزل عالية نسبياً وذلك لإتاحة تشكيل طبقة مزدوجة فعالة،حيث يحصل استقرار الشحنة بسهولة من خلال إضافة كميات صغيرة من الإلكتروليت (electrolyte)، والذي يؤدي إلى انضغاط المناطق المنتشرة للطبقة المزدوجة، وبالتالي يقلل من قوى التنافر ويسمح بتنسيق أقرب للجسيمات.

لا يمكن استخدام استقرار الشحنة إلا في حال التراكيز المنخفضة نسبياً (% 10 ≤) لأن التركيز العالية وضغط الطبقات المزدوجة يؤدي إلى حاجز حركي أقل وبالتالي تكتل غير عكوس يؤدي إلى الترسب.

3-1- 2 الاستقرار الفراغي (Steric Stabilization):

يشير مصطلح الاستقرار الفراغي إلى الآلية التي يتم فيها منع الجسيمات من التجمع إما بالامتزاز الفيزيائي أو التطعيم الكيميائي على سطح الجسيمات الغروية. وقد وجد أن البوليميرات ثنائية الطبيعة أو المواد التي تملك جزئين أحدهما محب للماء والآخر غير قابل للذوبان في وسط التشتيت.

يعمل الجزء غير المنحل كمرساة(ancho) يمتز على سطح الجسيمات الليوفوبية من جهة في حين يبقى الجزء القابل للذوبان منحلاً في وسط التشتيت (التبعثر)، ليعمل كعامل استقرار، وبناء على ذلك فإن هناك العديد من الاحتمالات المختلفة لبنية عامل الاستقرار الفراغية، حيث يمكن أن يختلف الترتيب ونوع وطول السلاسل، وحتى يكون الاستقرار الفراغي فعالاً يجب أن تتحقق ثلاثة معايير مهمة:

أولاً، يجب أن يكون هناك ارتباط متين لعامل الاستقرار (المثبت) مع سطح الجسيمات البوليميرية لمنع عملية الانتزاز، وقد يكون هذا الارتباط إما عن طريق الامتزاز الفيزيائي، أو الامتزاز الكيميائي (التطعيم) الذي يعد أفضل.

ثانياً، يجب أن يغطي المثبت سطح الجسيمات تماماً، حيث أن المناطق العارية (السطح الشاغر من المثبت) سيسمح باقتراب الجسيمات الأخرى.

ثالثاً، يجب أن تكون طبقة المثبت سميكة نسبياً من أجل منع الاقتراب الشديد للجسيمات الأخرى.

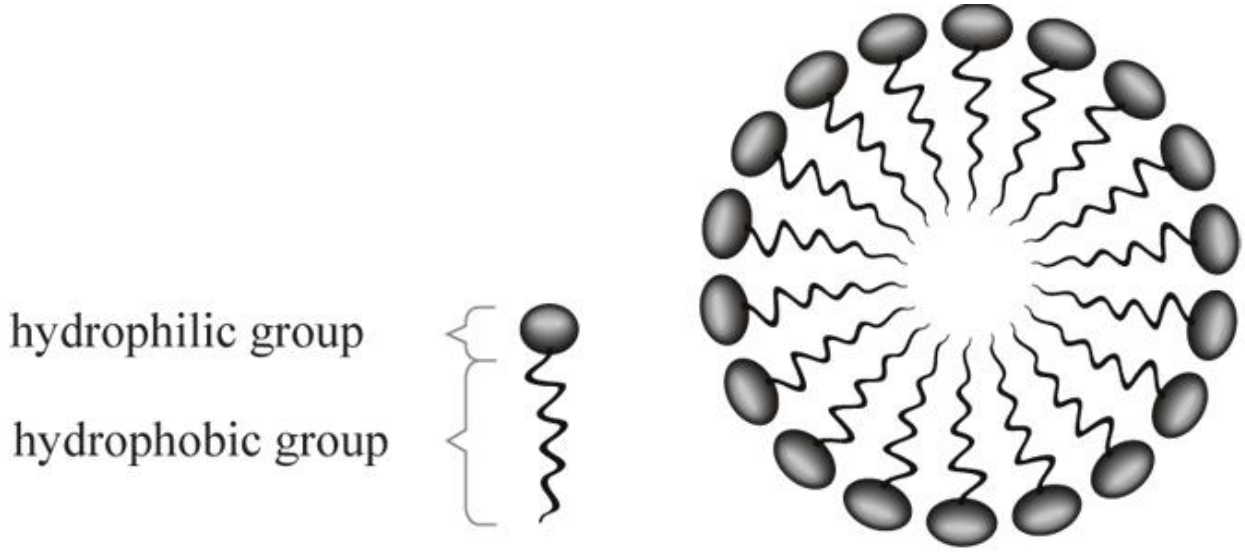
إذا تم استيفاء المعايير السابقة فإن استقرار الجسيمات تجاه التجمع يتحدد بالعوامل الترموديناميكية التي تنشأ عن انحلال الجزء المنحل من عامل التثبيت (الجزء المثبت، stabilizing moieties) في وسط التشتيت. [43-44-47]

2-3 اصطناع اللاتكس (Synthesis of Polymer latexes):

هناك عدة طرائق مختلفة لاصطناع اللاتكس. يحدد اختيار طريقة الاصطناع حجم الجسيمات المطلوبة، وطبيعة وسط الإذابة، ونسبة انحلال المبادر والمونومير والبوليمر، وسيتم مناقشة أهم طريقتين (الاستحلاب والتشتت).

1-2-3 البلمرة بالاستحلاب:

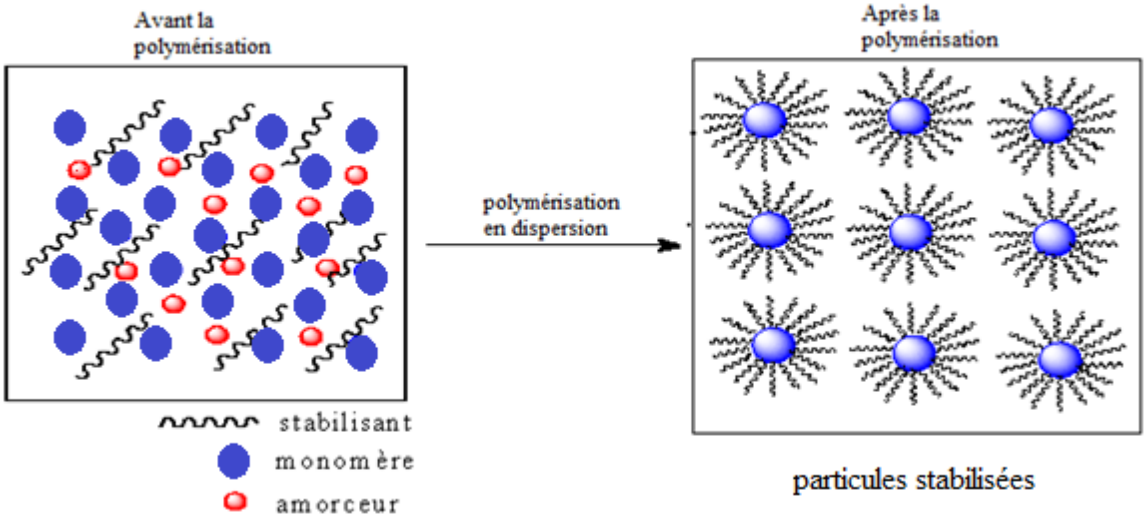
تتكون منظومة البلمرة بالاستحلاب بشكل رئيسي من مونومير غير قابلة للذوبان في الماء ومادة فعالة سطحياً ومبادر قابل للذوبان في الماء. تجرى هذه البلمرة عادة في الماء، وبتحريك المنظومة يتم الحصول على قطرات صغيرة جداً بأحجام ميكروية من مونومير مستقر مع المادة الفعالة سطحياً. [48-49] تكون الكمية الأكبر من المونومير منحلة أو متجمعة ضمن هذه القطرات، يتم توليد الجذور الحرة التي تكون غالباً من البيرسلفات في الطور المائي. تبدأ عملية البلمرة بدخول الجذور إلى داخل المذيلات (هي تجمع لمجموعة من الجزيئات التي تملك رأساً قطبياً (محب للماء) وذيلاً لاقطبياً (كاره للماء) بحيث تقترب ذيول الجزيئات من بعضها مشكلة ما يشبه الكرة) الشكل (9)، تعرف هذه العملية بتنوية المذيلات (micellar nucleation). تنمو جزيئات البوليمر داخل المذيلات، وبنموها تمتز المادة الفعالة سطحياً، وبالتالي تستنفذ كمية أكبر من المادة الفعالة سطحياً حتى الوصول إلى تركيز حرج للمذيلات تتوقف عنده تنوية المذيلات، وتحدث البلمرة فقط بفعل جذور المونوميرات مع استنزافها حتى تنتهي. [50-51]



الشكل (9): الشكل العام للمذيلات.

2-2-3 البلمرة بالتشتيت:

في البلمرة بالبعثرة أو التشتت، يكون كل من المونومير والمثبت (عامل الاستقرار) والمبادر قابلاً للذوبان في وسط التشتت، مما يعطي محلولاً متجانساً في بداية التفاعل. ويبدأ تفاعل البلمرة في هذا الطور المتجانس. لتحقيق معايير البلمرة بالتشتت يجب أن يكون البوليمر الناتج غير قابل للذوبان في وسط التفاعل الشكل (10). ترسب سلاسل البوليمر النامية من المحلول عند تجاوز الطول الحرج للسلسلة، الأمر الذي يعتمد على وسط الإذابة وطبيعة البوليمر، ثم تجتمع السلاسل لتشكيل جسيمات صغيرة، وتستمر هذه الجسيمات الأولية بالنمو ويزداد حجمها نتيجة استمرار البلمرة وانضمام المونوميرات إلى السلاسل والسلاسل إلى بعضها. إن غياب المثبت المناسب في هذه البلمرة من شأنه أن يؤدي إلى التخثر والترسب بسرعة، أما وجود المثبت المناسب يؤدي إلى تشكيل غرويات بوليميرية مستقرة. تؤدي البلمرة بالتشتت إلى تشكيل جسيمات كروية بقطر يتراوح عادة من 0.1 إلى 10 ميكرون. تبدي المثبتات الفعالة للبلمرة بالتشتت قابلية ذوبان عالية في وسط التفاعل وألفة عالية تجاه جسيمات البوليمر، ويتوقف حجم الجسيمات النهائي في البلمرة بالتشتت على عوامل عديدة مثل تركيز كل من المونومير والمبادر ودرجة الحرارة وطبيعة المثبت وتركيزه ووسط البلمرة. [48-51]

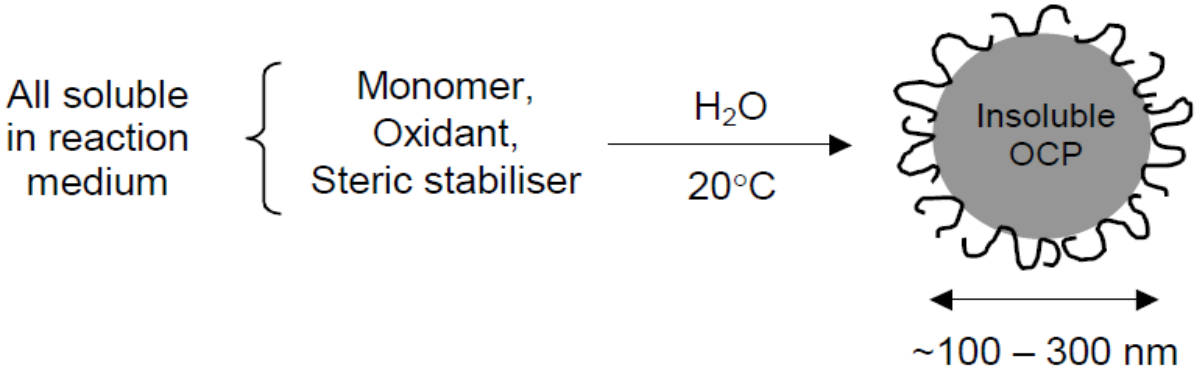


الشكل (10): صورة تبين طريقة البلمرة بالتشتيت.

4- الدراسة المرجعية:

منذ عام 1986، كانت هناك العديد من الدراسات عن تشتت جزيئات البوليمرات الناقلة المستقرة، ويتم عادة إجراء البلمرة في وسط مائي بوجود البوليمير المثبت القابل للذوبان في الوسط المائي، والذي يمتز على سطح جزيئات البوليمر الناقل الراسب من المحلول. استخدمت العديد من المثبتات القابلة للذوبان في الماء والمتاحة تجارياً مثل (حمض سلفون

دودوسيل البنزن) [52]، المثبتات السلولوزية [53-54]، بولي ڤينيل الكحول [55-56]، بولي ميتيل ڤينيل الايتر [57-58] الشكل (11).



الشكل (11): مخطط تفصيلي لتشكيل جسيمات بوليمير ناقل مستقر فراغياً باستخدام البلمرة بالتشتت المائية.

قام كل من (Kim) وزملائه بتحضير وتوصيف جسيمات بولي أنيلين نانوية في محلول دودسيل سلفات الصوديوم باستخدام حمض كلور الماء كعامل إشابة، وتم في هذه الدراسة الحصول على مشتتات بولي أنيلين متضمنة جسيمات نانوية بأبعاد (10-20) نانومتر مع ناقلية كهربائية تصل إلى 4-10 S/cm. [59]

استخدم كل من (Han) وزملائه مادة فعالة سطحياً من (DBSA) حمض دودسيل بنزن سلفونيك لإنتاج مشتتات بوليميرية ناقلة بأبعاد نانوية باستخدام البلمرة المؤكسدة الكيميائية للأنيلين، وتم الحصول على جسيمات نانوية ناقلة بأبعاد 20-30 نانومتر مع ناقلية كهربائية فاقت 24 S/cm. [60]

قام (Mandal)وزملاؤه باصطناع بولي بيرول عند درجة حرارة الغرفة بالبلمرة المؤكسدة وباستخدام FeCl3 كمؤكسد بحضور بولي ڤينيل ميتيل الايتر (PVME) كعامل تعليق وباستخدام الإيتانول أو الإيتانول المائي كوسط للتشتيت. إن استخدام الماء في عمليه التشتيت يتطلب درجات حرارة أخفض لضمان الاستقرار الفراغي، وقد أظهرت نتائج هذه الدراسة أن البولي بيرول المحضر في 50% إيتانول وصلت ناقليته إلى 10 S/cm بينما البولي بيرول المحضر في الإيتانول عند الشروط نفسها انخفضت ناقليته بمقدار 10 أضعاف. [61]

قام (Armes) وزملاؤه بتحضير معلق مائي من البولي أنيلين باستخدام بولي فينيل بيريدين كعامل تعليق، وتوصلت نتائج هذه الدراسة إلى ناقلية كهربائية للبولي أنيلين قدرها (**1** S/cm ≈) واستمر استقرار المعلقات لعدة أشهر. [62]

5- الهدف من البحث:

يهدف هذا العمل إلى تحضير وتوصيف معلقات مستقرة من بوليميرات ناقلة أساسها بولي أنيلين في أوساط مائية وعضوية، وباستخدام طريقتين الأولى مباشرة جديدة (جرى وضعها لخدمة هذا البحث) والأخرى تقليدية شائعة في الأدبيات العلمية بهدف المقارنة بين الطريقتين. ويعد هذا المشروع الأول من نوعه على مستوى المعهد العالي. يظهر الجدول (2) التالي أسماء المعلقات المحضرة في هذا العمل مع ذكر طريقة تحضيرها ووسط التعليق وحداثة العمل

المعلقات المحضرة	الوسط	نوع الطريقة	الحداثة
PANI/DBSA	مائي	مباشرة	حديثة
PANI/DBSA	مائي	تقليدية	[52]
PANI/DBSA	الأسيتونتريل	تقليدية	حديثة
PANI/DBSA	حلقي الهكسان	مباشرة	حديثة
PANI/DBSA	الكزيلين	مباشرة	حديثة
PANI/ PSS	مائي	تقليدية	[63]
PANI/pTSA/Chloroprene	الكزيلين	مباشرة	حديثة

الجدول (2): المعلقات المحضرة في البحث.

سيجرى توصيف المعلقات بنيوياً باستخدام مطيافية ماتحت الأحمر(IR) والمطيافية المرئية ومافوق البنفسجية (UV)، ووظيفياً حيث ستقاس الناقلية الكهربائية بتقنية المسابر الأربعة، والحجم الحبيبي باستخدام تقنية (DLS) أما البنية المجهرية فسيجري تتبعها باستخدام المجهر الألكتروني الماسح (SEM)، في حين سيجري قياس زمن الاستقرار بمتابعة ترسب المعلقات. وسيصار في نهاية العمل إلى عرض تطبيق للمعلقات الغروية المحضرة وفق الطريقة المباشرة وخصوصاً منها تلك المحضرة في الأوساط العضوية في مجال الطلاءات الناقلة.

الفصل الثاني
المواد والطرائق

1- المواد المستخدمة (Materials):

يوضح الجدول (3) المواد المستخدمة في هذا البحث.

المادة المستخدمة	الشركة المصنعة
Anilinium chloride	Merk
(DBSA) dodecylbenzensulfonic acid	الشركة السورية للصناعات الكيميائية
(PSSNa) polystyrene sulfonate	Sigma aldrich
HCl	SCP
(ACN) Acetonitrile	Merk
Cyclohexane	Merk
Xylene	تجاري
p-Toluenesulfonic acid	Merk
مطاط كلوروبرين40	تجاري
(APS) Ammonium persulfate	Sigma aldrich
(FeCl3) Iron(III) chloride	Merk

الجدول (3): المواد المستخدمة.

2- الأجهزة المستخدمة (Apparatus):

2-1-جهاز مطيافية ما تحت الأحمر(FTIR):

مطياف ما تحت الأحمر ذو التحويل فوريه (Fourier Transform Spectrometer) إنتاج شركة (Bruker) الأميركية، ذو الطراز (Vector 22 Spectrometer) موضح في الشكل (12).

الشكل (12): جهاز مطيافية الأشعة ماتحت الأحمر.

يتألف الجهاز من منبع الأشعة تحت الحمراء، عدد من المرايا العاكسة، حامل العينة، كاشف، كما يحوي على منبع ليزري للمعايرة. تطحن العينة المراد توصيفها وتضغط ضمن حامل من (KBr) الذي يحقق الشفافية بالنسبة إلى الأشعة ما تحت الحمراء (IR)، يتم بعدها تشغيل الجهاز والذي يمسح العينة من خلال أخذه 6 قراءات من عدة مواضع مختلفة على القرص والحصول بعدها على قمم الامتصاص.

2-1-جهاز قياس الناقلية ذو المسابر الأربعة:

يتكون الجهاز من أربعة مسابر خطية مع آلية رفع وتنزيل صنع شركة (SIGNATONE)، إضافة إلى منبع للتيار الكهربائي (KEITHLEY220)، ومقياس فولطية (KEITHLEY617) قابلين للبرمجة كما يبين الشكل (13). تعتمد طريقة القياس على تمرير التيارات بشدات مختلفة بين المسبرين الخارجيين، وتسجيل قيم الفولطية الناتجة بين المسبرين الداخليين. برسم أفضل المستقيمات الذي يمر بالنقاط التجريبية، نحصل على الميل $\{\frac{V}{I}\}$، الذي تحسب منه المقاومة النوعية للمادة المدروسة من إحدى المعادلتين:

$$t << s: \qquad \rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right) . t. \left(\frac{V}{I}\right) \qquad (3)$$

$$t >> s: \qquad \rho = 2\pi . s. \left(\frac{V}{I}\right) \qquad (4)$$

الشكل (13): جهاز قياس الناقلية ذو المسابر الأربعة.

2-2-مثفلة:

مثفلة (MR22i) صنع شركة (Jouan) الفرنسية، والمزودة بمبرد تصل درجة الحرارة فيه حتى (-8°)، وذات سرعة دوران تصل إلى 23000Tr/mn.

الشكل (14): المثفلة المستخدمة في البحث.

2-3-مجانس بالأمواج فوق صوتية:

مجانس الأمواج فوق الصوتية (Sonopuls Ultrasonic Homogenizers)، صنع شركة (Bandelin) الألمانية، يتألف من جزئين رئيسيين الأول مولد، والثاني هو المسبر الذي يوضع ضمن العينة الشكل (15).

الشكل (15): مجانس بالأمواج فوق صوتية.

2-4المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Electron Microscope) صنع شركة (VEGAll TESCAN) جمهورية التشيك، وهو نوع من أنواع المجاهر الإلكترونية التي تنتج صور مجهرية للعينات عن طريق مسح تلك العينات بشعاع مركز من الإلكترونات. تتفاعل الإلكترونات مع الذرات في العينة، وتنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات حول تضاريس السطح وتكوينه. يتم مسح شعاع الإلكترون بشكل عام باستخدام المسح النقطي ويتم الجمع بين موقع الشعاع مع الإشارة لإنتاج صورة. يمكن تحقيق فصل أفضل من 1 نانومتر. ويمكن مشاهدة العينات في فراغ عالي وفي فراغ منخفض وفي ظروف رطبة (في المجهر الإلكتروني الماسح البيئي)، وفي مجموعة واسعة من درجات الحرارة المنخفضة جداً أو المرتفعة. إن طريقة المجهر الإلكتروني الماسح الأكثر شيوعا هو الكشف عن الإلكترونات الثانوية المنبعثة من ذرات مثارة بواسطة شعاع الإلكتروني. يعتمد عدد الإلكترونات الثانوية التي يمكن اكتشافها على تضاريس العينة. وعن طريق مسح العينة وجمع الإلكترونات الثانوية التي تنبعث باستخدام كاشف خاص، يتم إنشاء صورة عرض تضاريس السطح.

3- تحضير المعلقات:

3-1 تحضير معلقات في الوسط المائي:

3-1-1 تحضير معلق مستقر من البولي أنيلين بحضور حمض دودوسيل بنزن سلفونيك (DBSA):

3-1-1-1 الطريقة المباشرة (طريقة جديدة في بحثنا) (انطلاقاً من البولي أنيلين):

تم تحضير معلق مستقر من البولي أنيلين الناقل في وسط مائي انطلاقاً من الشكل القاعدي للبولي أنيلين المحضر مسبقاً (EB) والعازل كهربائياً حيث تمت إشابته باستخدام (DBSA) الذي تتمتع جزيئاته بخواص مميزة حيث يعد DBSA حمضاً قوياً يمكنه إشابة البولي أنيلين، كما يلعب DBSA دور المثبت في عملية تحضير المعلقات لما تملكه جزيئاته في بنيتها من رأس قطبي وذيل لا قطبي تمكنه من الارتباط بالبولي أنيلين من جهة والانحلال في وسط التعليق من جهة ثانية وبذلك يشتت البولي أنيلين في الوسط.

3-1-1-1-1 تحضير البولي أنيلين:

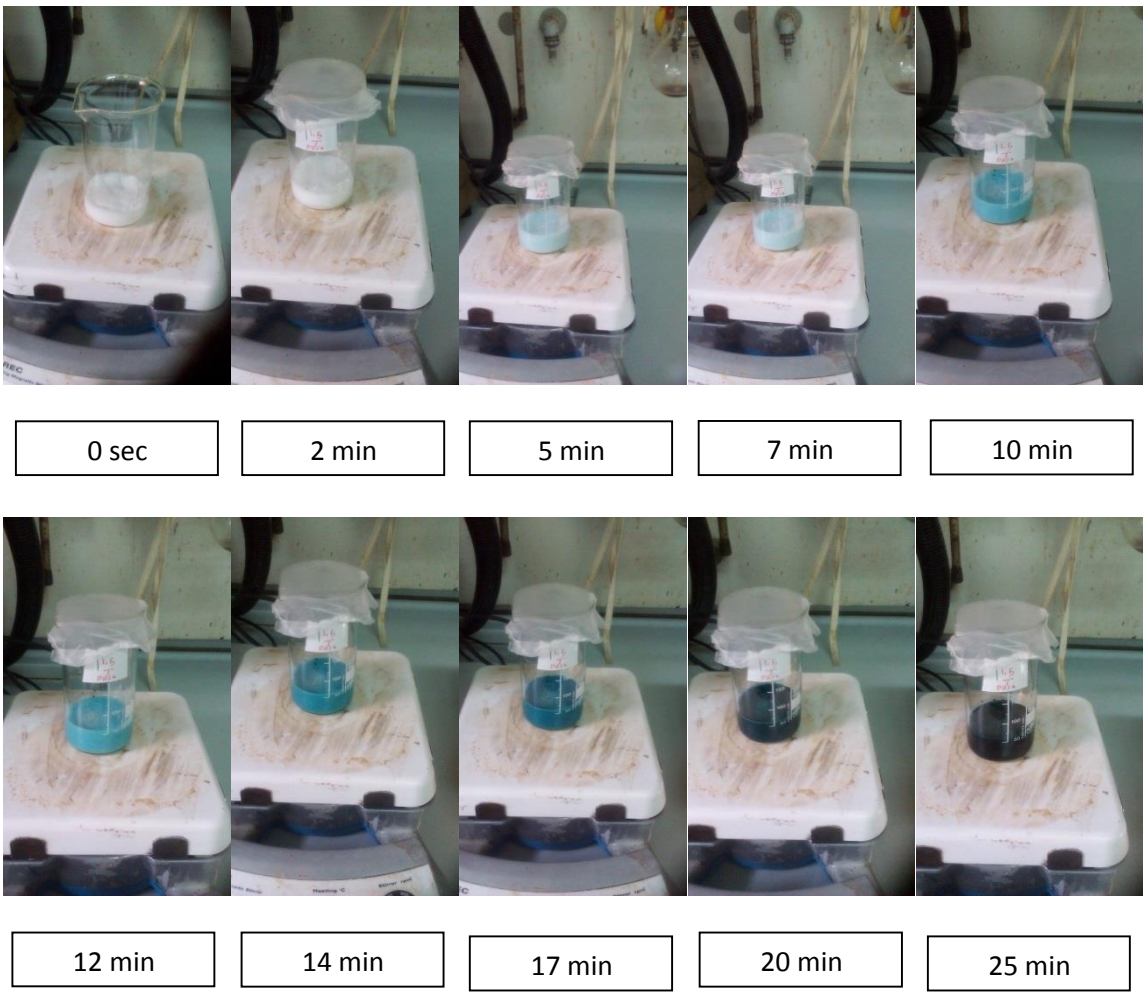
يُحل (12.955 g) من كلور الأنيلين في (250 ml) من الماء المقطر ويترك لمدة ساعة في الظلام مع التحريك المستمر لضمان الانحلال. يتم وزن (28.575 g) من بيروكسيد سلفات الأمونيوم (APS) ويترك لمدة ساعة مع التحريك لضمان الانحلال الكامل. يضاف المحلول الأول إلى المحلول الثاني تدريجياً بفترة زمنية قدرها 20 دقيقة يترك المزيج لمدة 24 ساعة، يتم في اليوم التالي ترشيح الراسب وغسله بحمض كلور الماء(0.2 N) ثلاث مرات للتخلص من البيروكسيد والنواتج الجانبية للتفاعل، ثم يتم غسل الراسب بالأسيتون للتخلص من الأوليغوميرات والمونوميرات المتبقية، تستمر عملية الغسل حتى التأكد من انعدام ظهور اللون البني ضمن رشاحة الغسيل، ثم يتم وضع الراسب في محلول من هيدروكسيد الأمونيوم(0.5 N) لتحويله إلى الشكل غير المُشاب (EB) يلاحظ مباشرة تحول اللون من الأخضر الداكن إلى الأزرق القاتم، يحرك المحلول جيداً لمدة ساعة ويترك لمدة 24 ساعة، ثم يغسل الراسب جيداً بالماء المقطر حتى الحصول على pH=7، بعدها يجفف الراسب عند درجة حرارة $40^{O}C$ لمدة 24 ساعة ثم يطحن جيداً ويجهز للعمليات اللاحقة.

3-1-1-1-2 تحضير معلق (PANI/DBSA):

يحضر المعلق عند نسب مختلفة لعامل الإشابة حيث عُمِلَ على تحضيرها عند النسب المولية ل $\frac{DBSA}{AN}$ التالية (0.25، 0.5، 1) وذلك بحل (0.447 g)، (0.894 g)، (1.789 g)، من(DBSA96.2%-Mw=320.1) على الترتيب في (25 ml) من الماء المقطر ثم إضافة (0.5g) من (EB) إلى كل محلول من المحاليل السابقة وإتمام الوزن بالماء المقطر حتى (50g) ثم تحرك المزائج السابقة باستخدام مجانس بالأمواج فوق الصوتية ثم يُجهز للتوصيفات البنيوية والوظيفية.

2-1-1-3 الطريقة التقليدية (انطلاقاً من الأنيلين):

تختلف هذه الطريقة عن سابقتها بتقنية تشكيل المعلقات حيث ننطلق في هذه الطريقة من المونومير(الأنيلين) وتجرى عملية البلمرة بتقنية البلمرة بالتعليق حيث يتم حل عامل التعليق في الوسط المراد إجراء التعليق فيه وفي حالتنا هنا الوسط المائي ويضاف المونومير إلى المحلول ومن ثم تتم إضافة المبادر وفي حالتنا (APS). تم تحضير المعلقات عند نسب مولية لـ $\frac{\mathbf{DBSA}}{\mathbf{AN}}$ التالية (0.25، 0.5، 1) وذلك بحل (0.447 g) و(0.894 g) و(1.789 g) من (DBSA) كلٍ على حدة في القليل من الماء في بيشر ثم يتم إضافة (0.5g) من الأنيلين إلى كل محلول من المحاليل السابقة، ثم يتم إضافة (1.410g) من المبادر (APS) وفق النسبة المولية $\frac{\mathbf{APS}}{\mathbf{AN}} = 1.15$ ، ثم يكمل الوزن إلى (50g)، نلاحظ تحول اللون تدريجياً من الأبيض إلى الأخضر الداكن خلال 20 دقيقة انظر الشكل (16)، يترك التفاعل لمدة 24 ساعة تحت التحريك المستمر، في اليوم التالي يتم غسل المعلقات الناتجة للتخلص من النواتج الجانبية لتفكك البروكسيد عن طريق ترسيب المعلقات بمثفلة عند سرعة دوران 9000 دورة/دقيقة وعند درجة حرارة(C 4°) تكرر عملية الغسيل ثلاث مرات ثم يجفف الراسب عند الدرجة (40° C) ثم يتم تشتيت الرواسب من جديد عند نسبة وزنية 1% باستخدام مجانس بالأمواج فوق الصوتية ويجهز لقياس الاستقرار، كما يتم كبس أقراص من الراسب بقطر (1.2cm) عند ضغط 5ton لقياس الناقلية الكهربائية.[52]



الشكل (16): مراحل تحضير معلق (PANI/DBSA) وفق الطريقة التقليدية.

2-1-3 تحضير معلق من البولي أنيلين المُشاب بحمض كلور الماء كعامل إشابة وبحضور (PSSNa) كمثبت:

تم في هذا الجزء من العمل تحضير معلق مستقر من البولي أنيلين الناقل المُشاب بحمض كلور الماء وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي بوجود PSSNa كمثبت (مثبت طويل السلسلة) عند عدة نسب مئوية وزنية مختلفة لعامل التثبيت بالنسبة للمونومير (الأنيلين) ودُرس تأثير تغير نسب المُثبت على الناقلية الكهربائية واستقرار المعلقات للبوليمير الناتج وذلك عند النسب (10%, 20%, 30%,40%, 50%, 60%, 70%) كما دُرِسَ تأثير غسل المعلقات على زمن الاستقرار.

تحضير معلق PANI/PSS عند نسب مختلفة لعامل التثبيت:

تحضير المحلول (أ): يؤخذ وزن (0.1g) من (PSSNa) ويُحل في (20ml) من الماء المقطر في بيشر سعة (250ml) وبعد التأكد من الانحلال يضاف (0.0107mol, 1g) من الأنيلين المقطر ويحرك المزيج جيداً. تحضير المحلول (ب): يُحل في بيشر آخر (2.819 g، 0.0123mol) من APS ويضاف له (13.51g) من حمض كلور الماء المركز ثم يُضاف المحلول (ب) فوق المحلول (أ) تدريجياً ويتم الوزن الكلي بالماء المقطر حتى (50g) ويحرك المزيج بمحرك

مغناطيسي لمدة 24 ساعة عند سرعة دوران 600 rpm يلاحظ تحول اللون تدريجياً خلال 20 د إلى اللون الأخضر، يتم في اليوم التالي غسل المعلقات الناتجة بالماء المقطر للتخلص من المونوميرات ونواتج تفكك البيروكسيد الناتجة عن التفاعل وذلك عن طريق تثفيل المعلقات عند سرعة تثفيل 7000 دورة/دقيقة لمدة 15 د، تُكرر عملية الغسيل ثلاث مرات حتى التأكد من عدم ظهور اللون البني في الرشاحة ثم يُؤخذ الراسب ويجفف عند الدرجة 40^0 ثم يطحن جيداً ويتم تحضير معلقات عند تركيز 2%w/w لدراسة استقرارها وتهيأ أيضاً أقراص عند قطر 1cm لدراسة الناقلية الكهربائية.

لتحضير المعلقات عند النسب من المثبت (20%-30%-50%-60%-70%) اعتمدت الإجرائية السابقة مع تغيير كمية (PSSNa) المضافة والتي هي على الترتيب (0.2g-0.3g-0.5g-0.6g-0.7g).[63]

2-3 تحضير معلقات في أوساط عضوية:

تجدر الإشارة إلى أن الأوساط العضوية تعد أبهظ ثمناً من الأوساط المائية، كما أن معظم المذيبات العضوية ليست صديقة للبيئة إلا أنه ومن ناحية أخرى تقدم الأوساط العضوية ميزات تجاه المعلقات أفضل مما تقدمه الأوساط المائية حيث تتبخر المذيبات العضوية المستخدمة بشكل أسرع وأكمل من الوسط المائي، كما يمكن رفع النسبة المئوية للمعلقات ضمن وسط التعليق في الأوساط العضوية أكثر منها في الأوساط المائية لأنه عند تحضير المعلقات في الوسط المائي عند نسب مرتفعة للمعلق ضمن الوسط أكثرمن 2% ترتفع اللزوجة بشكل كبير جداً ما يعيق إمكانية التحريك ومتابعة التفاعل في حين يمكن التغلب على هذه المشكلة باستخدام الأوساط العضوية حيث استطعنا رفع النسبة المئوية حتى 3% و5%.

1-2-3 تحضير معلق من PANI/DBSA في وسط عضوي من الاسيتونتريل (حديثة):

حُضِرَ معلق من PANI/DBSA في وسط عضوي من الأسيتونتريل وفق الطريقة التقليدية وتمت دراسة أثر تغيير النسب المولية على الناقلية الكهربائية وزمن الاستقرار وذلك عند النسب المولية التالية ل $\frac{\text{DBSA}}{\text{AN}}$ التالية (0.25، 0.5، 1) حيث أُذيب على الترتيب (0.894 g) و(1.789 g) و(3.576 g) من DBSA كلٍ على حدة في القليل من الاسيتونتريل في بيشر ثم أضيف (1g) من الأنيلين إلى كل محلول من المحاليل السابقة ثم أُضيف تدريجياً (6.87g) من (FeCl3) وأكمل الوزن إلى (20g) بالاسيتونتريل وأبقيت العينات تحت التحريك المستمر لمدة 24 ساعة، في اليوم التالي تم غسل المعلقات عن طريق ترسيبها باستخدام مُثفلة عند سرعة دوران 10000 دورة/دقيقة وعند درجة حرارة(4^o C) وبواسطة الاسيتونتريل، كررت عملية الغسل ثلاث مرات بالاسيتونتريل وواحدة بالماء المقطر ثم جُفف الراسب عند الدرجة (40^o C) وجهز للعمليات اللاحقة، حضرت معلقات من الراسب عند نسبة وزنية 5% وجُهز لقياس الاستقرار كما تم كبس أقراص من الراسب بقطر (1cm) عند ضغط 5ton وجهز لقياس الناقلية الكهربائية.

2-2-3 تحضير معلق من PANI/DBSA في وسط عضوي من حلقي الهكسان (حديثة):

تم تحضير معلق مستقر من PANI/DBSA باستخدام الطريقة المباشرة عند النسب المولية التالية ل$\frac{DBSA}{AN}$ =(0.25، 0.5، 1) وذلك بوزن (0.892 g، 1.7844 g، 3.56 g) على الترتيب وإضافة (1g) من (EB) إلى كل منها وإكمال وزن كل منها إلى (33.33g) بحلقي الهكسان والتحريك بواسطة مجانس يعتمد تقنية الأمواج فوق الصوتية لمدة 10 دقائق، جُفِفَ جزء من العينة تحضيراً لدراسة الناقلية والتوصيفات البنيوية الأخرى.

3-2-3 تحضير معلق من PANI/DBSA في وسط عضوي من الكزيلين (حديثة):

حُضِرَ معلق مستقر من PANI/DBSA عند النسب المولية التالية ل $\frac{DBSA}{AN}$ =(0.25، 0.5، 1) وذلك بوزن (0.892 g، 1.7844 g، 3.56 g) على الترتيب وإضافة(1g) من (EB) إلى كل منها وإكمال وزن كل منها إلى (33.33g) بالكزيلين ويحرك المزيج بواسطة مجانس بالأمواج فوق الصوتية لمدة 10 دقائق، جُفِفَ جزء من العينة تحضيراً لدراسة الناقلية والتوصيفات البنيوية الأخرى.

3-2-3 تحضير معلق PANI/pTSA/CR باستخدام الكلوروبرين 40 كعامل تثبيت (حديثة):

تم تحضير معلق مستقر من PANI/pTSA/CR في وسط عضوي من الكزيلين عند النسبة المولية ل$\frac{pTSA}{AN}$= (0.5) وذلك كما يلي يحل (1g) من الكلوروبرين 40 في (15ml) من الكزيلين ويضاف (1.02g) من pTSA ثم يضاف (1g) من (EB) ويتمم الوزن حتى (33.33g) بالكزيلين ويحرك المزيج بواسطة مجانس بالأمواج فوق الصوتية لمدة 10 دقائق ثم يجهز للتوصيفات البنيوية والوظيفية.

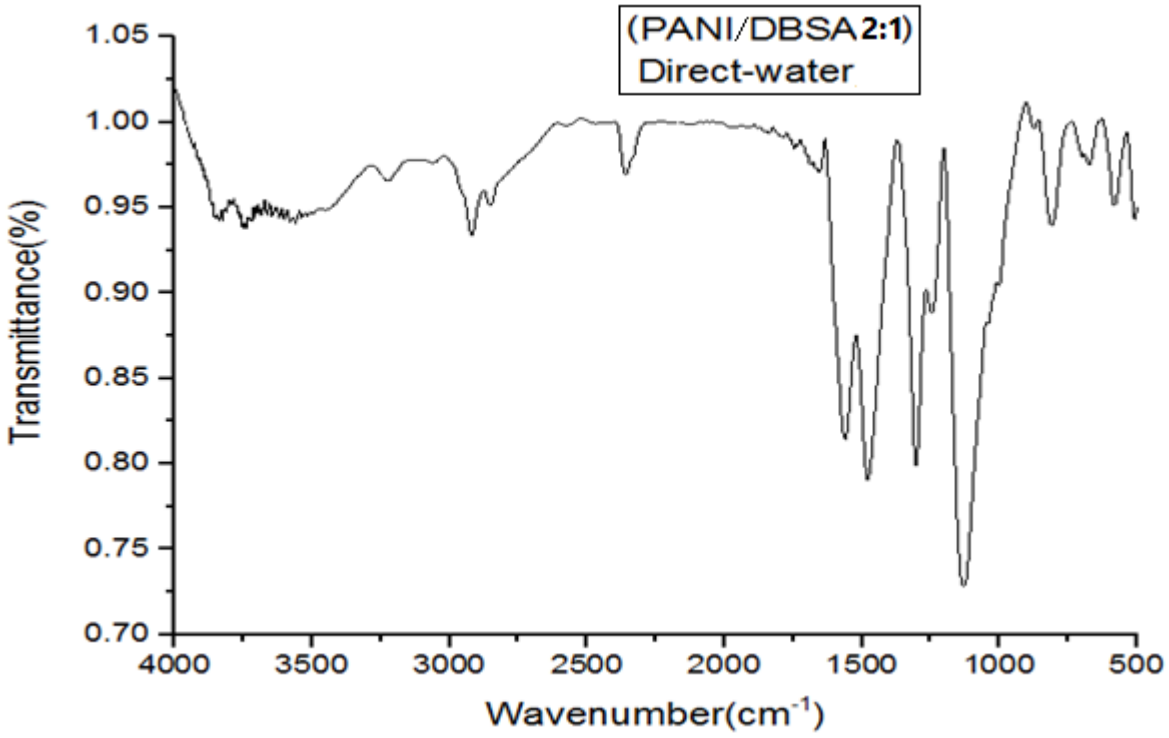
الفصل الثالث
النتائج والمناقشة

1- التوصيف بالأشعة تحت الحمراء (FTIR):

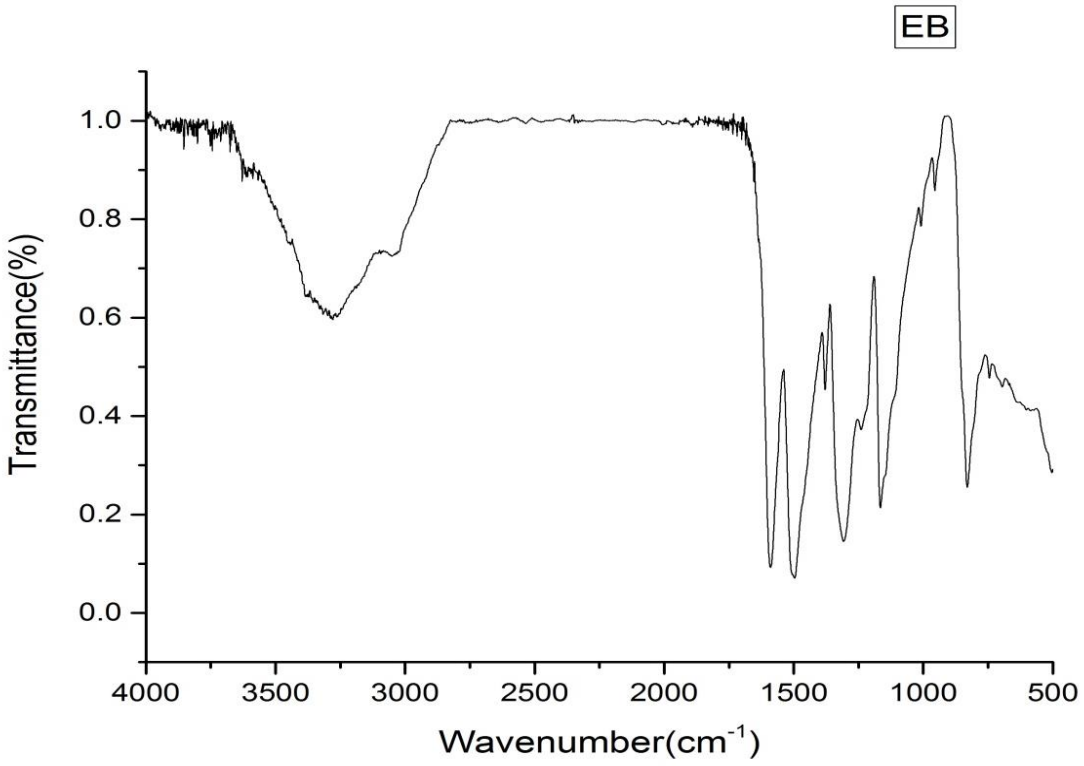
بعد تثفيل المعلقات وتجفيفها، مُزج جزء من العينة مع كمية مناسبة من بروم البوتاسيوم (KBr Merck) المجفف عند (70°C) لمدة (24) ساعة شُكلت على شكل قرص بقطر(1.2cm) وذلك بكبسها عند ضغط (10 Ton) بواسطة مكبس هيدروليكي. جرى القياس وفق نمط النفاذية (Transmission) ضمن المجال [500-4000cm^{-1}].

1-1 توصيف (IR) لمسحوق (PANI/DBSA 2:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة:

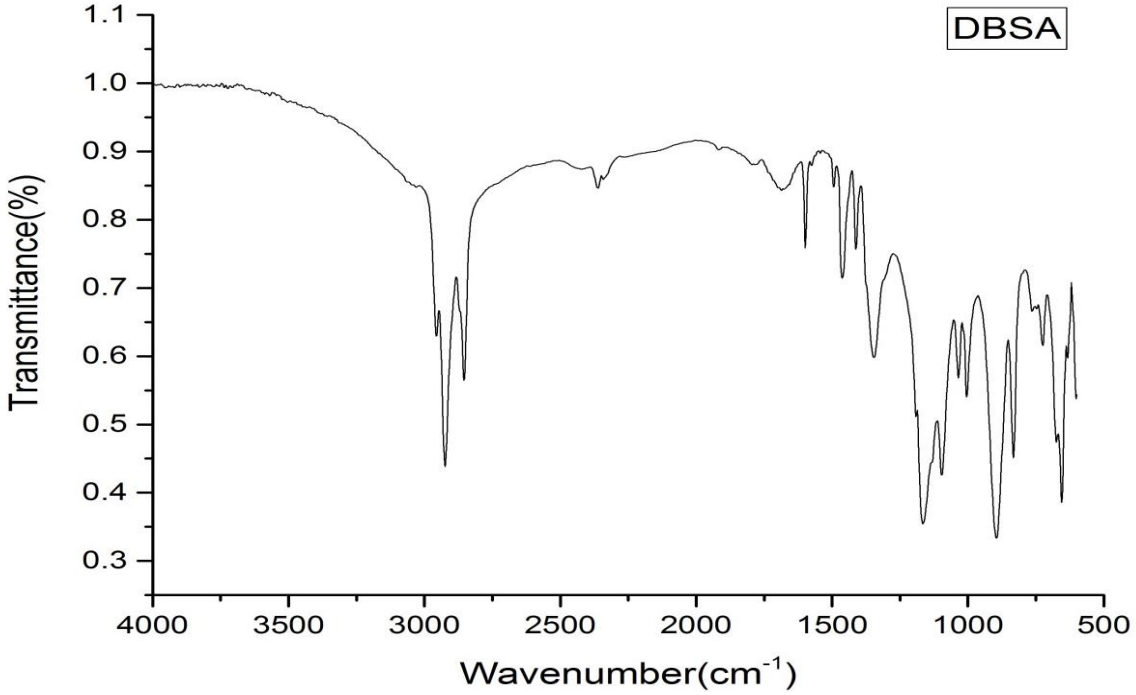
يظهر الشكل (17) طيف (IR) للبولي أنيلين المُشاب بـ DBSA وفق الطريقة المباشرة، ويظهر الشكل (18) طيف (IR) لمسحوق (EB)، ويظهر الشكل (19) طيف (IR) لحمض دودوسيل بنزن سلفونيك ويبين الجدول (3) قمم الامتصاص الموافقة لكل رابطة في الأشكال الثلاثة.



الشكل (17): طيف (IR) لمسحوق (PANI/DBSA 2:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط مائي.



الشكل (18): طيف (IR) لـ (PANI/EB).



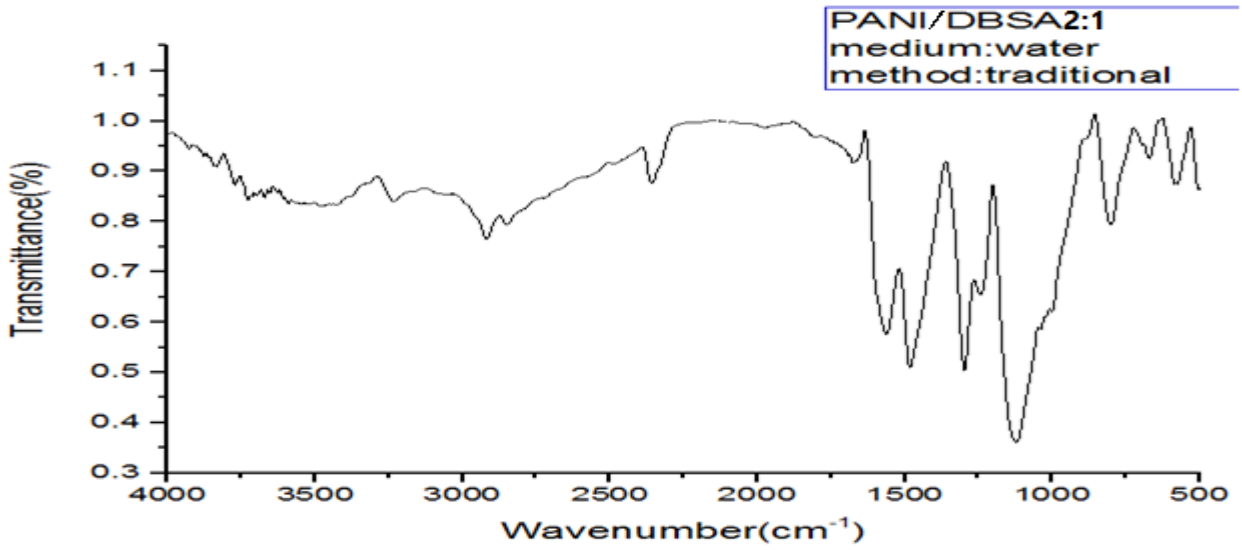
الشكل (19): طيف (IR) لعامل الإشابة (DBSA) .

PANI- DBSA	EB-PANI	DBSA	Ascription
1129	1167	1128	N =Q= N mode
1305	1307	-----	C- N
1479	1506	1463	C=C (Benzenoid rings)
1560	1590	-----	C=C (Quinoid rings)
809	832	832	C-H
3448	3282	3100	O- H
2920	3051	2921	C -H (- CH2)
1003	------	1004	>CH (Benzenoid rings of DBSA)
1037	------	1034	S=O

الجدول (4): قمم الامتصاص الموافقة لكل رابطة في مسحوق (PANI/DBSA 2:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط مائي.[52]

يظهر الشكل (18) العائد لمسحوق (EB) ظهور قمتي امتصاص حادة عند 1506 cm^{-1} و1590 cm^{-1} والتي تعود إلى حلقات البنزينويد والكوينويد على الترتيب، بينما تظهر هذه القمم كما يوضح الشكل (17) العائد ل (PANI/DBSA 2:1) عند 1479 cm^{-1} و1560cm^{-1} على الترتيب في PANI/DBSA، من ناحية أخرى يظهر الطيف قمم امتصاص عند 1037، 2920، 1003 والتي تطابق امتطاط الرابطة S=O والرابطة C-H العائدة ل(CH2) و(>CH) في جزيء DBSA وهذه القمم تظهر في طيف (DBSA) الشكل (19).

2-1 توصيف (IR) لمسحوق (PANI/DBSA) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية:



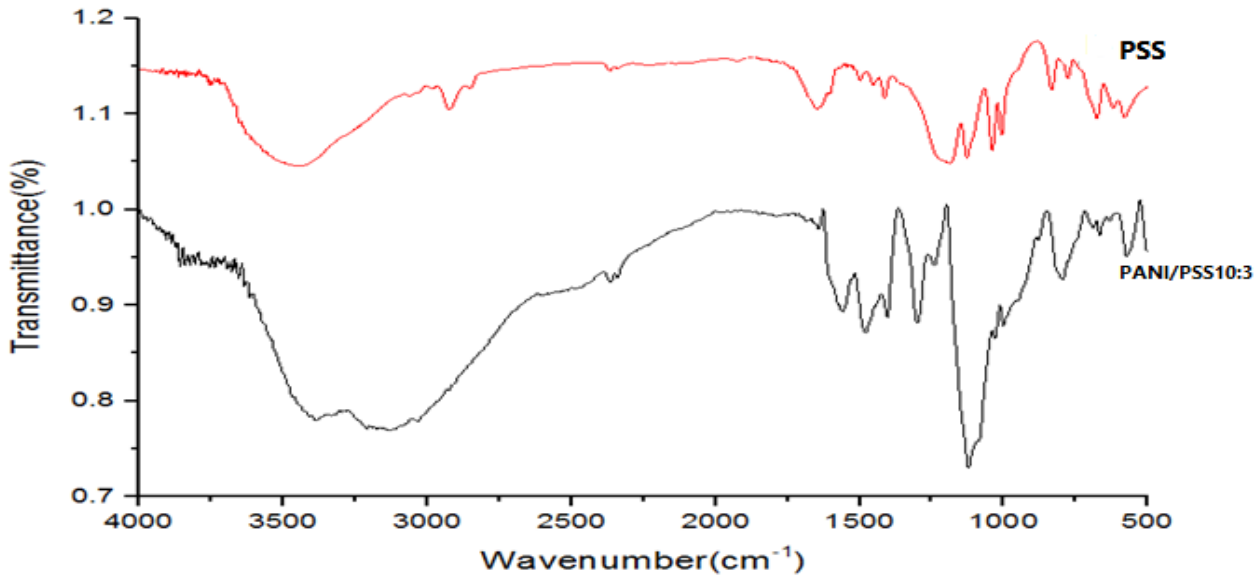
الشكل (20): طيف (IR) لمسحوق (PANI/DBSA 2:1) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي.

PAN/DBSA	DBSA	Ascription
1123	1128	N =Q= N mode
1297	-----	C- N
1481	1463	C=C (Benzenoid rings)
1561	-----	C=C (Quinoid rings)
802	832	C-H
3485	3100	O- H
2919	2921	C- H (- CH2)
1000	1004	>CH (Benzenoid rings of DBSA)
1037	1034	S=O

الجدول (5): قمم الامتصاص الموافقة لكل رابطة في مسحوق (PANI/DBSA 2:1) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي.[52]

يبين الجدول (5) قمم الامتصاص الموافقة لكل رابطة في مسحوق معلق (PANI/DBSA 2:1) ويظهر الشكل (20) العائد ل(PANI/DBSA) ظهور قمتي امتصاص حادتين عند $1481cm^{-1}$ و$1561\ cm^{-1}$ والتي تعود إلى حلقات البنزينويد والكوينويد على الترتيب، من ناحية أخرى يظهر الطيف قمم امتصاص عندcm^{-1} 1037، 2919، 1000 والتي تطابق امتطاط الرابطة S=O والرابطة C-H العائدة ل(CH2) و(>CH) في جزيء DBSA وهذه القمم تظهر في طيف (DBSA) انظر الشكل (19).

3-1 توصيف (IR) لمسحوق (PANI/PSS10:3) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي:



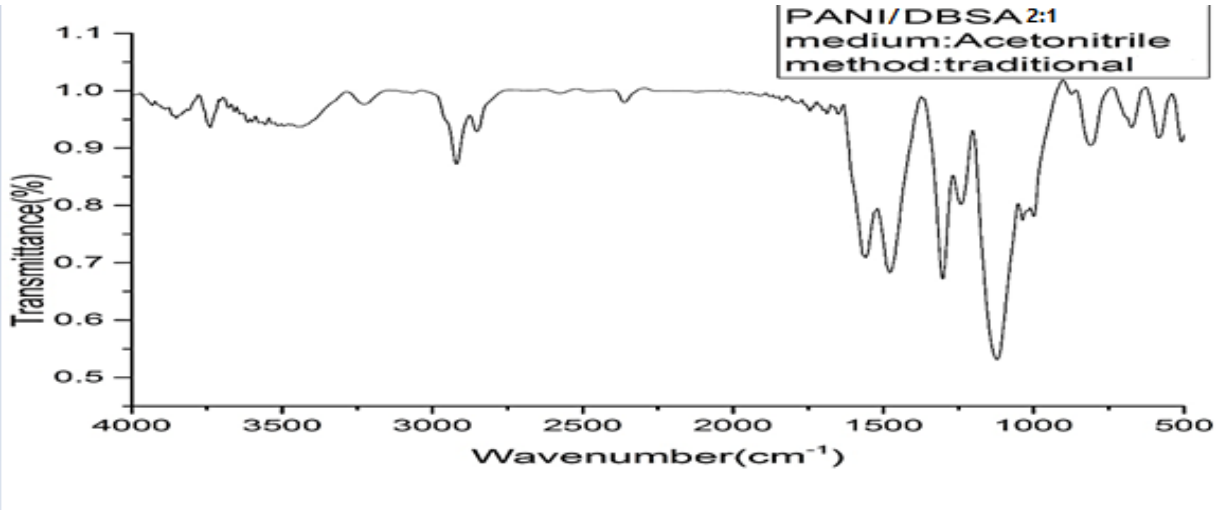
الشكل (21): طيفا (IR) لمسحوق (PANI/PSS10:3) ومسحوق PSS.

(PANI/PSS10:3)	PSS	Ascription
3363	-	N–H stretching vibration
1300	-	C-N stretching vibrations
1403	-	C–N stretching in QBQ units
1560	-	C=C stretching of the Quinoid ring
667	677	C-H out of plane bending
793	777	C-H wagging
1000	1007	Aromatic ring in-plane def.
1031	1040	S=O symmetrical stretching
1122	1127	Aromatic ring in-plane skeleton def.
2922	2922	C-H stretching
3410	3452	water in the sample
814	833	Quinoid ring deformation
1479	-	Benzenoid rings
590 -700	-	C-Cl

الجدول (6): قمم الامتصاص الموافقة لكل رابطة في مسحوق (PANI/PSS10:3) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي. [63،64]

يبين الجدول (6) قمم الامتصاص الموافقة لكل رابطة في مسحوق معلق (PANI/PSS10:3) حيث يظهر الشكل (21) طيف (IR) العائد ل(PANI/PSS) ظهور قمتي امتصاص حادة عند $1479cm^{-1}$ و $1561\ cm^{-1}$ والتي تعود إلى حلقات البنزينويد والكوينويد على الترتيب، من ناحية أخرى يظهر الطيف قمم امتصاص عند $1031\ cm^{-1}$، 2922، 1000 والتي تطابق امتطاط الرابطة S=O و الرابطة C-H العائدة ل(CH2) و(>CH) في PSS وهذه القمم تظهر في طيف (PSSNa) الشكل (21).

4-1 توصيف (IR) لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من الاسيتونتريل وفق الطريقة التقليدية:



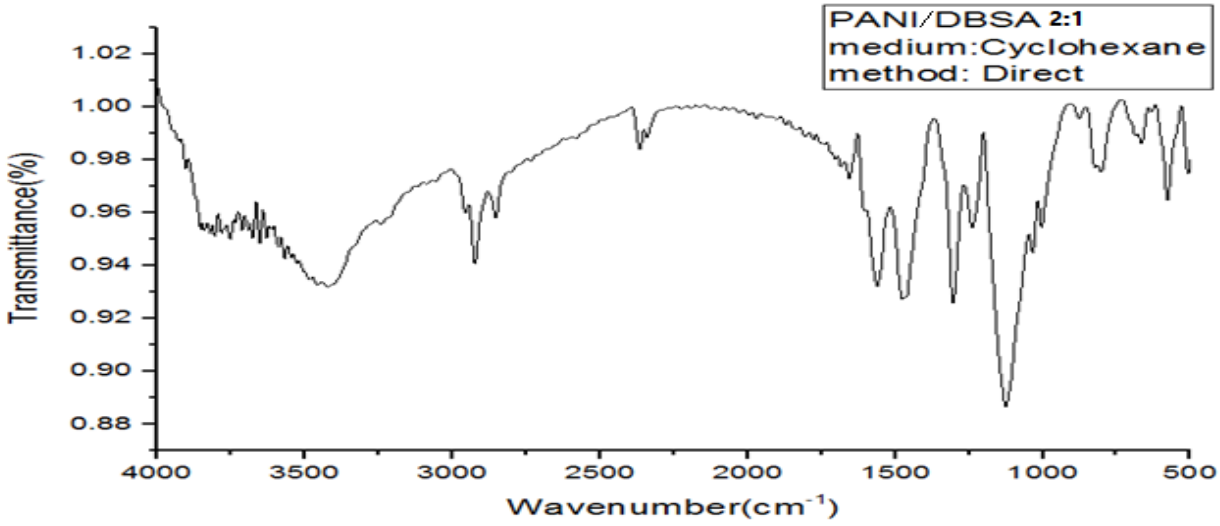
الشكل (22): طيف (IR) لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط من الاسيتونتريل.

(PANI/DBSA1:1)	DBSA	PANI/EB	Ascription
1123	1128	1167	N =Q= N mode
1302	-	1307	C- N
1479	1463	1506	C=C (Benzenoid rings)
1560	-	1590	C=C (Quinoid rings)
3540	3100	-	O- H
2919	2921	3051	C- H (- CH2)
1001	1004	1002	>CH (Benzenoid rings of DBSA)
1037	1034	------	S=O
809	802	830	C-H
3439	-	3288	N–H stretching vibration

الجدول (7): قمم الامتصاص الموافقة لكل رابطة في مسحوق (PANI/DBSA1:1) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط من الاسيتونتريل.

يظهر الشكل (22) طيف (IR) لمسحوق (PANI/DBSA1:1) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط من الاسيتونتريل حيث يوضح الجدول (7) ظهور قمتي امتصاص عند $1479\ cm^{-1}$ و$1560cm^{-1}$ على الترتيب. من ناحية أخرى يظهر الطيف قمم امتصاص عند $1037\ cm^{-1}$، 2919، 1001 والتي تطابق امتطاط الرابطة S=O والرابطة C-H العائدة ل(CH2) و(>CH) على الترتيب في جزيء DBSA وهذه القمم تظهر في طيف (DBSA) الشكل (19).

5-1-توصيف (IR) لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من حلقي الهكسان وفق الطريقة المباشرة:



الشكل (23): طيف (IR) لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط من حلقي الهكسان.

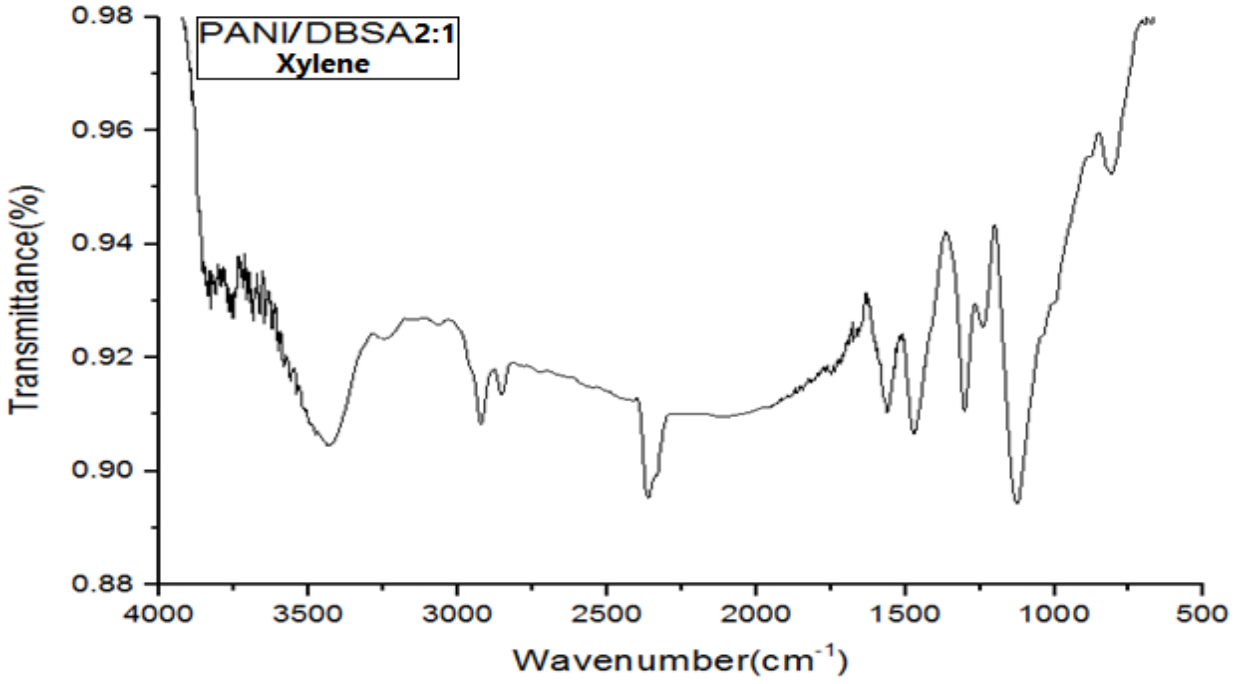
(PANI/DBSA2:1)	DBSA	PANI-EB	Ascription
1128	1128	1167	N =Q= N mode
1303	-	1307	C- N
1460	1463	1506	C=C (Benzenoid rings)
1562	-	1590	C=C (Quinoid rings)
3540	3200	-	O- H
2922	2921	3051	C- H (- CH2)
1003	1004	1005	>CH (Benzenoid rings of DBSA)
1033	1034	------	S=O

801	802	830	C-H
3423	-	3288	N–H stretching vibration

الجدول (8): قمم الامتصاص الموافقة لكل رابطة في معلق (PANI/DBSA2:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط من حلقي الهكسان.

يبين الجدول (8) ظهور قمتي امتصاص عند $1460\ cm^{-1}$ و$1562cm^{-1}$ تعود إلى حلقات البنزينويد والكوينويد على الترتيب في (PANI/DBSA2:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط من حلقي الهكسان انظر الشكل (23)، من ناحية أخرى يظهر الطيف قمم امتصاص عند $1033\ cm^{-1}$، 2922، 1003 cm^{-1} والتي تطابق امتطاط الرابطة S=O والرابطة C-H العائدة ل(CH_2) و(>CH) على الترتيب في جزيء DBSA وهذه القمم تظهر في طيف (DBSA) انظر الشكل (19).

6-1 توصيف (IR) لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة:



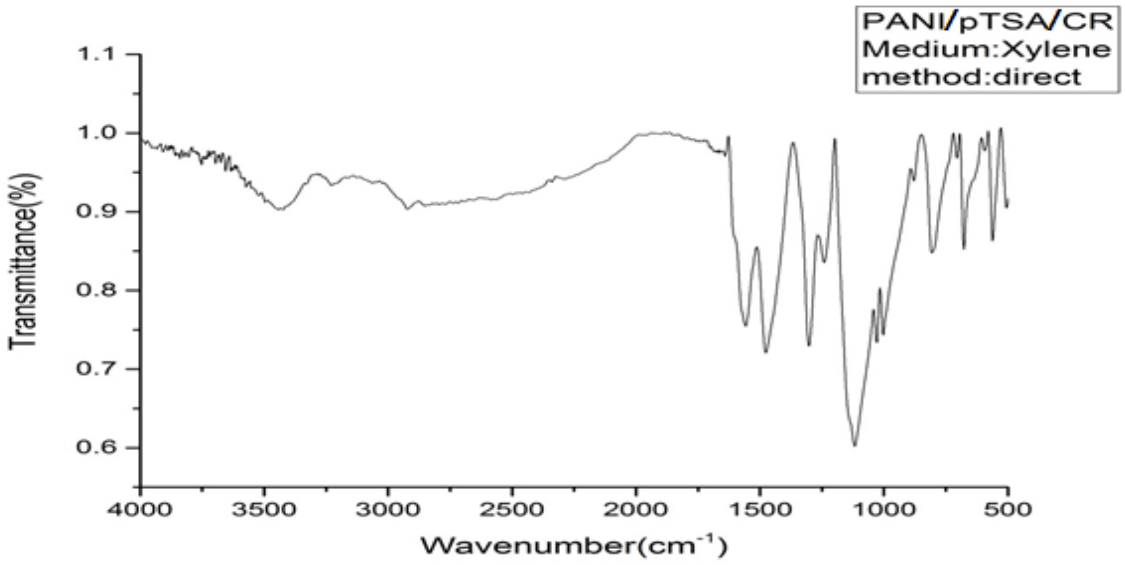
الشكل (24): طيف (IR) لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط من الكزيلين.

(PANI/DBSA2:1)	DBSA	PANI-EB	Ascription
1126	1128	1167	N =Q= N mode
1301	-	1307	C- N
1473	1463	1506	C=C (Benzenoid rings)
1559	-	1590	C=C (Quinoid rings)
3540	3200	-	O- H
2921	2921	3282	C- H (- CH2)
1000	1004	1002	>CH (Benzenoid rings of DBSA)
1036	1034	------	S=O
809	802	830	C-H
3435	-	3288	N–H stretching vibration

الجدول (9): قمم الامتصاص الموافقة لكل رابطة لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط من الكزيلين.

يبين الجدول (9) ظهور قمتي امتصاص عند $1473\ cm^{-1}$ و$1559cm^{-1}$ تعود إلى حلقات البنزينويد والكوينويد على الترتيب في PANI/DBSA المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط من الكزيلين انظر الشكل (24)، كما يظهر الطيف قمم امتصاص عند 1033، 2922، 1003 والتي تطابق امتطاط الرابطة S=O والرابطة C-H العائدة ل(CH2) و(CH>) على الترتيب في جزيء DBSA وهذه القمم تظهر في طيف (DBSA) انظر الشكل (19).

7-1 توصيف (IR) لمسحوق (PANI/pTSA/CR1:2:1) المحضر في وسط من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة:



الشكل (25): طيف (IR) لمسحوق (PANI/pTSA/CR1:2:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط من الكزيلين.

(PANI/pTSA/CR1:2:1)	Ascription
2924	C-H asymmetrical stretching of CH2
2852	C-H symmetrical stretching of CH2
677	C-CL stretching
1475	C=C (Benzenoid rings)
1557	C=C (Quinoid rings)
1120	N =Q= N mode
1302	C- N
1030	S=O
1003	C-C stretching
3442	N-H

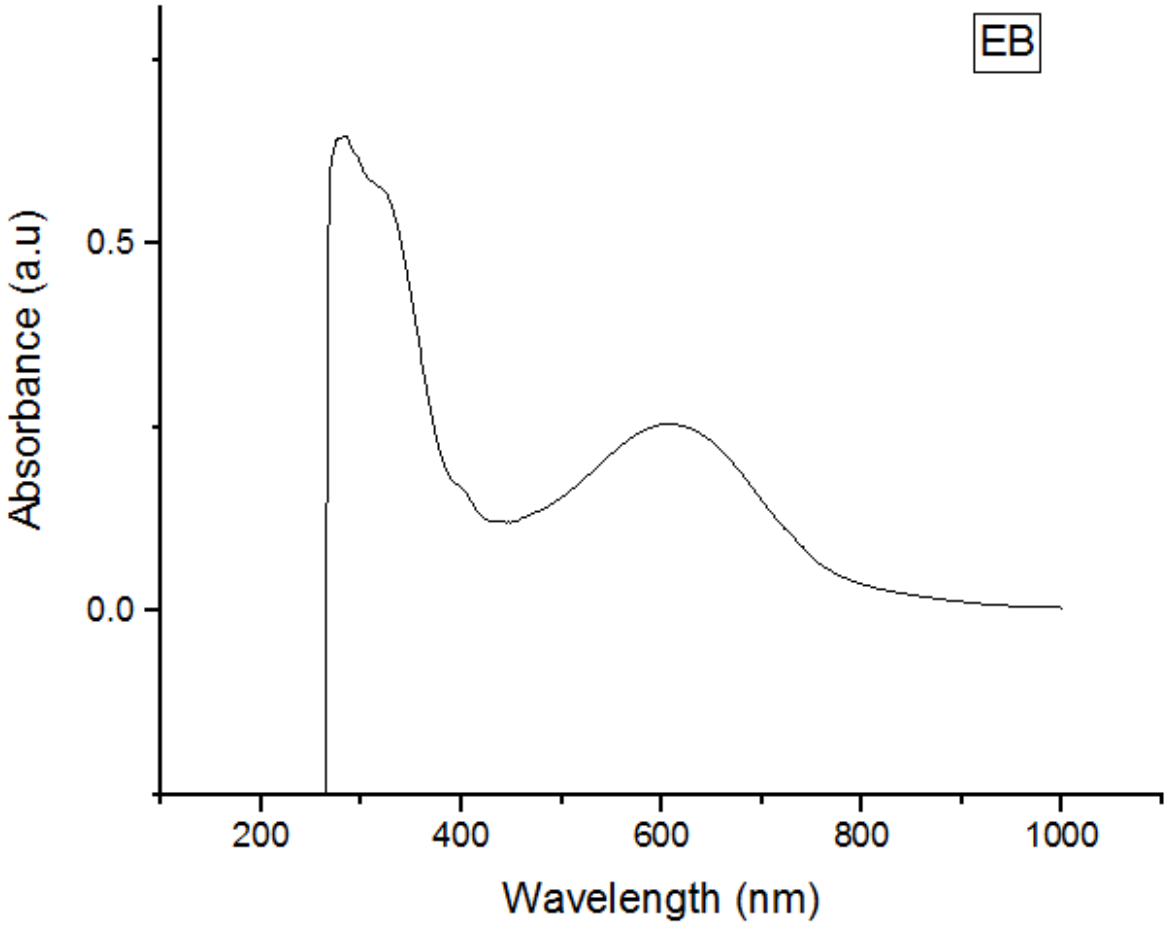
الجدول (10): قمم الامتصاص الموافقة لكل رابطة في مسحوق (PANI/pTSA/CR1:2:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط من الكزيلين.

يظهر الشكل (25) طيف (IR) لمسحوق (PANI/pTSA/CR1:2:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط من الكزيلين حيث يوضح الجدول (10) ظهور قمتي امتصاص عند 1475 cm^{-1} و1557cm^{-1} على الترتيب والتي

تعود إلى حلقات البنزينويد والكوينويد على الترتيب، من ناحية أخرى يظهر الطيف قمم امتصاص عند 1030، ، والتي تطابق امتطاط الرابطة S=O في pTSA و قمة امتصاص عند 2924 تعود إلى الرابطة C-H العائدة ل(CH2) في CR وقمة امتصاص عند 1003 تعود إلى (CH>) في جزيء pTSA كما نلاحظ ظهور قمة عند 677 والتي توافق الامتطاط C-Cl في CR.

2-التوصيف بالمطيافية المرئية وما فوق البنفسجية:

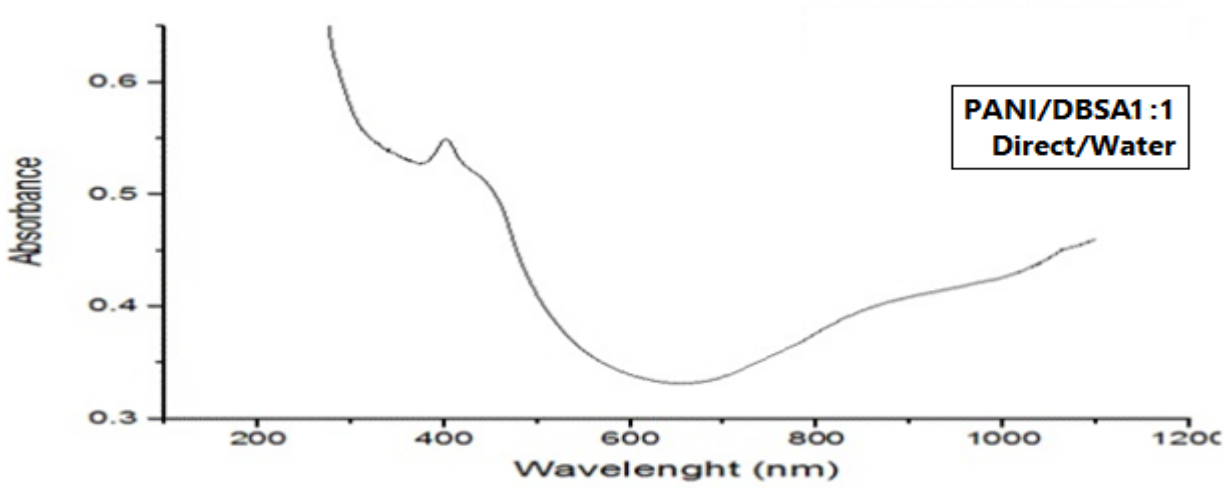
2-1 توصيف (UV-vis) لـ (PANI/EB):



الشكل (26): طيف (UV-vis) لمسحوق (PANI/EB).

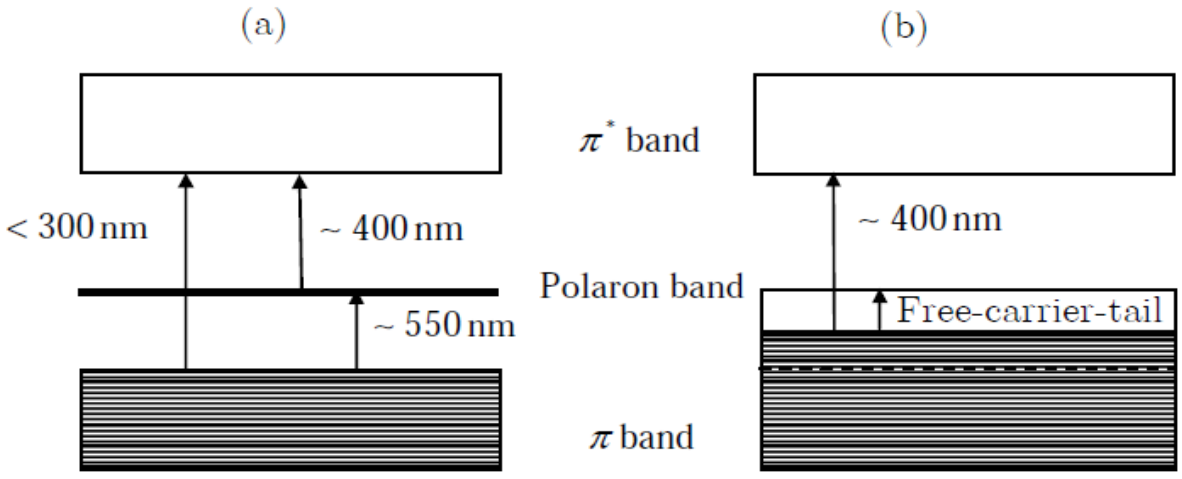
يظهر الشكل (26) طيف (UV-vis) لـ (PANI/EB) المحضر في DMF، حيث يظهر الشكل عصابتي امتصاص عند 320nm و 620nm توافقان الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ العائد لحلقات البنزينويد والكوينويد على الترتيب.

2-2 توصيف (UV) لمعلق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة:



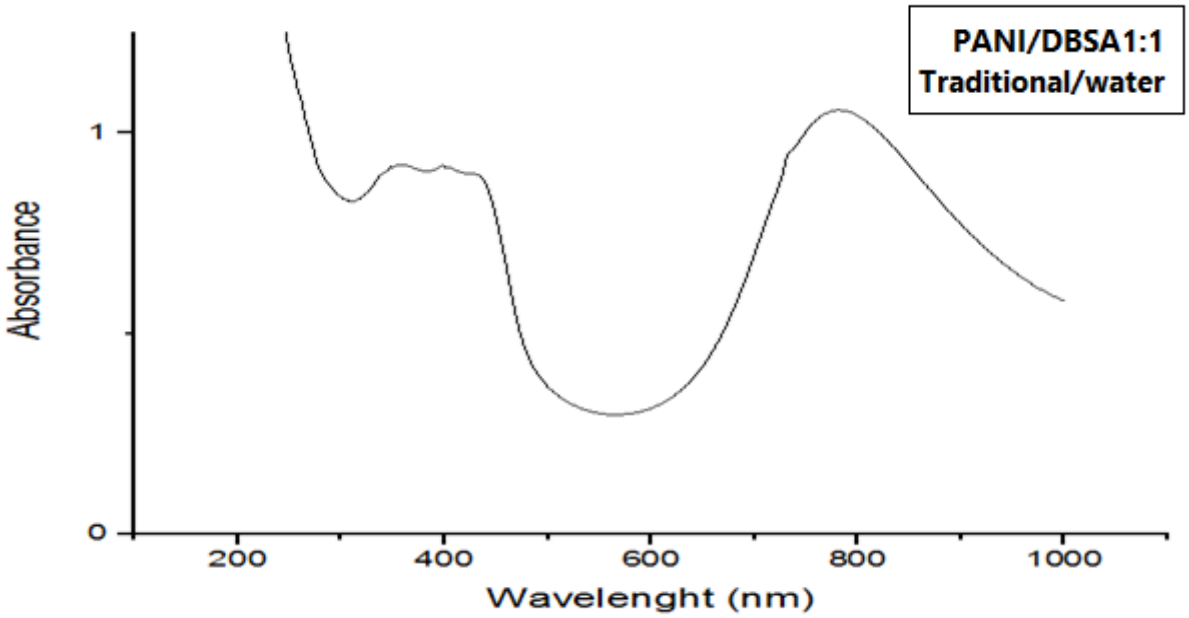
الشكل (27): طيف (UV-vis) لمعلق (PANI/DBSA1:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط مائي.

يظهر الشكل (27) طيف UV-vis لـ (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة باستخدام الماء كمذيب وجود ثلاثة عصابات امتصاص عند أطوال موجية 398 nm، 850 nm يُمكن أن تُعزى العُصابتين إلى الانتقالات المدارية π-π^* التي تحصل في حلقة الـ benzenoid وإلى الامتصاص الحاصل بفعل الإكسيتون (exciton) في حلقة الـ quinonoid على التوالي (أي π إلى بولارون) كما يظهر الطيف كتف لقمة عند حوالي 460 نانومتر يمكن أن تقابل انتقال البولارون (أي بولارون إلى π^*). إن وجود الذيل الحر في منحني UV-vis دليل الناقلية. [64]



الشكل (28): الانتقالات الالكترونية في PANI.

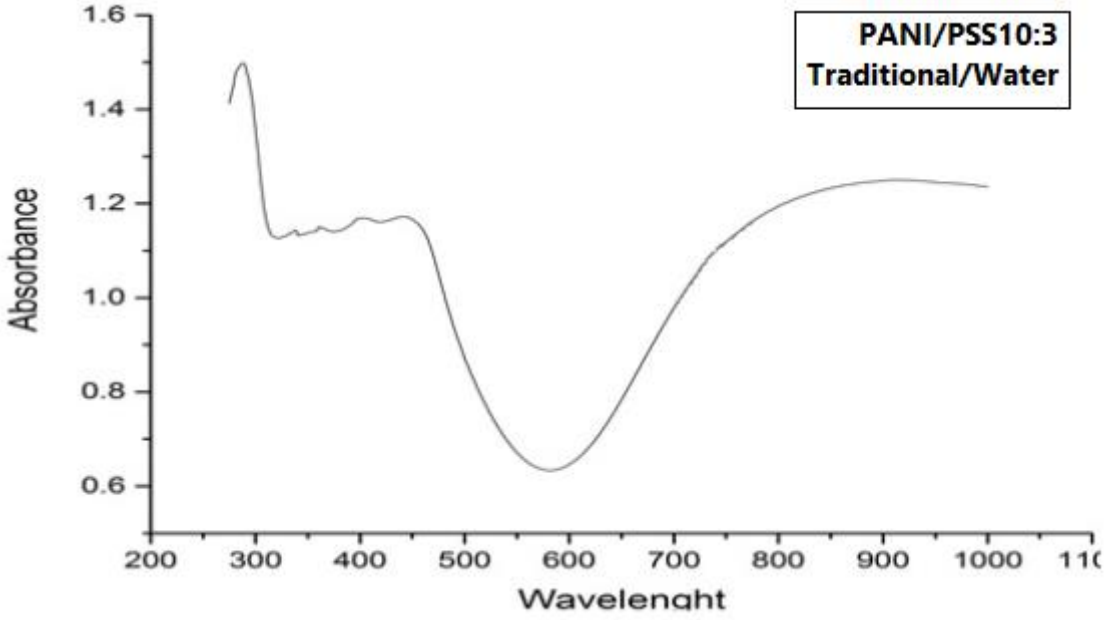
3-2 توصيف طيف (UV-vis) لمعلق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية:



الشكل (29): طيف (UV-vis) لمسحوق (PANI/DBSA1:1) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي.

تظهر في الشكل (29) ثلاثة عصابات امتصاص مُميزة في طيف مسحوق (PANI/DBSA1:1) ، تتوضع عند 350 nm، 400 nm و 780 nm، يُمكن أن تُعزى العُصابتين الأولى والثالثة إلى الانتقالات المدارية π-π^* التي تحصل في حلقة الـ benzenoid وإلى الامتصاص الحاصل بفعل الإكسيتون (exciton) في حلقة الـ quinonoid على التوالي (أي π إلى بولارون) ويُمكن أن تُسند عُصابة الامتصاص عند 400nm إلى انتقال البولارون (أي بولارون إلى π^*)، (polaron transition)، إن وجود الذيل الحر في منحني UV-vis من 1000nm إلى مجال ماتحت الأحمر دليل الناقلية ونعزو الانتقالات كما يلي انتقالات ضمن تطاق البولارون وهي تقع في المجال تحت الأحمر القريب، انتقالات من π إلى π^* وتحتاج مثل هذه الانتقالات إلى طاقة أعلى وبالتالي انزياح القمة باتجاه المنطقة مافوق البنفسجية، انتقالات من π إلى عصابة البولارون وتحتاج هذه الانتقالات إلى طاقة أقل الشكل (28).

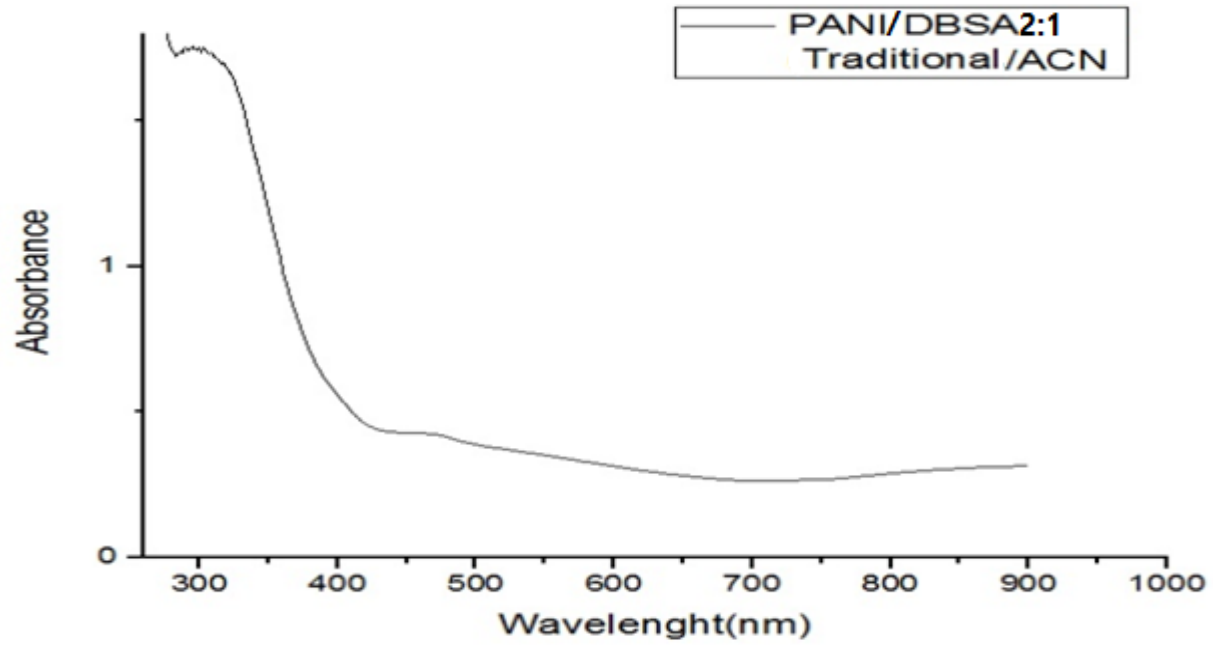
4-2 توصيف (UV) لمعلق (PANI/PSS10:3) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي:



الشكل (30): طيف (UV-vis) لمعلق (PANI/PSS10:3) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي.

يظهر الشكل (30) طيف UV-vis لـ (PANI/PSS10:3) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية، باستخدام الماء كمذيب حيث يظهر الشكل عصابة امتصاص عند 290nm تعود إلى الانتقالات المدارية π-π^* التي تحصل في حلقة الـ benzenoid، كما نلاحظ وجود عصابة عند 850 nm والتي يمكن أن تقابل الامتصاص الحاصل بفعل الإكسيتون (exciton) في حلقة الـ quinonoid (أي π إلى بولارون) يمكن ملاحظة وجود الذيل الحر في منحني UV-vis الذي يدل على الناقلية الكهربائية. تُسند عُصابة الامتصاص عند 450nm إلى انتقال البولارون (أي بولارون إلى π^*).[64]

5-2 توصيف (UV) لمسحوق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط من الاسيتونتريل وفق الطريقة التقليدية:

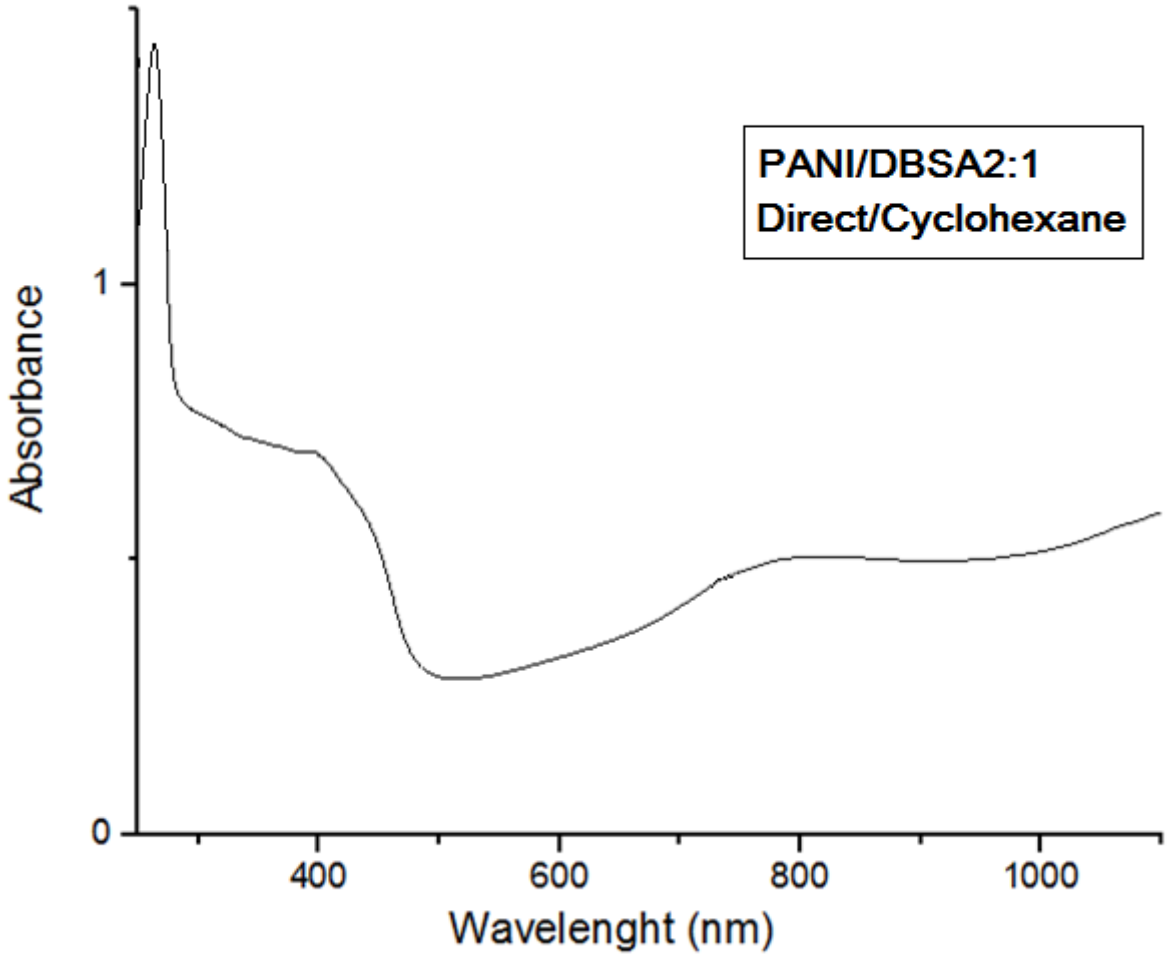


الشكل (31): طيف (UV-vis) لمسحوق (PANI/DBSA1:1) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط من الأسيتونتريل.

يبين الشكل (31) طيف (UV-vis) لـ (PANI/DBSA1:1) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط من الأسيتونتريل، حيث يظهر الطيف وجود عصابة امتصاص عند 370nm تعود إلى الانتقالات المدارية π-π^* التي تحصل في حلقة الـ benzenoid، كما يظهر الطيف وجود عصابة امتصاص عند حوالي 480nm التي يمكن أن تُعزى إلى انتقال البولارون (أي بولارون إلى π^*).

نلاحظ انخفاض الذيل الحر الذي نوهنا إليه سابقاً وبمقارنة الناقلية الكهربائية لمسحوق PANI/DBSA المحضر في أوساط مغايرة للأسيتونتريل نلاحظ أنها أعلى وبالتالي لها ذيل حل أعلى.

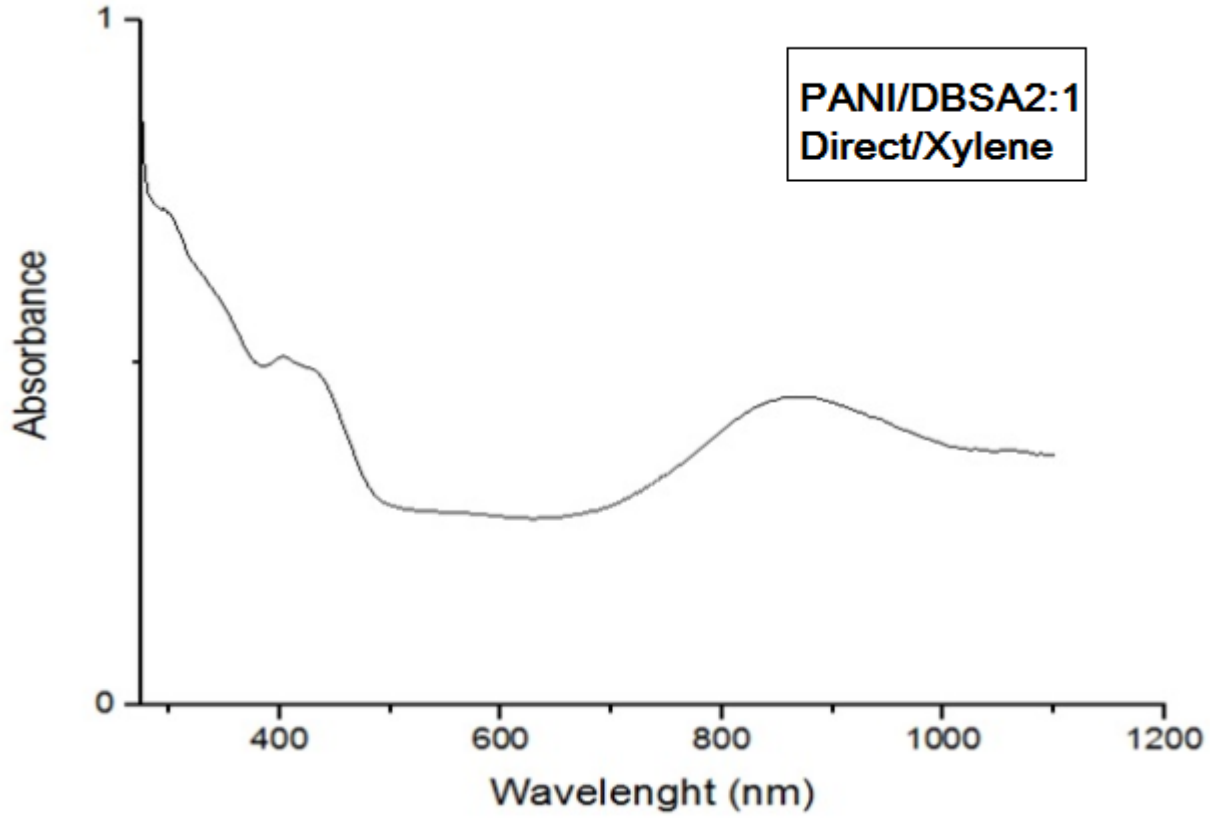
6-2 توصيف (UV) لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من حلقي الهكسان وفق الطريقة المباشرة:



الشكل (32): طيف (UV-vis) لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من حلقي الهكسان وفق الطريقة المباشرة:

يظهر الشكل (32):طيف UV-vis لـ (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من حلقي الهكسان وفق الطريقة المباشرة وجود ثلاث عصابات امتصاص عند أطوال موجية 290nm، 410nm، 790nm والتي يمكن أن تعزى إلى الانتقالات المدارية π-π^* التي تحصل في حلقة الـ benzenoid وإلى انتقال البولارون (أي بولارون إلى π^*)، الامتصاص الحاصل بفعل الإكسيتون في حلقة الـ quinonoid (أي π إلى بولارون) على الترتيب.

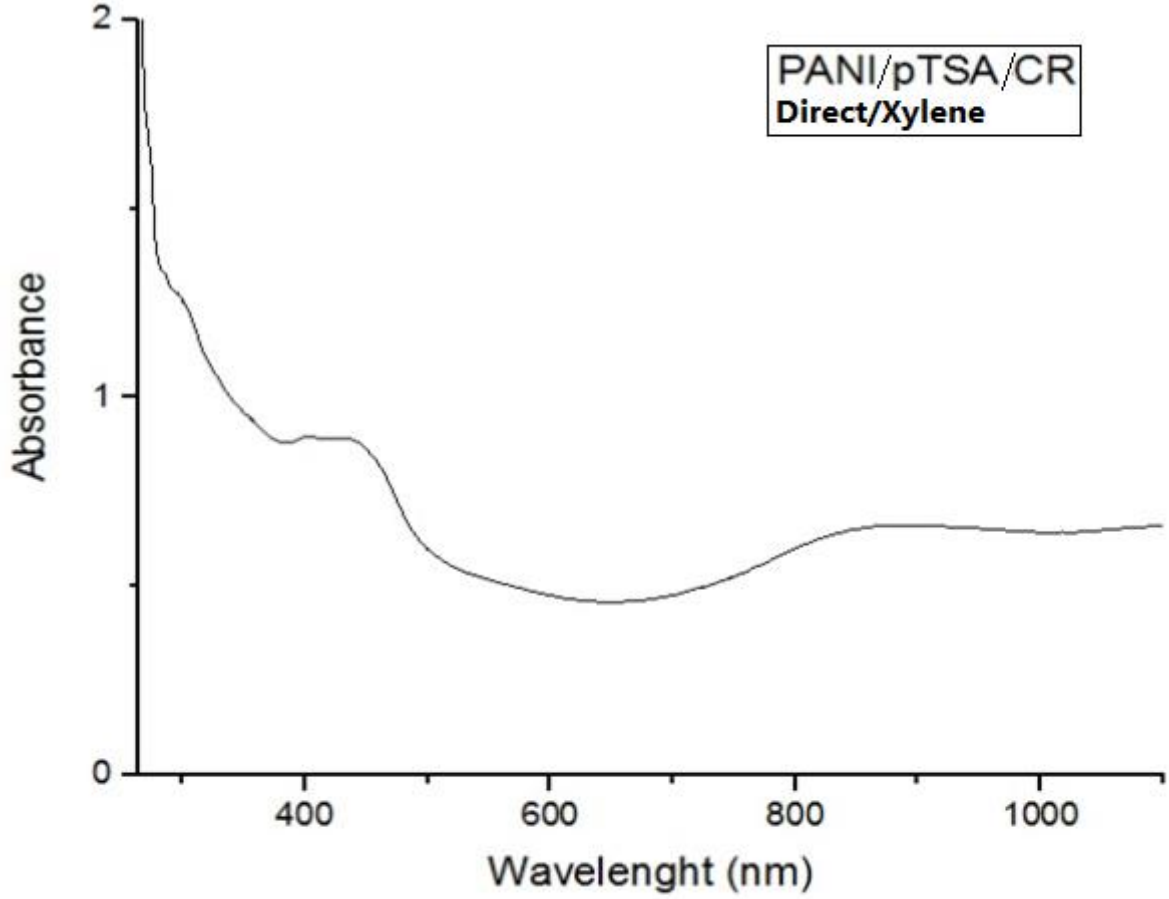
7-2 توصيف (UV-vis) لمعلق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة:



الشكل (33): طيف (UV-vis) لـ (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة:

يظهر الشكل (33) طيف UV-vis لـ (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة وجود ثلاثة عصابات امتصاص، عصابتي امتصاص عند أطوال موجية 300nm، 850nm تُعزى إلى الانتقالات المدارية π-π^* التي تحصل في حلقة الـ benzenoid وإلى الامتصاص الحاصل بفعل الإكسيتون (exciton) في حلقة الـ quinonoid على الترتيب (أي π إلى بولارون)، وكذلك عصابة امتصاص عند 410nm تُسند إلى انتقال البولارون.

8-2 توصيف (UV-vis) لمسحوق (PANI/pTSA/CR) المحضر في وسط من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة:



الشكل (34): طيف (UV-vis) لمسحوق(PANI/pTSA/CR) المحضر في وسط من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة.

يظهر الشكل (34) طيف UV-vis لـ (PANI/pTSA/CR)المحضر في وسط من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة وجود ثلاثة عصابات امتصاص عند أطوال موجيةnm320، nm420، nm850 تُعزى العُصابتين الأولى والثالثة إلى الانتقالات المدارية π-π^* التي تحصل في حلقة الـ benzenoid وإلى الامتصاص الحاصل بفعل الإكسيتون (exciton) في حلقة الـ quinonoid على التوالي (أي π إلى بولارون) ويُمكن أن تُسند عُصابة الامتصاص عند nm420 إلى انتقال البولارون (أي بولارون إلى π^*).

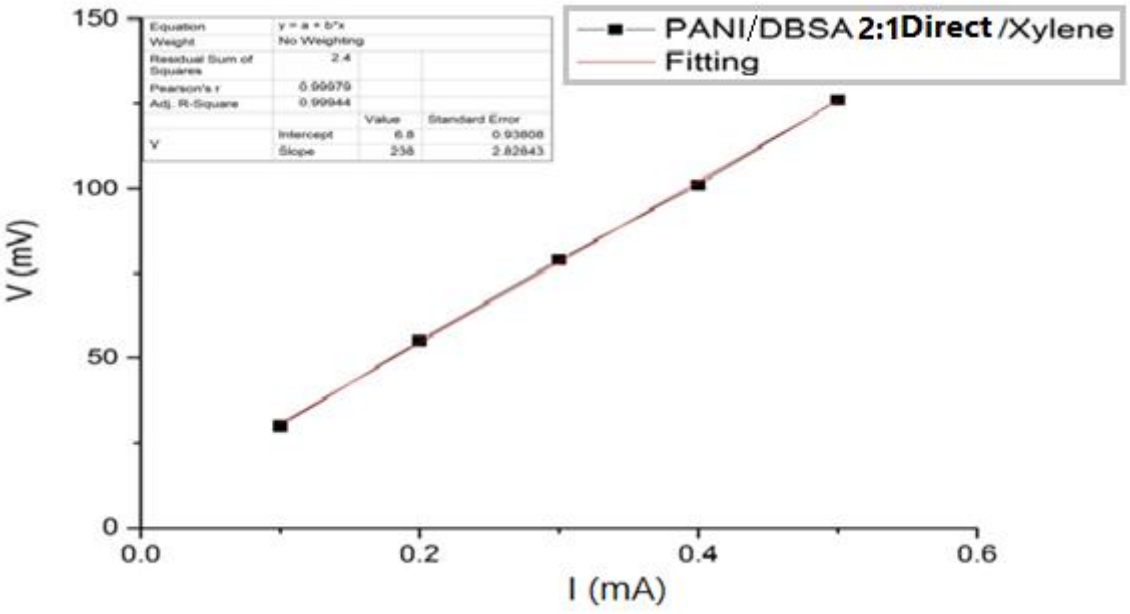
3-قياس الناقلية الكهربائية النوعية بطريقة المسابر الأربعة:

بعد غسل المعلقات والتخلص من وسط التعليق وتجفيفها، تطحن العينات جيداً وتضغط على شكل أقراص ضمن قالب. يتم أخذ قياس سماكة الأقراص باستخدام القدم ذات الورنية وأخذ المتوسط الحسابي للسماكات. يتم قياس الناقلية الكهربائية للأقراص بطريقة المسابر الأربعة بوضع العينات على تماس مع المسابر الأربعة كما هو موضح بالشكل (12)، وتسجل الفولطيات (V) بين المسبرين الثاني والثالث الناتجة عن تطبيق تيارات (I) ذات شدات مختلفة بين المسبرين الأول والأخير. يتم بعد ذلك رسم أفضل المستقيمات التي تربط بين النقاط التجريبية لكل عينة مدروسة الكمون بدلالة شدة التيار كما توضح الأشكال (35) (36) (37). نحصل على الميول ($\frac{V}{I}$) اللازمة في حساب الناقلية النوعية، اعتماداً على العلاقة:

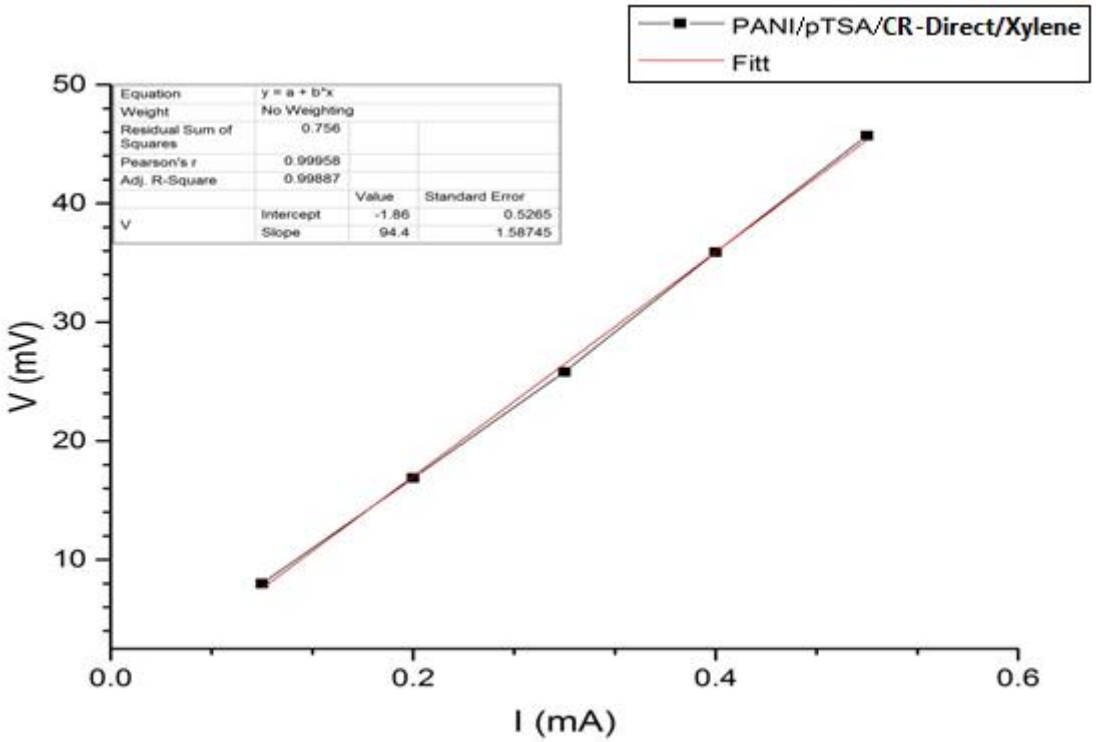
$$t << s: \qquad \rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right) . t. \left(\frac{V}{I}\right)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

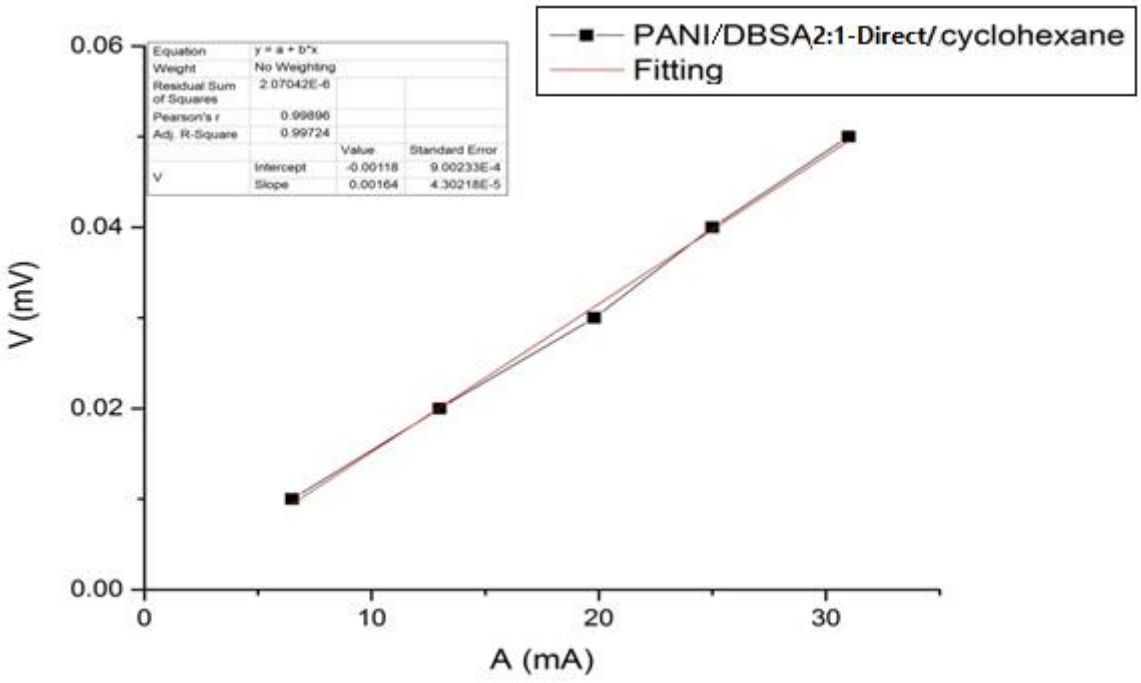
حيث (t) سماكة العينة و (s) البعد بين مسريين متتاليين. تجدر الإشارة إلى أن هذه العلاقة صالحة في الحالة ($t << s$) وهذا محقق في حالتنا.



الشكل (35): الكمون بدلالة شدة التيار لمسحوق (PANI/DBSA2:1) في وسط من الكزيلين.



الشكل (36): الكمون بدلالة شدة التيار لمسحوق (PANI/pTSA/CR)في وسط من الكزيلين.



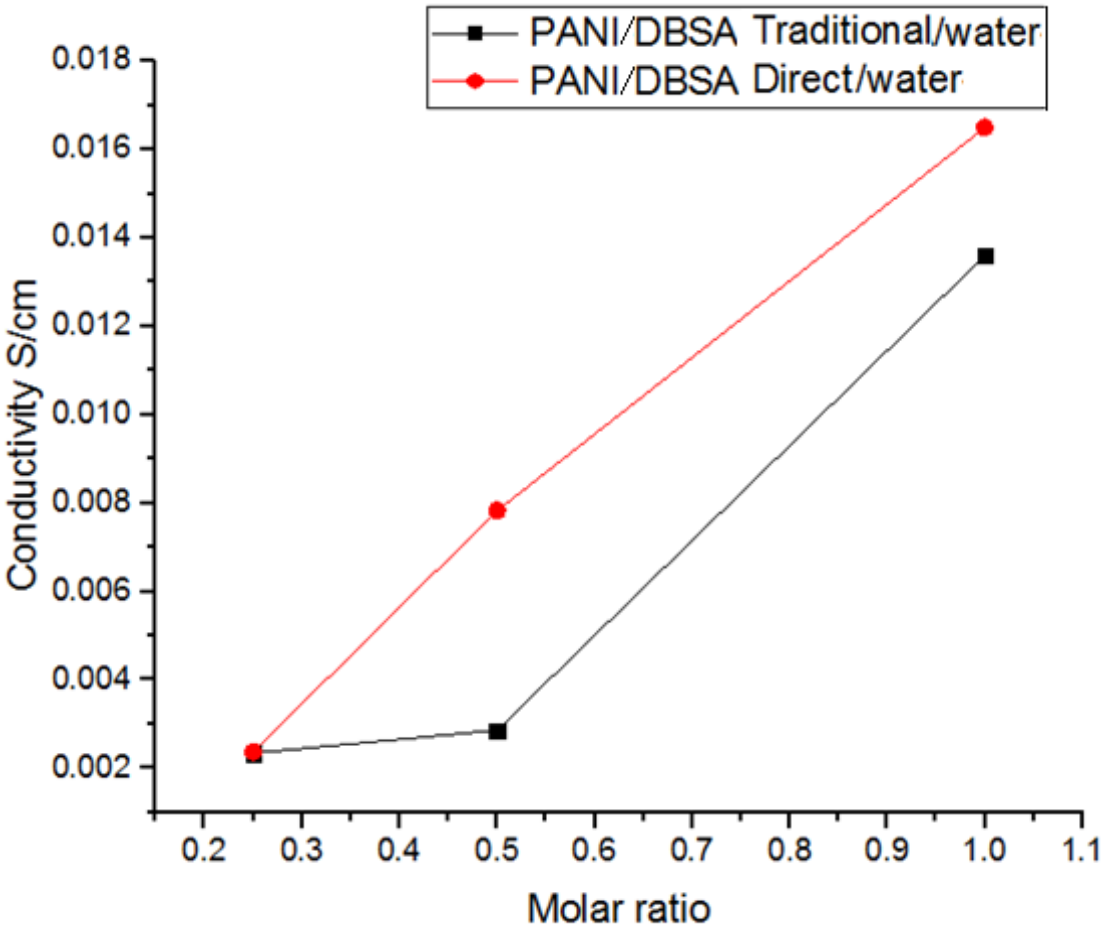
الشكل (37): الكمون بدلالة شدة التيار لمسحوق (PANI/DBSA2:1) في وسط من حلقي الهكسان.

العينات المحضرة	النسبة المولية أو المئوية	نوع الطريقة	وسط التعليق	الناقلية الكهربائية (S/cm)
PANI/DBSA	0.25	مباشرة	مائي	0.00237
	0.5			0.00783
	1			0.0165
PANI/DBSA	0.25	تقليدية	مائي	0.00234
	0.5			0.00286
	1			0.0136
PANI/PSS	10%	تقليدية	مائي	0.00342
	20%			0.0126
	30%			0.0179
	40%			0.0158
	50%			0.0115
	60%			0.00813
	70%			0.00433
PANI/DBSA	0.25	تقليدية	ACN	$2.54*10^{-4}$
	0.5			$4.34*10^{-4}$
	1			$6.6*10^{-4}$
PANI/DBSA	0.25	مباشرة	حلقي الهكسان	$1.1*10^{-3}$
	0.5			$2.1*10^{-3}$
	1			لم نتمكن من قياسها
PANI/DBSA	0.25	مباشرة	الكزيلين	$2.13*10^{-3}$
	0.5			$3.5*10^{-3}$
	1			لم نتمكن من قياسها
(PANI/pTSA/CR)	0.5	مباشرة	الكزيلين	$6.75*10^{-3}$

الجدول (11): قيم الناقليات الكهربائية الموافقة.

يلاحظ من الجدول (11) أن الناقلية الكهربائية لـ (PANI/DBSA) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة تزداد مع زيادة نسبة عامل الإشابة حيث ارتفعت من (0.00237 S/cm) عند النسبة المولية (0.25 =

$\frac{DBSA}{AN}$ وبلغت (0.0165 S/cm) عند النسبة المولية (1 = $\frac{DBSA}{AN}$)، كذلك الأمر عند تحضير معلق (PANI/DBSA) وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي لوحظ ارتفاع في الناقلية الكهربائية حيث بلغت (S/cm 0.0136). بمقارنة الناقلية الكهربائية لكل من الطريقتين المباشرة والتقليدية كما يبين الشكل (38) وجد أن الناقلية الكهربائية لـ (PANI/DBSA) المحضر وفق الطريقة المباشرة أعلى من الناقلية الكهربائية لـ(PANI/DBSA) المحضر وفق الطريقة التقليدية ما يثبت أن الطريقة المباشرة أكثر فعالية من الطريقة التقليدية يمكن تفسير ذلك انه عند غسل المعلقات وفق الطريقة التقليدية تم استنزاف عامل الإشابة والذي هو عامل التعليق نفسه ما ادى إلى انخفاض الناقلية الكهربائية، بالإضافة إلى ذلك فإن صعوبة تنقية المعلق المحضر وفق الطريقة التقليدية يمكن أن تكون سبباً في احتوائه على بعض الشوائب والتي تؤدي إلى انخفاض الناقلية.



الشكل (38): مقارنة الناقلية الكهربائية لمعلق (PANI/DBSA) المحضر وفق الطريقتين المباشرة والتقليدية في وسط مائي.

بالانتقال إلى الأوساط العضوية لوحظ أيضاً ارتفاع في الناقلية الكهربائية بزيادة عامل الإشابة (DBSA)، حيث ارتفعت الناقلية الكهربائية من ($1.1*10^{-3}$ S/cm) وحتى ($2.1*10^{-3}$ S/cm) عند النسب المولية $\frac{DBSA}{AN}$ (0.25-

0.5) على الترتيب عند التحضير في وسط من حلقي الهكسان، وارتفعت من ($2.13*10^{-3}$ S/cm) وحتى ($3.5*10^{-3}$ S/cm) في وسط من الكزيلين، لم نتمكن من قياس الناقلية الكهربائية عند النسبة المولية (1) لكل من الوسطين السابقين حيث كان من الصعوبة بمكان التخلص من المذيب وذلك بسبب استخدام كمية كبيرة من عامل التعليق مما يؤدي إلى تشكل حبيبات صغيرة جداً يصعب فصلها بالتثفيل. أما عند تحضير معلق (PANI/DBSA) في وسط من الاسيتونتريل وفق الطريقة التقليدية ازدادت الناقلية الكهربائية بزيادة عامل الإشابة كما هو الحال مع المعلقات السابقة لكن لوحظ انخفاض الناقلية الكهربائية بمقدار عشرة أضعاف بالمقارنة مع المعلقات السابقة، يمكن أن نعزو ذلك إلى أن الاسيتونتريل يتمتع بخواص قلوية لاحتوائه على زوج إلكتروني على ذرة الآزوت تجعله يتفاعل مع عامل الإشابة الحمضي ما يجعل من وسط التعليق منافساً للبولي أنيلين

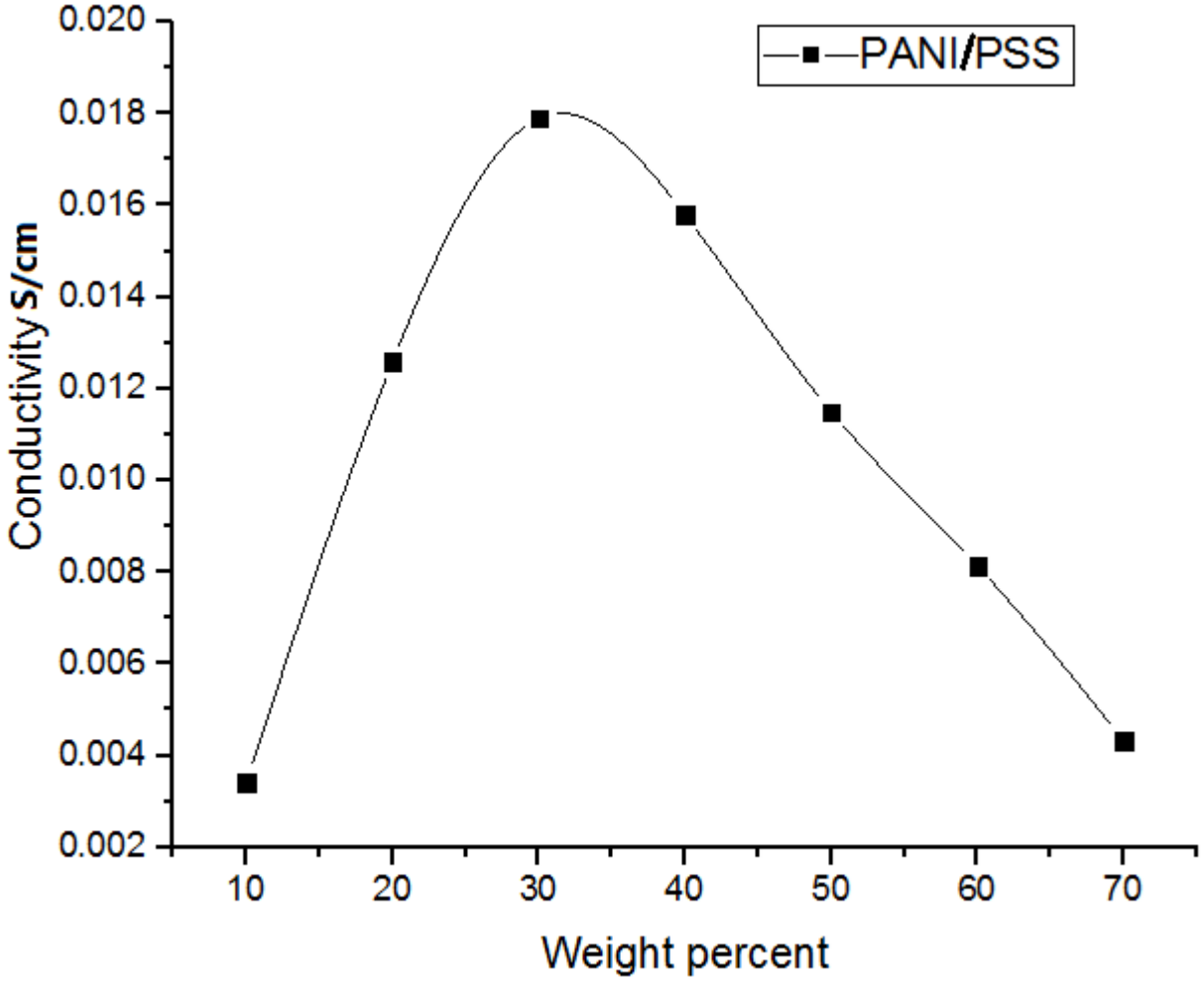
تم قياس الناقلية الكهربائية لمعلق (PANI/PSS) بعد تجفيفه، ودُرس أثر تغير النسبة المئوية لعامل التعليق على الناقلية الكهربائية، حيث لوحظ كما يبين الشكل (39) أنه وبزيادة النسبة المئوية لعامل التعليق حتى 30% تزداد الناقلية الكهربائية ويمكن التفسير كما يلي:

1- تتم عملية بلمرة الأنيلين ببيرسلفات الأمونيوم وبوجود حمض كلور الماء كعامل إشابة ويتشكل البولي أنيلين المشاب بالكلور PANI-Cl.
2- تتم عملية تبادل وفق ما يلي:

$$PANI\text{-}Cl + PSSNa \rightarrow PANI\text{-}PSS + NaCl$$

حيث: PANI-Cl: البولي أنيلين المشاب بالكلور، PANI-PSS البولي أنيلين المشاب ب PSS

وبهذه الطريقة يحل PSS محل الكلور كأيون مقابل (عامل إشابة) حيث أن الإشابة بحموض السلفونيك تعطي ناقلية أعلى بالمقارنة مع عوامل الإشابة الأخرى،[65] من ناحية أخرى نلاحظ انخفاض الناقلية الكهربائية عند نسبة $\frac{PSSNa}{AN}$ 40% وحتى نسبة $\frac{PSSNa}{AN}$: 70% يمكن أن نعزو الزيادة في الناقلية حتى بلوغها حداً معيناً ثم تناقصها إلى أنه يلزم كمية معينة من عامل التعليق لتقوم بالإشابة الأمر الذي يفسرزيادة الناقلية بداية مع رفع تركيز عامل الإشابة حتى بلوغ تمام الإشابة للسلاسل البوليميرية، وبعد ذلك، تؤدي إضافة عامل التعليق إلى تخفيض الناقلية لأنّ PSSNa مادة عازلة كهربائياً.



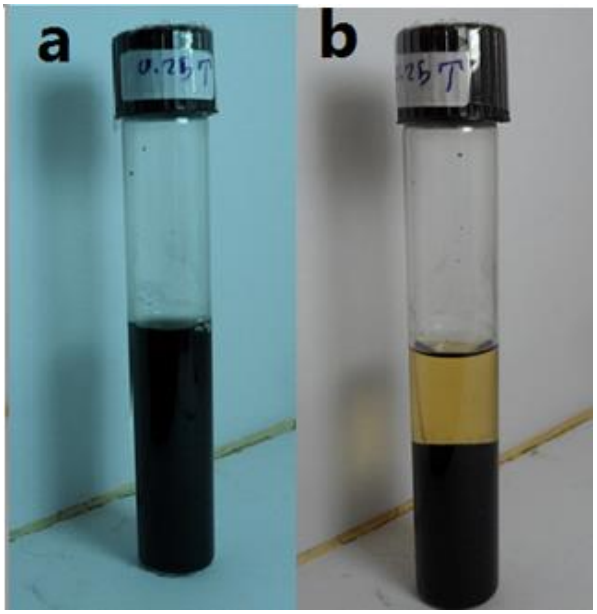
الشكل (39): دراسة أثر تغير النسبة المئوية لعامل التعليق (PSSNa) على الناقلية الكهربائية للبولي أنيلين.

4-دراسة زمن استقرار المعلقات:

4-1 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية:

4-1-1 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA4:1):

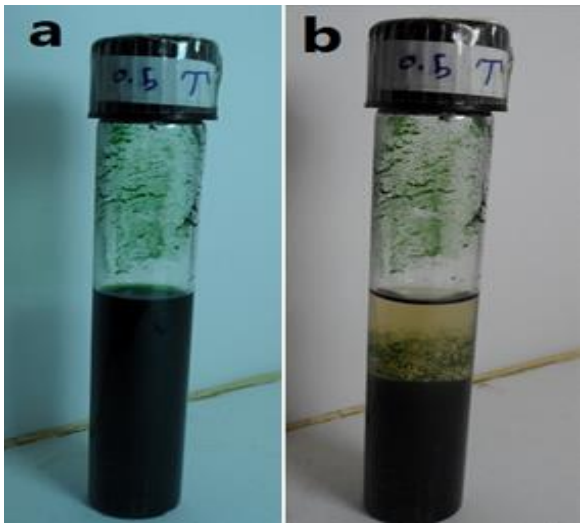
يبين الشكل (40) دراسة استقرار المعلق ذي النسبة المولية $\frac{DBSA}{AN}$ = 0.25 المحضر وفق الطريقة التقليدية حيث يظهر الشكل (40-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (40-b) المعلق عند ترسبه بعد ثلاثة أيام.



الشكل (40): دراسة استقرار المعلق (PANI/DBSA4:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية حيث يبين الشكل (a) المعلق في اللحظة (0) ويبين الشكل (b) المعلق بعد ترسبه بعد ثلاثة أيام.

2-1-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA2:1):

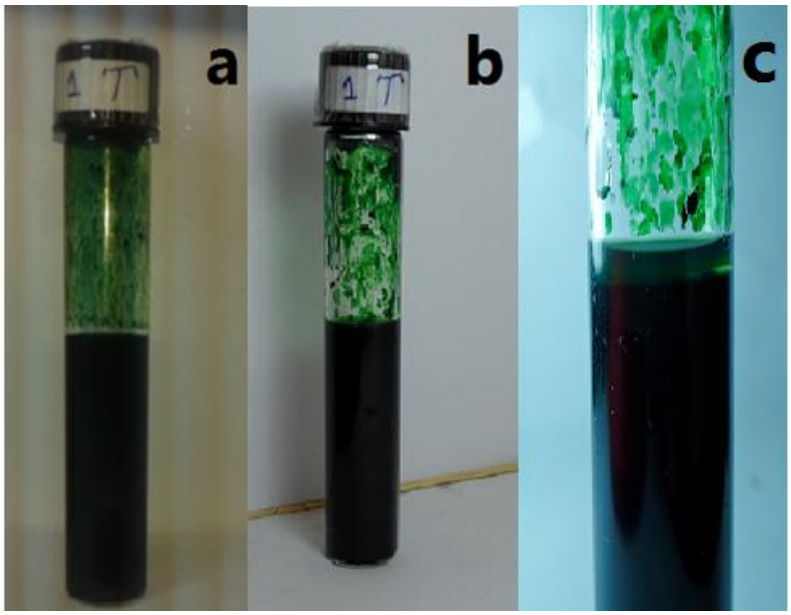
دُرس استقرار المعلق ذي النسبة المولية $\frac{\text{DBSA}}{\text{AN}}$ = 0.5 المحضر وفق الطريقة التقليدية حيث يظهر الشكل (41-a) المعلق عند اللحظة 0 في حين يظهر الشكل (41-b) المعلق عند ترسبه سبعة أيام.



الشكل (41): دراسة استقرار المعلق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية حيث يبين الشكل (a) المعلق في اللحظة (0) ويبين الشكل (b) المعلق بعد ترسبه بعد خمسة أيام.

3-1-4 دراسة زمن استقرار المعلق(PANI/DBSA1:1):

تمت دراسة استقرار المعلق (PANI/DBSA) ذي النسبة المولية $\frac{DBSA}{AN}$ = 1 المحضر وفق الطريقة التقليدية كما يبين الشكل (42) حيث يظهر الشكل (42-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (42-b) المعلق بعد 7 أشهر ويظهر الشكل (42-C) المعلق بعد 8 أشهر وقد انهار الاستقرار.



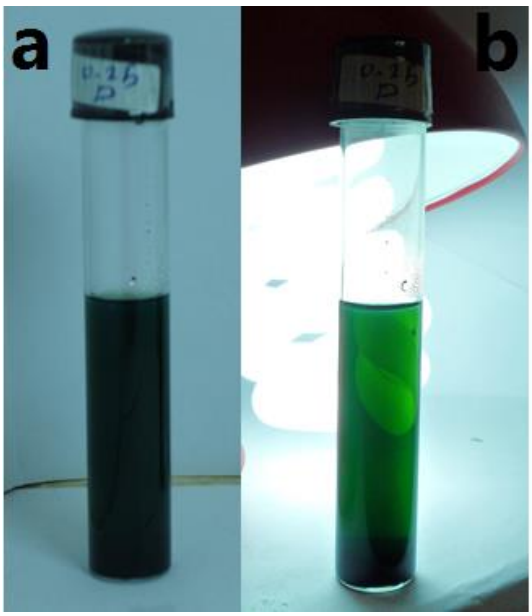
الشكل (42): دراسة استقرار المعلق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية حيث يبين الشكل (a) المعلق في اللحظة (0) ويبين الشكل (b) المعلق بعد ترسبه بعد 240 يوماً.

نستنتج مما سبق أن زيادة نسبة عامل التعليق يزيد من استقرار المعلقات وثباتها مع الزمن وأن النسبة المولية (1) أبدت استقراراً عالياً مقارنة بالنسبة المولية (0.25، 0.5).

2-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة:

1-2-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA4:1):

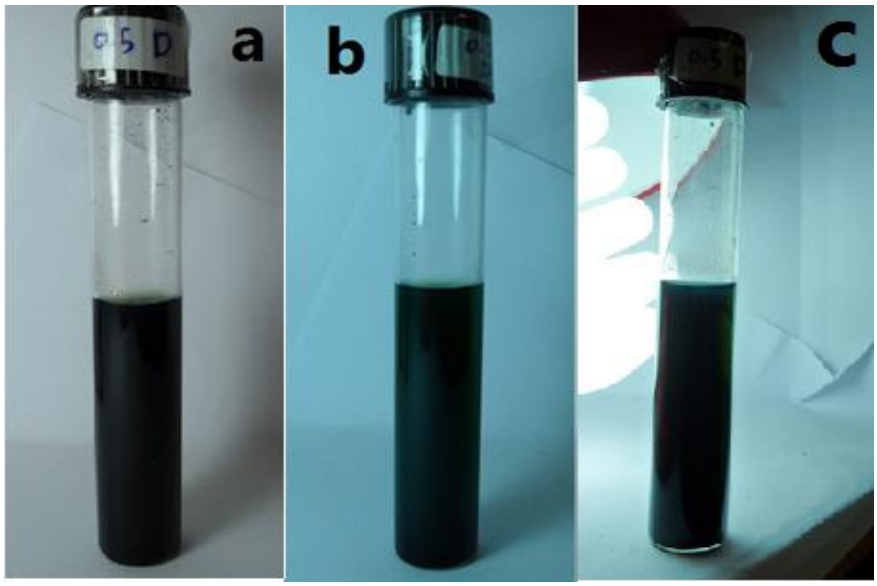
يبين الشكل (43) دراسة استقرار المعلق ذي النسبة المولية $\frac{DBSA}{AN}$ = 0.25 المحضر وفق الطريقة المباشرة حيث يظهر الشكل (43-a) المعلق في اللحظة 0 ويظهر الشكل (43-b) المعلق بعد ثلاثة أشهر، يلاحظ أن المعلق قد ترسب بشكل جزئي وأنه لايزال جزء من المعلق مبعثراً في وسط التعليق، يمكن أن نعزو ذلك إلى اختلاف أطوال السلاسل البوليميرية وأن السلاسل الأطول ذات الوزن الجزيئي الأعلى ترسبت أولاً.



الشكل (43): دراسة استقرار المعلق (PANI/DBSA 4:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة حيث يبين الشكل (a) المعلق في اللحظة (0) ويبين الشكل (b) المعلق بعد ترسبه بعد 90 يوماً.

2-2-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA2:1):

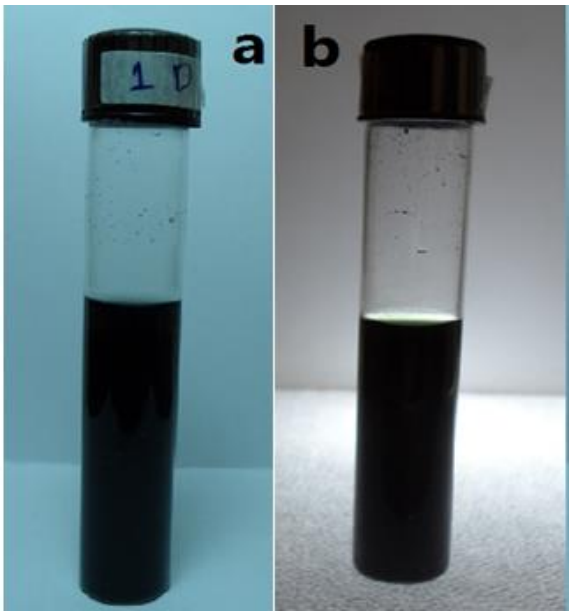
دُرس استقرار المعلق ذي النسبة المولية $\frac{\text{DBSA}}{\text{PANI}}$ = 0.5 المحضر وفق الطريقة المباشرة حيث يظهر الشكل (44-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (44-b) والشكل (44-c) المعلق بعد 4 أشهر حيث ترسب.



الشكل (44): دراسة استقرار المعلق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة حيث يبين الشكل (a) المعلق في اللحظة (0) ويبين الشكل (b) المعلق بعد ترسبه بعد120 يوماً.

3-2-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA1:1):

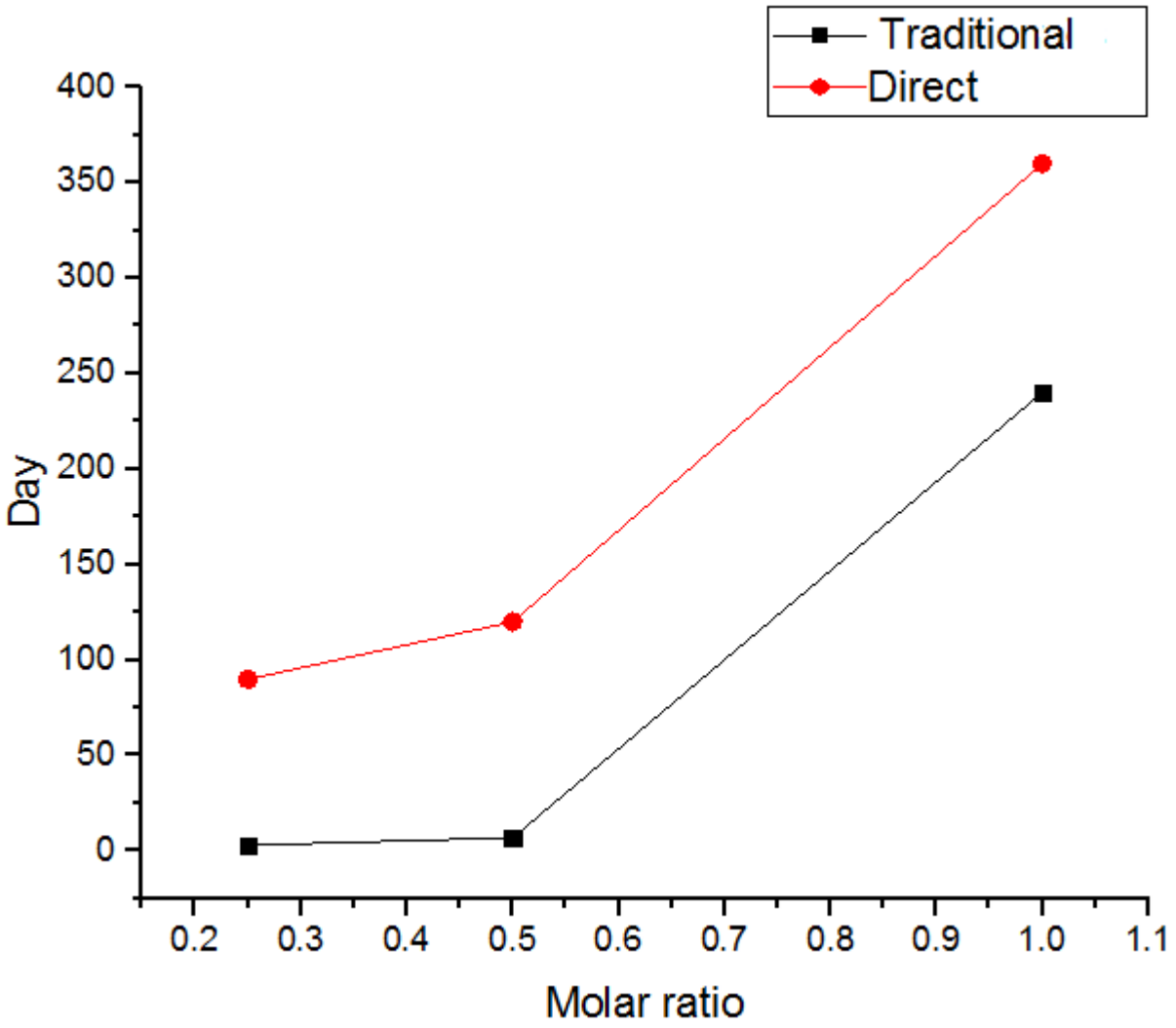
تمت دراسة استقرار المعلق (PANI/DBSA) ذي النسبة المولية $\frac{DBSA}{AN}$ = 1 المحضر وفق الطريقة التقليدية كما يبين الشكل (45) حيث يظهر الشكل (45-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (45-b) المعلق بعد 12 شهراً حيث لازال المعلق مستقراً.



الشكل (45): دراسة استقرار المعلق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة حيث يبين الشكل (a) المعلق في اللحظة (0) ويبين الشكل (b) المعلق بعد ترسبه بعد 360 يوماً.

نستنتج مما سبق أن النسبتين الموليتين (0.5، 1) أكثر استقراراً مع الزمن من النسبة (0.25) وأنه بزيادة نسبة عامل التعليق يزداد الاستقرار.

ومما يجدر الإشارة إليه أن المعلقات المحضرة وفق الطريقة المباشرة قد أبدت استقراراً أعلى من نظيراتها المحضرة وفق الطريقة التقليدية فعند مقارنة النسب المولية (0.25، 0.5) المحضرة وفق الطريقة المباشرة مع النسب نفسها المحضرة وفق الطريقة التقليدية نجد أنها استغرقت أشهراً حتى الترسب في حين لم تتعد الأسبوع وفق الطريقة التقليدية انظر الشكل (46).

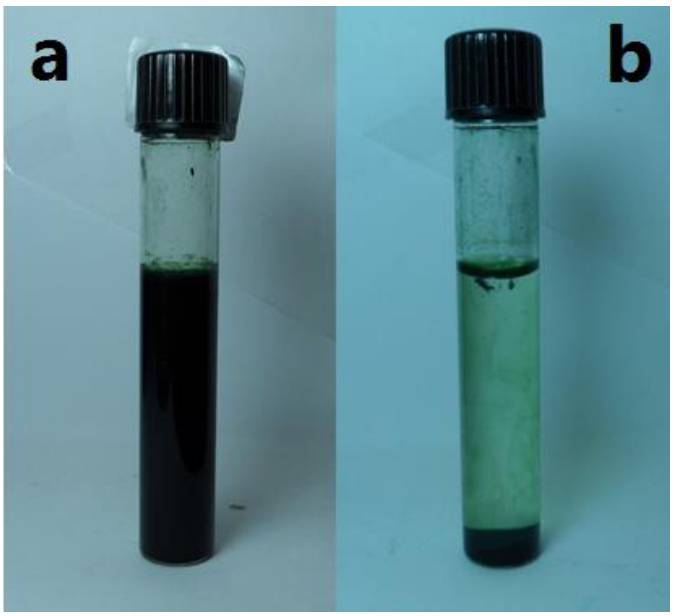


الشكل (46): يبين الشكل مقارنة بين الطريقتين المباشرة والتقليدية من حيث الزمن اللازم لترسب المعلقات بدلالة النسب المولية.

4-3-دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/PSS) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية:

4-3-1 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/PSS10:1):

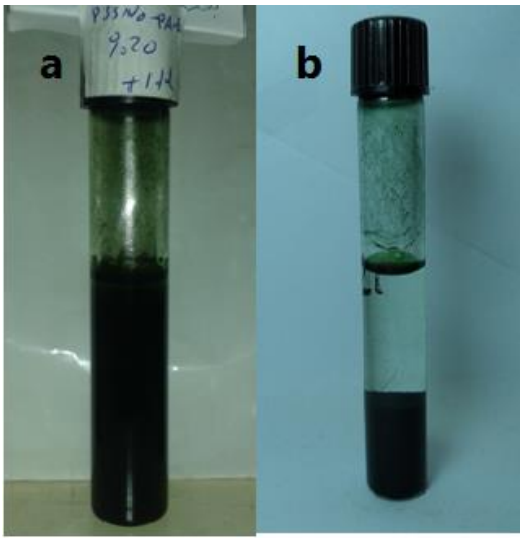
تمت دراسة استقرار المعلق (PANI/PSS) المحضر وفق الطريقة التقليدية عند النسبة الوزنية 10% لعامل التعليق كما يبين الشكل (47) حيث يظهر الشكل (47-a) المعلق عند اللحظة 0 ويبين الشكل (47-b) ترسب المعلق بعد ثلاثة أيام.



الشكل (47): دراسة استقرار المعلق (PANI/PSS10:1 w/w) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي حيث يبين الشكل (a) المعلق في اللحظة (0) ويبين الشكل (b) المعلق بعد ترسبه.

2-3-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/PSS10:2 w/w):

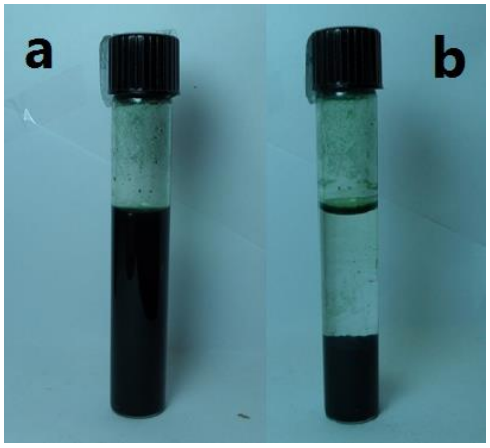
دُرس استقرار المعلق (PANI/PSS) المحضر عند نسبة وزنية 20% لعامل التعليق كما يبين الشكل (48) حيث يظهر ترسب المعلق بعد خمسة أيام.



الشكل (48): دراسة استقرار المعلق (PANI/PSS10:2 w/w) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي حيث يبين الشكل (a) المعلق في اللحظة (0) ويبين الشكل (b) المعلق بعد ترسبه.

3-3-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/PSS10:3 w/w):

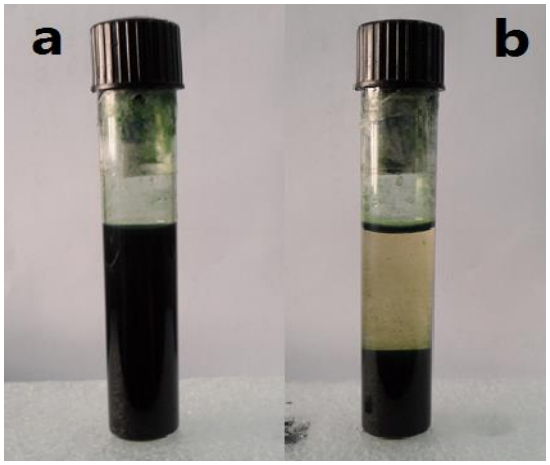
حيث دُرس استقرار المعلق (PANI/PSS10:3 w/w) بزيادة نسبة عامل التعليق إلى 30% حيث استمر استقرار المعلق ثمانية أيام كما يبين الشكل (49) حيث يظهر الشكل (49-a) المعلق عند اللحظة 0 ويبين الشكل (49-b) ترسب المعلق.



الشكل (49): دراسة استقرار المعلق (PANI/PSS10:3 w/w) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي حيث يبين الشكل (a) المعلق في اللحظة (0) ويبين الشكل (b) المعلق بعد ترسبه بعد ثمانية أيام.

4-3-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/PSS10:4 w/w):

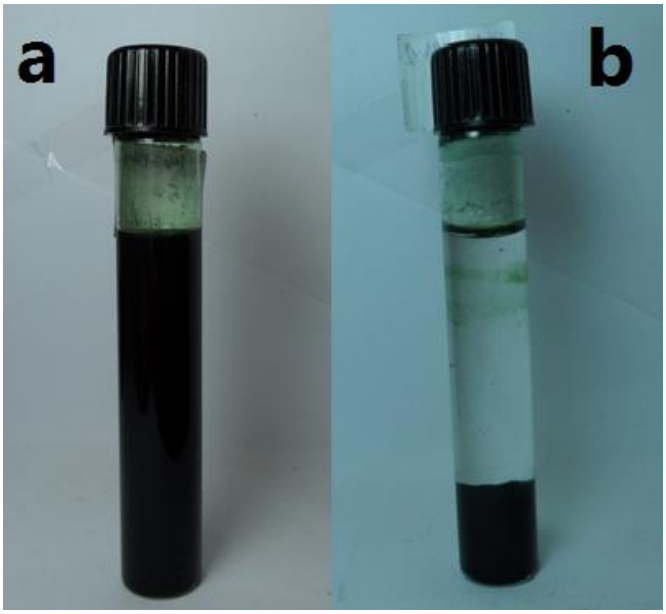
تمت دراسة استقرار المعلق (PANI/PSS10:4 w/w) المحضر وفق الطريقة التقليدية كما يبين الشكل (50) حيث يظهر الشكل (50-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (50-b) المعلق بعد 11 يوماً.



الشكل (50): دراسة استقرار المعلق(PANI/PSS10:4 w/w) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي حيث يبين الشكل (a) المعلق في اللحظة (0) ويبين الشكل (b) المعلق بعد ترسبه بعد 11 يوماً.

4-3-5 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/PSS10:5):

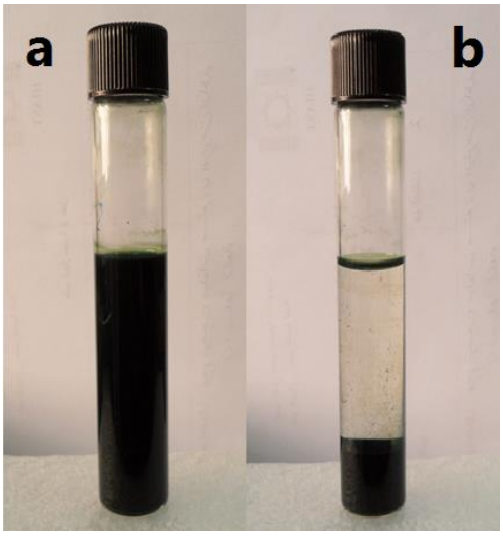
دُرس عند زيادة نسبة عامل التعليق إلى 50% زمن استقرار معلق (PANI/PSS) والذي بقي مستقراً حتى خمسة عشر يوماً كما يبين الشكل (51) حيث يظهر الشكل (51-a) المعلق في اللحظة 0 ويظهر الشكل (51-b) المعلق بعد ترسبه.



الشكل (51): دراسة استقرار المعلق (PANI/PSS10:5w/w) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي حيث يبين الشكل a المعلق في اللحظة 0 ويبين الشكل b المعلق بعد ترسبه.

4-3-6 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/PSS10:6w/w):

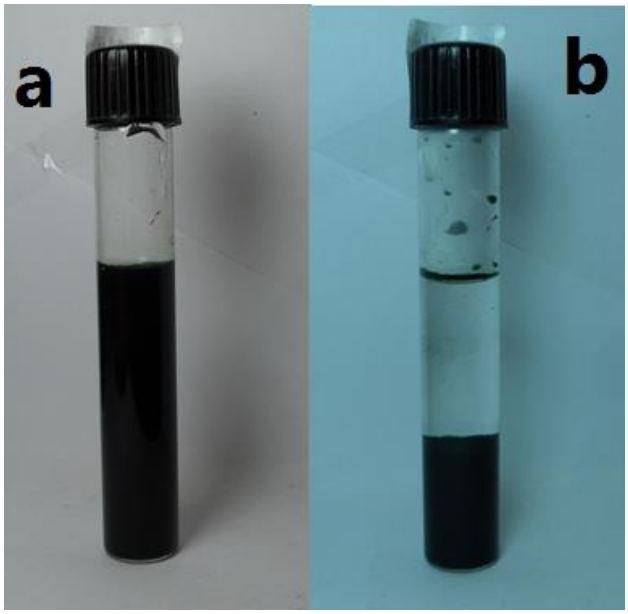
يبين الشكل (52) دراسة زمن استقرار معلق PANI/PSS ذي النسبة الوزنية 60% للمثبت والمحضر وفق الطريقة التقليدية حيث يظهر الشكل (52-a) المعلق في اللحظة 0 ويظهر الشكل (52-b) المعلق بعد 27 يوماً.



الشكل (52): دراسة استقرار المعلق (PANI/PSS10:6w/w) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي.

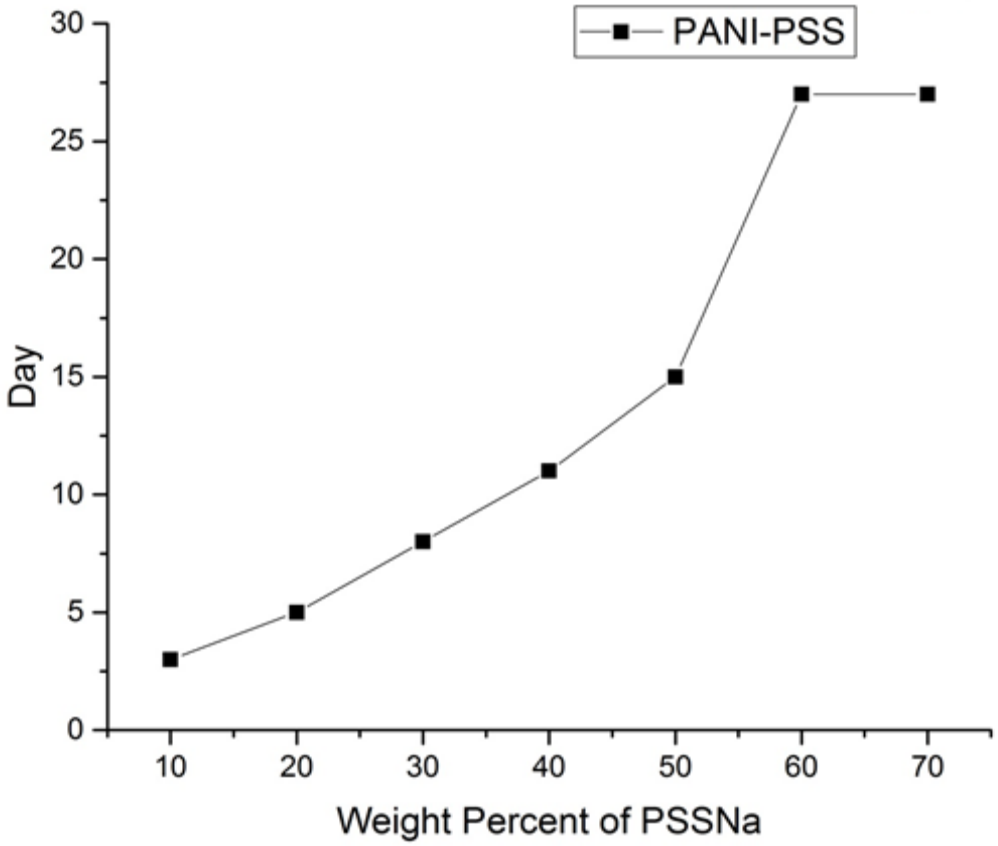
7-3-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/PSS10:7w/w):

يبين الشكل (53) دراسة استقرار المعلق ذي النسبة الوزنية (70%) للمثبت والمحضر وفق الطريقة التقليدية حيث يظهر الشكل (53-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (53-b) المعلق عند ترسبه بعد 27 يوماً.



الشكل (53): دراسة استقرار المعلق (PANI/PSS10:7w/w) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي.

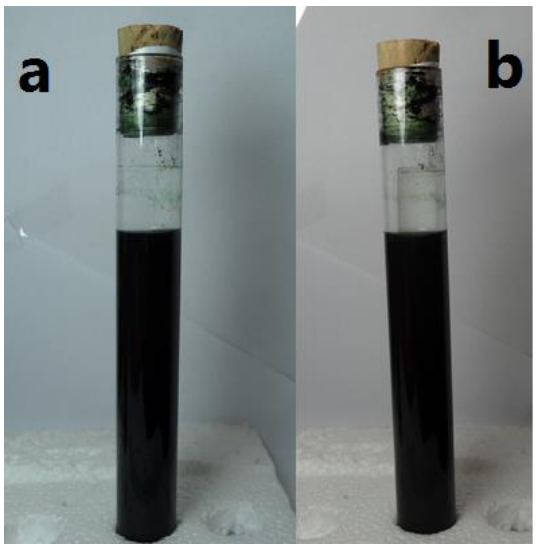
نلاحظ أنه وبزيادة عامل التعليق يزداد استقرار المعلقات مع الزمن حيث ازداد الاستقرار من النسبة 10% وحتى 60% وأن زيادة عامل التعليق بعد هذه النسبة لم تظهر زيادة في الاستقرار الشكل (54).



الشكل (54): الزمن اللازم لترسب معلقات (PANI/PSS) بدلالة تغير النسبة المئوية الوزنية.

8-3-4 دراسة أثر عملية الغسيل على استقرار المعلقات:

يظهر الشكل (55) معلق (PANI/PSS10:7w/w) محضر وفق الطريقة التقليدية وأن هذا المعلق لم تجر عليه عملية غسيل كما أجريت على المعلقات السابقة حيث يظهر الشكل (55-a) المعلق في اللحظة 0 ويظهر الشكل (55-b) بعد 5 أشهر ولازال المعلق مستقراً حتى اللحظة. نستنتج مما سبق أن لعملية الغسيل أثراً سلبياً على استقرار المعلقات حيث يقل زمن استقرارها، يمكن أن نعزو ذلك إلى أن عملية الغسيل المتلاحق للمعلقات تستنزف عامل التعليق مما يقلل من زمن الاستقرار.

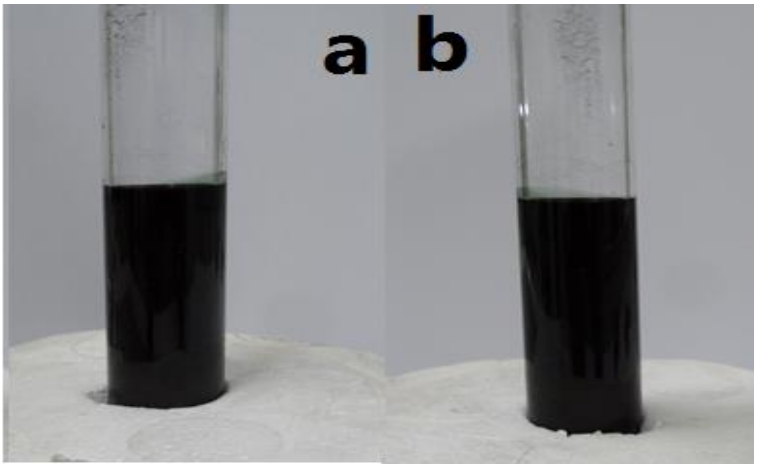


الشكل (55): دراسة استقرار المعلق(PANI/PSS10:7 w/w) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي قبل عملية غسل المعلق.

4-5 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA) المحضر في وسط عضوي من الاسيتونتريل وفق الطريقة التقليدية:

4-5-1 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA4:1):

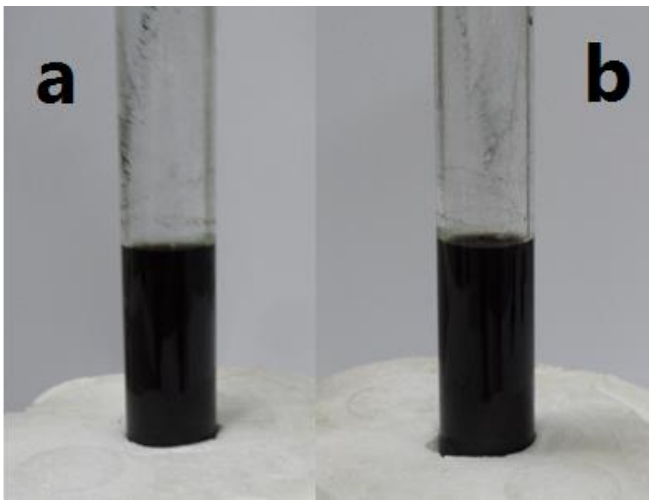
دُرس استقرار المعلق ذي النسبة المولية $\frac{\text{DBSA}}{\text{AN}}$ = 0.25 المحضر وفق الطريقة التقليدية حيث يظهر الشكل (56-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (56-b) المعلق بعد ثلاثة أشهر حيث لازال المعلق مستقراً.



الشكل (56): دراسة استقرار المعلق (PANI/DBSA4:1) المحضر في وسط من الاستونتريل.

4-5-2 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA2:1):

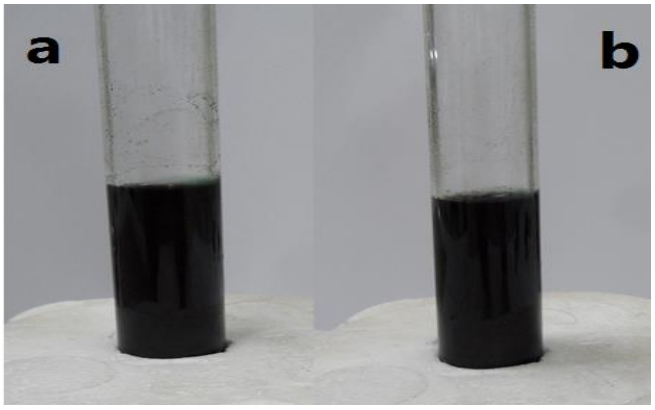
يظهر الشكل (57) دراسة استقرار المعلق ذي النسبة المولية $\frac{\text{DBSA}}{\text{AN}}$ = 0.5 حيث يظهر الشكل (57-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (57-b) المعلق بعد ثلاثة أشهر ولازال المعلق مستقراً.



الشكل (57): دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من الاستونتريل بعد ثلاثة أشهر.

3-5-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA1:1):

تمت دراسة استقرار المعلق (DBSA/PANI) ذي النسبة المولية $\frac{\text{DBSA}}{\text{AN}} = 1$ المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط من الاسيتونتريل كما يبين الشكل (58) حيث يظهر الشكل (58-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (58-b) المعلق بعد ستة أسابيع حيث لازال المعلق مستقراً.

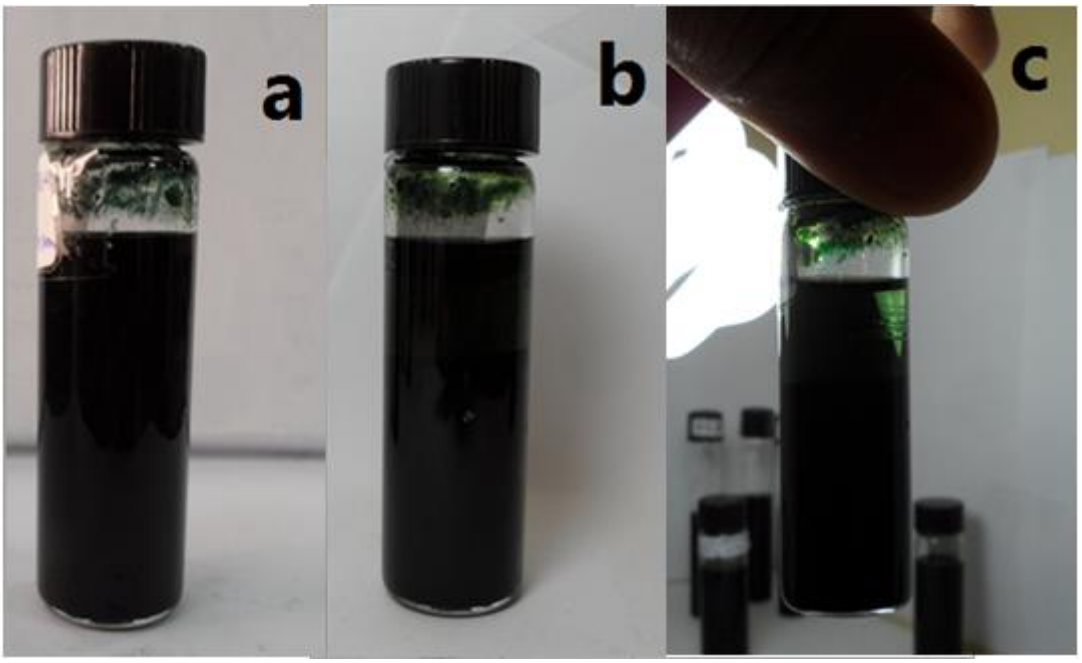


الشكل (58): دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط من الاستونتريل وفق الطريقة التقليدية بعد ثلاثة أشهر.

6-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA) المحضر في وسط عضوي من حلقي الهكسان وفق الطريقة المباشرة:

1-6-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA4:1):

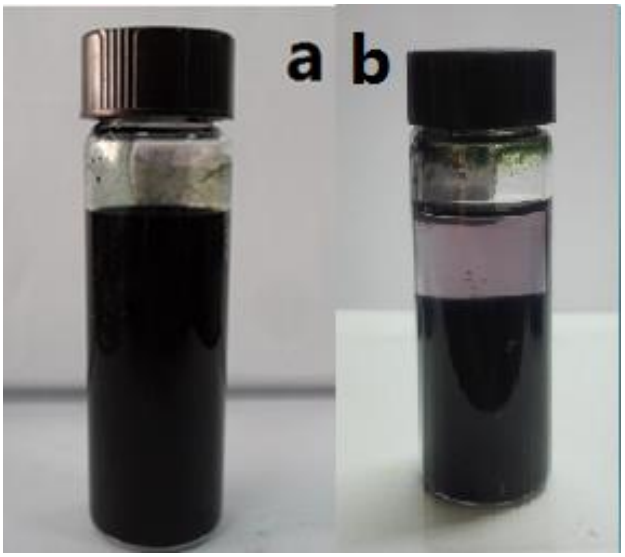
يظهر الشكل (59) دراسة استقرار المعلق ذي النسبة المولية $\frac{DBSA}{AN}$ = 0.25 حيث يظهر الشكل (59-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (59-b) والشكل (59-c) المعلق بعد ثلاث أسابيع حيث يظهر ترسب المعلق.



الشكل (59): دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط من حلقي الهكسان بعد ثلاثة أسابيع.

2-6-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA2:1):

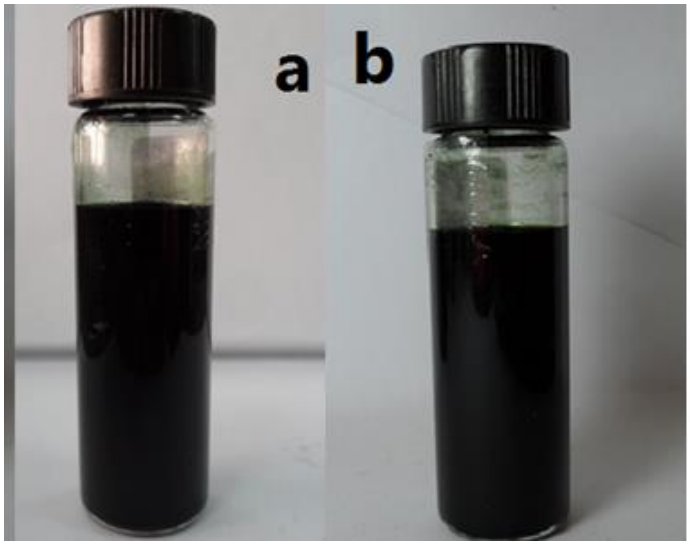
دُرس استقرار المعلق ذي النسبة المولية $\frac{DBSA}{AN}$ = 0.5 المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط عضوي من حلقي الهكسان حيث يظهر الشكل (60-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (60-b) المعلق بعد ثمانية أسابيع حيث ترسب المعلق.



الشكل (60): دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من حلقي الهكسان بعد ثمانية أسابيع.

3-6-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA1:1):

تمت دراسة استقرار المعلق (PANI/DBSA) ذي النسبة المولية $\frac{DBSA}{AN}$ = 1 المحضر وفق الطريقة المباشرة كما يبين الشكل (61) حيث يظهر الشكل (61-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (61-b) المعلق بعد ثلاثة أشهر حيث لازال المعلق مستقراً.



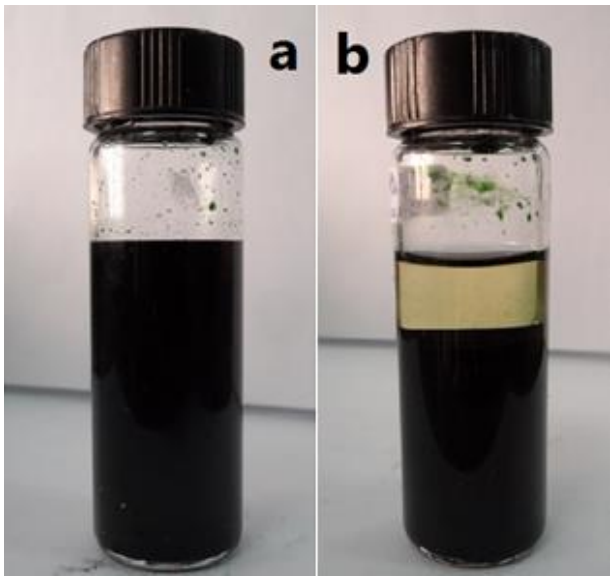
الشكل (61): دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط من حلقي الهكسان بعد ثلاثة أشهر.

أظهرت الدراسة أن المعلق (PANI/DBSA) المحضر في وسط من حلقي الهكسان يزداد استقراره بزيادة نسبة عامل التثبيت.

4-7-دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA) المحضر في وسط عضوي من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة:

4-7-1 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA4:1):

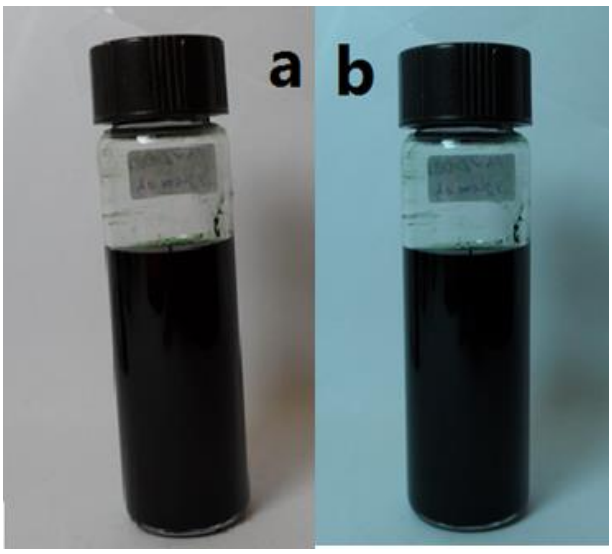
دُرس استقرار المعلق ذي النسبة المولية $\frac{\text{DBSA}}{\text{AN}}$ = 0.25 المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط عضوي من الكزيلين حيث يظهر الشكل (62-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (62-b) المعلق بعد ثلاث أسابيع.



الشكل (62): دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA 4:1) المحضر في وسط من الكزيلين بعد ثلاثة أسابيع.

4-7-2 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA2:1):

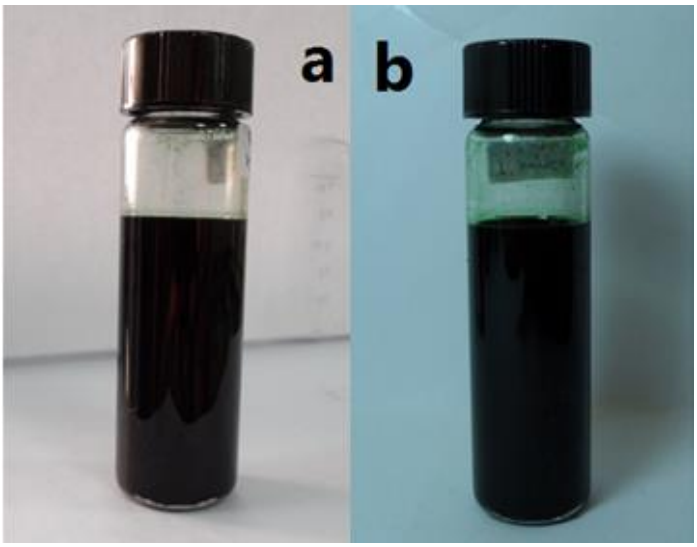
يبين الشكل (63) دراسة استقرار المعلق ذي النسبة المولية $\frac{\text{DBSA}}{\text{AN}}$ = 0.5 حيث يظهر الشكل (63-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (63-b) المعلق بعد ثلاثة أشهر ويظهر جلياً استمرار استقرار المعلق.



الشكل (63): دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من الكزيلين بعد ثلاثة أشهر.

3-7-4 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA1:1):

تمت دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA) ذي النسبة المولية $\frac{DBSA}{AN}$ = 1 وكما يبين الشكل (64) استمرار استقرار المعلق بعد خمسة أسابيع حيث يظهر الشكل (64-a) المعلق عند اللحظة 0 ويظهر الشكل (64-b) المعلق بعد ثلاثة أشهر.

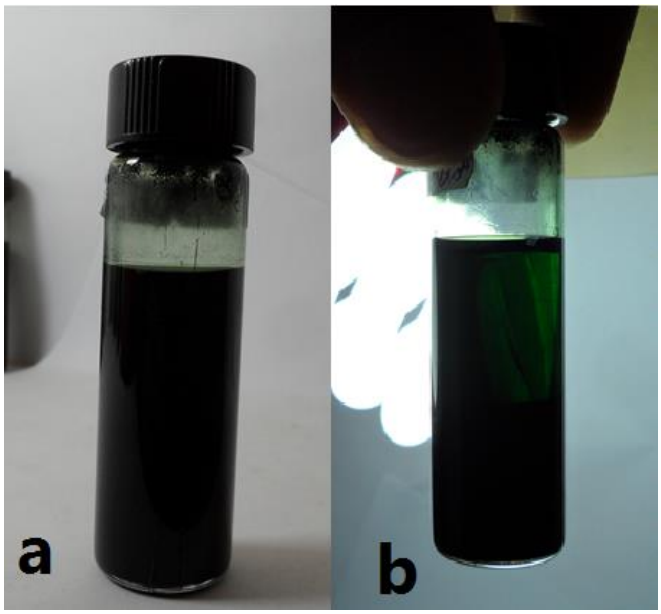


الشكل (64): دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط من الكزيلين بعد ثلاثة أشهر

نستنتج أن زيادة عامل التعليق أدى إلى زيادة في زمن استقرار المعلق، كما هو الحال مع المعلقات المائية في الطريقتين المباشرة والتقليدية.

4-8 دراسة زمن استقرار المعلق (PANI/pTSA/CR) المحضر في وسط عضوي من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة:

تمت دراسة زمن استقرار المعلق المحضر من البولي أنيلين المُشاب بـ (pTSA) وباستخدام مطاط كلوروبرين كعامل تعليق حيث يظهر الشكل (65-a) المعلق في اللحظة 0 والشكل (65-b) يظهر المعلق بعد ثلاثة أسابيع وقد ترسب.



الشكل (65): دراسة زمن استقرار معلق (PANI/pTSA/CR) المحضر في وسط من الكزيلين بعد ثلاثة أسابيع.

يظهر الجدول (12) المعلقات لمحضرة وزمن استقرار كل منها.

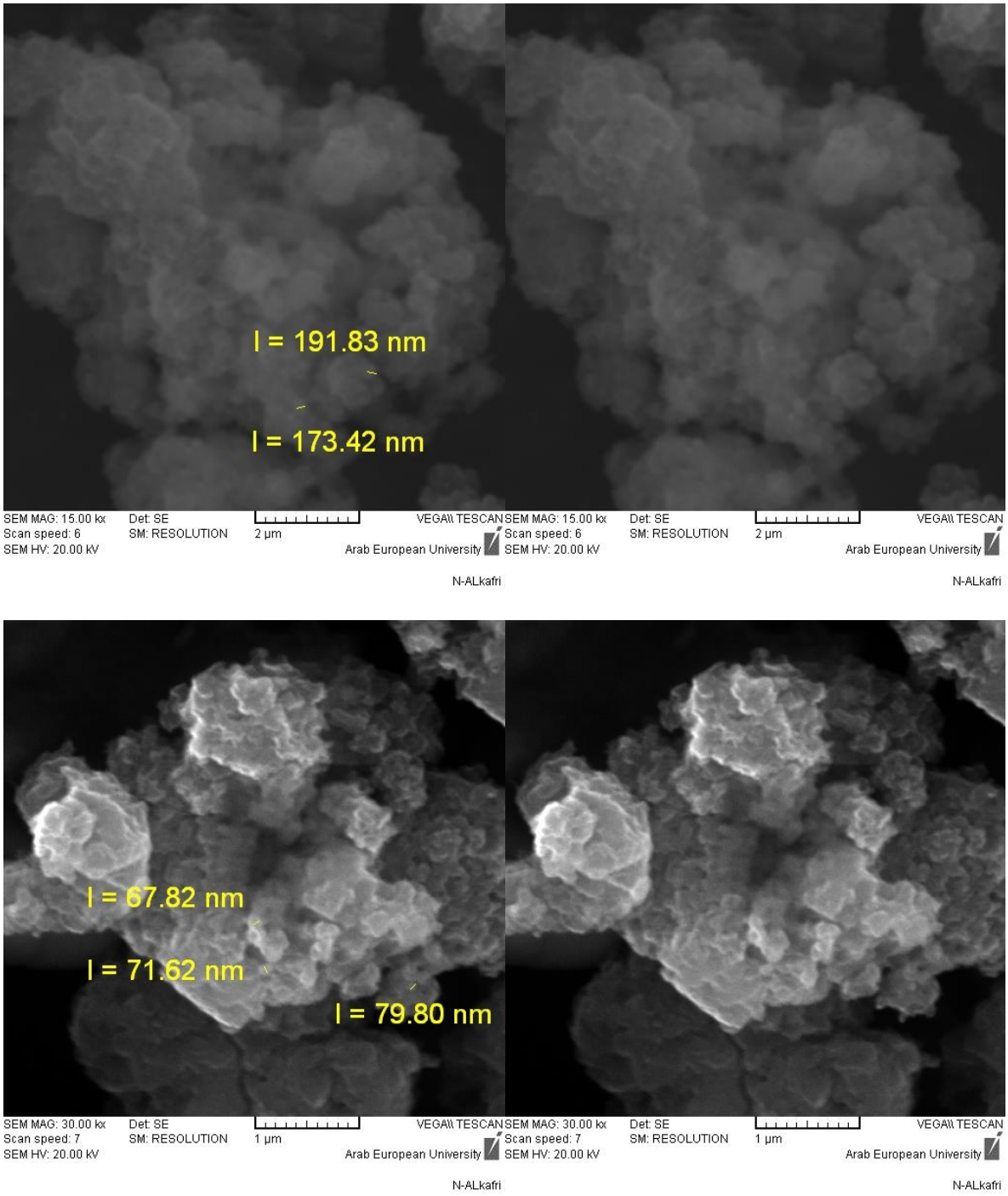
العينات المحضرة	النسبة المولية أو المئوية	نوع الطريقة	وسط التعليق	زمن الاستقرار يوم
PANI/DBSA	0.25	تقليدية	مائي	3
	0.5			7
	1			240
PANI/DBSA	0.25	مباشرة	مائي	90
	0.5			120
	1			360
PANI/PSS	10%	تقليدية	مائي	3
	20%			5
	30%			8
	40%			11
	50%			15
	60%			27
	70%			27
PANI/DBSA	0.25	تقليدية	ACN	استمرار استقرار المعلق لأكثر من 90 يوماً
	0.5			استمرار استقرار المعلق لأكثر من 90 يوماً
	1			استمرار استقرار المعلق لأكثر من 90 يوماً
PANI/DBSA	0.25	مباشرة	حلقي الهكسان	21
	0.5			60
	1			استمرار التعليق أكثر من 60
PANI/DBSA	0.25	مباشرة	الكزيلين	21
	0.5			90
	1			استمرار التعليق أكثر من 90
PANI/pTSA/CR	0.5	مباشرة	الكزيلين	21

الجدول (12): ملخص يظهر زمن استقرار كل معلق.

5-دراسة البنية المجهرية:

تمت دراسة البنية المجهرية لبعض العينات بأخذ صور (SEM) بعد تجفيف المعلقات والتخلص من وسط التعليق.

5-1 دراسة البنية المجهرية لمسحوق (PANI/DBSA1:1) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي:

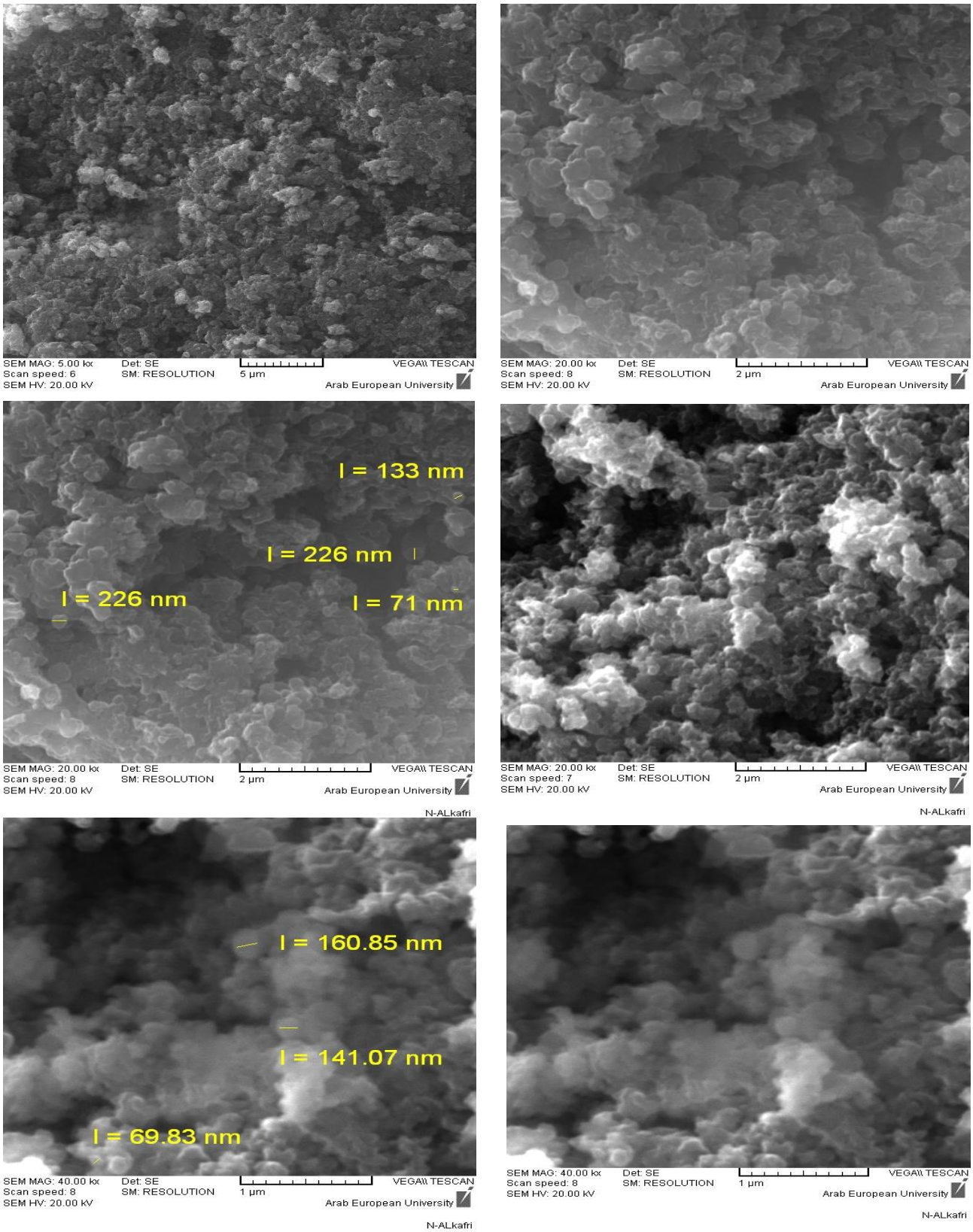


الشكل (66): صورة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسحوق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية.

يظهر الشكل (66) صورة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسحوق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية. تشكل حبيبات متكتلة بشكل متراص بقطر يتراوح بين 67-79 نانومتر أما الأرقام 173 و191 فهي عبارة عن عدة حبيبات متكتلة.

إن تشكل حبيبات كروية أو شبه كروية يدل على أن عملية البلمرة حدث وفق آلية البلمرة بالتبعثر والتي ينتج عنها حبيبات كروية صغيرة جداً تتجمع مع بعضها لتعطي حبيبات أكبر يتناسب حجمها مع طبيعة المحل وطبيعة وتركيز عامل التعليق. [66-67]

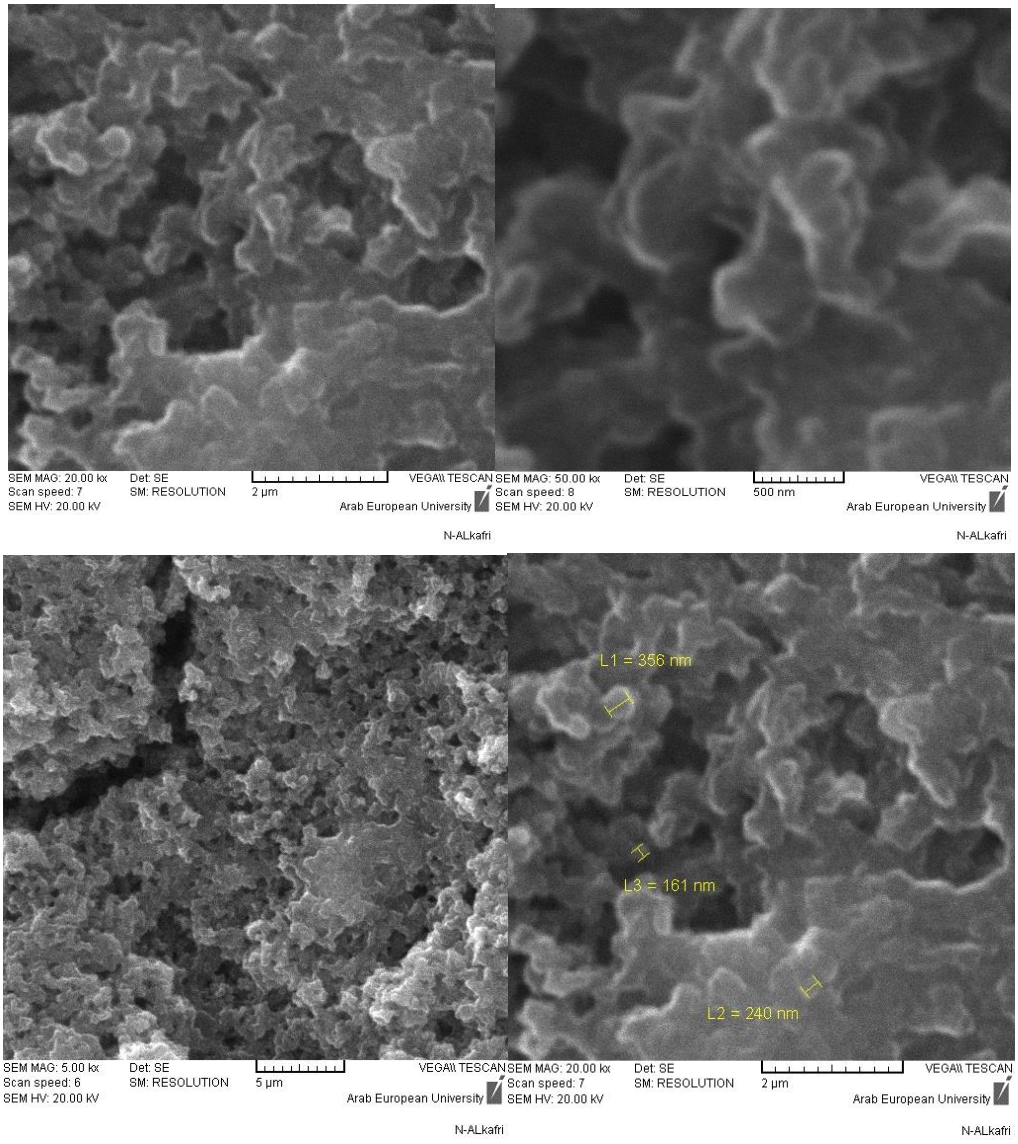
2-5 دراسة البنية المجهرية (PANI/DBSA1:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة:



الشكل (67): صورة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسحوق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة.

يبين الشكل (67) صورة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) العائد لمسحوق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة تشكل حبيبات متكتلة غير منتظمة يتراوح قطرها بين [69-71] نانومتر. إن الطريقة المباشرة لا تتم وفق آلية البلمرة بالتبعثر ومع ذلك فإننا حصلنا على بنية مجهرية ذات حبيبات نانوية. عندما يتم خلط DBSA مع البولي أنيلين ضمن وسط مائي فإن جزيئات DBSA تبدأ بالارتباط مع سلاسل البولي أنيلين وذلك نتيجة عملية الإشابة. ولأن DBSA قابل للانحلال في الماء فإنه عندما تصبح عدد جزيئات DBSA كافية يبدأ بحمل سلاسل البولي أنيلين ضمن المحل المائي ويتشكل بالنتيجة معلق.

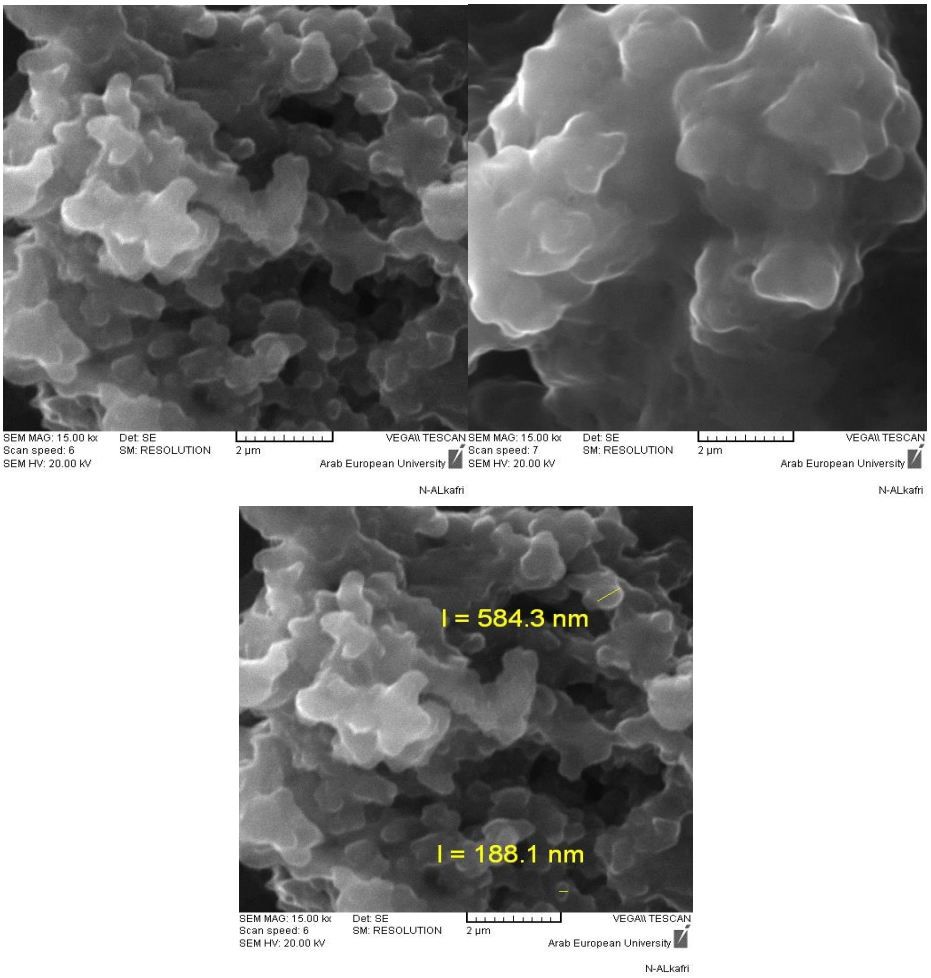
3-5 دراسة البنية المجهرية لمسحوق (PANI/PSS) المحضر وفق الطريقة التقليدية في وسط مائي:



الشكل (68): صورة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسحوق (PANI/PSS10:3) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية.

يظهر الشكل (68) صورة المجهر الإلكتروني الماسح العائد لمسحوق (PANI/PSS10:3) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية حيث يبين الشكل تشكل حبيبات متكتلة بقطر يتراوح بين [161-356] نانومتر. نلاحظ بشكل عام أن حجم حبيبات PANI/PSS (161-356 نانومتر) أكبر من حجم حبيبات PANI/DBSA (70-100 نانومتر) كما أنها متكتلة بشكل أكبر. يدل ذلك على أن DBSA أكثر فاعلية في تعليق حبيبات البولي أنيلين من PSSNa حيث أن الحجم الحبيبي الأصغر يدل على فعالية تعليق أكبر.

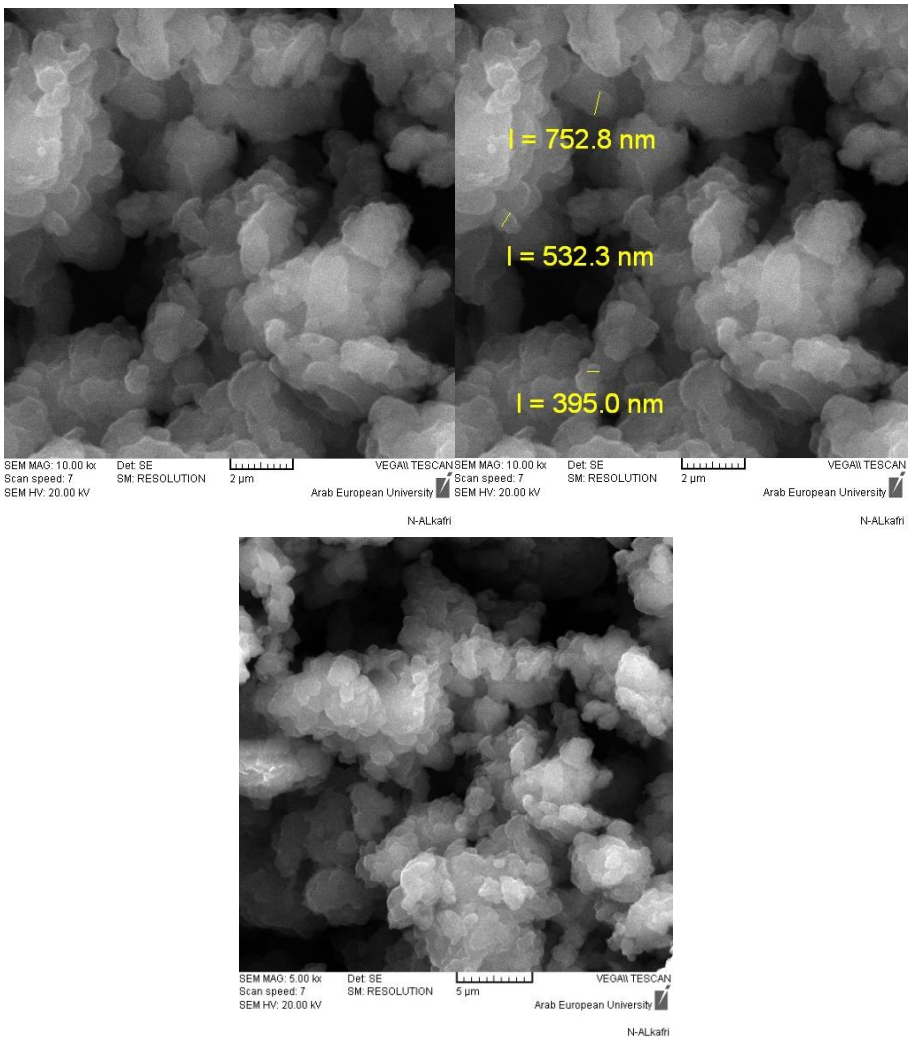
4-5 دراسة البنية المجهرية لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط عضوي من حلقي الهكسان:



الشكل (69): صورة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من حلقي الهكسان وفق الطريقة المباشرة.

يظهر الشكل (69) صورة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من حلقي الهكسان وفق الطريقة المباشرة حيث يبين الشكل تشكل حبيبات واضحة المعالم بأقطار تتراوح بين [188-584] نانومتر، وتوضح الصور تراص والتصاق الحبيبات ببعضها.

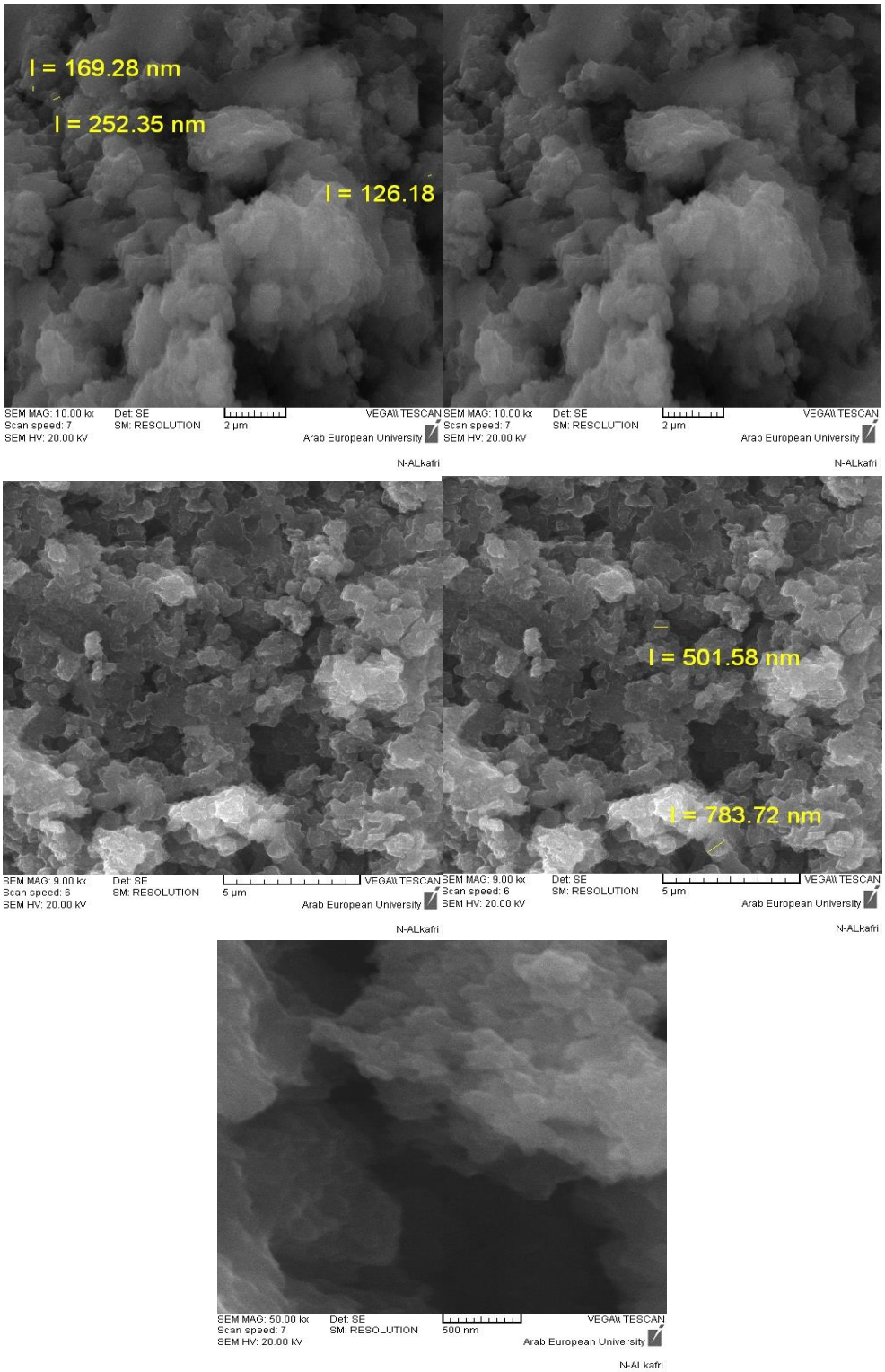
5-5 دراسة البنية المجهرية مسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في وسط عضوي من الكزيلين:



الشكل (70): صورة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة.

نلاحظ تشكل حبيبات متكتلة بأقطار تتراوح بين [752-395] نانومتر الشكل (70). نلاحظ أيضاً أن التكتلات كانت أقل من التكتلات الناتجة في وسط من حلقي الهكسان كوسط للتشتت ماقد يكون تفسيراً لزيادة استقرار المعلق المحضر في وسط من الكزيلين عن ذلك المحضر في وسط من حلقي الهكسان رغم أن حجم الحبيبات المتكتلة كانت أصغر عند استخدام حلقي الهكسان كوسط للتشتت حيث يتغلغل عامل التعليق ضمن تجمعات الحبيبات متيحاً فرصة أكبر لحملها.

6-5 دراسة البنية المجهرية مسحوق (PANI/pTSA/CR) المحضر في وسط عضوي من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة:



الشكل (71): صورة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسحوق (PANI/pTSA/CR) المحضر في وسط من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة.

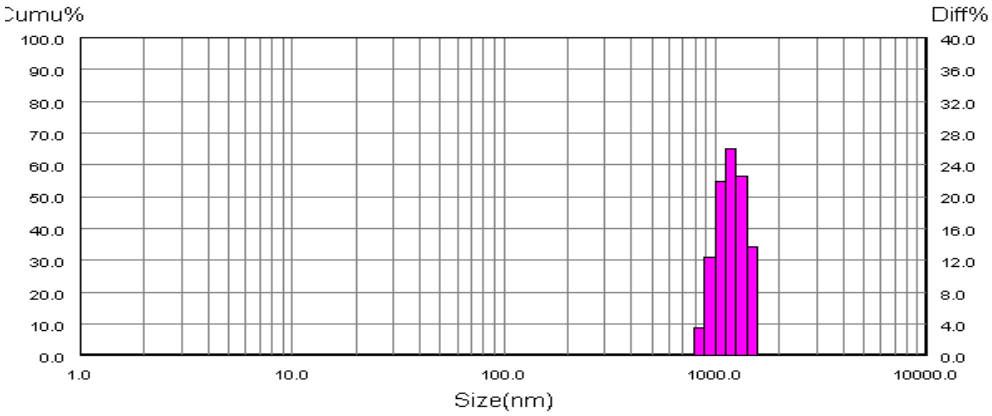
يبين الشكل (71) صورة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسحوق (PANI/pTSA/CR) المحضر في وسط من الكزيلين وفق الطريقة المباشرة تشكل حبيبات تتراوح أقطارها بين [126 -252] نانومتر. بمقارنة صور الحبيبات للعينات المحضرة باستخدام DBSA كعامل تعليق مع تلك المحضرة باستخدام CR كعامل تعليق أن هناك تجمع أكبر للحبيبات عند استخدام CR كعامل تعليق وهذا يدل على أن CR أقل فاعلية من DBSA.

6-قياس الحجم الحبيبي بطريقة التبعثر الضوئي (DLS):

6-1 قياس الحجم الحبيبي لمعلق (PANI/DBSA) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية:

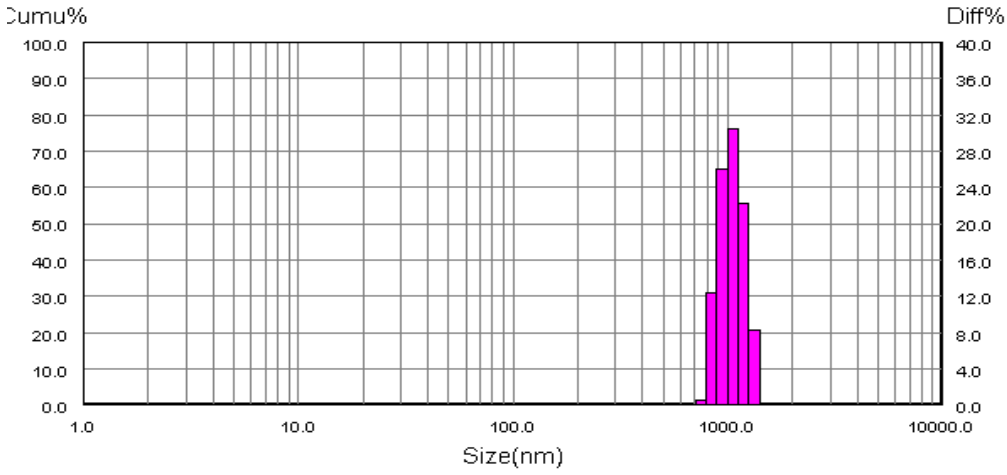
تبين الأشكال ذات الأرقام (72) (73) (74) قياس الحجم الحبيبي لمعلق (PANI/DBSA) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية، حيث تبين الأشكال السابقة أن أقطار الحبيبات يتراوح بين[1581-792] نانومتر عند النسبة المولية (0.25) و[1409-706] نانومتر عند النسبة المولية (0.5) وبين [353-199] نانومتر عند النسبة المولية (1)، ومما يتبين أنه بزيادة عامل التعليق المتمثل بـ (DBSA) يتناقص الحجم الحبيبي للمعلقات، وبربط هذه النتيجة مع دراسة زمن استقرار المعلقات والتي لاحظنا فيها أنه بزيادة عامل التعليق يزداد زمن استقرار المعلقات، يمكننا التوصل للنتيجة أنه وبزيادة عامل التعليق يصغر الحجم الحبيبي مما يقلل من وزن المعلقات والذي قد يكون عاملاً مهماً في تفسير زيادة زمن الاستقرار بزيادة النسبة المولية لعامل التعليق.

بشكل عام نلاحظ أن حجم الحبيبات المقاس بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح أصغر من حجم الحبيبات المقاس بتقنية التبعثر الضوئي.



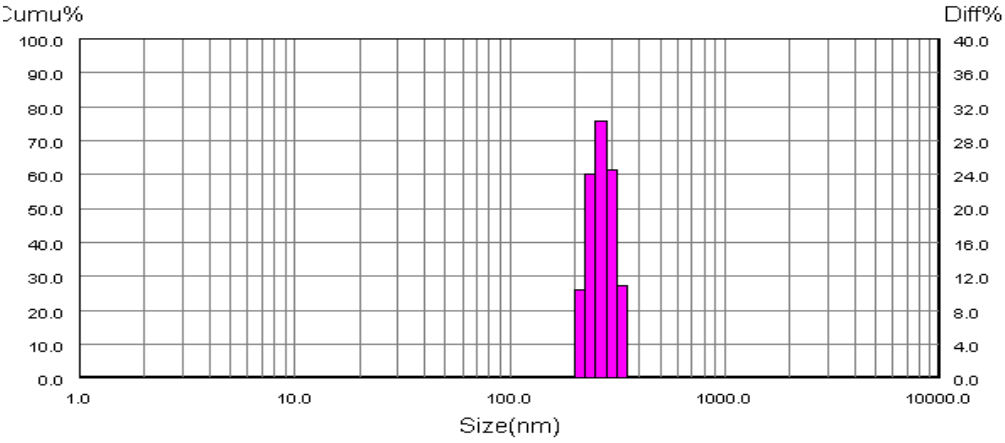
Diam nm	Percent
792	0.00
855	2.28
923	7.42
997	15.91
1076	30.07
1162	46.01
1255	63.84
1355	78.44
1464	90.70
1581	100.00

الشكل (72): الحجم الحبيبي لمعلق (PANI/DBSA4:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية.



Diam nm	Percent
706	0.00
762	0.39
823	4.54
888	12.80
959	29.78
1036	48.66
1119	69.37
1208	83.95
1304	94.31
1409	100.00

الشكل (73): الحجم الحبيبي لمعلق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية.

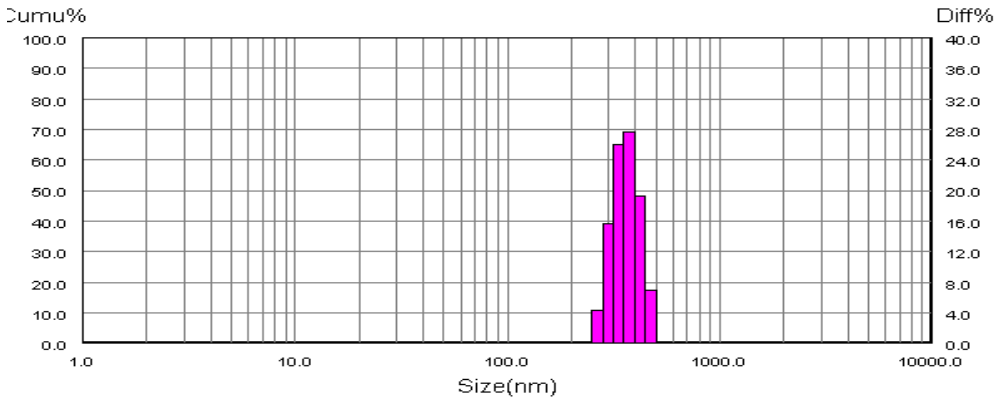


Diam nm	Percent
199	0.00
212	5.60
226	13.00
240	25.44
256	40.19
273	56.81
291	71.82
310	85.50
331	93.68
353	100.00

الشكل (74): الحجم الحبيبي لمعلق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية.

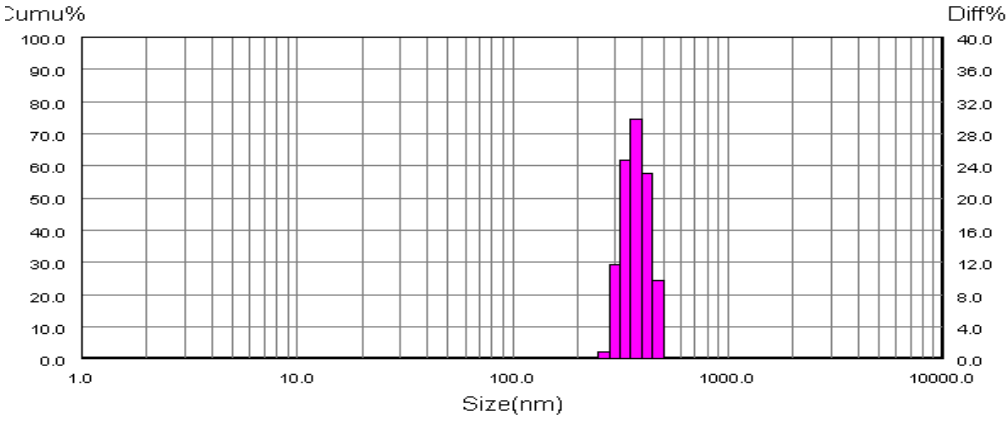
2-6 قياس الحجم الحبيبي لمعلق (PANI/DBSA) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة:

تبين الأشكال (75) (76) (77) قياس الحجم الحبيبي DLS لمعلق (PANI/DBSA) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة، حيث كما تبين الأشكال السابقة أن أنصاف أقطار الحبيبات يتراوح بين [250-500] نانومتر عند النسبة المولية (0.25) وأيضاً بين [250-500] نانومتر عند النسبة المولية (0.5) وبين [199-397] نانومتر عند النسبة المولية (1)، نلاحظ أن زيادة النسبة المولية لعامل التعليق من (0.25) وحتى (0.5) يبقى الحجم الحبيبي للمعلقات ثابتاً وعند رفع النسبة المولية حتى (1) يتناقص الحجم الحبيبي بشكل واضح.



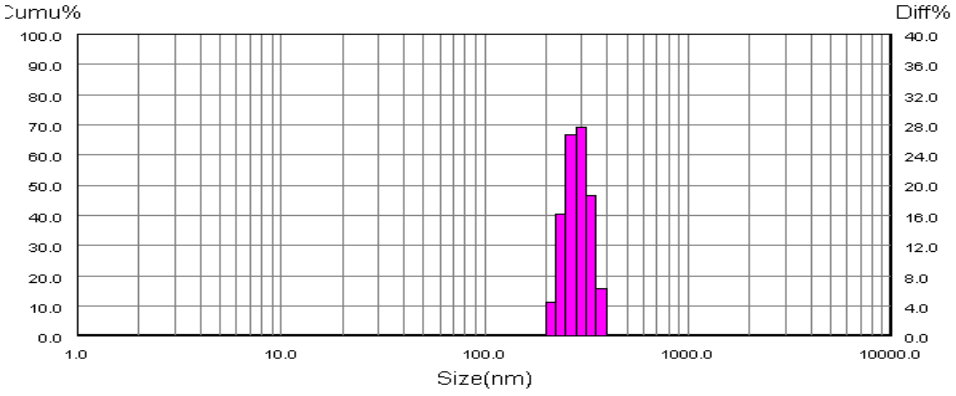
Diam nm	Percent
250	0.00
270	2.78
291	8.92
314	19.54
340	37.16
367	54.87
396	73.10
428	86.16
462	95.14
500	100.00

الشكل (75): الحجم الحبيبي لمعلق (PANI/DBSA4:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة.



Diam nm	Percent
250	0.00
270	0.58
291	4.35
314	12.27
340	28.88
367	46.83
396	66.49
428	82.10
462	93.29
500	100.00

الشكل (76): الحجم الحبيبي لمعلق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة.



Diam nm	Percent
199	0.00
214	2.79
232	9.87
250	20.69
270	37.88
292	56.28
315	75.01
340	87.26
367	95.66
397	100.00

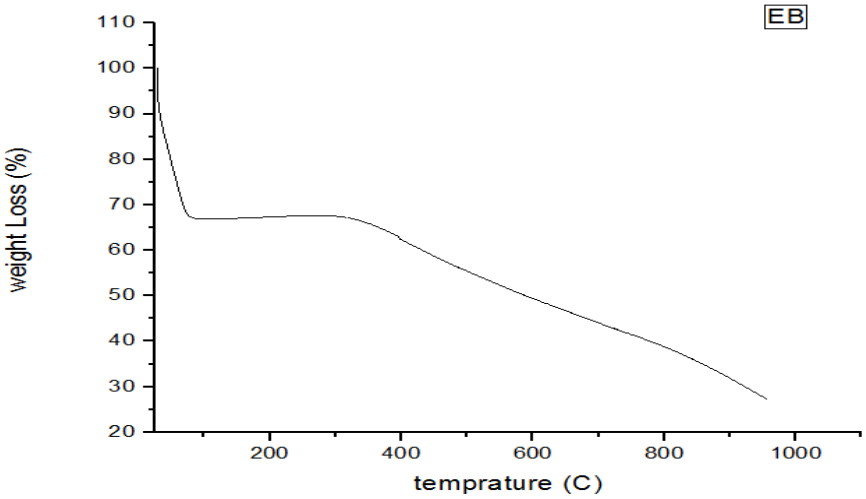
الشكل (77): الحجم الحبيبي لمعلق (PANI/DBSA1:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة.

بمقارنة نتائج الحجم الحبيبي للطريقتين المباشرة والتقليدية نلاحظ أن حجم الحبيبات في الطريقة المباشرة كان أصغر من حجم الحبيبات المحضرة وفق الطريقة التقليدية وبالتالي وزن أقل للحبيبات ضمن وسط التعليق مما يقلل من تأثير الجاذبية

على الحبيبات، وهذا قد يكون عاملاً يفسر سبب ثبات المعلقات المحضرة وفق الطريقة المباشرة لزمن أطول من المعلقات المحضرة وفق الطريقة التقليدية.

7-دراسة التفكك الحراري الوزني (TGA) للمعلقات:

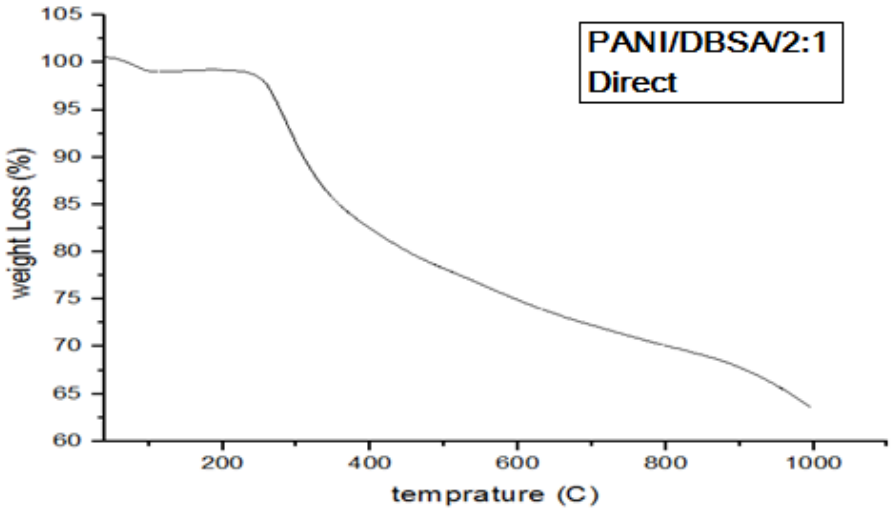
7-1 دراسة التفكك الحراري الوزني لـ(EB):



الشكل (78): دراسة التفكك الحراري الوزني لمسحوق (EB).

يبين الشكل (78) مخطط التفكك الحراري الوزني (TGA) لمسحوق (EB) حيث يظهر منحني (TGA) مرحلتين رئيسيتين لفقدان الوزن تتوافق الأولى مع تبخر الماء والمواد الطيارة، وتتوافق الثانية (325°C) مع تفكك (EB) نفسه.

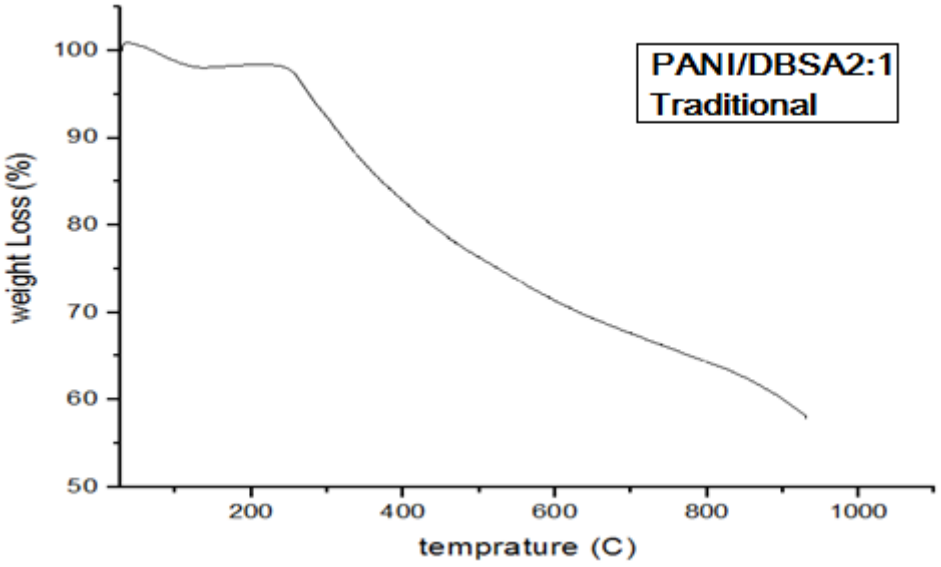
7-2 دراسة التفكك الحراري الوزني لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة:



الشكل (79): دراسة التفكك الحراري الوزني لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة.

يبين الشكل (79) مخطط التفكك الحراري الوزني (TGA) لمسحوق (PANI/DBSA) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة المباشرة. حيث يظهر المنحني مرحلتين رئيسيتين لفقدان الوزن تتوافق الأولى (80°C) مع تبخر الماء والمواد الطيارة، وتتوافق الثانية (280°C) مع تفكك (PANI/DBSA) نفسه.

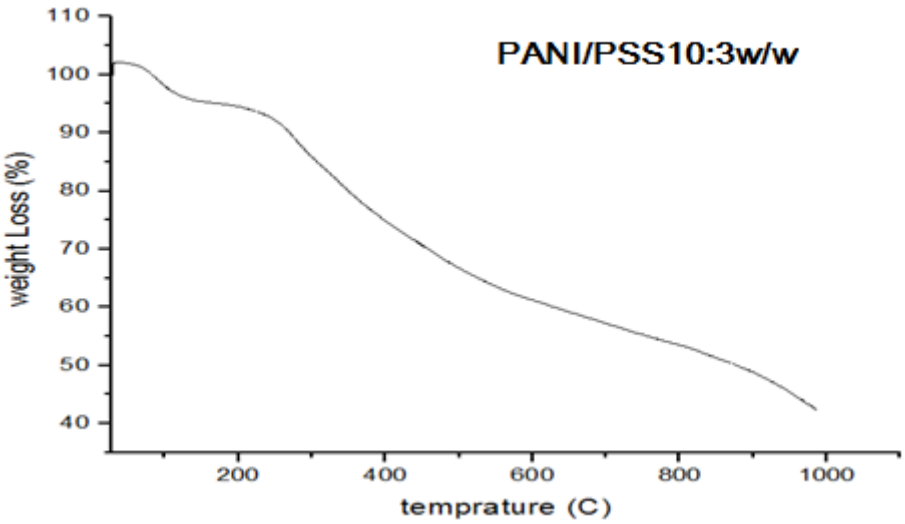
3-7 دراسة التفكك الحراري الوزني لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر وفق الطريقة التقليدية:



الشكل (80): دراسة التفكك الحراري الوزني (TGA) لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية.

يبين الشكل (80) مخطط التفكك الحراري الوزني (TGA) لمسحوق (PANI/DBSA2:1) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية. حيث يظهر المنحني مرحلتين رئيسيتين لفقدان الوزن تتوافق الأولى (60°C) مع تبخر الماء والمواد الطيارة، وتتوافق الثانية (280°C) مع تفكك (PANI/DBSA) نفسه. نلاحظ تشابه مخططا التفكك الحراري الوزني لرواسب المعلقات المحضرة وفق الطريقة التقليدية والمباشرة مايشير إلى أن السلوك الذي تسلكه هو نفسه.

4-7 دراسة التفكك الحراري الوزني لمسحوق (PANI/PSS) المحضر وفق الطريقة التقليدية:



الشكل (81): دراسة التفكك الحراري الوزني و(TGA) لمسحوق (PANI/PSS10:3w/w) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية.

يبين الشكل (81) مخطط التفكك الحراري الوزني (TGA) لمسحوق (PANI/PSS10:3) المحضر في وسط مائي وفق الطريقة التقليدية. حيث يظهر المنحني مرحلتين رئيسيتين لفقدان الوزن تتوافق الأولى (100°C) مع تبخر الماء والمواد الطيارة، وتتوافق الثانية (290°C) مع تفكك (PANI/PSS) نفسه.

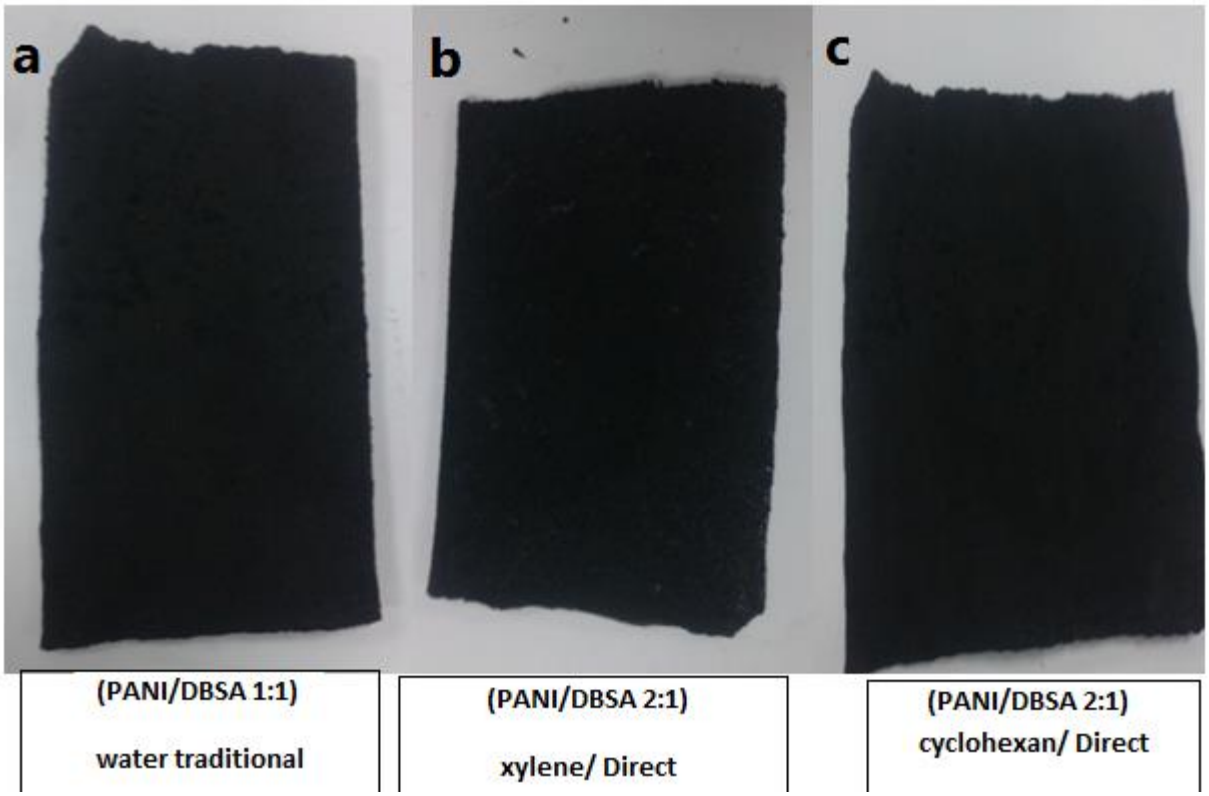
8- التطبيقات:

8-1 الحبر الناقل:

الشكل (82): تطبيق معلق (PANI/DBSA1:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة في النقل الكهربائي.

تم توظيف معلق (PANI/DBSA1:1) المحضر وفق الطريقة المباشرة كحبر ناقل في الدارات الألكترونية حيث تم صنع دارة الكترونية بسيطة مؤلفة من ضوء صغير وبطارية ذات قوة محركة كهربائية 3 فولط واستعيض عن الاسلاك النحاسية بالبوليمير الناقل وفور التوصيل نلاحظ أن الضوء قد أضاء انظر الشكل (82).

2-8 تطبيق الانسجة الناقلة:



الشكل (83): تطبيق المعلقات في الأقمشة الناقلة.

(PANI/DBSA 1:1) Water/ traditional	(PANI/DBSA 2:1) xylene/ Direct	(PANI/DBSA 2:1) cyclohexan/ Direct	
0.9227	0.8771	0.6709	وزن الأقمشة قبل التشريب / g
2.3414	1.3032	1.4313	وزن الأقمشة بعد التشريب / g
%153.75	%48.58	%113.3	النسبة المئوية الوزنية للتحميل
0.019	0.008	0.018	الناقلية الكهربائية S/cm

الجدول (13): الناقلية الكهربائية ونسبة التحميل في تطبيق الأقمشة الناقلة.

تم توظيف المعلقات (**PANI/DBSA**)المحضرة في حلقي الهكسان والكزيلين والماء في الأقمشة الناقلة انظر الشكل (83)، حيث تم غمر الأقمشة بعد وزنها في المعلقات ومن ثم تجفيفها ومن ثم وزنها لحساب نسبة التشرب للاقمشة ومن ثم قياس الناقلية الكهربائية الموافقة يبين الجدول (13)قيم الناقلية الكهربائية ونسبة التحميل للأقمشة.

الخاتمة:

استطعنا تحضير معلقات مستقرة من البولي أنيلين الناقل باستخدام طريقتين الطريقة التقليدية (شائعة في الأدبيات العلمية) والطريقة المباشرة (طريقة جديدة تم توظيفها في هذا البحث) وذلك في أوساط عضوية ومائية وتم البرهان من خلال العمل التجريبي على أن الطريقة المباشرة الجديدة تفوقت على الطريقة التقليدية من حيث الناقلية الكهربائية وزمن الاستقرار وقد جرى ربط زمن الاستقرار الأعلى للطريقة المباشرة بقياس الحجم الحبيبي الذي كان أصغر فيها، في حين تم تفسير زيادة الناقلية الكهربائية في الطريقة المباشرة عنها في الطريقة التقليدية إلى فقدان جزء من عامل التعليق في الطريقة التقليدية نتيجة عمليات الغسل المتلاحقة التي يخضع لها المعلق.

من ناحية أخرى سمحت الطريقة المباشرة الجديدة بتحضير معلقات للبولي أنيلين في أوساط عضوية، كان من المتعذر تحضيرها وفق الطريقة التقليدية.

وصفت المعلقات المحضرة بنيوياً ووظيفياً، ففي التوصيف البنيوي تم إثبات حدوث تفاعل كيميائي بين عامل التعليق والبولي أنيلين بمطيافية ماتحت الأحمر ومطيافية مافوق البنفسجي، وتمت دراسة البنية المجهرية باستخدام المجهر الالكتروني الماسح SEM، كما تمت دراسة التفكك الحراري الوزني TGA لبعض المعلقات المحضرة.

فيما يتعلق بالتوصيفات الوظيفية فقد تبين زيادة أزمنة الاستقرار بزيادة نسبة عامل التعليق في كِلا الطريقتين المباشرة والتقليدية، من ناحية أخرى تبين أنه بزيادة نسبة عامل التعليق للمعلقات المحضرة باستخدام حمض دودوسيل البنزن كعامل تعليق وإشابة في آن واحد تزداد الناقلية الكهربائية. تزداد الناقلية الكهربائية عند زيادة النسبة المئوية لعامل التعليق المتمثل ببولي ستايرن سلفونات الصوديوم حتى حدٍ معين تبدأ بعدها بالانخفاض.

في ضوء ماتوصلنا إليه من خواص المعلقات المحضرة، تم توظيف بعض هذه المعلقات في تطبيقين مهمين وهما الدارات الالكترونية حيث استعيض عن الاسلاك النحاسية بالبوليمير الناقل والأقمشة الناقلة بدراسة نسبة تحميل الأقمشة للبوليمر.

التوصيات والآفاق المستقبلية:

- تحضير معلقات مستقرة للبولي أنيلين باستخدام عوامل تعليق أخرى مثل PEO أو PVA ودراسة تأثير تغير النسب المولية أو المئوية على أزمنة الاستقرار والناقلية الكهربائية.
- تحضير معلقات من بوليميرات ناقلة أخرى وذلك بالاستعاضة عن البولي أنيلين ببوليميرات ناقلة أخرى كالبولي بيرول وبولي ايتيلين دي أوكسي الثوفن.
- العمل على رفع الناقلية الكهربائية من خلال ضبط المتغيرات (درجة الحرارة) عند تحضير المعلقات وبالتالي رفع الناقلية الكهربائية.
- دراسة إمكانية تطبيق هذه المعلقات في المجال الطبي النقل العصبي للسيالات العصبية من خلال تحميلها على ركائز متوافقة حيوياً مثل بولي حمض اللبن.

المراجع:

1. Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (16), 578-580.
2. Ivory, D. M., Miller, G. G., Sowa, J. M., Shacklette, L. W., Chance, R. R., & Baughman, R. H. (1979). Highly conducting charge-transfer complexes of poly (p-phenylene). The Journal of Chemical Physics, 71(3), 1506-1507.
3. Tourillon, G., & Garnier, F. (1982). New electrochemically generated organic conducting polymers. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 135(1), 173-178.
4. Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., & Gardini, G. P. (1979). Electrochemical polymerization of pyrrole. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (14), 635-636.
5. Langer, J. (1978). Unusual properties of the aniline black: Does the superconductivity exist at room temperature? Solid State Communications, 26(11), 839-844.
6. Macdiarmid, A. G., Chiang, J. C., Halpern, M., Huang, W. S., Mu, S. L., Nanaxakkara, L. D., ... & Yaniger, S. I. (1985). "Polyaniline": interconversion of metallic and insulating forms. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 121(1-4), 173-180.
7. Bayer, A. G. (1991). Eur. Patent 339 340, 1988. b) F. Jonas, L. Schrader. Synth. Met, 41, 831-836.
8. Jonas, F., & Schrader, L. (1991). Conductive modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes. Synthetic Metals, 41(3), 831-836.
9. Heywang, G., & Jonas, F. (1992). Poly (alkylenedioxythiophene) s—new, very stable conducting polymers. Advanced Materials, 4(2), 116-118.
10. Winter, I., Reese, C., Hormes, J., Heywang, G., & Jonas, F. (1995). The thermal ageing of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). An investigation by X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy. Chemical physics, 194(1), 207-213.
11. Dietrich, M., Heinze, J., Heywang, G., & Jonas, F. (1994). Electrochemical and spectroscopic characterization of polyalkylenedioxythiophenes. Journal of Electroanalytical Chemistry, 369(1), 87-92.
12. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., ... & Holmes, A. B. (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. Nature, 347(6293), 539-541.
13. Ohmori, Y., Uchida, M., Muro, K., & Yoshino, K. (1991). Blue electroluminescent diodes utilizing poly (alkylfluorene). Japanese Journal of Applied Physics, 30(11B), L1941.
14. Shirakawa, H., & Ikeda, S. (1971). Infrared spectra of poly (acetylene). Polymer Journal, 2(2), 231-244.
15. Chien, J. C. W. (1984). Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material Science Academic. New York.
16. Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., & Gardini, G. P. (1979). Electrochemical polymerization of pyrrole. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (14), 635-636.
17. Genies, E. M., & Tsintavis, C. (1985). Redox mechanism and electrochemical behaviour or polyaniline deposits. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 195(1), 109-128.
18. Stilwell, D. E., & Park, S. M. (1988). Electrochemistry of conductive polymers III. Some physical and electrochemical properties observed from electrochemically grown polyaniline. Journal of the Electrochemical Society, 135(10), 2491-2496.
19. MacDiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F., & Epstein, A. A. (1987). Polyaniline: a new concept in conducting polymers. Synthetic Metals, 18(1-3), 285-290.
20. Myers, R. E. (1986). Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrroles. Journal of Electronic Materials, 15(2), 61-69.

21. Armes, S. P. (1987). Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron (III) chloride in aqueous solution. Synthetic Metals, 20(3), 365-371.
22. Burroughes, J. H., & Friend, R. H. (1991). The semiconductor device physics of polyacetylene. In Conjugated Polymers (pp. 555-622). Springer Netherlands.
23. Greenham, N. C., Moratti, S. C., Bradley, D. D. C., Friend, R. H., & Holmes, A. B. (1993). Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities. Nature, 365(6447), 628-630.
24. Chung, T. C., Kaufman, J. H., Heeger, A. J., & Wudl, F. (1984). Charge storage in doped poly (thiophene): Optical and electrochemical studies. Physical Review B, 30(2), 702.
25. Sato, M. A., Tanaka, S., & Kaeriyama, K. (1986). Soluble conducting polythiophenes. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (11), 873-874.
26. Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B., & Leising, G. (1992). Blue electroluminescent device based on a conjugated polymer. Synthetic metals, 51(1-3), 383-389.
27. Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., & Burroughes, J. H. (1999). Electroluminescence in conjugated polymers. Nature, 397(6715), 121.
28. Brédas, J. L., In Handbook of Conducting Polymers, Eds.Dekker, M., Ed. New York, 1986; Vol. 2, p 859.
29. Pei, Q., Zuccarello, G., Ahlskog, M., & Inganäs, O. (1994). Electrochromic and highly stable poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue. Polymer, 35(7), 1347-1351.
30. Akoudad, S., & Roncali, J. (1998). Electrochemical synthesis of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) from a dimer precursor. Synthetic metals, 93(2), 111-114.
31. Bredas, J. L., Chance, R. R., & Silbey, R. (1982). Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacetylene and polyparaphenylene. Physical Review B, 26(10), 5843.
32. Wang, C. L., & Martino, F. (1986). Photogenerated exciton-breather state in trans-polyacetylene. Physical Review B, 34(8), 5540.
33. Winokur, M. J., Spiegel, D., Kim, Y., Hotta, S., & Heeger, A. J. (1989). Structural and absorption studies of the thermochromic transition in poly (3-hexylthiophene). Synthetic Metals, 28(1-2), 419-426.
34. Curtis, M. D. (2001). Sequence length distributions (microstructure) of regioregular poly (3-alkylthiophene) s and related conjugated polymers and their use in simulating π− π* absorption peak profiles. Macromolecules, 34(22), 7905-7910.
35. Ruiz, J. P., Dharia, J. R., Reynolds, J. R., & Buckley, L. J. (1992). Repeat unit symmetry effects on the physical and electronic properties of processable, electrically conducting, substituted poly [1, 4-bis (2-thienyl) phenylenes]. Macromolecules, 25(2), 849-860.
36. Nishio, S., Matsuzaki, A., & Sato, H. (1997). Preparation of low-dimensional conducting polymer films by UV light-induced deposition with excimer laser beams. Synthetic metals, 84(1-3), 367-368.
37. Reghu, M., Cao, Y., Moses, D., & Heeger, A. J. (1993). Counterion-induced processibility of polyaniline: Transport at the metal-insulator boundary. Physical Review B, 47(4), 1758.
38. Desilvestro, J., Scheifele, W., & Haas, O. (1992). In situ determination of gravimetric and volumetric charge densities of battery electrodes polyaniline in aqueous and nonaqueous electrolytes. Journal of the electrochemical society, 139(10), 2727-2736.
39. Joo, J., & Epstein, A. J. (1994). Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers. Applied Physics Letters, 65(18), 2278-2280.
40. Trivedi, D. C., & Dhawan, S. K. (1993). Shielding of electromagnetic interference using polyaniline. Synthetic metals, 59(2), 267-272.
41. Fahlman, M., Jasty, S., & Epstein, A. J. (1997). Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: An X-ray photoelectron spectroscopy study. Synthetic Metals, 85(1), 1323-1326.
42. Mazen jallad, Higher Inistitute for Applied Scence & Technolgy, 2016
43. Shaw, D. J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth-Heinemann, Oxford, 4th Edn, Ch.1, 1992.

44. Fitch, R. M. (1997). Polymer colloids. Academic Press.
45. Derjaguin, B. V., & Landau, L. (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. Acta physicochim. URSS, 14(6), 633-662.
46. Verwey, E. J. W., & Overbeek, J. T. G. (1955). Theory of the stability of lyophobic colloids. Journal of Colloid Science, 10(2), 224-225.
47. Hunter, R. J. (2001). Foundations of Colloid Science SECOND EDITION (Vol. 2). oxford university press.
48. Kumar, D.; Butler, G. B. J. Macromol. Sci: Rev. Macromol. Chem. Phys. 1997, C37, 303
49. Harkins, W. D. (1947). A general theory of the mechanism of emulsion polymerization1. Journal of the American Chemical Society, 69(6), 1428-1444.
50. Gilbert, R. G. (1995). Emulsion polymerization: a mechanistic approach. Academic Pr.
51. Barrett, K. E. (1975). Dispersion polymerization in organic media. Wiley.
52. Han, D., Chu, Y., Yang, L., Liu, Y., & Lv, Z. (2005). Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA–polyaniline nanoparticles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 259(1), 179-187.
53. Beadle, P. M., Rowan, L., Mykytiuk, J., Billingham, N. C., & Armes, S. P. (1993). Synthesis and characterization of sterically stabilized colloidal dispersions of polypyrrole using novel tailor-made water-soluble block copolymers of narrow molecular weight distribution. Polymer, 34(7), 1561-1563.
54. Banerjee, P. (1998). Carboxymethylcellulose stabilized polyaniline dispersions and conducting copolymer latex composites. European polymer journal, 34, 841-847.
55. DeArmitt, C., & Armes, S. P. (1993). Colloidal dispersions of surfactant-stabilized polypyrrole particles. Langmuir, 9(3), 652-654.
56. Stejskal, J., Špírková, M., & Kratochvíal, P. (1994). Polyaniline dispersions 4. Polymerization seeded by polyaniline particles. Acta polymerica, 45(5), 385-388
57. Digar, M. L., Bhattacharyya, S. N., & Mandal, B. M. (1994). Dispersion polymerization of pyrrole using poly (vinyl methyl ether) as stabilizer. Polymer, 35(2), 377-382.
58. Banerjee, P., & Mandal, B. M. (1995). Conducting polyaniline nanoparticle blends with extremely low percolation thresholds. Macromolecules, 28(11), 3940-3943.
59. Kim, B. J., Oh, S. G., Han, M. G., & Im, S. S. (2001). Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in SDS micellar solutions. Synthetic Metals, 122(2), 297-304.
60. Han, M. G., Cho, S. K., Oh, S. G., & Im, S. S. (2002). Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. Synthetic Metals, 126(1), 53-60.
61. Digar, M. L., Bhattacharyya, S. N., & Mandal, B. M. (1992). Conducting polypyrrole particles dispersible in both aqueous and non-aqueous media. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (1), 18-20.
62. Armes, S. P., Aldissi, M., Agnew, S., & Gottesfeld, S. (1990). Aqueous colloidal dispersions of polyaniline formed by using poly (vinylpyridine)-based steric stabilizers. Langmuir, 6(12), 1745-1749.
63. Stan, C. S., Popa, M., Olariu, M., & Secula, M. S. (2015). Synthesis and Characterization of PSSA-Polyaniline Composite with an Enhanced Processability in Thin Films. Open Chemistry, 13(1).
64. Atassi, Y., Tally, M., & Ismail, M. (2008). Synthesis and characterization of chloride doped polyaniline by bulk oxidative chemical polymerization. Doping effect on electrical conductivity. arXiv preprint arXiv:0809.3552.
65. Kuhn, H. H. (1997). Adsorption at the Liquid/Solid Interface: Conductive Textiles Based on Polypyrrole. *Textile Chemist & Colorist*, *29*(12).
66. Paine, A. J. (1990). Dispersion polymerization of styrene in polar solvents: I. Grafting mechanism of stabilization by hydroxypropyl cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science*, *138*(1), 157-169.
67. Paine, A. J., Luymes, W., & McNulty, J. (1990). Dispersion polymerization of styrene in polar solvents. 6. Influence of reaction parameters on particle size and molecular weight in poly (N-vinylpyrrolidone)-stabilized reactions. *Macromolecules*, *23*(12), 3104-3109.