

STUDIMI I STRUKTURËS HETEROGJENE TË KOKRRIZAVE PËRCJELLËSE NË POLIANILINË DHE POLIPIRROL ME ANË TË TRAJTIMIT TERMIK

(THE STUDY OF HETEROGENEOUS STRUCTURE OF METAL-
LIC GRANULAS OF POLYANILINE AND POLYPIRROLE DUE
TO THE THERMAL AGING)

Partizan MALKAJ^a, Tatjana MULAJ^a, Evangelos DALAS^b,
Evangelos VITORATOS^c, Sotiris SAKKOPOULOS^c

^aDepartamenti i Fizikës; Universiteti Politeknik i Tiranës, SHQIPËRI

^bDepartment of Chemistry, University of Patras, GREECE

^cDepartment of Physics, University of Patras, GREECE

E-mail: *malkaj_p@hotmail.com*

PËRMBLEDHJE

Polimerët përcjellës polianilinë dhe polipirrol kanë një strukturë heterogjene të tipit “kokrriza përcjellëse”, ku kokrrizat përbëhen nga një pjesë qendrore, që karakterizohet nga një shkallë e lartë kristalizimi e rrethuar nga një “mbështjellëguaskë” më pak kristalore. Ato shpërndahen në mënyrë rastësore brenda një mjedisi dielektrik. Studimi i bërë në lidhje me vjetrimin termik të mostrave polipirrol, polianilinë dhe komponimeve të tyre konfirmon jo vetëm strukturën heterogjene të kokrrizave, por jep informacion në lidhje me cilësinë kristalore të pjesës qendrore të tyre, përmasat d dhe largësitë midis granulave s . Këtë fakt e tregon ritmi i ndryshimit të raportit s/d . Vlerat e marra për shpejtësinë e vjetërimit të qendrave të kokrrizave janë rreth pesë herë më të vogla se ato për mbështjelljen, çka tregon për një strukturë kristalore më të mirë të pjesës qendrore të kokrrizave. Ky studim tregon gjithashtu edhe ritmin e formimit të mbështjellave në mostrat e marra në studim.

Fjalët çelës: polimer, polipirrol, polianilinë, granula metalike, vjetrim termik.

ABSTRACT

In this paper we study the heterogeneous struc-

ture of conductivity polyaniline and polypirrole by d.c. conductivity measurements and thermal aging. Our results confirmed this heterogeneous structure of conductivity grains, where the central part of these grains consist of good crystallinity surrounded by a less crystalline “shell”, randomly distributed into an insulating matrix. We gave quantity information about the dimensions and crystallinity of their shells.

Keywords: Conducting polymer, polyaniline, polypirrole, granular metal, thermal aging.

1. HYRJE

Polianilina dhe polipirroli përcjellës janë polimerë që premtjnë shumë në aplikime teknologjike, kryesisht për qëndrueshmërinë e tyre të lartë në kushte të ndryshme mjedisore [1]. Vjetrimi termik mund të na japë informacione lidhur me strukturën e lëndës dhe mënyrën e reagimit të saj gjatë këtij procesi të padëshiruar [2-4]. Matjet e kryera në lidhje me përcjellshmërinë elektrike dhe që paraqiten në këtë studim tregojnë një strukturë heterogjene kokrrizash metalike për polimerët polianilinë (PANI) dhe polipirrol (PPY). Në studimin e bërë tregohet se vjetërimi termik i këtyre polimerëve, gjatë të cilit struktura kokrrizore-metalike shndërrohet në një dielek-

trik heterogjen, fillon me zvogëlimin e shkallës kristallore të pjesës së jashtme të kokrrizave dhe përparon drejt pjesës së brendshme të tyre, të cilat karakterizohen nga një shkallë e lartë kristalimi. Në bazë të shpejtësisë së vjetërimit termik, ne mund të marrim informacione në lidhje me shkallën e kristalizimit dhe trashësinë e kokrrizave.

2. MATERIALET DHE METODA

Mostrat polimerike të polianilinës dhe polipirrolit, u përfytuan nëpërmjet polimerizimit të monomerëve përkatës në prani të HCl së holluar dhe të kripës së FeCl₃ si një oksidant, në pH=2.0 dhe në prani të gazit azot. Polimeri i përfytuar ka pamjen e një pluhuri të zi, i cili iu nënshtrua procesit të tharjes në furra të posaçme për të paktën 36 orë. Me anë të presave IR u përfytuan mostra në formën e disqeve me diametër 13 mm dhe trashësi rreth 1.5 mm. Trajtimi termik i mostrave u bë në termostate në temperaturën 70 °C, në kushte normale të shtypjes atmosferike, për një kohë nga 0-700 orë. Përcjellshmëria elektrike e mostrave, pas një farë kohe trajtimi termik, matet në intervalin e temperaturave nga 80K deri në 300K me anë të metodës së katër kontakteve, të futura në një paisje kriostat të mbushur me hidrogjen [5]. Përgatitja dhe analiza e mostrave u bë në Departamentin e Kimisë dhe Fizikës të Universitetit të Patras, Greqi.

3. REZULTATET DHE DISKUTIMET

Përcjellshmëria elektrike e mostrave, me përjashtim të polipirrolit, varet nga temperatura sipas ligjit të mëposhtëm:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right] \quad (1)$$

ku koeficientët σ_0 dhe T_0 janë parametra që nuk varen nga temperatura dhe $0.25 < \alpha < 0.5$ [6]. Ky relacion njihet me emrin modeli i "kokrrizave" i Shengu-t (kur $\alpha = 1/2$) ose modeli "variable range hopping- VRH" i Mott-it (kur $\alpha = 1/4$). Parametri T_0 lidhet me raportin (s/d) me anë të relacionit:

$$\frac{s}{d} = \frac{kT_0}{16U} + \sqrt{\left(\frac{kT_0}{16U} \right)^2 \left(\frac{kT_0}{16U} + 1 \right)} \quad (2)$$

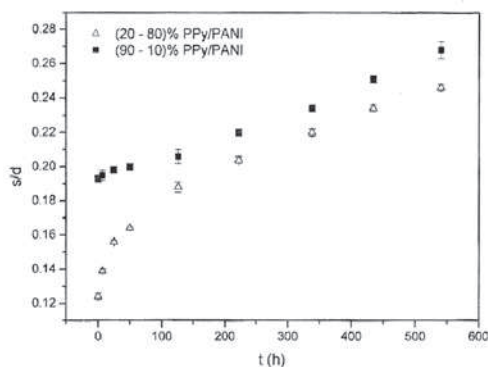
ku s është largësia mesatare midis kokrrizave përcjellëse, ndërsa d është diametri i tyre. Kjo lidhje i përket modelit të propozuar nga Zuppiroli et al., bazuar në hipotezën e strukturës "kokrriza përcjellëse" [7]. Në këtë rast $U = 2$ eV është energjia e bashkëveprimit kulonian midis dy elektroneve, e cila është e barabartë me përmasën e një monomeri [8] dhe që praktikisht mbetet konstante gjatë trajtimit termik. Kështu që, nga ndryshimi i T_0 me kohën e trajtimit termik, ne mund të nxjerrim konkluzione në lidhje me ndryshimin e përmasave të kokrrizave.

Në rastin e polipirrolit, ku largësia midis kokrrizave është shumë e vogël dhe në këtë mënyrë trajtimet termike luajnë një rol parësor në përqendrimit e mbartësve të ngarkesave, ka vend marrëdhënia:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \frac{T_1}{T_0 + T} \right] \quad (3)$$

Lidhja e mësipërme është shprehje e modelit "fluctuation-induced-tunneling" (FIT), propozuar nga Sheng [9], që presupozon zona përcjellëse të ndara nga zona dielektrike.

Matjet e kryera në studimin në fjalë tregojnë se raportin (s/d), për mostrat polianiline i pastër (100-0)% deri në komponimet (40-60)% PPY-PANI, pëson një rritje të shpejtë në fazat e para të trajtimit termik, ndërsa për kohë më të mëdha se 50-100 orë trajtimi, vihet re një lloj qëndrueshmërie për vlerat e këtij raporti, siç tregohet edhe në grafikun 1.



Grafiku 1. Ndryshimi i raportit s/d në varësi të kohës së trajtimit termik për dy lloje mostrash komponime PPY/PANI

Fakti që kemi një ndryshim të raportit (s/d) vërteton teorinë e propozuar për një strukturë heterogjene të kokrrizave, siç tregojnë trajtimet me difraksion të rrezeve X [10] (Figura 1). Në bazë të kësaj teorie, kokrriza përbëhet nga një zonë qendrore me shkallë të lartë kristalizimi dhe nga një zonë rrethuese periferike me shkallë të ulët kristalizimi (modeli guaskë-bërthamë) (Figura 2). Kështu që raporti (s/d) përbën nga ana tjetër edhe një metër të vlerësimit jo vetëm të vjetërimit termik por edhe të cilësisë së kokrrizave.



Figura 1. Struktura granulare e polimerëve në studim e përfutur nëpërmjet metodës së difraksionit të rrezeve X

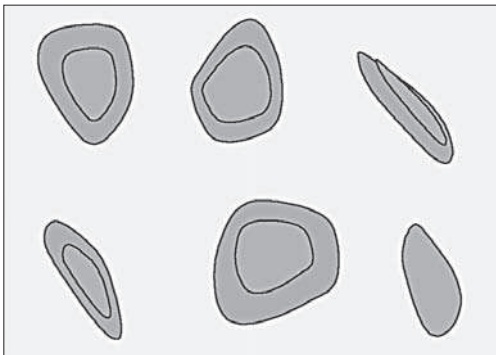
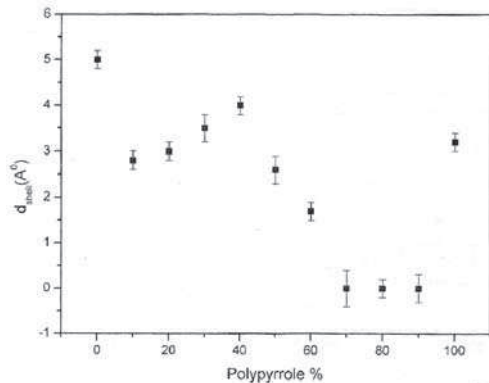


Figura 2. Një paraqitje e modelit "ishullor", ku granulat metalike përbëhen nga zona qendrore me shkallë të lartë kristalizimi dhe periferi me shkallë më të ulët. Këto granula janë të shpërndara në një matriks dielektrik

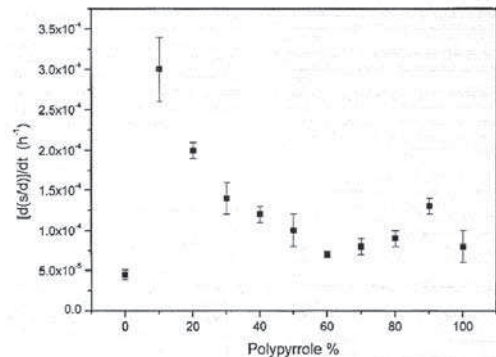
Gjithashtu, të dhënat tona eksperimentale tregojnë se në mostrat (70-30%), (80-20%), (90-10%), shpejtësia e plakjes është konstante gjatë gjithë kohës së trajtimit termik dhe kjo shpejtësi

ka vlera të vogla (grafiku 1). Kjo gjë shpjegohet me faktin se kokrrizat nuk kanë zona dielektrike periferike dhe kristalizimi është i një shkalle të mirë në të gjithë zonën e kokrrizës.

Trashësia e zonës dielektrike të kokrrizës mund të matet duke marrë $s + d \sim 200\text{Å}$ si dhe vlerat e raportit (s/d) në fillim të trajtimit termik dhe në fillim të degradimit të zonës së brendshme të saj. Për rastin e polipirrolit këto të dhëna tregohen në grafikun 2. Ndërsa në grafikun 3 paraqitet ritmi i vjetërimit të bërthamës së kokrrizave, që siç tregojnë edhe llogaritjet tona është rreth 5 herë më i vogël se ai i guaskës, çka tregon për një strukturë kristalore më të mirë të pjesës së brendshme të kokrrizave.



Grafiku 2. Ndryshimi i diametrit të granuleve metalike në rastin e mostrave me përqendrimë PPY



Grafiku 3. Ritmi i vjetërimit të pjesës së brendshme të granuleve metalike në komponimet me PPY

BIBLIOGRAFIA

MACDIARMID A.G. (1993), *Conjugated polymer and related materials*. In: *Proc. 81st Nobel Symp*, Sweden, 1991, Oxford University Press, Oxford.

RANNOU P., NECHTSCHHEIN M., TRAVERS J.P., BERNER D., WOLTER A. and DJURADO D. (1999) *Synth. Met.* 101, 734-737.

SAKKOPOULOS S., VITORATOS E. and DALAS E. (1998), *Conductivity degradation due to thermal aging in conducting polyaniline and polypyrrole*, *Synth. Met.* 92, 63.

SIXOU B., VAUTRIN M., ATTIAS A.J., TRAVELS A.J (1997), *Synth. Met.* 84, 835.

WIEDER H.H. (1979), *Laboratory Notes of Electrical and Galvanomagnetic Measurement*, Elsevier, Amsterdam.

SHENG P. and ABBELES B. (1972) *Phys. Rev. Lett.* 28, 34-37.

ZUPPIROLI L., BUSSAC M.N., PASCHEN S., CHAUVET O. and FORRO L. (1994) *Phys. Rev.* 50B, 5196-5203.

SIXOU B., MERMILLIOD N. and TRAVELS J.P. (1996) *Phys. Rev* 53B, 4509.

SHENG P. and KLAFTER J. (1983), *Phys. Rev* 27B, 2583- 2586.

WOLTER A., RANNOU P., TRAVERS J.P., GILLES B. and DJURADO D. (1998), *Phys. Rev.* 58B, 7637-7647.