

## اصطناع مُحس كيميائي من البولي بيروول وتوصيفه - تأثير الشائبة (SDBS) على حساسيته

مالك غدير<sup>(1)</sup> و خالد مصري<sup>(2)</sup> و مازن إسماعيل<sup>(3)</sup>

تاريخ الإيداع 2013/05/19

قبل للنشر في 2013/09/18

### الملخص

قمنا باصطناع مُحس كيميائي بتوضيع فلم من البولي بيروول بالبلمرة الكيميائية للبيروول في درجة حرارة الغرفة، بالأكسدة بكلوريد الحديد ( $FeCl_3$ )، على ركيزة سيراميكية عليها شبكتان من المساري الناقلة المتداخلة، وضعناها في أسفل وعاء التفاعل في بداية عملية البلمرة. قمنا بتوصيف هذه الأفلام بنيوياً باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء ( $FTIR$ ) والمرئية وفوق البنفسجية ( $UV-Vis$ ) والأشعة السينية ( $XRD$ ). وقد بيّنت القياسات الكهربائية أن هذه الأغشية نصف ناقلة، وأنها حساسة للميتانول والإيثانول ولغاز النشادر. كما وجدنا أن إضافة الشائبة ( $SDBS$ ) تزيد حساسية البولي بيروول لهذه المواد. وأخيراً، بيّنت الدراسة أن الحساسية تتناقص بازدياد درجة حرارة المُحس في المجال بين  $25^{\circ}C$  و  $70^{\circ}C$ .

**الكلمات المفتاحية:** بولي بيروول، مُحس كيميائي، بوليميرات ناقلة، المركبات العضوية المتطايرة.

<sup>(1)</sup> طالب ماجستير،<sup>(2)</sup><sup>(3)</sup> باحث، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا، دمشق، سورية.

## Fabrication and characterization of polypyrrole sensor-Effect of SDBS dopant on sensitivity

M. Ghdeir<sup>(1)</sup>, Kh. Masri<sup>(2)</sup>, and M. Esmail<sup>(3)</sup>

Received 19/05/2013

Accepted 18/09/2013

### ABSTRACT

A chemical sensor was prepared by deposition of polypyrrole films by chemical polymerization of pyrrole at room temperature, using hexahydrate ferric chloride as oxidant, on a ceramic substrate placed on the bottom of the beaker (in-situ polymerization). On the substrate two interdigitated metallic electrodes were priorly deposited by screen printing, to reduce film resistance. These films were characterized by different methods namely FTIR, UV-Vis, XRD. Electrical measurement showed the semiconducting nature of these films, as expected. Sensors showed good sensitivity towards methanol, ethanol and ammonia. On the other hand, SDBS dopant introduction enhanced sensor sensitivity towards all of these analytes. Finally, sensitivity decreased with sensor temperature increase in the range between 25°C and 70°C.

**Keywords:** Polypyrrole, Chemical sensor, Conducting polymers, volatile organic compounds.

---

<sup>(1)</sup>MSC., Student <sup>(2),(3)</sup> Higher Institute for Applied Sciences and Technology (HIAST), Damascus, Syria.

## المقدمة

تُعرّف المركبات العضوية المتطايرة بأنها مركبات هيدروكربونية، درجة غليانها أصغر من 200 درجة مئوية؛ وهي تستعمل كمحلات في الغراء وكمواد منظفة في العمليات الكيميائية. وتتميز هذه المركبات بسرعة تبخرها ومنها ما هو سام وذو طبيعة مسرطنة مما يجعلها خطيرة على الحياة البشرية. كما لوحظ أن المركبات العضوية المتطايرة تسهم في زيادة ظهور أمراض مثل الحساسية والربو... [1,2].

لرصد المركبات العضوية المتطايرة ظهرت الحاجة إلى أجهزة استشعار (مُحسّات) عالية الأداء، يمكن بواسطتها تعيين نوع الغاز أو البخار وقياسه في درجة حرارة الغرفة. توجد تقنيات تقليدية عديدة تمكن من تعيين نوع هذه الأبخرة وقياس تركيزها مثل الكروماتوغرافية الغازية ومطيافية الكتلة ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية، ولكن هذه التقنيات مكلفة بالمال والوقت، كما أنها نادراً ما تعطي النتائج بشكل فوري. من هنا كان البحث عن مُحسّات صغيرة الحجم وقليلة التكلفة. من أكثر هذه المُحسّات شيوعاً المُحسّات البوليميرية الناقلة.

استخدمت البوليميرات الناقلة كهربائياً في تطبيقات مهمة جداً في مجالات التكنولوجيا المختلفة مثل أجهزة العرض والخلايا الشمسية والمحسّات الغازية... وتتميز بسهولة المعالجة مع إمكانية التحكم بخصائصها الكيميائية [3]. من أهم ميزات المُحسّات البوليميرية سرعة استجابتها وإمكان القياس في درجة حرارة الغرفة، علي نقيض محسّات الأكاسيد المعدنية التي تحتاج غالباً إلى تسخين لدرجات حرارة عالية نسبياً [4].

تتفاعل المادة الفعّالة للمُحس مع المادة المختبرة، مما يؤدي إلى تغيّرات في خواصها الفيزيائية. يكون هذا التفاعل متعدد الأشكال وفقاً لكل من المادة الفعّالة والمادة المختبرة. من جهة أخرى، تعتمد الخواص الفيزيائية للبوليميرات الناقلة اعتماداً أساسياً على نوع الشوائب (dopants) وتركيزها. وتجدر الإشارة إلى أن عملية الإثابة عكوسة، بمعنى أنه يمكن تحويل البوليميرات الناقلة من الحالة المشوبة إلى الحالة غير المشوبة، بواسطة تفاعلات الأكسدة والإرجاع. وهذا يؤدي بطبيعة الحال إلى تغيّر الناقليّة نتيجة انتقال الإلكترونات من المادة أو إليها [5].

يعدّ البولي بيرول PPy من أهم البوليميرات الناقلة لعدة أسباب منها ناقليته الكهربائية واستقراريته وخواصه الميكانيكية الجيدة، فضلاً عن سهولة تحضيره. وهو بذلك يعدّ واحداً من البوليميرات الناقلة الكترونياً القليلة التي يمكن أن تحضّر من محاليل مائية، إذ تتطلب البوليميرات الأخرى مثل البولي تيوفن محلات عضوية يكون المونومير حلوياً بها. من جهة أخرى، يتميّز البولي بيرول بكمون أكسدة منخفض بالنسبة إلى البوليميرات المتغايرة الحلقة الأخرى، كما أنه أخفض من كمون أكسدة الماء، مما يُسهّل من تصنيع

البولي بيروول والعديد من مشتقاته، بطرائق كيميائية أو كهركيميائية. تعطي طريقة الأكسدة الكيميائية بولمر البولي بيروول على شكل مساحيق، وهي أبسط (لا تتطلب أي تجهيزات خاصة) وأرخص من الطريقة الكهركيميائية التي تعطي البولمر بشكل أغشية رقيقة على مسار ناقل بالضرورة [4]. من جهة أخرى، تؤدي إضافة أوساط الترتيب الأنيونية anionic surfactant مثل (SDBS) sodium dodecylbenzene sulfonate، التي تقوم بدور الشوائب، إلى تحسين ناقلية البولي بيروول والحصول على جسيمات نانوية [5,6]، مما يمكن أن يزيد من حساسيته للمواد المختلفة.

استعملنا في هذا العمل الطريقة الكيميائية التي تعتمد على أكسدة مونومير البيروول بكلور الحديد الثلاثي المائي ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) وتحويله إلى بولمر البولي بيروول. قمنا بدايةً بتحضير مسحوق البولي بيروول وتوصيفه، ومن ثم استعملنا طريقة التحضير نفسها لتصنيع مُحس؛ وذلك بترسيب فلم من بولمر البولي بيروول، على ركيزة من شريحة سيراميكية توجد عليها شبكتان من المساري الناقل المتداخلة، وضعناها في أسفل وعاء التفاعل. بعد ذلك، درسنا حساسية المُحس (للميتانول والإيتانول ولغاز النشادر) في درجة حرارة الغرفة وعند تسخين المُحس في المجال بين  $25^\circ C$  و  $70^\circ C$ . أخيراً، وبغرض زيادة الحساسية، درسنا تأثير إضافة الشائبة (SDBS) إلى البولي بيروول، في حساسيته للمواد السابقة.

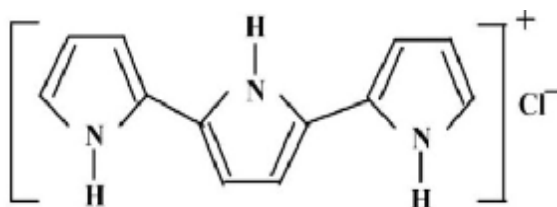
## مواد البحث وطرقه

### 1- المواد المستخدمة

استعملنا في هذا البحث البيروول دون أي معالجة إضافية، وكلور الحديد المائي ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) وكحول البولي فينيل (PVA) ومحلول الأمونيا (25%) والميتانول والايثانول (كلها من شركة Merck) والشائبة (SDBS) Sodium dodecylbenzene sulfonate (شركة Aldrich).

### 2- تصنيع مُحس من البولي بيروول

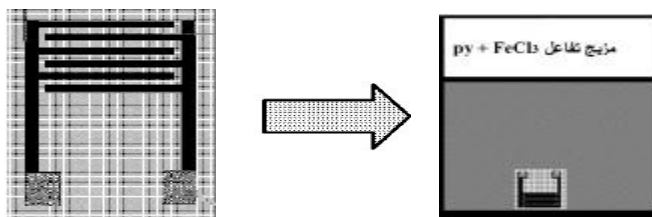
قمنا بتحضير البولي بيروول بطريقة البلمرة الكيميائية في درجة حرارة وشروط الجو المحيط. نضيف 1.1 g من كلور الحديد إلى  $50 \text{ cm}^3$  من مونومير البيروول المحضر سابقاً بتمديد  $0.33 \text{ cm}^3$  من المونومير في  $50 \text{ cm}^3$  من الماء المقطر، مع التحريك المغناطيسي المستمر مدة ساعتين. ندع المزيج يوماً كاملاً حتى تمام البلمرة، فينتج راسب أسود اللون هو البولي بيروول. بعد ذلك، نقوم بفصل الراسب وغسله بالماء المقطر عدة مرات. أخيراً نضع الراسب في فرن التجفيف مدة ساعتين عند درجة حرارة (70) درجة مئوية. يبين الشكل (1) الحالة الناقل للبولي بيروول عند إصابته باستخدام كلور الحديد الثلاثي [8].



الشكل (1) البولي بيرول في حالته الناقلة [8].

للحصول على غشاء من البولي بيرول نضع في أسفل الوعاء، في أثناء عملية البلمرة الكيميائية، شريحة سيراميكية (ألفا ألومينا) عليها مسار ناقل من البلاديوم والفضة جرى توضعها بطريقة الطباعة (screen printing).

بعد انتهاء عملية البلمرة نغسل المُحس عدة مرات بالماء المقطر، ومن ثم نضعه في فرن التجفيف عند درجة حرارة 70 درجة مئوية في جو خامل من الآزوت مدة 3 ساعات. يوضح الشكل (2) مخطط تصنيع المُحس.



الشكل (2) مخطط تصنيع مُحس PPy.

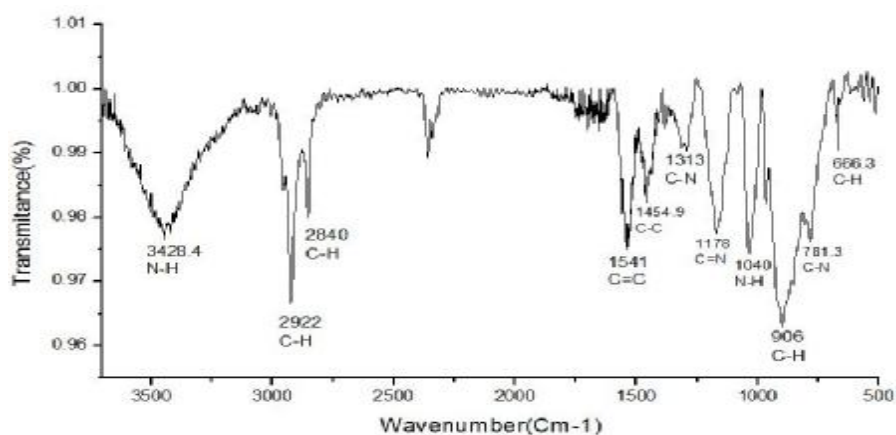
لدراسة تأثير SDBS في أداء المُحس، قمنا بإضافة 0.26 مول من  $(FeCl_3)$  إلى 0.18 مولاً من (SDBS) و0.18 مولاً من (py)، مع المزج والتحرك بواسطة محرك مغناطيسي، وتركنا التفاعل مدة (24) ساعة. بعد ذلك، سكبنا الميثانول على المزيج لإيقاف التفاعل [2]. أخيراً غسلنا المُحس وجففناه بالطريقة نفسها التي بيناها سابقاً.

## توصيف البولي بيرول

### 1- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

للتأكد من حصولنا على البولي بيرول، قمنا بتسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) في مجال تحت الأحمر القريب والمتوسط، باستعمال أقرص رقيقة من مزيج من البولي بيرول وKBr. لضمان خلو العينات من الرطوبة، قمنا بتجفيف العينات المدروسة في مجفف في درجة حرارة (70) درجة مئوية مدة يوم كامل. وقد استعملنا مطياف

الأشعة تحت الحمراء (Bruker victor 22 FTIR Spectrophotometer). يظهر الشكل (3) طيف نفاذية الأشعة تحت الحمراء الذي حصلنا عليه.



الشكل (3) طيف نفاذية البولي بيرول في مجال تحت الأحمر القريب والمتوسط.

يبين الجدول الآتي قيمة العدد الموجي للامتصاص عند كل قمة والرابطة المقابلة له. نلاحظ تطابقاً جيداً مع القيم المذكورة في المراجع، كما يبين الجدول (1)، التي تؤكد حصولنا على البولي بيرول.

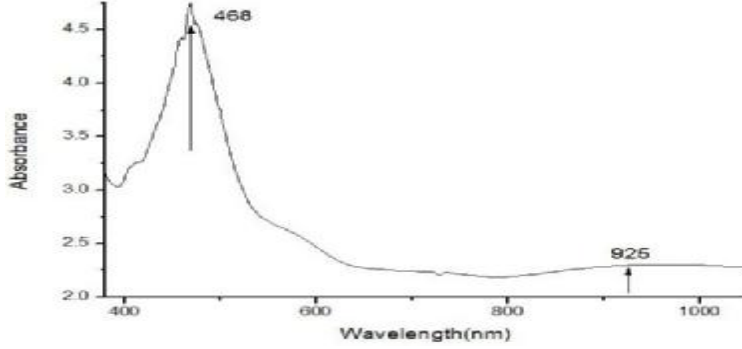
الجدول (1) العدد الموجي الامتصاص للقمم الناتجة والروابط المقابلة لها.

| المراجع | الوظيفة | المرجع $cm^{-1}$ | العدد الموجي الامتصاص $cm^{-1}$ |
|---------|---------|------------------|---------------------------------|
| 3       | C-N     | 788              | 781.3                           |
| 9       | =C-H    | 920              | 906                             |
| 10,11   | N-H     | 1037-1043        | 1040                            |
| 10      | C=N     | 1180             | 1178                            |
| 9-10    | C-N     | 1310-1315        | 1313                            |
| 10      | C-C     | 1440             | 1454.9                          |
| 3,10,11 | C=C     | 1540-1547        | 1541                            |
| 12      | C-H     | 2814             | 2840                            |
| 12      | C-H     | 2927             | 2922                            |
| 3,10,13 | N-H     | 3400             | 3428.4                          |

## 2- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

قمنا بتسجيل طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لغشاء مركب من PPy وكحول البولي فينيل (PVA) كمادة حاملة [14]. في سبيل ذلك، قمنا بتحضير محلول

(PVA) بجل (0.3g) من PVA في (100ml) ماءً مقطراً مع التحريك المستمر مدة (1h) عند درجة حرارة (90°C). ثم تركنا المزيج ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة مع التحريك المستمر لضمان التجانس. وقمنا بتحضير محلول البيروول بتمديد (1ml) من (py) في (15ml) من الماء المقطر. بعد ذلك، مزجنا محلول البيروول مع (30ml) من محلول PVA مع التحريك مدة (5min). أخيراً أضفنا (0.3g) من (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) مع التحريك المستمر مدة (10min)، ثم سكبنا المادة على وعاء زجاجي وتركناه مدة (120h) في جو الغرفة. لفحص الغشاء بمطياف الأشعة فوق البنفسجية، قمنا بنزعه عن الشريحة الزجاجية، فحصلنا على النتائج المبينة في الشكل (4).



الشكل (4) طيف امتصاص غشاء البولي بيروول للأشعة فوق البنفسجية والمرئي.

نلاحظ وجود قمة امتصاص شديدة وحدة عند (468nm) وامتصاصية أضعف عند (925nm). تتوافق قمة الامتصاص الأولى مع الانتقال  $\pi-\pi^*$ ، في حين تعود القمة الثانية إلى حالة ثنائي البولارون في PPy [11].

### 3- قياس الناقلية الكهربائية النوعية:

استعملنا طريقة المسابر الأربعة (collinear four probe method) لقياس الناقلية الكهربائية النوعية للبولي بيروول المحضر في درجة حرارة الغرفة. للقيام بذلك قمنا بتحضير أقراص من البوليمير بقطر (25mm) تخانة تراوح بين 0.4 mm و 0.6 mm (بحسب كمية المسحوق المستعملة)، باستعمال قالب كيس اسطواني بضغط 60MPa.

تتكون منصة القياس من منبع تيار (Keithley 220) ومقياس الكتروميتر (Keithley 219)، وأربعة مسابر خطية المسافة الفاصلة بين مسبرين متتاليين  $s=1.66$  mm كما يبين الشكل (5). تعطى الناقلية الكهربائية النوعية بالعلاقة (1):

$$s = \frac{I}{2 p sFV} \dots\dots(1)$$

إذ I شدة التيار المار بين المسبرين الخارجيين و V فرق الجهد بين المسبرين الداخليين و F عامل تصحيح يتعلق بهندسة العينة ويأخذ بالحسبان آثار الحافات والشائبة، ويساوي الواحد في حالتنا، لأن أبعاد العينات الجانبية وثخانتها أكبر بكثير من s.

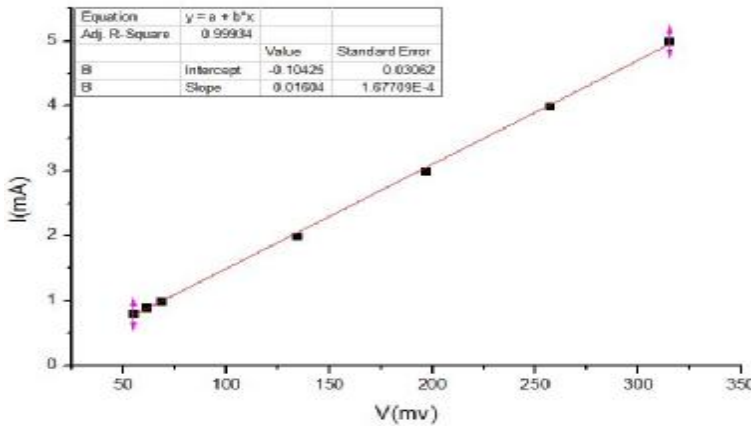


الشكل (5) جهاز قياس المقاومة النوعية بطريقة المسابر الأربعة

برسم شدة التيار (I) بدلالة فرق الكمون (V)، نحصل على خط مستقيم ميله slope يساوي  $2\pi s\sigma$  ومنه:

$$\sigma = \frac{\text{slope}}{2\pi s} \dots\dots (2)$$

يبين الشكل (6) النتائج التي حصلنا عليها، ومنها نجد  $\sigma = 1.13 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ . وهذه القيمة أعلى من ناقلية البوليمير العادي ( $10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ ) وأصغر من ناقلية المعادن العادية ( $10^4 \text{ S.cm}^{-1}$ )، وهي تدل على أن البولي بيروول الذي حضرناه نصف ناقل، وتتطابق - إلى حد كبير - مع المرجع [12].

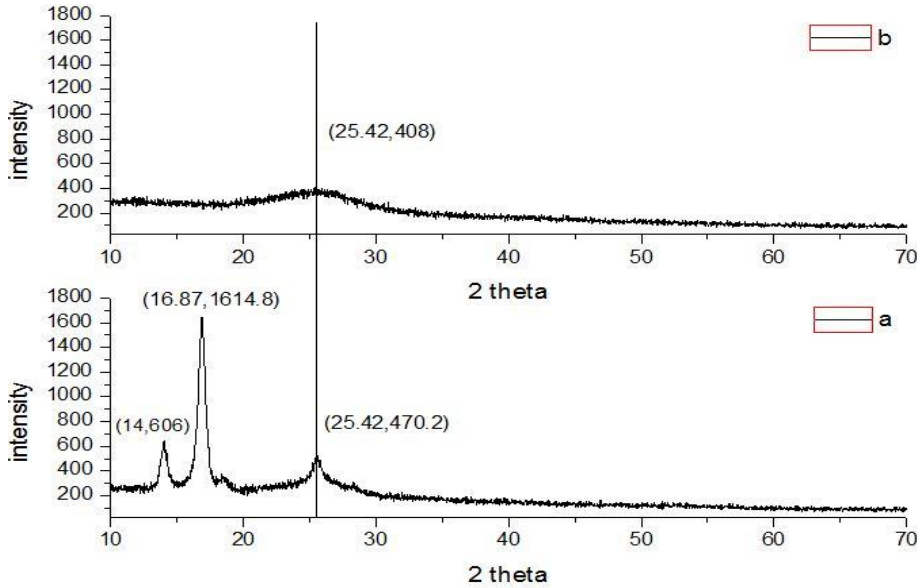


الشكل (6) تغير شدة التيار مع فرق الكمون المطبق على البولي بيروول



## 4- مخطط انعراج الأشعة السينية:

يبين الشكل (7a) مخطط انعراج الأشعة السينية (XRD) لمسحوق البولي بيرول المشوب. نلاحظ وجود قمة تتمركز حول الزاوية  $2\theta = 25.42^\circ$  وقمتين عند  $2\theta = 14^\circ$  و  $2\theta = 16.87^\circ$ . تعود القمة الأولى إلى البولي بيرول، في حين تعود القمتان الإضافيتان إلى الشوائب الناتجة عن المؤكسد ( $\text{FeCl}_3$ ). للتأكد من ذلك، عالجتنا المسحوق بمحلول الأمونيا مدة (24h) لنزع الشوائب، ثم أعدنا تسجيل مخطط انعراج للمسحوق المعالج، فلاحظنا اختفاء القمم الإضافية كما يظهر في الشكل (7b)، مما يدل على أنها تعود فعلاً للشوائب المذكورة، وهذا يتوافق مع المرجع [15]. كما لاحظنا تعرض القمة العائدة للبولي بيرول، مما يدل على زيادة لابلوريته.



الشكل (7) مخطط الانعراج بالأشعة السينية لعينة من البولي بيرول المشوب (a) ومنزوع الشوائب (b).

تشير القمة المميزة للبولي بيرول ( $2\theta = 25.42^\circ$ ) إلى ترتيب قصير المدى (short range) للسلاسل البوليميرية. وهي تنتج عن التبعثر (scattering) على المستويات الفاصلة بين هذه السلاسل [2,12]. يمكن حساب متوسط المسافة الفاصلة بين السلاسل من العلاقة (3) [9]:

$$S = 5 \lambda / 8 \sin \Theta \dots \dots \dots (3)$$

إذ تمثل (S) المسافة الفاصلة بين سلاسل البوليمير،  $\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية وتساوي  $1.5406 \text{ \AA}$  و ( $\Theta$ ) هي زاوية الانعراج. في حالتنا وجدنا أن متوسط المسافة الفاصلة بين السلاسل تساوي ( $4.362 \text{ \AA}$ ) وهي قريبة من القيمة المذكورة في [9]. يمكن حساب متوسط حجم البلورات (crystallite) اعتماداً على معادلة شيرر:

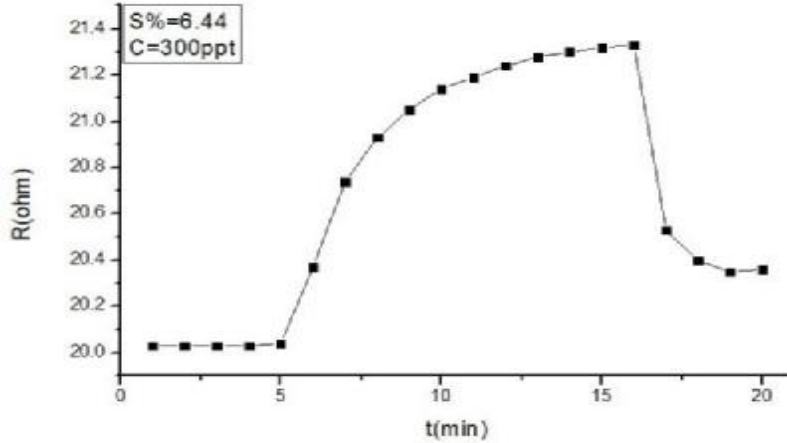
$$D = K \lambda / \beta \cos \Theta \dots\dots\dots(4)$$

إذ  $D$  أبعاد البلورة و  $K$  عامل الشكل ويأخذ القيمة (0.89) إذا كان الشكل غير معروف و ( $\Theta$ ) زاوية الانعراج عند القمة، و  $\beta$  العرض الكامل عند منتصف شدة قمة الانعراج مقدراً بالراديان. في حالتنا، وجدنا أن أبعاد البلورة تساوي (32nm) وهي قريبة من القيمة المذكورة في [9].

### دراسة الحساسية

#### 1- الحساسية لأبخرة الميتانول والايثانول وغاز النشادر في درجة حرارة الغرفة.

وضعنا المُحس في حجرة أسطوانية محكمة الإغلاق، وانتظرنا (5min) لضمان استقرار المقاومة البدائية، ثم قمنا بضخ كمية من الميتانول بحيث نحصل على تركيز 300 بالألف (300 ppt)، وقسنا المقاومة الكهربائية للمُحس مع مرور الزمن في درجة حرارة الغرفة. يبين الشكل (8) تغير المقاومة مع الزمن.



الشكل (8) تغير مقاومة المُحس مع الزمن عند تعرضه للميتانول

نلاحظ أن مقاومة المُحس ازدادت تدريجياً بعد حقن الميتانول ثم وصلت إلى قيمة ثابتة. يوافق الجزء المتناقص من المنحنى الزمن اللاحق لفتح الحجرة، إذ يستعيد المُحس مقاومته البدائية مع بعض الانحراف.

عادةً ما يوصف المُحس بحساسيته S التي تعرف بالعلاقة (5) [16].

$$S = \frac{Rg - Ra}{Ra} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

إذ Ra المقاومة الكهربائية للمُحس في الهواء.

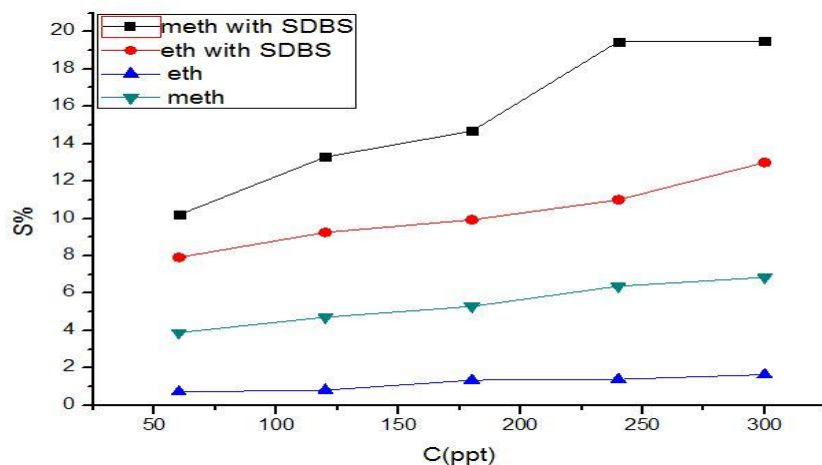
و Rg مقاومته بوجود الغاز المدروس.

نجد أن الحساسية للميتانول تساوي 6.44%. قمنا بالتجربة نفسها ولكن هذه المرة باستعمال الإيثانول، فوجدنا أن الحساسية تساوي 0.93%. يمكن تفسير هذا الاختلاف بالحساسية اعتماداً على الفرق بين حجم جزيئات الميتانول والإيثانول. إذ يؤدي كبر حجم جزيئة الإيثانول بالنسبة إلى جزيئة الميتانول إلى امتزاز عدد أقل من جزيئات الإيثانول على سطح البولي بيروول، ومن ثم تكون الحساسية للإيثانول أقل. يبيّن الشكل (9) حساسية المحس لتراكيز مختلفة من الميتانول والإيثانول.

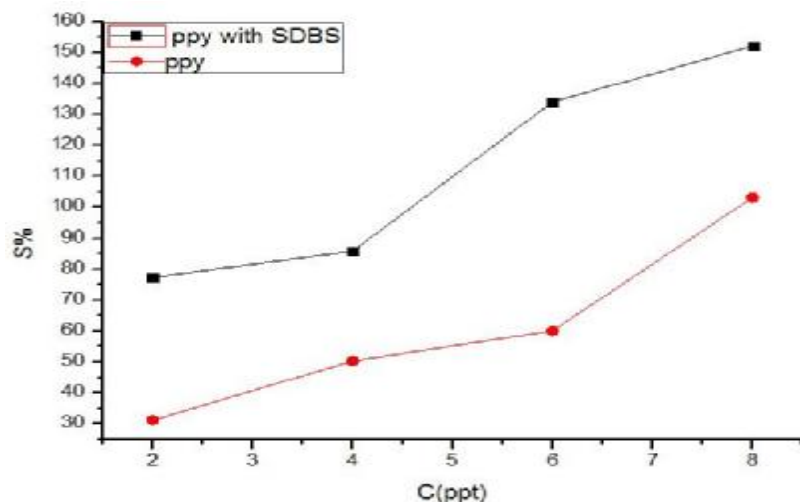
لدراسة حساسية (ppy) لغاز النشادر (NH<sub>3</sub>) قمنا بضخ كمية مناسبة من محلول الأمونيا للحصول على تراكيز مختلفة من NH<sub>3</sub> في الحجرة. يبيّن الشكل (10) النتائج التي حصلنا عليها.

## 2- تأثير SDBS في الحساسية

بغرض زيادة الحساسية، قمنا بتصنيع مُحس مشوب بـ SDBS كما هو مبين في نهاية الفقرة (2-2). يبيّن الشكل (9) و (10) النتائج التي حصلنا في الحالتين. نلاحظ زيادة ملحوظة في حساسية المُحس في الحالات كلها عند إضافة الشائبة (SDBS).



الشكل (9) مقارنة بين حساسية مُحس (ppy) و (ppy+SDBS)

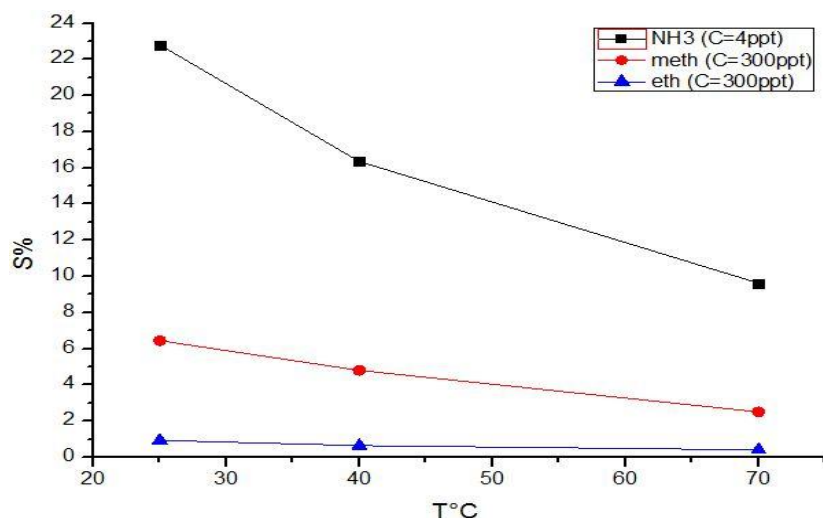


الشكل (10) تغير حساسية مُحس (ppy) ومُحس (ppy+SDBS) مع تركيز غاز النشادر.

بإضافة الشائبة (SDBS) إلى البولي بيروول نحصل على أسلاك نانوية، كما ورد في [8]، مما يزيد النسبة سطح/حجم، ومن ثم يزداد السطح المتاح لامتماز المواد المدروسة (نشادر، ايتانول، ميتانول)، مما يزيد من حساسية المُحس.

### 3- تأثير درجة الحرارة في الحساسية

استعملنا حجرة الاختبار السابقة نفسها، ولكن بعد إضافة سخان كهربائي نثبت عليه المُحس بحيث يمكننا تغيير درجة حرارته. قمنا بالاختبار في حالة غاز النشادر بتركيز (4ppt)، والميتانول والايثانول بتركيز (300ppt) عند درجات الحرارة  $(25,40,70)^{\circ}\text{C}$ ، فحصلنا على النتائج المبينة في الشكل (11).

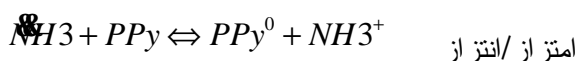


الشكل (11) تغيّر حساسية مُحس (ppy) للميتانول والإيتانول والنشادر مع درجة الحرارة.

نلاحظ انخفاض حساسية البولي بيروول بارتفاع درجة الحرارة. إن حساسية PPy تعتمد على تشكيل روابط ضعيفة مع المادة المدروسة، تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى تفارق هذه الروابط، ومن ثمّ ينخفض عدد الجزيئات الممتزة على سطح البولي بيروول؛ ممّا يؤدي بدوره إلى انخفاض الحساسية.

### آليات الحساسية

يحتوي الميتانول والإيتانول على زمرة الهيدروكسيل (OH) التي تعمل على الارتباط بالإلكترونات  $\pi$  للبولي بيروول وتشكيل رابطة ضعيفة. تعمل هذه الرابطة على زيادة المقاومة الكهربائية للبولي بيروول؛ وتزداد المقاومة مع زيادة عدد جزيئات الميتانول (أو الإيتانول) المرتبطة مع (ppy) أي بزيادة تركيزه. وهذا ما وجدناه تجريبياً. وهذه العملية عكوسة، إذ نلاحظ أنه بتفريغ الحجرة من الميتانول (أو الإيتانول) تتفارق الرابطة الضعيفة لتعود المقاومة إلى الانخفاض لتصل إلى قيمة قريبة من القيمة البدائية [2]. أمّا غاز النشادر فهو مانح للإلكترونات (electron-donor)، ولما كان البولي بيروول نصف ناقل من النوع p، فإن الإلكترونات التي يعطيها النشادر للبولي بيروول عند امتزازه تؤدي إلى زيادة مقاومته الكهربائية. وهذه العملية عكوسة أيضاً، كما يبيّن التفاعل الآتيان [4].



## الخاتمة

قمنا بتحضير مُحسات من البولي بيرول بطريقة البلمرة الكيميائية، وذلك بترسيب فلم من ppy في أثناء عملية البلمرة على شريحة سيراميكية (ألفا ألومينا) جرى توضيح مسار ناقلتها عليها بطريقة الطباعة screen printing. قمنا بتوصيف البولي بيرول كهربائياً بطريقة المسابر، فوجدنا أنه نصف ناقل وأن ناقليته الكهربائية النوعية في درجة حرارة الغرفة تساوي  $S = 1.13 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ . كما قمنا بتوصيف هذه الأفلام بنيوياً بمطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية والانعراج بالأشعة السينية. وقد تبين أن الأفلام التي حصلنا عليها هي من البولي بيرول اللابلوري. كما لاحظنا وجود قمتين في مخطط الانعراج بالأشعة السينية، فضلاً عن القمة العريضة الخاصة بالبولي بيرول، وقد فسرنا ذلك بوجود شوائب dopant تعود إلى كلورايد الحديد في السلاسل البوليميرية، كما دل على ذلك غياب هاتين القمتين بعد معالجة البولي بيرول بالأمونيا. درسنا حساسية هذه المُحسات للميتانول والإيثانول ولغاز النشادر، ووجدنا أن حساسيتها لهذا الأخير أكبر من حساسيتها للميتانول والإيثانول. كما وجدنا أن إضافة الشائبة (SDBS) إلى البولي بيرول تزيد الحساسية لهذه المواد كلها زيادة ملحوظة. أخيراً، وجدنا أن الحساسية تتناقص بزيادة درجة حرارة المُحس.

## REFERENCES

- [1] Adhikari B, Majumdar S, 2004. Polymers in sensor applications. Progress in polymer science; 29: 699-766.
- [2] Lim C-B, Yu J-B, Kim D-Y et al, 2006. Sensing characteristics of nano-network structure of polypyrrole for volatile organic compounds (VOCs) gases. In Sensors, 5th IEEE Conference on, Edition IEEE; 695-698.
- [3] Chitte HK, Bhat NV, Walunj VE, Shinde GN, 2011. Synthesis of Polypyrrole Using Ferric Chloride (FeCl<sub>3</sub>) as Oxidant Together with Some Dopants for Use in Gas Sensors. Journal of Sensor Technology; 1: 47-56.
- [4] Lim C-B, Yu J-B, Kim D-Y et al, 2006. Structure of polypyrrole for volatile organic compounds (VOCs) gases. In Sensors, 5th IEEE Conference on, Edition IEEE 2006; 695-698.
- [5] Jaroslav Stejskal et al. 2003. Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants: a comparative conductivity study; Polymer 44 :1353–1358
- [6] Amparat REUNG-U-RAI et al., 2008. Synthesis of Highly Conductive Polypyrrole Nanoparticles via Microemulsion Polymerization; Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.18 No.2 pp.27-31
- [7] Bai H, Shi G, 2007. Gas sensors based on conducting polymers. Sensors; 7: 267-307
- [8] Waghuley S, Yenorkar S, Yawale S, Yawale S, 2008. Application of chemically synthesized conducting polymer-polypyrrole as a carbon dioxide gas sensor. Sensors and Actuators B: Chemical; 128: 366-373.
- [9] Chougule M, Pawar S, Godse P et al, 2011. Synthesis and characterization of polypyrrole (PPy) thin films. Soft Nanoscience Letters; 1: 6-10.
- [10] Saville P, 2005. Polypyrrole, Formation and Use. Technihal report, Defence Research and Development Canada:13-14.
- [11] Reung-U-Rai A, Prom-Jun A, Prissanaroon-Ouajai W, Ouajai S,2008. Synthesis of highly conductive polypyrrole nanoparticles via microemulsion polymerization. Journal of Metals, Materials and Minerals; 18: 27-31.
- [12] Chitte HK, Bhat NV, Gore AV, Shind GN, 2011. Synthesis of Polypyrrole Using Ammonium Peroxy Disulfate (APS) as Oxidant Together with Some Dopants for Use in Gas Sensors. Materials Sciences and Applications; 2: 1491-1498.
- [13] Suri K, Annapoorni S, Tandon R, 2001. Phase change induced by polypyrrole in iron-oxide polypyrrole nanocomposite. Bulletin of Materials Science; 24: 563-567

- [14] Harun MH, Saion E, Kassim A et al, 2009. Dielectric properties of poly (vinyl alcohol)/polypyrrole composite polymer films. J.Adv.Sci.Arts; 1: 9-16.
- [15] Liu J, Wan M, 2001. Polypyrrole doped with 1, 5-naphthalenedisulfonic acid. Synthetic Metals; 124: 317-321.
- [16] Joshi A, Gangal S, Padma N et al, 2008. Gas Sensing Properties of Polypyrrole Thin Films. BARC Newsletter; 236-239.