

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة منتوري قسنطينة كلية العلوم قسم الكيمياء
مختبر التلوث و معالجة المياه

N° d'ordre :.....

Série :.....

أطروحة دكتوراه الدولة: في الكيمياء الفيزيائية
كيمياء السطوح
بعنوان

تخليق ودراسة فيزيو كيميائية ثم تحضير وتطبيق للمترابكات الناقلة للشحنات
Synthèse, Etude Physico-Chimique et Préparation des Complexes de
Transfert de Charges

من طرف رمضان نصري

أمام لجنة المناقشة:

السيد:	عبد الحفيظ جرورو	أستاذ	جامعة باجي مختار عنابة	رئيسا
السيد:	عبد الكريم هوام	أستاذ	جامعة قسنطينة	مقرا
السيد:	عبد الرحمان ثنيو	أستاذ	جامعة قسنطينة	ممتحنا
السيد:	وهراني محمد رضا	أستاذ محاضر	جامعة ورقلة	ممتحنا
السيد:	بن بوزيد محمد	أستاذ محاضر م. ج. أم البواقي		ممتحنا

بتاريخ: 2007/ 02 /13

بسم الله الرحمن الرحيم

رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت عليّ وعلى والديّ وأن أعمل صالحا ترضاه وأصلح لي
في ذريّتي

أهدي ثمرة هذا العمل إلى :

الذين وصى الله بهما إحسانا
إلى والديّ

إلى الذين تفر بهم الأعين
إلى أهلي وأبنائي

عبد الكريم ، مصطفى وعبد الله

فلکم مني جزيل الشکر وجميل العرفان

تشكرات

إن الشكر لله أولاً وأخيراً، الذي أنعم علي بالتوفيق لإتمام هذا البحث

تم إنجاز هذا البحث بمختبر معالجة المياه والتلوث بقسم الكيمياء كلية العلوم جامعة منتوري. باقتراح وإشراف الأستاذ عبد الكريم هوام من جامعة منتوري - قسنطينة - والذي أتقدم إليه بأسمى معاني الإحترام والتقدير محيياً تفانيه في العمل وتوجيهاته القيمة أوجه خالص شكري للأستاذ عبد الحفيظ جرورو من جامعة عنابة على تفضله بقبول رئاسة لجنة مناقشة هذه الرسالة وليجد في هذا المقام كل التقدير والإحترام. كما أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذ عبد الرحمان ثنيو على قبوله المشاركة في لجنة مناقشة هذه الرسالة.

تشكراتي الخاصة للسيد محمد رضا وهراني أستاذ محاضر بجامعة ورقلة على تكرمه بالمشاركة في مناقشة هذه الرسالة.

أشكر الأستاذ بن بوزيد محمد من المركز الجامعي لأم البواقي على قبوله المشاركة في لجنة مناقشة هذه الرسالة.

كما لا أنسى أن أتقدم بشكري لأساتذة قسم الكيمياء ولزملاء المختبر ولكل من ساهم من قريب أو من بعيد في إنجاز هذا البحث.

شكراً للجميع

الرموز والمصطلحات:

liste des abréviations

- A : مستقبل للإلكترونات
ACC : أليل كلورو كربزول
ADCC : أليل ثنائي كلورو كربزول
ADBC : أليل ثنائي برومو كربزول
AIBN : آزو إيزو بيوتيريو نتريل
ANC : أليل نترو كربزول
AM : حمض الماليك اللامائي
ATD : التحليل الحراري التفاضلي
C A : كلورانييل
CS₂ : ثنائي كبريت الكربون
C.T.C : المتراكبات الناقلة للشحنات
D : معطي للإلكترونات
DCC : ثنائي كلورو كربزول
DMF : ثنائي مثيل فورما ا مايد
DTBP : ثنائي ثالث بيوتيل بيروكسيد
HOMO : المدارات الجزيئية العليا المحجوزة
MgSO₄ : كبريتات المغنيزيوم
M.O : المدارات الجزيئية
NADCC : N أليل ثنائي كلورو كربزول
NBC : N بيوتينيل كربزول
NHC : N هكسينيل كربزول
NPC : N بنتينيل كربزول
NVC : N فينيل كربزول
PNVC : متعدد N فينيل كربزول
TCE : رباعي سيانو ايثيلين
THF : رباعي هيدرو فيوران
TNF : ثلاثي نترو فليورينون

الفهرس

8	إفتتاحية
9	الباب الأول
9	الفصل الأول
9	مبادئ وتعريفات
10	أشباه النواقل الداخلية (شبه التوصيل الداخلي)
10	أشباه النواقل الخارجية (شبه التوصيل الخارجي)
10	قابلية الحركة
11	ظاهرة Hall
11	مفعول Seebeck
11	مفعول Dember
12	المحرضات Excitons
12	التكهرب الضوئي photoélectret
12	التوصيل الضوئي
14	الترجمة النظرية لظاهرة نقل الشحنات
14	نظرية العصابات
14	نظرية مفعول النفق
15	نظرية إنتقال الإلكترونات بالقفز
16	حساب مفعول التوصيل الضوئي
16	خلايا Sandwich
17	أ - نوع ثاني
18	مفاهيم عامة عن مركبات N- ألكينيل كريبزول
20	الباب الثاني
20	قرائن NVC
21	بلمرة NVC وقرائنه
22	بلمرة قرائن PVC
25	الخصائص الفيزيو- كيميائية لـ PNVC

25.....	العلاقة بين الكتلة الجزيئية - واللزوجة.
25.....	الخصائص الحرارية والميكانيكية.....
26.....	الباب الثالث
26.....	الجزء التجريبي
29.....	بلمرة NVC
31.....	تنقية المركبات الأولية
35.....	إصطناع مونوميرات ألكينيل كربزول المستبدلة
35.....	N- ألكايل كربزول
35.....	إصطناع المونوميرات
35.....	3- كلورو كربزول
35.....	3، 6 - ثنائي كلورو كربزول
35.....	3، 6 - ثنائي برومو كربزول
35.....	3- نترو كربزول
35.....	برومير الأليل
36.....	إصطناع الأطوار الأليلية
36.....	أليل كلورو كربزول
36.....	N- أليل - 3، 6 - ثنائي كلورو كربزول (NADCC)
37.....	N- أليل - 3، 6 - ثنائي برومو كربزول (NADBC)
37.....	N- أليل - 3 - نترو كربزول (ANC)
40.....	البلمرة المتجانسة لمشتقات ل- N- أليل كربزول المستبدل
41.....	متعدد N- أليل - 3 - كلورو كربزول
41.....	البلمرة بالمحلول
41.....	استعمال المبادر (AIBN)
41.....	استعمال المبادر (DTBP)
41.....	متعدد (N- أليل - 3، 6 - ثنائي كلورو كربزول)
43.....	البلمرة بالكتلة
43.....	البلمرة المشتركة
44.....	الباب الرابع
44.....	عملية البلمرة

44.....	البلمرة المشتركة
46.....	خصائص التوصيل الضوئي لبوليميرات المتراكبات الناقله للشحنات
46.....	مدخل
46.....	حساسية التوصيل الضوئي في البوليميرات
46.....	الحساسية البصرية
47.....	الحساسية غير العضوية
47.....	الحساسية بالمتراكبات الناقله للشحنات (CTC)
48.....	التنشيط الفوتون
50.....	الجانب التطبيقي
52.....	الخلاصة العامة
54.....	ملحقات
73.....	المراجع

إفتتاحية

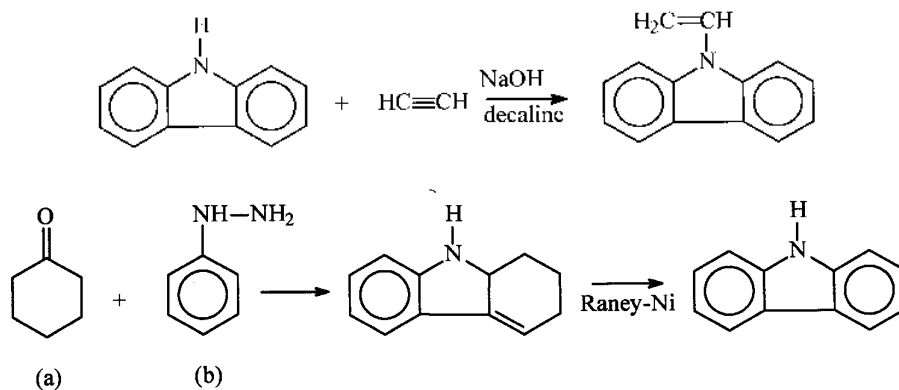
البوليميرات الاصطناعية والشبه إصطناعية أستخدمت في مجالات تطبيقية واسعة كالألياف الإصطناعية، العوازل الكهربائية والحرارية، الدهن، التغليف، كمستبدلات عن الخشب، والحديد والسيراميك..... إلخ بعض البوليميرات تملك خواص كهربائية وإلكترونية.

وأنواع أخرى من البوليميرات تستعمل كمكثفات، محولة للأيونات أشباه نواقل، وموصلات ضوئيا. استخدام البوليميرات الإصطناعية في الصناعات الإلكترونية لها أهمية تم إنتقاؤها على أساس مجموعة من الخصائص وهي النفاذية الكهربائية، الفعالية الكهربائية، الإستقرار الحراري وفقدان العزل الكهربائي. ويقصد الإستخدام على المستوى الصناعي البوليميرات الموصلة والمذكورة سابقا أثارت في المدة الأخيرة إهتمام العديد من الباحثين .

هذه الأهمية التي ترجمت وجسدت بظهور العدد الكبير من المنشورات في هذا المجال في زمن قصير نسبيا. هذه البوليميرات تم استخدامها صناعيا كمواد إستبدال عن المواد غير العضوية، في مجال الكهروفتوغرافيا. يعتبر متعدد فينيل كربوزول من بين البوليميرات الأساسية الموصلة ضوئيا، لقد تم معرفته للمرة الأولى بواسطة Clemo et Perkin [1] ولكن لم يتم التعرف عليه كبوليمير إلا بعد 30 سنة أين تم إصطناعه من طرف الألمان والأمريكان [4]

سابقا تم إستعماله كعازل كهربائي [2] وتجديد المكثفات الكهربائية [3] . وهذا البوليمير تم تطبيقه حاليا في تقنية Xerocopie [5] المتعلقة بخصائص التوصيل التي تم البحث فيها حديثا [6] .

من أجل إغناء هذا المجال، بعض المونوميرات ذات الأساس الكربازولي، تم إصطناعها وبلمرتها وتم تحديد خصائص التوصيل الضوئي لها. تم الحصول على هذه المونوميرات الفينيلية بالطرق التالية على سبيل المثال:



I

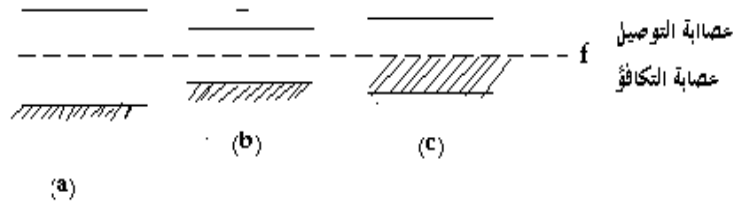
الفصل الأول

I-1 - مبادئ وتعريف:

بالنسبة للجزيئات الصلبة يمكن اعتبار إلكترونات التكافؤ غير متموضعة على الذرات وعلى الجزيئات التي تصدر منها.

الجزيئ الصلب يمكن إعتباره كجزيئة ضخمة أين تكون مجموع إلكترونات التكافؤ متوزعة على جميع الجزيئ الصلب [7].

من أجل شرح ظاهرة التوصيل الكهربى للبوليميرات العضوية فإن نظرية العصابات تم تطبيقها. عصابة الطاقة الأعلى أين توجد الإلكترونات تسمى عصابة التكافؤ، أما التي تليها فتسمى عصابة التوصيل كما



(1)

يبينه الشكل

الشكل (1) ظاهرة التوصيل الكهربى للبوليميرات العضوية

في المواد العازلة فإن عصابة التكافؤ تكون مشبعة وعصابة التوصيل فارغة. عندما يتم تطبيق مجال كهربائي على الجملة نلاحظ تغييرا معتبرا في حركة الشحنة، وعلى العكس من ذلك في المعدن الوضعية مختلفة: عصابة التوصيل مملوءة جزئيا، الإلكترونات لها حرية الحركة تحت تأثير الجهد الكهربائي.

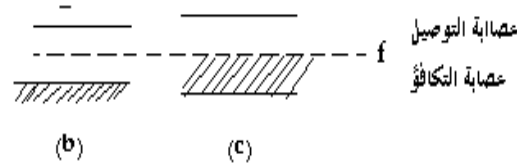
أشباه النواقل تشبه تقريبا العوازل إلا أنه في شبه الناقل فإن العصابة تحتوي على فراغات، أو الإلكترونات التي يمكن إستحداثها بإضافة شوائب داخل البنية البلورية أين تنتج التوصيل [8]

هناك نوعين من أشباه النواقل أحدهما ذاتي والآخر خارجي

الأولى سببها التحريض الحراري لعصابات بين الذرات التي تنشئ الإلكترونات والثغرات المحدثة للتوصيل

2-I - أشباه النواقل الداخلية [9] Semi-conduction intrinsèque

الطاقة اللازمة لإحداث هذه الإثارة يتم تحديدها بواسطة العصابة الممنوعة. عندما تتحصل الإلكترونات على طاقة معينة يمكنها أن تتخطى العصابة الممنوعة. هذه الإثارة تضع الإلكترونات في عصابة التوصيل تاركة وراءها الفراغات في عصابة التكافؤ.



الشكل (2) أشباه النواقل الداخلية

هناك نوعين من ناقلات الشحنات، إحداهما تتشكل من الإلكترونات الحاملة للشحنات السالبة والأخرى حاملة الشحنات الموجبة، عملية التوصيل تنتج عن حركة نوعي النواقل التوصيل الذاتي يعطى بالعلاقة التالية.

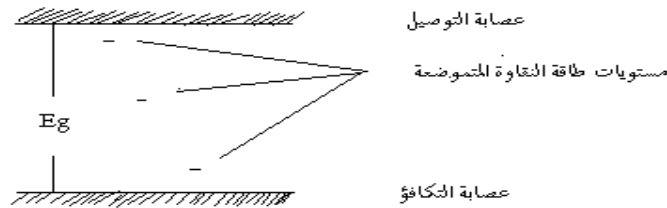
$$\sigma = n e \mu_n + p e \mu_p \dots\dots (1)$$

σ بالأوم المعكوس e شحنة الإلكترون

P, n هما تراكيز الإلكترونات والفراغات الحفر μ الحركية على التوالي

I - 3 - شبه التوصيل الخارجي [10] Semi-conduction extrinsèque

يمكن أن يعزى إلى وجود خطأ بنيوي أو شوائب كيميائية. هذه الشوائب تحدث مستويات طاقة داخل المادة التي يتم تشويش بنيتها العصبية. الشائبة المعطية للإلكترونات يكون مستوى طاقتها أدنى من عصابة التوصيل. أما الشائبة القابلة للإلكترونات يكون مستوى طاقتها أعلى من عصابة التكافؤ.



الشكل (3) - شبه التوصيل الخارجي

نوع آخر من التوصيل الخارجي يمكن أن ينتج من تحرير نواقل الشحنة من فجواتها [11].

I - 4 - قابلية الحركية [12] mobilité

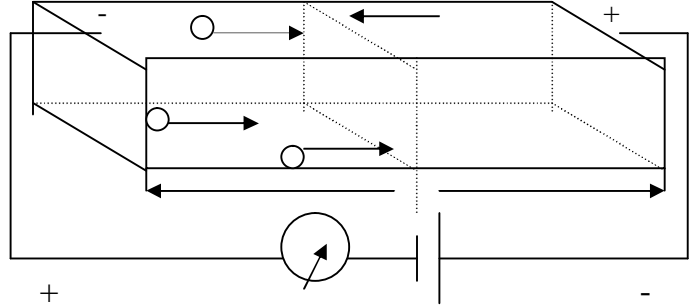
السرعة المتوسطة لجر الإلكترونات تحت تأثير مجال كهربائي يتناسب طرديا مع المجال المطبق.

معامل النسبة لقابلية التحريك ووحدتها سم² فولط⁻¹ ثانية⁻¹ . عندما تكون E بالفولط سم⁻¹

I- 5 - ظاهرة هول [13] Effet de Hall :

عندما نضع موصل إلكتروني بسيط في مجال مغناطيسي متعامد مع إتجاه التيار الكهربائي، يظهر جهد أيوني عند أقطاب العينة في إتجاه متعامد مع الإثنتين السابقين.

مثلا يبينه الشكل (4)



الشكل (4) حركة ناقلة الشحنة تحت تأثير مجال كهربائي

هذا الجهد والمسمى بجهد Hall (V_H) يعطى بالعلاقة التالية:

$$V_H = 10^{-8} RHI/L \dots\dots\dots(2)$$

H مجال مغناطيسي يعبر عنه بالـ Gauss

I شدة التيار الكهربائي بالأمبير

L سمك العينة بالـ سم

R ثابت Hall الخاص بالمواد، وهذا الثابت يتعلق أساسا بتركيز النواقل N بالعلاقة

$$1/R = 1,6 \cdot 10^{-19} N \quad \text{حيث } N \text{ كثافة الناقلات}$$

I- 6 - مفعول سيبك [14] Effet de Seebeck :

عندما نصل نقطتين من نفس الموصل عند درجتى حرارة مختلفتين يحدث تغير في الجهد الذي نسميه

جهد Seebeck

هذا الجهد عموما يتناسب طرديا مع إختلاف درجة الحرارة، هذا المعامل يعرف بأنه النسبة بين التغير في

الجهد والفرق بين درجتى الحرارة عند هاتين النقطتين.

$$Q = \Delta U_S / (\Delta T_S) \quad (3)$$

I - 7 - مفعول ديمير [15] Effet de Dember:

عندما يكون تغير في الحركة بين عدد من الأزواج الإلكترونية المحدثة ضوئيا ينتج عنه تغير في الجهد في اتجاه إنتشار الضوء هذا الفعل ينتج عن الفروق في الإنتشار.

8 - المصيدة وإعادة الترتيب: piége et recombinaison

إعادة الترتيب هي العملية المعاكسة للإثارة والتي تنجم من عملية معقدة التي تخبرنا عن عدم تنشيط الناقلات، يمكن أن تنتج مباشرة من الحالة الوسطية التي تكون فيها حاملات الشحنة محجوزة داخل ما نسميه بمركز إعادة الترتيب أو المصيدة.

I-8- المحرضات [16] Excitons :

داخل جزيئ صلب، كل جزيئة تتزاوج مع مجاورتها. الحالات المستقرة لنظام المحرض المثار في الحقيقة هي حالات مشتركة لكل مجموعات النظام .

كلمة محرض exciton تستعمل لوصف هذه الحالة المتحركة تحريزيا وغير متأين يكون متواجد في البنية البلورية للجزيئات الصلبة. هناك أنماط أخرى تحتوي على تداخلات بين السطح ومراكز الإحتباس حيث أن المحرض يمكنه أن يتفكك إلى حامل الشحنات، طبقا للنظريات التي تدعم فكرة التداخلات سطح- محرض أو محرض - محرض أين تنتج ناقلات الشحنات هذه.

I - 9 - التكهرب الضوئي [17] phototélectrect

وجود القطبية الكهربائية في وسط عازل كهربائيا والتي تستمر خلال دورة زمنية، التي تعطي توليد ثنائية قطبية تعرف بالتكهرب الضوئي التي هي ناتج عن التوصيل الضوئي وعن حجز الناقلات

I - 10 - التوصيل الضوئي [18]

تحريض الشحنات من أعلى عصابة التكافؤ إلى أسفل عصابة التوصيل يتم بإمتصاص كم ضوئي (Quanta).

هذه النوعية من إنتاج ناقلات الشحنات تعرف " بالتوصيل الضوئي"، من أجل تحقيق هذه الظاهرة يجب أن

تكون طاقة الضوء الساقط تتجاوز توتر محدود، توتر حدي (4) $v_0 = E_q/h$

الأزواج ناقلات الشحنات "إلكترون- فجوة" مسؤولة عن التوصيل الضوئي قد تم إحداثها بواسطة الموجات

الأقصر هي تلك التي للموجة الحدية ($v < v_0$) التي يمكن التعبير عنها بالعلاقة 1

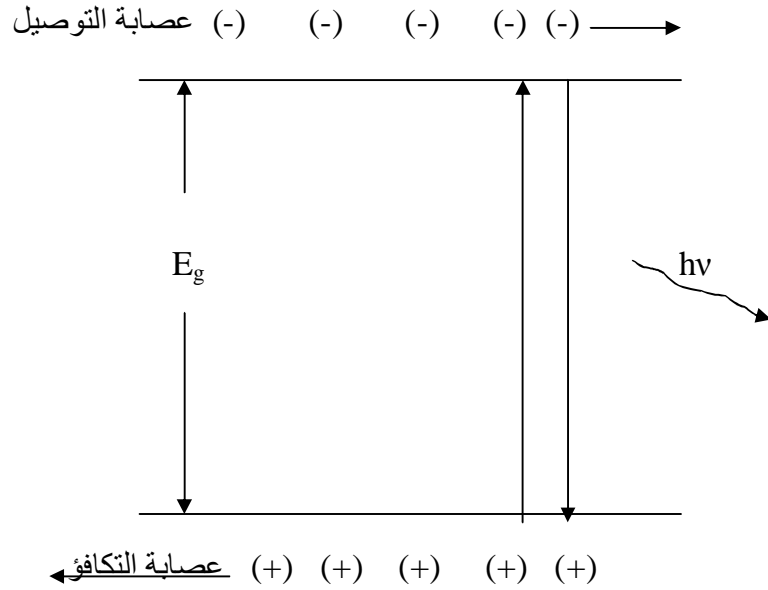
التوصيل الضوئي داخل البوليميرات العضوية يتشكل بواسطة التوليد الضوئي ونمط نقل حاملات الشحنات.

التوليد الضوئي يمكن إعتباره كعملية ذاتية في البوليميرات وكذلك في محيط نشط ضوئيا مستقل والذي يقوم بحقن الشحنة داخل البوليمير.

التوليد الضوئي الذاتي في البوليميرات الفعالة تصويريا يظهر جليا بإمتصاص الضوء بواسطة مجموعة

الصبغيات المتصلة بالسلسلة الأساسية خاملة نسبيا في محيط كيميائي وكهربائي مناسبين، لكي تتم عملية فصل الشحنات.

قبل البدء في تشكيل عملية التوليد الضوئي لناقلات الشحنات تحت تأثير الضوء ومجال كهربائي في المواد الصلبة العضوية، من الأفضل إعطاء نظرة على نمط عملية التوليد الضوئي في المركبات غير العضوية. في المادة غير العضوية ذات روابط مشتركة، الفوتون الساقط يحدث زوج من إلكترون - فجوة عن طريق تحريض إلكتروني من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل. عندما تكون طاقة الفوتون ($h\nu$) أكبر بكثير من التي عند الفجوة ($E_g > h\nu$) شكل (5).

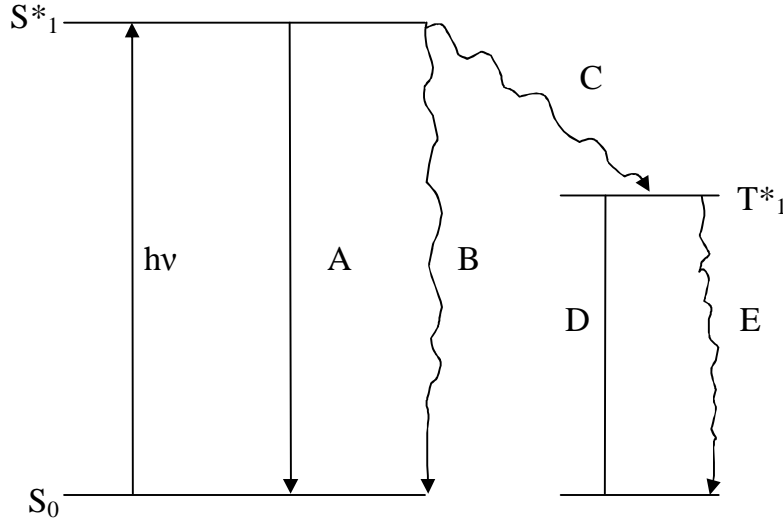


الشكل (5) تحريض إلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل .

في المركبات العضوية، الخطوة الإبتدائية للتحريض أكثر تعقيدا منها عند المركبات غير العضوية حيث الفعل الأولي لامتناص الضوء هو إحداث حالة إثارة بسيطة (وحيدة) (S) singulet الجزيئة المحرصة يمكن أن ترتخي بإحدى الطرق التالية:

- 1 - المرور إلى حالة الإثارة الثلاثية (C) triplet
- 2 - الإسترخاء المباشر بالإستشعاع (B) irradiation
- 3 - سقوط بدون إشعاع (A)
- 4 - تحويل الطاقة إلى جزيئة أخرى
- 5 - تشكيل المتسبب في التحريض
- 6 - تشكيل المحرض
- 7 - تشكيل غير مباشر لحاملات الشحنات (بواسطة ضربات بين إثنين من المحرضات، إثنان من الشوائب إلخ ...)
- 8 - تحطيم جزيئات التحريض الفوتوني

عملية الإسترخاء هذه تم تبيانها بالشكل (5')



الشكل (5') الترجمة النظرية لظاهرة نقل الشحنات

I - 11 - الترجمة النظرية لظاهرة نقل الشحنات

رتب Lyon [19] النظريات الكمية للتوصيل الضوئي لمواد الجزيئات الضخمة التي تسمى على التوالي :
نظرية "العصابات" ونظرية الإنتقال بواسطة تأثير النفق

I - 12 - نظرية العصابات

حاول Lyon و Guttman تطبيق نظرية العصابات كما هي في حالة البلورات العضوية و Mc Burgess في حالة المواد البوليميرية.

على العموم جميع النظريات الأولية للعصابات تؤدي إلى توقع تغييرا في التوصيل كدالة من النوع

$$\sigma = \sigma_0 \exp -E_g/(2KT) \quad (5)$$

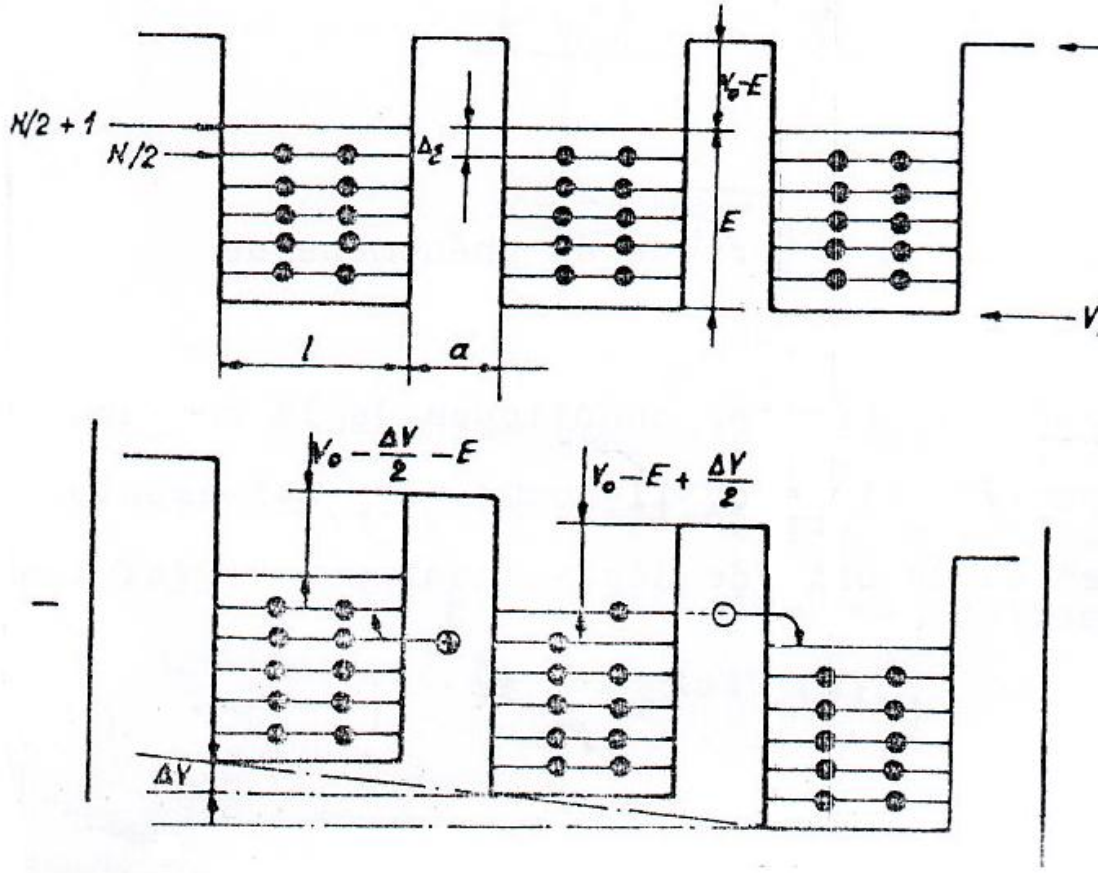
E_g طاقة العصابة الممنوعة الفاصلة بين أعلى عصابة للطاقة الأساسية وأسفل عصابة التوصيل.

I - 13 - نظرية مفعول النفق Théorie de l'Effet tunnel

العديد من الباحثين أعرب عن النظريات المتطورة إنطلاقا من أمثلة الإلكترونات المتموضعة، التي تسمح بانتقال الإلكترونات إما بمفعول النفق أو الإنتقال بالقفز.

أية جزيئة مترافقة أو أي مجموعة من الصبغيات تشبه بئر كموني.

وكل بئر يكون مفصولا عن مجاوره بواسطة حاجز طاقة، أنظر الشكل (6)



شكل 6. مثال لنقل الإلكترونات المقترح من طرف Eley et Coll

ΔV : تغيرات طاقة الإلكترونات المثارة بتطبيق مجال كهربائي

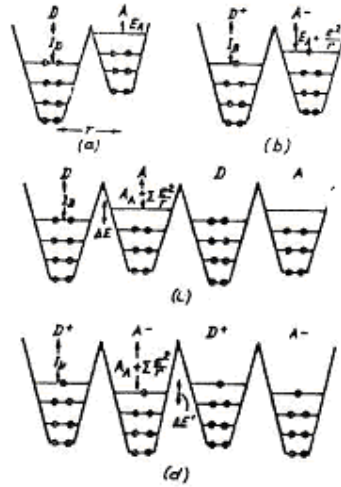
N : عدد الإلكترونات المترافقة.

الانتقال من بئر إلى بئر مجاور له يحدد بتدخل الحاجز الطاقوي المنجز بواسطة مفعول النفق

نظرية انتقال الإلكترونات بالقفز:

النظريات التي أبطلت إمكانيات الانتقال بالقفز تستوعب الجزئية من بئر كمون فصل عن مجاوره بواسطة حاجز طاقي.

الإلكترونات تتجاوز هذا الحاجز بالقفز عوضا عن مفعول النفق وتمر من مستويات طاقة عليا. شكل(7)



شكل 7 : تشكل أبيار في حالة المعقدات الناقلة للشحنة

A : ألفة المستقبل

I_0 : طاقة التأين للمعطي D

e^2/r : حد المطابقة لتفاعلات كولومبية

حساب مفعول التوصيل الضوئي [11]

تغير التوصيل الضوئي تحت تأثير الإنارة قد ساعد على إجراء العديد من الدراسات. من بين الأهداف

الأساسية لهذه القياسات هو تحديد القدرة الكاملة للمادة على نقل حوامل الشحنة تحت تأثير الإضاءة.

الإجراءات التطبيقية المستعملة في هذا الإتجاه تختلف عن تلك التي تستخدم في دراسة التوصيل ذاته وبالضبط

في إستنباط خلايا القياس، شكل العينات، وضعية وطبيعة الأقطاب. في معظم الحالات فإن التجارب التطبيقية

المنصبة على دراسة التوصيل الضوئي للمركبات العضوية تمت ملاءمتها بسهولة.

من بين الأساسيات التي أستخدمت في هذه المكونات تضمنت قياس التوصيل لعينة وضعت تحت تأثير حزمة

ضوئية أحادية أو متعددة الإشعاع mono ou poly chromatique

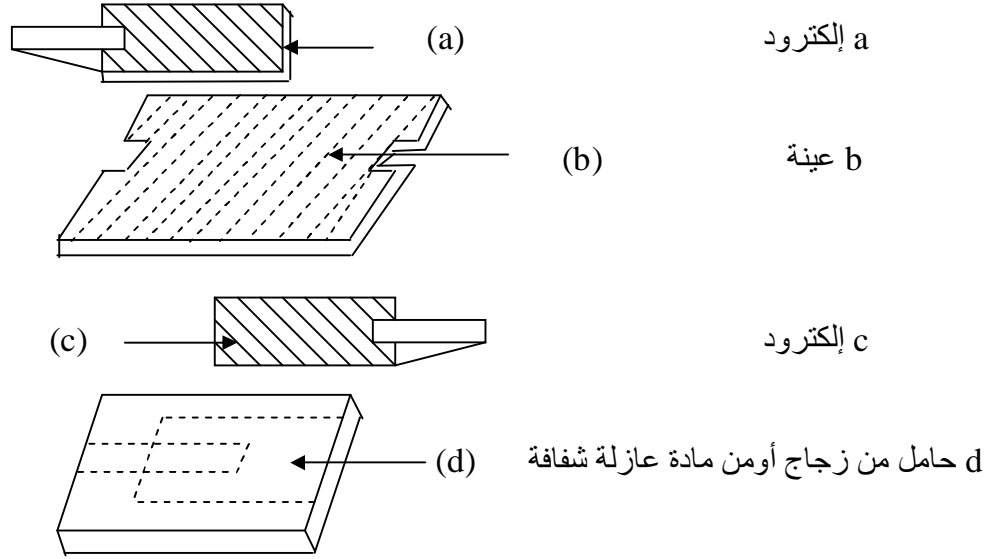
أستعملت في هذه القياسات نوعين من الخلايا:

أ - خلايا من نوع Sandwich تتكون من صفيحة رقيقة جدا أدخلت بين دعامتين معدنيتين بحيث تكون

إحدهما شبه شفافة.

يتم مرور الضوء عبر الإلكترود شبه الشفاف حسبما يوضحه الشكل 8

وهذا النوع من الخلايا يسمح لنا بدراسة مفعول التوصيل الضوئي بالحجم.



شكل 8 خلية من نوع سنديوتش

- إلكترود - صفيحة - حامل زجاجي أو أية مادة خاملة شفافة.

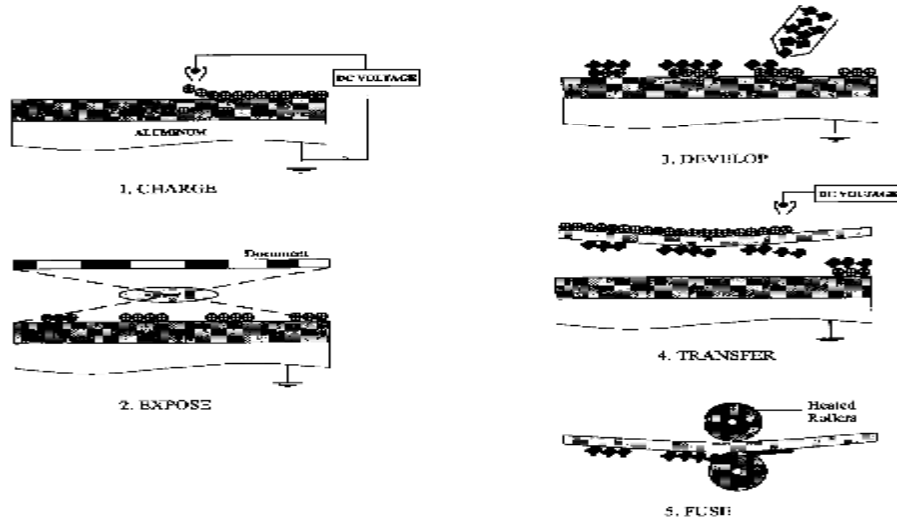
تتشكل الصفيحة من أشرطة، بحيث لا يتجاوز سمكها بعض المايكرونات.

يتحصل على هذه الأشرطة بتبخير المحلول تركيزه يقارب (10 % بوليمير) أو ببسط طبقة من البوليمير في

الحالة السائلة أو تمديد شريط سميك

ب - النوع الثاني من الخلايا:

من ضمن الأهداف الموضحة في الشكل (9) دراسة مفعول التوصيل الضوئي على السطح.



الشكل (9) دراسة مفعول التوصيل الضوئي على السطح

في هذا النوع من الخلايا الضوء الساقط عموديا على سطح الصفيحة يخترق الإلكترونات دون المرور. من أجل شرح نتائج القياسات المتحصل عليها من الإجراءات المتخذة سابقا، يمكننا ملاحظة عدد من ناقلات الشحنات المتجددة بواسطة الفوتون (التنشيط الفوتوني) ومكان توزيعها، لأن هذين العاملين يمكنهما التأثير على إستقلالية مجرى هذه الصور الملاحظة على المتغيرات التجريبية، ولكن إذا أخذنا بعين الإعتبار هذه القياسات يمكن أن تعطينا معلومات إحصائية على السرعات المجهرية لفاعل نقل الإلكترونات ومجموع الإحصائيات لعملية النقل.

إعتمدنا خصيصا لدراسة البوليميرات الموصلة ضوئيا على تقنيتي التفريغ Xérographique

(التصوير الإلكتروني) وتقنيات التصوير الحالية الإنتقالية، إحدى هذه التقنيات تم إعتماها من طرف Regensberger [20] لدراسة حامل الفجوات (حامل الشحنات الموجبة) في البوليميرات، والتي تعطي الشحن على سطح البوليمير التي توضع على مادة موصلة ضوئيا متبوعة بعرض هذا السطح على حزمة ضوئية من UV .

يمكننا تعيين الحركية وذلك بتسجيل تغير الجهد بدلالة الزمن.

أما النوع الثاني من القياس xérographique (التصوير الإلكتروني) يستعمل من أجل تحديد قيمة الحركية لمتعدد فينيل كربزول وقرائه. في هذه التقنية توضع رقيقة البوليمير على مادة موصلة (معدن) ثم يغطي بمادة تحرض ضوئيا وفعالة كما في السيلينيوم Se مثلا .

يتم شحن الموصل الضوئي CTC بتقنية corona (وهو جهاز يتكون من سلكين مشحونين بشحنة سالبة أو موجبة على حامل عازل) ثم يعرض لتدفق ضوئي كثيف الذي يولد تيار التفريغ.

كما أستعملت طريقة ثالثة لحساب التيار الإنتقالي والمسمى قياسات التطاير (flight measurement) في هذه التقنية المجال الكهربائي المطبق على شريط من البوليميرات الموضوعة على المادة الموصلة والمزودة بالإلكترونات شبه شفاف، نسجل تدفق حزمة ضوئية ومرور التيار داخل الدارة الخارجية

إن كمية تدفق التيار في الدارة الخارجية الناتج عن ومضة ضوئية يتم تسجيلها. وبالتالي فإن عدد

الومضات الكهربائية الناتجة وتوقفها على العوامل التجريبية (مجال كهربائي، سمك الصفيحة، مادة الإلكترونات، .. إلخ) تعطينا معلومات أساسية على التحولات الإحصائية للمتغيرات المجهرية على التيار الناتج عن الضوء.

I - 12 - مفاهيم عامة عن مركبات N- ألكينيل كربزول

المركبات الموصلة ضوئيا تبدي تغيرات في التوصيل الكهربائي عندما تكون تحت تأثير الإضاءة هذه المركبات يمكن إستعمالها في كثير من المجالات الصناعية في الأجهزة الإلكترونية والخلايا الكهروضوئية والتصوير الإلكتروني (XEROX) على سبيل المثال. في هذا النمط، من المتراكب الموصل ضوئيا يضاف إليه مادة لاصقة، يوضع على حامل خامل ويشحن بواسطة تاج corona مولد للشحنات، في غياب

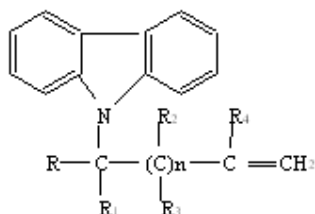
الإضاءة. هذا السطح المشحون يعرض لضوء أبيض. نتيجة لذلك فإن المناطق التي لم تتعرض للضوء مباشرة تحتفظ بشحناتها وبالتالي يمكننا الحصول على صورة كامنة أو إلكتروستاتيكية. تستظهر الصورة الكامنة بواسطة مسحوق ملون وله شحنة معاكسة فيلتصق بالسطح المشحون أي الكتابة في هذه الحالة. تحتفظ السطوح غير المعرضة للعينة المشحونة بشحناتها بحيث يمكننا الحصول على الصورة الكهروستاتيكية. وكذلك يتم إظهار هذه الصورة بواسطة مسحوق مشحون ذو قطبية معينة تسمى الكاشف الذي يلتحم على السطوح المشحونة أو ما يسمى بحبر الطباعة أو الكاشف.

II

II - 1 - أكثر المركبات إستعمالا في عملية النسخ الضوئي هي الألكينيل كربزول التي لها الصيغة العامة (I)

التالية: $\Phi_2N-(CH_2)_n-CH=CH_2$ حيث $n = 0, 1, 2, 3, \dots, 20$

البوليمير الرئيسي لهذه السلسلة هو متعدد فينيل كربزول (PNVC) وله البنية المونوميرية الآتية.



تم إكتشاف خاصية التوصيل الضوئي من طرف [21] Hoebel في أول أبحاثه في سلسلة من Brevets [22].

فينيل كربزول تمت بلمرته منذ عام 1934 من طرف الألمان تحت إسم [4] Luvican والأمريكان تحت إسم polecron ، حيث تم إستعماله في إنجاز العوازل والمكثفات الكهربائية

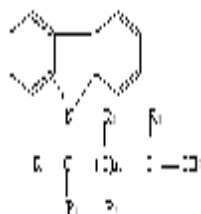
II - 2 - قرانن NVC التي تملك سلسلة أليفاتية مكونة من ثلاث ذرات كربون فأكثر:

الـ NVC هو مونومير نشط جدا [23] ويتبلمر بسهولة بسبب إستقرار الناتج من ترافق الرابطة الثنائية مع المتبقى من مجموعة الكربزول.

تعتبر مجموعة الكربزول كبيرة الحجم مقارنة مع السلسلة الأليفاتية الأساسية وهذا ما يسبب الإعاقة الفراغية (effet stérique)

الفعالية الكبيرة للمونومير والممانعة الحجمية أثرتا على نوعية البوليمير (غير متبلور، صلب، مفتت)

من أجل تحسين نوعية متعدد (NVC) وإغناء مركبات التوصيل الضوئي المتسلسلة تم إصطناع المونوميرات ذات الأساس الكربزولي [24] .



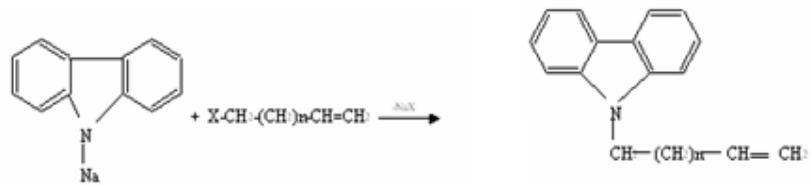
هذه المونوميرات لها الصيغة العامة التالية:



R_4 و R_3, R_2, R_1, R يمكنها أن تكون ذرات هيدروجين أو مجموعات مختلفة (ألكيلية أو عطرية) $1 \leq n$ لقد تم بلمرة بعض المونوميرات بواسطة عملية مخصصة فوق الصوتيات أين تم الحصول على هذه البوليميرات في الباب III

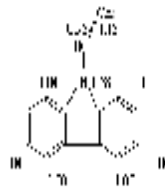
تم الحصول على هذه المونوميرات الليل كربزول ومشتقات المونومير ذات الصيغة I هي: بيوتينيل كربزول، بنتينيل كربزول وهكسينيل كربزول بتكاثف صوديوم أو بوتاسيوم كربزول والهالوجين الأليفاتي المناسب [25] باستثناء البيوتينيل كربزول الذي تم تحضيره بتكاثف صوديوم كربزول و 1-4 ثنائي كلور أو ثنائي بروم بيوتان متبوع بنزع جزيئة HX

الصيغة (I)



II-3- بلمرة NVC وقرانته:

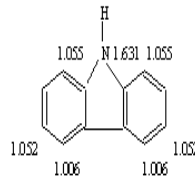
الـ NVC مونومير يتبلر بالطريقة الجذرية والكاتيونية وغير قابل أن يتبلر بالطريقة الأنيونية والسبب في ذلك راجع خصوصا إلى بنية هذا المونومير وقد ثبت نظريا (حساب O.M) وتم تأكيدها تطبيقيا . حساب المدارات الجزيئية (M.O) أنجزها [26] Rembaum ، الذي بين بأن كثافة الشحنات على كل ذرة



كربون موضحة في الشكل (10)

شكل 10 - كثافة شحنة NVC

ونفس الشيء حسب كثافة الشحنة للكربزول من طرف [27] Schmidt et karrer بطريقة (HOMO)



شكل (11) - كثافة شحنات الكربزول

هذه الحسابات أثبتت لنا بأنه في الـ NVC خفضت الشحنات السالبة نسبيا في نواة الكربزول بالنسبة لجزء الكربزول، هذا الإنخفاض في الشحنة راجع إلى تواجد الرابطة الثنائية الفينيلية، حيث يمكن إعتبار ذرة الكربون لمجموعة الميثيلين لـ NVC ذات كثافة إلكترونية عالية. هذا التوزيع للكثافة الإلكترونية في NVC يعطي لمجموعات الفينيل فعالية كبيرة بالنسبة للعناصر الإلكترونية وفي نفس الوقت يتم منع الهجوم بالنسبة للنكليوفيلية.

II-4- بلمرة قرانن NVC

المونوميرات التالية: أليل كربزول، بيوتينيل كربزول، بنتينيل كربزول وهكسينيل كربزول تخضع لنظام البلمرة الوسائطية بواسطة معقدات [28] Ziegler-Natta من أجل الحصول على بوليميرات ذات بنية فراغية stereospecific.

N- أليل كربزول لم يعطي أية نتيجة والبيوتينيل كربزول بصعوبة ويكون مردود التحويل ضعيف جدا كما يبينه الجدول 2

الجدول 2 بلمرة NBC بنظام الوسيط Ziegler-Natta

نظام الوسيط	معدل Al/Ti	معدل مونمير/Ti	المحلول	زمن التفاعل بالساعة	درجة حرارة التفاعل ب °م	المردود %
TiCl ₄ -Et ₃ Al	2,5	1,5	التولوين	4	25	نسبة قليلة
TiCl ₄ -Et ₃ Al	2,3	0,7	إيثر البترول	22	70	نسبة قليلة
TiCl ₃ -Et ₂ AlCl	3,3	1,5	التولوين	19	70	0
TiCl ₃ -Al(iBu) ₃	1,0	4	ن الهبتان	18	25	0
TiCl ₃ Et ₂ AlCl	1,4	1	التولوين	19	70	2,5

وعلى العكس من ذلك فإن بنتينيل وهكسينيل الكربزول أعطيا بلورات البوليمير بنسبة تحويل مساوية لـ 50 % عموما مفعول وسيط Ziegler-Natta غير فعال مع الأليل كربزول وله مفعول ضعيف جدا مع البيوتينيل كربزول، يقترح خارج صعوبات التراكب التي تتضح من خلال الرباعية للأزوت للحلقة غير المتجانسة ونفس الشيء الإعاقة الفراغية المحيطة بالرابطة الثنائية تلعب دورا هاما في بلمرة هذه المونوميرات وتؤثر سلبا على فعاليتها.

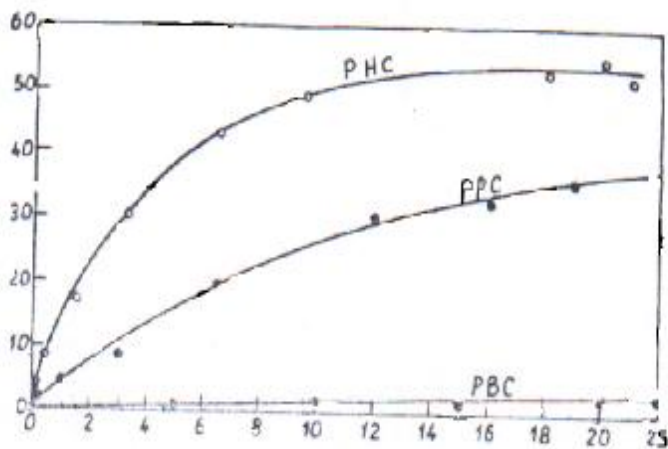
مفعول الحاجز المجسم في البوليميرات الفينيلية تم دراسته من طرف [29] Natta, Danisso et Sianesi ، لقد قام هؤلاء الباحثين ببلمرة عدد من المونوميرات الفينيلية العطرية بطريقة الكيمياء الفراغية حيث يمكننا التأكد من أن طبيعة وعدد المستبدلات لا تحدد الحالة البلورية لهذا البوليمير فقط وإنما فعالية هذا البوليمير. من أجل إلغاء الإعاقة الفراغية وترافق الرابطة الثنائية مع مجموعة الكربزول. لقد تم بلمرة إثنين من بين مونوميرات هذه السلسلة وهما بنتينيل وهكسينيل كربزول فقط. الجدول 3 و4 يعطينا النتائج المتحصل عليها من بلمرة هذين المونوميرين بواسطة النظام الوسائطي Ziegler-Natta

جدول 3 : بلمرة NPC- وسيط Ziegler-Natta

نظام الوسيط	معدل Al/Ti أوح	معدل مونمير Ti/ أوح	المحلول	زمن التفاعل بالساعة	درجة حرارة التفاعل ب م°	المردود %	اللزوجة
TiCl ₃ -Et ₂ AlCl	2,0	1,6	التولوين	19	70	36,5	0,07
TiCl ₃ -Et ₂ AlCl	2,0	10	البنزين	72	50	53	0,02
TiCl ₃ -Et ₂ AlCl	2,5	100	البنزين	72	50	7,5	0,36
TiCl ₃ -Et ₃ Al	2,0	1,6	التولوين	19	70	13	-
Cl ₃ -Et ₂ AlCl	2,0	1,6	التولوين	19	70	2	-
TiCl ₃ -Et ₂ AlCl	2,0	1,6	التولوين	21	70	2,6	-
TiCl ₃ -Al(iBu) ₃	2,0	1,6	التولوين	21	70	9,2	-

جدول 4 بلمرة NHC- وسيط Ziegler-Natta

نظام الوسيط	معدل Al/Ti أوح	معدل مونمير/ Ti أوح	المحلول	زمن التفاعل بالساعة	المردود %	اللزوجة البينية	درجة حرارة التفاعل ب م°
TiCl ₃ -Et ₂ AlCl	2,0	1,0	التولوين	10	49	0,07	70
TiCl ₃ -Et ₂ AlCl	2,5	10	البنزين	72	50	0,19	50
TiCl ₃ -Et ₂ AlCl	2,5	10	البنزين	72	30	0,2	70
TiCl ₃ -Et ₂ AlCl	2,0	100	التولوين	21	4,8	-	70
TiCl ₃ -Al(iBu) ₃	1,4	1,2	التولوين	17	18	0,08	70
Cl ₃ -Et ₂ AlCl	2,0	1,6	التولوين	20	8	0,42	70



الشكل 12 يبين مقارنة فعالية ثلاث مونوميرات بالوسيط TiCl₃-Et₂AlCl

1 - متعدد بيوتينيل كربزول PBC 2 - متعدد بنتينيل كربزول PPC 3 - متعدد هكسينيل كربزول PHC

5-II- الخصائص الفيزيوكيميائية لبولي فينيل كربزول - PNVC

1- علاقة الكتلة الجزيئية - لزوجة PNVC

وضع Springer و Uberreiter عدد من العلاقات الخاصة بالـ PNVC واستعملوا العلاقة التالية [61] من

أجل كتلة جزيئية تتراوح بين 10^4 و 3×10^6 عند 25°C م في محلول من البنزين

$$[\eta] = 3,35 \times 10^{-2} \text{Mn}^{+0,85}$$

الدراسة الحديثة لـ PNVC تحت شروط θ (في التولوين $1^\circ\text{C} \pm 37$) تقودنا إلى العلاقة التالية

من أجل كتلة جزيئية تتراوح بين 4×10^4 و $2,3 \times 10^{-6}$. [30]

$$[\eta] = (7,62 \times 10^{-2}) \text{Mn}^{+0,5} \dots\dots\dots (6)$$

أبعاد سلسلة الجزيئية في الحالة المثالية $(L^2/M)^{1/2}$ ومعامل التوزيع النسبي (σ) paramètre conformationnel

والمتغيرات المؤكدة (σ) لها القيم $6,33 \times 10^{-11}$ و $2,85$ سم على التوالي.

قيمة σ الكبيرة ناتج عن التنافر بين المجموعات الكربزولية

الحساب الشبه تجريبي بناء على التكسد النوعي للسلسلة والوزن الجزيئي لكل سلسلة أساسية للذرات هو

$$(K_0 = 7 \times 10^{-2})$$

III

الفصل الأول

III-1- الجزء التجريبي

III-1-1 - دراسة مقارنة لبعض الألكينات ومتعدد الألكينيل كربزول

III-1-2 - حساب شحنات المدارات الجزيئية ومعظم أيوناتها

بعض الأبحاث التي تمت على مشتقات متعدد 9 N- كربزول متعلقة باصطناعها وتوصيلها الضوئي. التوصيل الضوئي لهذه المجموعة من البوليميرات قد أخذت إهتماما كبيرا في المجالات التطبيقية وخاصة في مجال الإلكترونيات / مفعول الجهد الفوتوني والتصوير الكهربائي. مشتقات متعدد أليل كربازول كمانح للإلكترونات وإصطناعها كما حسبت شحنات المدارات الجزيئية ومعظم أيوناتها. قرائن البوليميرات يمكنها تشكيل معقدات مع بعض مستقبلات الإلكترون وذلك بمزجها ووضعها على سطوح صلبة خاملة على شكل طبقات رقيقة .

الجانب التجريبي

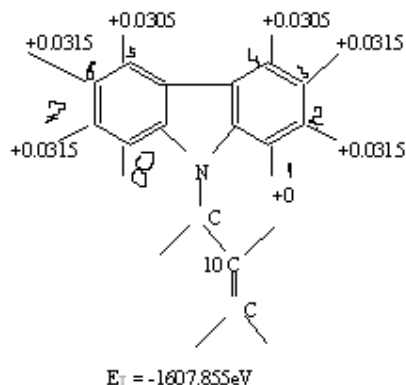
مستويات الطاقة الجزيئية: يمكن إعتبار الدراسات النظرية للبلمرة الجذرية والأيونية لمتعدد أليل كربزول (9NACz) قد أنجزت إلى درجة متوقعة من المعطيات التجريبية، باستعمال طريقة المدارات الجزيئية (MO)، أين يمكنها أن تكون أكثر ملاءمة لعملية البلمرة. مدى عملية Huckel غير المرتجة non itérative تم إستعمالها للحصول على مستويات الطاقة الجزيئية MO وإتجاهها للمدارات الذرية (AO) بمعاملات مختلف المدارات الجزيئية MO. من أجل هذا الإفتراض الهندسي لجزيئات 9NACz تم تقريبها بواسطة المعلومات المعطاة في الجدول 1

الجدول 1 أبعاد جزيئة أليل كربازول 9NACz

المسافة بين الذرات (A°)	سلسلة جانبية	المسافة بين الذرات (A°)	حلقة الكربزول
1,54	C-C	1,39	C-C
1,08	H-C	1,40	N-C
1,33	C=C	1,01	H-C
1,01	=C-H		

زاوية التكافؤ : حلقة البنزين 120° الرابطة الثنائية 120° سلسلة مشبعة 109° 28'

حلقة الكربازول تم افتراضها على المخطط مستوى xy أين تكون مجموعة الفينيل على المستوى yz الحسابات التي تم تعيينها على حاسوب QCPEEXT HUC 256 FELIXC تم التعرف عليها بطرق إحصائية، التوزيع الكلي للشحنة كمقياس لتقدير الفعالية الى درجة أخذ صورة أولية لهذه الكمية من مجموع الشحنات لكل ذرة تم تبينها في الشكل (1)



شكل (1) مجموع الشحنات على جزيئة NACz

لقد وجد بأن ذرات الكربون C_1-C_4 في سلسلة الكربوزول مشحونة سلبا حيث أمكننا إقتراح للهجوم الإلكتروني. من أجل مراقبة شحنة التفاعل مع الكواشف الإلكترونية الدرجات المتتابة لفاعلية قيم مجموع الشحن تم إقتراضه $C_{11} > C_1 > C_3 > C_4 > C_2 > C_{10}$ نفس الجزيئات تم وضعها بعكس مراقبة الشحنة بتفاعل مع الكواشف الإلكترونية. من أجل الحصول على نتائج دقيقة للبلمرة الأيونية للأليل كربوزول، دراسة التفاعلات بين جزيئة أليل كربوزول مع الكاتيون ACz والأنيون ACz تم اخراجها البنية الهندسية للكاتيون ACz والأنيون ACz التي تستعمل في الحساب تكون مشابهة لجزيئة ACz باستثناء الرابطة الثنائية جزيئة C_{11} رباعية في كل من أيونات ACz، وطول الرابطة الأحادية $C_{10}-C_{11}$ يساوي 1.50 \AA و C_{10} ثلاثية.

من خلال البروتون أو إضافة التهجين الأيوني لجزيئة ACz تم تشكيل أيونات ACz. الشكلان 2 و 3 يبينان مجموع الشحنات الذرية في الكاتيون ACz والأنيون ACz على التوالي من خلال التمثيل الخاص لهذه الجزيئات الخاصة بالتفاعلات الحادثة بين C₁₁ (المدار P_X) من الكاتيون و(الأنيون) C₁₀، C₁₁ (المدار P_X) أو C₁، C₂، ...، C₄ (المدار P_X) من C_Z. هذه التبادلات يمكن إعتبارها من نوع المعطي أو المستقبل

يمكن تطبيق نظرية التذبذب المعطاة بالعلاقة التالية :

$$\Delta E = (q_a q_b) / R_{ab} \epsilon + 2 \sum_r \sum_s C_{ra} C_{sb} \beta / (E_r^* - E_s^*)$$

حيث q_a، q_b هي مجموع الشحنات المتبادلة للذرات a للمعطي R والذرات b للمستقبل S ε ثابت العزل الكهربائي الفعال في الوسط R_{ab} المسافة بين الذرتين a و b .

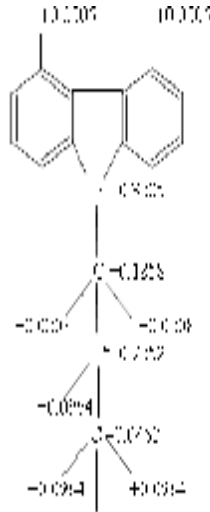
E_r* و E_s* كمية الطاقة المرتبطة للمدار الجزيئي r و s للعازل R والجزيئات S.

باستعمال هذه العلاقة تم حساب الطاقة المتبادلة ΔE

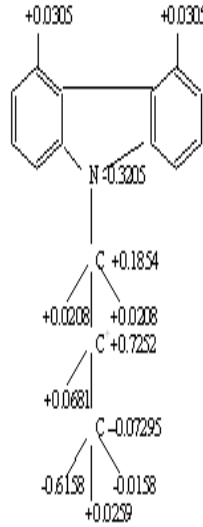
الطاقة E_r* و E_s* تم تعويضها بطاقة المدار الجزيئي E_r و E_s المتتالية بعض القيم المعتبرة هي على التوالي

$$\beta_{ab} = \beta_{cc} = 2,63 \text{ eV و } R_{ab} = R_{cc} = 2,5 \text{ \AA}$$

المعطيات الأولية تأتي مساهمة في دراسة خصائص 9 - أليل كربزول المعطيات الأولية تأتي مساهمة في دراسة خصائص N-9 أليل كربزول



شكل 2 الشحنات الذرية الكلية في أنيون NACz



شكل 3 الشحنات الذرية الكلية في كاتيون NACz

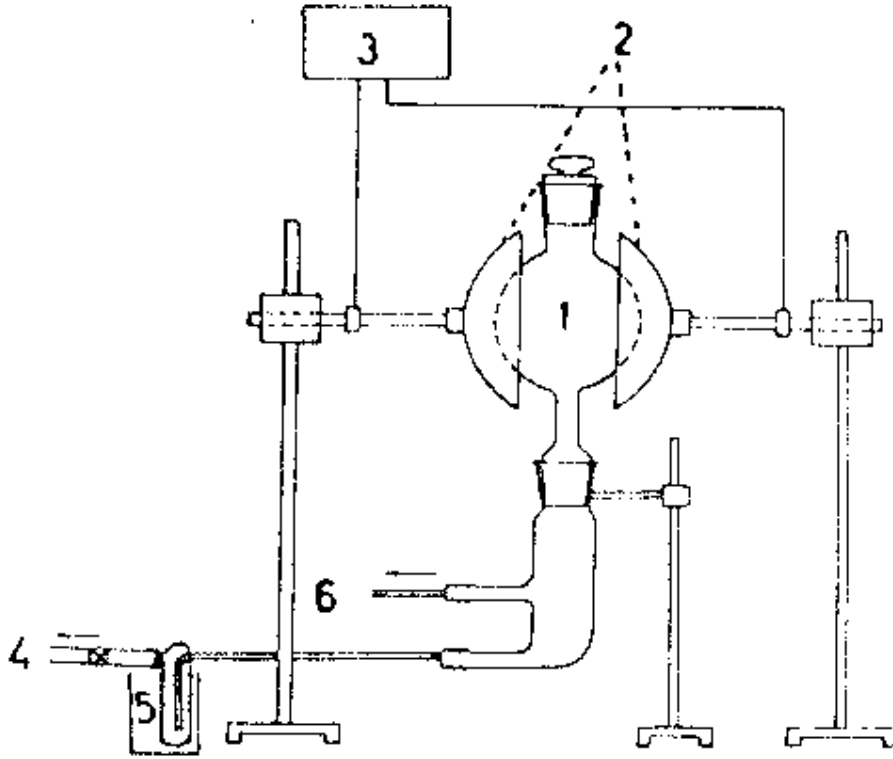
III-1: بلمرة NVC بواسطة التفريغ عالي التردد (البلازما الباردة)

من المعروف أن المركبات العضوية في حالتها الغازية تعطينا جزيئات ضخمة تحت تأثير تردد عالي (ترددات الراديو)

في الدراسات السابقة [30] تم تعيين هيكل بعض المونوميرات الفينيلية والسيليسية العضوية بعد ما تم إخضاعها للتفريغ الكهربائي. هذه البوليميرات تحصلت على شكلها الرقائقي لبوليميرات غير ذائبة وضعت على الإلكترود لها خصائص ميكانيكية، حرارية وكهربائية خاصة. وعلى العكس مما هو موضح سابقا الـ NVC يبدأ بواسطة التفريغ لتوترات الراديو في الحالة الصلبة [31].

عموما تفاعلات البلازما الباردة جد معقدة، وتتعلق بشروط التجربة، ومن المعقول أن الميكانيزمات التي أجريت تعتبر نسبيا نظرية، تحت شروط البلمرة وعدد الإحتمالات لتحول المونومير بواسطة الإصطدام للإلكترونات وأشكال فعالة أخرى. صعوبة تحديد بنية البوليميرات المتحصل عليها بهذه الطريقة ناتج عن مختلف أشكال البلمرة من أجل هذا الدراسة المقارنة لبلمرة NVC تحت ظروف البلازما الباردة وهذا

الكلاسيكي قد تمت بلمرتها بواسطة نظام الإلكترود الساكن المطبق، مبين في الشكل 1



شكل - 1 - جهاز الإلكتروليت الساكن

يتألف الجهاز من دورق التفاعل، زجاج Pyrex محاط بإلكترودين مجوفين من النحاس [32]، موصول بمعدلة توترات الراديو [33]. يوصل العنق الداخلي للدورق بنظام التفريغ المناسب والمشكل من مضخة التفريغ (4) وفجوة للتبريد (5) ومانومتر (6). يوضع المونومير على شكل طبقة رقيقة على السطح الداخلي للدورق في وجود محل متطاير، ثنائي إيثيل إيثير.

كمية من المونومير (0,3 إلى 1 غ) و (5 إلى 10 مل) من إيثير الإيثيليك توضع في الدورق (1) ونقوم بالتحريك إلى غاية الذوبان التام للمونومير. نغير من وقت إلى آخر زاوية الإنحناء لوعاء التفاعل بتدوير الدورق في الإتجاه والإتجاه المعاكس، يتبع بالتبخير التلقائي، فنتحصل على طبقة رقيقة جافة من المونومير داخل الدورق المستعمل في نظام التفاعل شكل (1) ثم نقوم بالتفريغ بواسطة المضخة إلى غاية شبه التفريغ التام - 0,5 طور. تمت البلورة في تواتر 10-11 هرتز تحت ضغط من 2 إلى 0,5 طور وفي زمن يتراوح من 5 ثواني إلى 60 ثانية. يحدث التفاعل تلقائيا في بداية التفريغ حيث يتم ظهور ضوء أزرق الذي يتحول في الأخير إلى شكل ضبابي

يتم فصل البوليمير بالطريقة التالية:

يتم غسل الدورق مرتين بإيثير ثنائي الإيثيل من أجل إبعاد المونومير غير المتفاعل، ثم نضع بعد ذلك 10 مل من التولوين في الدورق مع التحريك ويكرر الغسل بالتولوين إلى انعدام تلون هذا الأخير.

بعد تركيز المحلول يصب في حجم من الميثانول مع التحريك المغناطيسي لترسيب البولمر. بعد ترشيح المادة البيضاء المترسبة، تغسل ثلاث مرات بالميثانول الساخن لإذابة المونومير غير المتفاعل. نخضع العينات للتحليل العنصري من أجل تحديد محتوى الهيدروجين والكربون والأزوت. تم تعيين بنية المنتجات بواسطة مطيافية IR و RMN

أطياف IR تم تسجيلها على جهاز Perkin Elmer 577 باستخدام أقراص صلبة في محل من KBr. أطياف RMN تم تسجيلها على جهاز JEOL- 60MHz .

III-2- المركبات الابتدائية

تمت تنقية المركبات الابتدائية كما يلي:

يسخن الـ NVC بالغلجان المرند لمدة 30 دقيقة في الميثانول المجفف وتحت غاز خامل، ثم بعد ذلك يرشح ويجفف تحت ضغط منخفض وفي درجة حرارة الغرفة لمدة 48 ساعة.

الهدف من طريقة الإصطناع هذه هو تعيين بعض الخصائص للحصول: على بوليميرات ذوابة، تقليص معدل عدم النقاوة (أجزاء الوسائط) التشعب، صفات خاصة للبلمرة بالبلازما الباردة وتعطي خاصية أخرى لطريقة واعدة promoteur للبلمرة في المكان الأول.

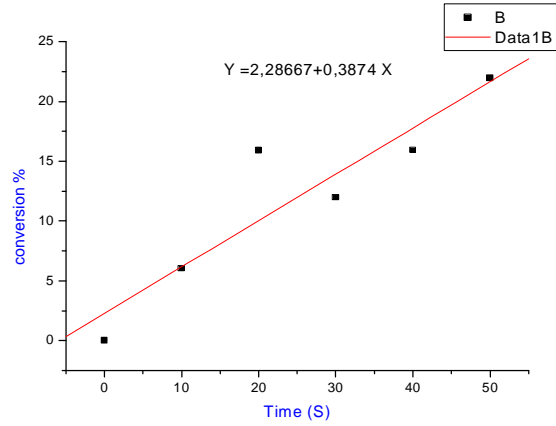
في البداية قمنا بمتابعة النسبة بين التحول ومدة التفريغ.

نستعمل كمية ثابتة من 0,5 غ مونومير ونغير زمن التفريغ بين 10 ثواني و60 ثانية وتحت ضغط ثابت يساوي 2 طور.

أجزاء البوليمير الذائب المحدد بيانيا مبينة في الجدول (1) والنتائج مبينة كذلك بالشكل (2)

الجدول (1) تغير البلمرة مع زمن التفريغ بين القطبين

رقم التجربة	الزمن بالثانية	المردود %
1	10	6,04
2	20	15,90
3	30	11,99
4	40	15,94
5	50	21,96
6	60	25,86

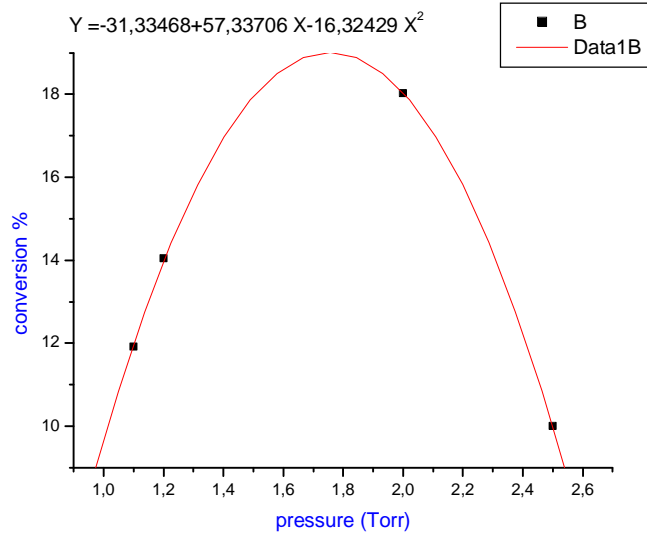


الشكل (2) التحول ومدة التفريغ بين القطبين

في المكان الثاني: قمنا بدراسة تأثير الضغط على التحول في زمن ثابت قدره 40 ثانية و 0.5 غ مونومير، الضغط الداخلي يتغير بين 2,5 و 1 طور والنتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول (2) وموضحة بيانيا في الشكل (3)

جدول 2 - تغير البلمرة مع الضغط

المردود %	الضغط (طور)	رقم التجربة
9,99	2,5	1
18,02	2,0	2
14,04	1,2	3
11,92	1,1	4
12,01	1,0	5



الشكل (3) تأثير الضغط على التحول في البلمرة

مما سبق نستنتج ما يلي: عندما يكون الضغط أكثر من 2 طور فالتفاعل لا يبدأ، ويتغلب التشعب عند ضغط أقل من 1 طور. التحليل العنصري للكربون، للهيدروجين وللازوت، (الجدول 3) عدم وجود الأكسجين الذي يتصل غالبا بالسلسلة غير المشبعة مما يؤكد الحساب النظري لكل عنصر.

جدول 3 التحليل العنصري لـ PNVC في البلازما الباردة

N	H	C	%
7,26	5,69	88,04	المحسوب
7,54	6,26	86,18	الموجود

III-3- التحاليل الطيفية من أجل تحديد بنية البوليمير كما هي موضحة بطيف IR

أطياف تحت الحمراء كما هي مبينة في الملحقات

الطبيعة المعقدة للبلمرة بالبلازما الباردة تجعل الترجمة الجيدة صعبة للغاية فيما يخص الترددات بواسطة حذف تموجات مجموعة الكربزول، فإن طبيعة السلسلة الهيدروكربونية يمكن تعيينها.

العصابات 2950 ، 2920 و 2840 سم⁻¹ لها علاقة مع عصابات متناظرة symétriques وغير متناظرة anti symétrique وهذا ما يؤكد وجود مجموعات (-CH₂).

تنجم الخاصية الأساسية للطيف عن غياب عصابات تموجات التنشوه في المستوى (1420 سم⁻¹) وخارج المستوى (915-1000 سم⁻¹) الخاصة بمجموعات الألكينيل.

دلت نتائج التحليل العنصري وطيف الأشعة تحت الحمراء IR بأن السلسلة الأليفاتية تكون مشبعة.

وفي نفس الوقت المقارنة بين طيف IR للبوليمير المتحصل عليه بهذه الطريقة والمتحصل عليه بالطريقة الجذرية التي تتبلر بالمحفز AIBN، يبين لنا بوضوح التشابه بين العصابات المميزة وهذا ما يدعم وجود البنية المقترحة.

طيف RMN يعطينا معلومات على صحة ما سبق ذكره.

تذاب عينة من هذه البوليميرات المتحصل عليها بنفس الطريقة في ثنائي كبريت الكربون (CS_2) تعطينا إشارات عند قيم مختلفة وهذه القيم تكون في ترتيب متناقص للمجال المغناطيسي للبروتونات CH_3 , CH_2-N , و CH والبروتونات العطرية في النواة الكريزولية .

تم تعيين الكتلة الجزيئية للبوليمير المتحصل عليه بهذه الطريقة بقياس معامل اللزوجة في التولوين عند $25^\circ C$.

$$[\eta] = 0,1275 \text{ dl/gr} \quad \text{قيمة اللزوجة الذاتية}$$

$$[\eta] = KM^\alpha \dots\dots\dots(1) \quad \text{و من العلاقة}$$

$$\alpha = 0,58$$

حيث $M = 70760$ دالتن، وله نقطة إنصهار تتراوح بين $230-236^\circ C$



الفصل الثاني

III-4 - إصطناع مونوميرات ألكينيل الكربزول المستبدلة

بينت بعض التفصيلات الخاصة بتفاعل البلمرة بأن السلسلة الأليفاتية لقرائن الـ NVC التي تحتوي على 3,4,5... من ذرات الكربون [34] هذه ناتجة عن إلغاء الترافق بين الرابطة الثنائية الفينيلية ونواة الكربزول. وهو عامل مهم يؤثر على البلمرة الابتدائية والانتشارية. عدم وجود الإستقرار بالرنين يعطي لنظام التفاعل خاصية الرابطة المعزولة حيث تكون أقل فعالية في شروط البلمرة المستعملة في NVC وهذا ما يفسر صعوبة بلمرة هذه المونوميرات بالطريقة الجذرية والأيونية [35]

القرائن ذات السلسلة الألفاتية الأكبر من NVC تتبلمر عادة بنظام وسيط Ziegler-Natta

III-5-N - ألكينيل كربزول (الليل كربزول)

يملك N- ألكينيل كربزول سلسلة أليفاتية قصيرة نسبياً، لا يتبلمر بنظام وسيط Ziegler-Natta ونفس الشيء بالطريقة الجذرية والأيونية. ترجع عدم فعالية NVC إلى عدة أسباب من بينها الإعاقة الفراغية وإزالة الترافق من أجل تحسين فعالية هذا المونومير نستعمل مستبدلات ساحبة للإلكترونات آملين في خفض تأثير نظام π لمجموعة الكربزول على الرابطة الثنائية الألسينية. زيادة على ذلك البوليميرات الناتجة من هذه المونوميرات تبدي فعالية كبيرة من ناحية التوصيل وهذا ما يسمح لنا بإستعماله في معقدات التوصيل الضوئي.

III - 6 - إصطناع المونوميرات

يتطلب منا الحصول على هذه المونوميرات تخليق المركبات الوسطية التالية:

أ - 3 - كلورو كربزول: تتم إضافة الكلور بواسطة (SO_2Cl_2) أو أكسيد سلفوكلوريد في الكلوروفورم كما هو مشار إليه في المراجع [36, 37].

ب - 3,6 - ثنائي كلورو كربزول: تم تحضيره حسب الطريقة المشار إليها في المراجع [38] ، من الكربزول و SO_2Cl_2 في الكلوروفورم.

ج - 3,6 - ثنائي برومو كربزول: وهذا المركب البيني ينتج من تفاعل الكربزول مع البروم في ثنائي كبريت الكربون (CS_2) [39].

د - 3- نثرو كربزول: هذا المركب البيني يتم تحضيره بطريقة Lindman [40] بنتيجة الكربزول مع حمض النتريك في حمض الخليك كمذيب.

هـ - بروم الأليل: يتم تحضير بروم الأليل بطريقتين:

1 - نعالج مزيج من الكحول الأليلي $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ و KBr مع حمض الكبريتيك الممدد [41].

2 - نضيف (0,64 مول) من ثلاثي بروم الفوسفور (PBr_3) عند -25°C م إلى مزيج من (1,55 مول) كحول الأليلي و(0,44 مول) بييريدين في مدة زمنية قدرها أربع ساعات نحصل على بروم الأليل من تقطير منتج التفاعل .

III -7-1- إصطناع الأطوار الأليلية **Synthèse des phases Allyliques**

III-7-2-1 - أليل كلورو كربزول (ACC) ، $\text{Cl}\Phi_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

الحصول على مشتقات أليل كربزول المستبدل بطريقة [29] Hewett لم تعطي نتائج ، لكن الطريقة التالية كانت ذات نتائج مقنعة:

في معلق من 25 غ (0,13 مول) كلورو كربزول و 14 غ (0,25 مول) KOH في 250 مل أسيتون مع تحريك شديد عند 25°C ، يضاف محلول من 11 مل (0,12 مول) بروم الأليل في 20 مل أسيتون تدريجيا. بعد الإنتهاء من إضافة بروم الأليل نوقف التحريك ونضع المحلول تحت الغليان المرتد لمدة 8 ساعات.

عندما يصبح المحلول في درجة حرارة الغرفة نحوله إلى ورق الفصل الذي يحتوي على 50 مل من الماء من أجل إذابة KBr المتشكل.

يتم إستخلاص منتج التفاعل من المحلول بواسطة 400 مل كلوروفورم (CHCl_3) بحيث نستعمل 100 مل في كل مرة.

يجفف كلوروفورم الإستخلاص بكلور الكالسيوم (CaCl_2) ثم يبخر بعد ذلك بالتقطير.

نحصل على مادة لزجة تمدد في كمية قليلة من الميثانول ثم يصب في كمية كبيرة من إيثر البترول. نتحصل على راسب بلوري أبيض له درجة إنصهار بين $48,5-50^\circ\text{C}$ ومردود يساوي 60 %

III-7-2-2 - N - أليل - 6,3 - ثنائي كلورو كربزول (NADCC) :

نتحصل على N- أليل - 6,3 - ثنائي كلورو كربزول NADCC بتفاعل كميات متساوية جزئيا من ثنائي كلورو كربزول و KOH في الأسيتون وبروم الأليل.

نضع 4 غ (0,017 مول) من (DCC) في ورق ثلاثي العنق مزود بمبرد مائي ومحرك ميكانيكي وأنبوب تقطير. بعد ذلك يتم إضافة 1 غ KOH (0,017 مول) و 200 مل أسيتون، نستمر في

التحريك إلى غاية الإستهلاك التام لـ KOH في درجة حرارة 35°C ، نضيف له 2.1 غ)

(0,017 مول) برومير الأليل في 20 مل أسيتون قطرة قطرة، مع الإستمرار في التحريك، بعد ذلك نضع المحلول تحت التقطير المرتد لمدة 8 ساعات.

نقوم بتبخير السائل حتى الجفاف لإبعاد المذيب والمتبقى في الدورق يعاد بلورته في محلول من الكحول الإيثيلي المحتوي على 10 % من الماء، نلاحظ تكون بلورات بيضاء لها درجة إنصهار تتراوح بين 89-92 °م ومردود مساوي لـ 58 % .

III-7-2-3 -N - أليل - 3, 6 - ثنائي برومو كربزول (ADBC) :

من أجل الحصول على هذا المونومير نطبق نفس الطريقة التي أستخدمت في III-7-2-2، فنتحصل على بلورات بيضاء درجة إنصهارها تساوي 99-103 °م ومردود التفاعل يساوي 78 %

III-7-2-4 -N - أليل - 3 - نetro كربزول (ANC) :

في دورق ثلاثي العنق يحتوي على مبرد مائي، محرك ميكانيكي ودورق إضافة. تضاف 10 غ (0,047 مول) نetro كربزول في 120 مل من رباعي هيدرو فيوران (THF) يتم إضافته إلى معلق suspensoide من 1,15 غ (0,05 مول) من مسحوق الصوديوم المعدني و 20 مل من THF . نستمر في التحريك إلى غاية إستهلاك الصوديوم وعدم تطاير الهيدروجين، خلال هذا الوقت المحلول يأخذ لون أحمر فنضيف له 5,7 غ (0,048 مول) من بروم الأليل في 10 مل THF ، ثم نضع المحلول تحت الغليان المرتد لمدة 24 ساعة.

يتم فصل المونومير في وسط التفاعل بطريقتين :

أ- بترشيع المحلول، يفصل الـ KBr ثم يبخر الراشح على الجاف .

يستخلص المونومير من المتبقى من التقطير بواسطة إيثر ثنائي الإيثيل اللامائي .

بعد التبخير بالإيثر، يعاد بلورة المونومير في محلول من ثنائي ميثيل فورمامايد (DMF) والماء.

ب- بعد تحويل المحلول إلى أنبوبة التقطير التي تحتوي على 50 مل من الماء يتم إستخلاص منتج

التفاعل بإيثر الإيثيليك، بعد الفصل يجفف محلول الإيثر بكبريتات المغنيزيوم اللامائية (MgSO₄) ثم

يبخر حتى الجفاف. يذاب المتبقى في التولوين الساخن ثم يرشح و يضاف إلى كمية كبيرة من

الميثانول.

يرسب أليل - 3 - نetro كربزول على شكل بلورات صفراء درجة إنصهارها 123 °م ومردود يساوي 57 %.

الجدول 4 يبين المونوميرات المصنعة ونتائج التحليل العنصري. من المعلوم أنه قد ثبت عدم وجود توزيع نسبي

للبوليميرات atactic.

الجدول 4 مجموعة مونوميرات مستبدل 9-N- أليل كربزول (9-N-VCz)

المونومير	الصيغة العامة	درجة الإنصهار °م	المحسوب %	التحليل %	
1	N- أليل -3- كلورو كربزول	C ₁₅ H ₁₂ NCl	50-48,5	5,79	5,61
2	N- أليل -6,3- ثنائي كلورو كربزول	C ₁₅ H ₁₁ NCl ₂	92-89	5,07	5,63
3	N- أليل -6,3- ثنائي برومو كربزول	C ₁₅ H ₁₁ NBr ₂	103-99	3,83	3,5
4	N- أليل -3- نترو كربزول	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	123	11,11	11,41

تم تحقيق التحليل الطيفي لهذه المونوميرات بواسطة (IR و RMN) كذلك حصلنا على طيف التحليل الحراري التفاضلي (ATD) بواسطة جهاز Derivatographe Paulik I. Erdey L. Budapest.

III - 8 - 1- أطياف IR للمركبات المصنعة.

في أطياف IR يمكننا التعرف زيادة على إمتصاص نواة الكربزول، سلسلة من عصابات الإمتصاص المتولدة من المتبقى الأليلي والمستبدلات.

رغم ذلك تبقى محتفظة بإشارات التشوه لمجموعات الفينيل في المستوى (1410 و 1275 سم⁻¹) وخارج المستوى (920 و 990 سم⁻¹) ونفس الشيء إشارات التشوه لمجموعات الميثيل (1470 سم⁻¹). بينت مجموعة النترو (NO₂) عصابات التكافؤ الهندسية (1390 سم⁻¹) وغير الهندسية (1540 سم⁻¹). صعوبة تحديد عصابات الإمتصاص لذرات الكلور والبروم ناتج عن التموضع العالي مع تموجات التشوه (C-H) العطرية.

أطياف RMN المسجلة بترتيب متزايد مع المجال المغناطيسي تبين إشارات كثيرة للرنين النووي نلاحظ بأن بروتونات مجموعة الأليل تتواجد في جميع الأطياف. والبروتونات العطرية تتغير في المركبات الأحادية والثنائية الإستبدال. في الجدول 5 يتم عرض بعض المعطيات الناتجة من ترجمة أطياف RMN

الجدول 5- إشارات الرنين في أطياف RMN

أ- بروتونات مجموعة الأليل

البروتونات	ACC	ANC	ADCC	ADBC
CH ₂ -N	4,7	4,9	4,7	4,7
CH ₂ =	5,1	5,2	5,1	5,0
-CH=	5,7	5,8	5,8	5,8

ب- البروتونات العطرية

ADBC		ADCC		ANC		ACC	
H	ppm	H	ppm	H	ppm	H	ppm
1, 8	7,1	1, 8	7,1	1, 6, 7, 8	7,5	1, 2, 6, 7, 8	7,3
2, 7	7,5	2, 7	7,4	5	8,2	4, 5	7,9
4, 5	8,0	4, 5	7,9	2	8,3		
				4	9,0		

التأثير الحراري Effet de la chaleur

2 - الخصائص الحرارية والميكانيكية

هذه الخصائص تعزى إلى درجة حرارة التزجج الانتقالية $T_g = 250^\circ\text{C}$ التي تعتبر أكبر من تلك التي تملكها البوليميرات الفينيلية المعروفة وتزداد بزيادة الكتلة الجزيئية لـ PNV من أجل تحديد الإستقرار الحراري لهذه المونوميرات وذلك بصدد بلمرتها قمنا بالتحليل الحراري التفاضلي (ADT) في تيار هوائي و في مجال درجة حرارة تتراوح بين 20-1000 $^\circ\text{C}$ وسرعة تسخين تساوي 10 $^\circ\text{C}/\text{m}$ دقيقة

منحنيات مختلف المونوميرات ص 57 و ص 58 و ص 66

تبين منحنيات ATD درجات إنصهار عند 50 و 123 $^\circ\text{C}$ للمركبات 1 و 4 .

بمقارنة المشتقات أحادية الإستبدال فيما بينها نلاحظ إختلاف في الإستقرار الحراري فيما يخص درجتي

التحطيم الإبتدائية والسرعة التي تنتج التحطيم الحراري Thermodestruction

بخصوص مشتق النترو(الجدول 4) الضياع في الكتلة يحدد نمطي التحطيم الحراري والإثنان لهما خاصية

ناشرة للحرارة بين 240-400 $^\circ\text{C}$ و 400-600 $^\circ\text{C}$ والضياع الموافق هو 57 % و 34 % ، يتحلل مشتق أحادي

الكالوري في الموقع 1 في مرحلة واحدة وفي مجال درجة حرارة منخفضة نسبياً أقل من 178-390°م والضياع في الكتلة يصل إلى 99 % والتأثير الحراري عموماً ضعيف وخاصة الماصة للحرارة تكون هي الغالبة. غير أنه في نهاية العملية تظهر عصابة ناشرة للحرارة عند (340-390°م). وبنفس الطريقة يتشكل الناتج ثنائي الإستبدال تحت التأثير الحراري بالنسبة لـ DB & AC و مشتق النترو: يشمل التحطيم الحراري مرحلتين في مجال من درجات الحرارة 235°م-420°م و 420-672°م. الضياع في الكتلة يكون على التوالي 48,57 % و 51,43 % أما بخصوص الطاقة فهي من 94,52 إلى 132,87 ك. كالوري .

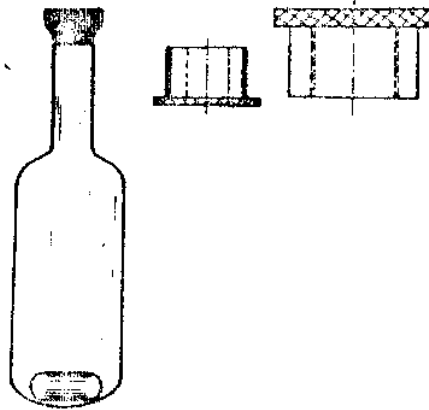
III-8- البلمرة المتجانسة لمشتقات مستبدل N- أليل كربزول

1- متعدد (N - أليل- 3- كلورو كربزول)

1-1- البلمرة في المحلول

أ- بواسطة المحفز (أزو إيزو بيوتيرونتريل) (AIBN)

ملاحظة: تستعمل البلمرة في نظام مغلق الذي يحتوي على قارورة من زجاج البيريكس (pyrex) التي تقفل بمغلاق مطاطي ثم بغطاء معدني وmanchon كما نبينه في الشكل التالي:



شكل 4 - البلمرة في نظام مغلق الذي يحتوي على قارورة من زجاج البيريكس

تم تفريغ المحاليل من الغاز بتكرار عملية التجمد والتذويب، وفي كل تجربة عملية تسخن الحوجلة عند 130°م ثم يبرد بتيار من الأزوت .

1 غ من أليل كلورو كربزول و 0.06 غ من المحفز AIBN في 10 مل من التولوين قد وضعت في القارورة وهذا بدوره يغمر في حمام زيتي ساخن إلى درجة حرارة ثابتة 110°م لمدة 12 ساعة. يضاف محلول التفاعل بعد تبريده في 300 مل من الكحول الميثيلي لترسيب البوليمير.

يرشح الراسب ويغسل بـ 10 مل من الكحول الدافئ وذلك لإذابة المونومير غير المتفاعل فكان المردود مساويا لـ 5 % ودرجة الإنصهار 172° م .

ب- بواسطة المحفز (ثنائي ترسيو بيوتيل بيروكسيد) (DTBP) :

في نفس النظام المغلق الموضح سابقا 1 غ (ACC) و 0.159 غ (DTBP) في 10 مل تولوين يتم تسخينها عند 130° م لمدة 20 ساعة.

ثم بعد ذلك يتم ترسيب البوليمير في الميثانول حيث يكون مردود التفاعل مساويا لـ 12.7 % ودرجة إنصهار 101° م

2-1- البلمرة بالكتلة بواسطة المحفز (DTBP)

1 - متعدد (N- أليل -3- كلورو كربزول)

1 غ من (ACC) و 0.135 غ من المحفز ثنائي ترسيو بيوتيل بيروكسيد (DTBP) يسخن عند درجة حرارة ثابتة 125° م لمدة 12 ساعة.

بعد تبريد الدورق، يذاب الصلب في 5 مل من التولوين ثم يصب في كمية كبيرة من الميثانول للترسيب. يفصل الراسب بالترشيح ويغسل بالكحول الساخن.

كان المردود مساويا لـ 14 % ودرجة الإنصهار 144-159° م التحليل الطيفي للمركبات هي كالتالي:

عصابات الإمتصاص المميزة في طيف الأشعة تحت الحمراء :

3050 سم⁻¹ (C-H العطرية) 2940،2860 سم⁻¹ (C-H الأليفاتية) 1460 سم⁻¹ (CH₂)

كثافة الإشارات في RMN :

PPm 8.2-7.8 (H_{2,4} عطري)

PPm 7.6-6.5 (H_{1,5,6,7,8} العطري)

PPm 4-3.5 (N-CH₂)

PPm 2.7-2.3 (C-H)

PPm 1.4-1.1 (CH₂) .

تلاشت وإختفت بروتونات الفينيل للمونومير

2- متعدد (N- أليل -3،6- ثنائي كلورو كربزول)

3.5 غ من أليل ثنائي كلورو كربزول و 0.6 غ من المحفز (DTBP) في 35 مل بنزين لا مائي توضع في دورق البلمرة. يسخن المزيج لمدة 21 ساعة في حمام زيتي مستقر حراريا عند 130° م .

البوليمير المرسب في الميثانول يعطينا مردود يساوي 23.6 % ودرجة إنصهار 168-172° م ولزوجة ذاتية

[η] = 0,012 dL/gr .

عصابات الرنين النووي المغناطيسي:

(H عطري) PPm 8.2 - 6.5

(N-CH₂) PPm 3.5

(CH-CH₂) PPm 2.6- 0.8

3 - متعدد (N- أليل-3،6- ثنائي برومو كربزول):

في نفس شروط البلمرة السابقة يتم إستعمال 3,5 غ من (ADBC) و 0,59 غ من المحفز DTBP كان مردود البوليمير المرسب في الميثانول مساويا لـ 34 % ، $[\eta] = 0,012 \text{ dL/gr}$ و درجة إنصهار تساوي 224-217° م .

كانت كثافة عصابات الرنين النووي المغناطيسي :

(H العطرية) PPm 8.3-6,5

(N-CH₂) PPm 3,4

(-CH₂-CH) PPm 2.5- 0.8

4 - متعدد (N- أليل -3- نetro كربزول)

4- 1 - البلمرة بالمحلول ، المحفز AIBN

نضع في الدورق 0,5 غ من (ANC) و 0,05 غ من المحفز في 10 مل بنزين لا مائي. يسخن المزيج لمدة 21 ساعة عند 120° م وبالترسيب في الميثانول نتحصل على كمية كافية من البوليمير.

4- 2 - البلمرة بالكتلة:

0,92 غ من المونومير و 0,58 غ من المحفز DTBP يتم تسخينها عند 140° م لمدة 18 ساعة . الكتلة الصلبة بعد تبريد لنتاج التفاعل يذاب في بعض الميليلترات من الديوكسان ويصب في 400 مل ميثانول . يتم فصل راسب بني ذو مردود مساويا لـ 18,4 % ودرجة إنصهار تساوي 180° م

عصابات الإمتصاص IR:

3050 سم⁻¹ (δ_{CH} العطرية) 2930-2860 سم⁻¹ (δ_{CH} الأليفاتية) 1625 سم⁻¹ ($\delta_{\text{C=C}}$) 1540 ، 1390 سم⁻¹ (δ_{NO_2})

إشارات RMN :

(H العطرية) PPm 9-7

(N-CH₂) PPm 3.7-3.4

(CH-CH₂-) PPm 2.7-0.9

5- البلمرة المشتركة (ACC و NPC) :

نسبة متساوية جزيئيا من 0.01 مول للمونوميرين في 30 مل بنزين يحتوي على 0,32 غ من DTBP قد تم إستعمالها. مدة التجربة 22 ساعة في درجة حرارة ثابتة مساوية لـ 130°م بالتريسيب في الميثانول نتحصل على مركب أبيض ذو مردود مساو لـ 16,5 % ودرجة إنصهار مساوية لـ 95-100°م .

تركيب هذه البلورات تحت التأثير الحراري تمت دراسته بتسجيل سلسلة من المنحنيات البيانية للمشتقات الموضحة بالأشكال الحرارية في الملحقات وفسرت كما يلي:

رغم أن نواتج البوليميرات من 1 إلى 4 تبدأ عملية التحلل عند حوالي 250°م ، إلا أن الـ PACC له أفضل إستقرار حراري يبقى إلى غاية 360°م .

وينتج التحطيم الحراري في مرحلتين في متعدد (2-4)

وثلاث مراحل في (متعدد 1)

من أجل كل بوليمير نحسب الفقدان في الكتلة وطاقة التنشيط ودرجة الإنحلال أي النحطيم لبعض البوليميرات .

الجدول 6 - المعطيات المتعلقة بالتركيب (المحتوى الحراري) للبوليميرات

البوليمير	حالة التحلل	% نسبة الضياع في الكتلة	درجة التفاعل	طاقة التنشيط KJ/mole
PACC-1	380-360	80		319.4
	400-430			913
	490-535			634
PADCC-2	427-250	42.9	1	121.9
	666-427	57.23	1	100.56
PADBC-3	400-200	30	-	69.7 و 47.93
	700-400	70	1.9	118.66

IV

IV - 1 - عملية البلمرة

IV - 2 - البلمرة المشتركة لـ NPC مع AM :

الجدول 2 يبين المركبات المتحصل عليها من البلمرة والبلمرة المشتركة لـ NPC وبعض الخصائص الفيزيائية ونتائج التحليل العنصري

التحليل العنصري % N	اللزوجة	مجال درجة الإنصهار °C	المركب
5,97	0,019	110-101	1 - متعدد NPC
6,86	0,039	159-144	2 - البوليمر المشترك (NPC+PhMI)
7,48	0,028	163-160	3 - البوليمر المشترك (NPC+AM)

الجدول 3 البلمرة المشتركة (NPC-PhMI):

10000	3000	1000	500	300	التوتر (f)
3,23	3,2	2,99	3,05	3,05	ثابت الكهربائي ε
4	3,477	3	2,7	2,477	Log f

الجدول 4 متعدد بنتنيل كربوزول

10000	3000	1000	500	300	التوتر (f)
2,41	3,13	2,88	2,86	2,83	ثابت الكهربائي ε
4	3,477	3	2,7	2,477	Log f

الجدول 5 - البلمرة المشتركة (NPC-PhMI)

4	3,477	3	2,7	2,477	Log f
$3^{-10} \times 12,6$	$3^{-10} \times 6,62$	$3^{-10} \times 3,02$	$3^{-10} \times 1,6$	$3^{-10} \times 0,754$	Tgδ
3,301	2,46-	1,44-	0,612-	3,122-	Log(tgδ)

الجدول 6 - متعدد بنتينيل كريبزول

4	3,477	3	2,7	2,477	Log f
$3^{-10} \times 18,5$	$3^{-10} \times 5,19$	$3^{-10} \times 1,82$	$3^{-10} \times 0,245$	$3^{-10} \times 0,1$	Tg δ
3,8-	2,146-	0,78-	1,83-	3-	Log(tg δ)

IV-3- خصائص التوصيل الضوئي للمعقدات الناقلة للشحنات

ADBC-ADCC-ACC-NPC مع 2، 4، 7 ثلاثي نثرو-9- فليورينون

IV-3-1- مدخل:

الزيادة المتحصل عليها بواسطة إستعمال التصوير الإلكتروني للمركبات المؤسسة على المتراكبات الناقلة للشحنات (CTC) متعدد (N- فينيل كربزول (PVC) و -2، 4، 7- ثلاثي نثرو-9- فليورينون (2, 4, 7, TrNF) قمنا باصطناع بعض البوليميرات ذات الأساس الكربزولي والتي لها بعض خصائص التوصيل و ميكانيزم التوصيل، من أجل الوصول لهذه الخلاصة يجب معرفة بعض العناصر العامة قبل تحديد هاتين الخاصيتين الهامتين للتصوير الإلكتروني

IV-3-2- حساسية التوصيل الضوئي PHOTOCONDUCTION في البوليميرات

مفعول التوصيل الضوئي يمكنه أن يؤدي في معظم البوليميرات إذا أخضعت لإشعاعات تملك طاقة مقاربة لطاقة أطراف الإمتصاص وهذه لإشعاعات يمكنها أن تملك طاقة كافية للوصول للحالة الإنتقالية للإلكترونات (للإنتقال الإلكتروني) في البوليميرات ذات الأساس الكربزولي ظاهرة التوصيل الضوئي كنتيجة للإشعاعات ذات طاقة عالية (أشعة X ، γ والنثرونات) يمكنها أن تؤدي إلى التوصيل بنفس طريقة تدفق الضوء في البوليميرات المتقاربة، علما بأن الطاقة تتناقص من UV ، Vis و IR ، كثير من البوليميرات لا يمكنها أن تظهر ظاهرة التوصيل لأن الطاقة الساقطة غير كافية لتحريض الحالة الإنتقالية للإلكترونات الداخلية. هذه البوليميرات يمكنها أن تنقل إلكتروناتها في مجال الطاقات من المرئي أو من IR هم عموما مواد غير دائبة وغير قابلة للإنصهار. وهذا ما يؤدي إلى صعوبة الإختبار . من أجل تمديد طيف الإمتصاص للبوليميرات الدائبة، التي تظهر تجاوبا ضوئيا عندما تخضع لإشعاع الطيف المرئي، التغير في حالة البوليمير يكون ضروريا. نتحصل على هذا التغير بواسطة المضبطات التي نسميها الحساسية والتي يمكن تقسيمها كما يلي:

أ - الحساسية البصرية sensibilisateurs optiques

نتحصل على هذا النظام من الحساسية بإضافة ملونات للبوليميرات من أجل إنشاء مجالات أخرى للإمتصاص التي تضاف للمجالات الموجودة

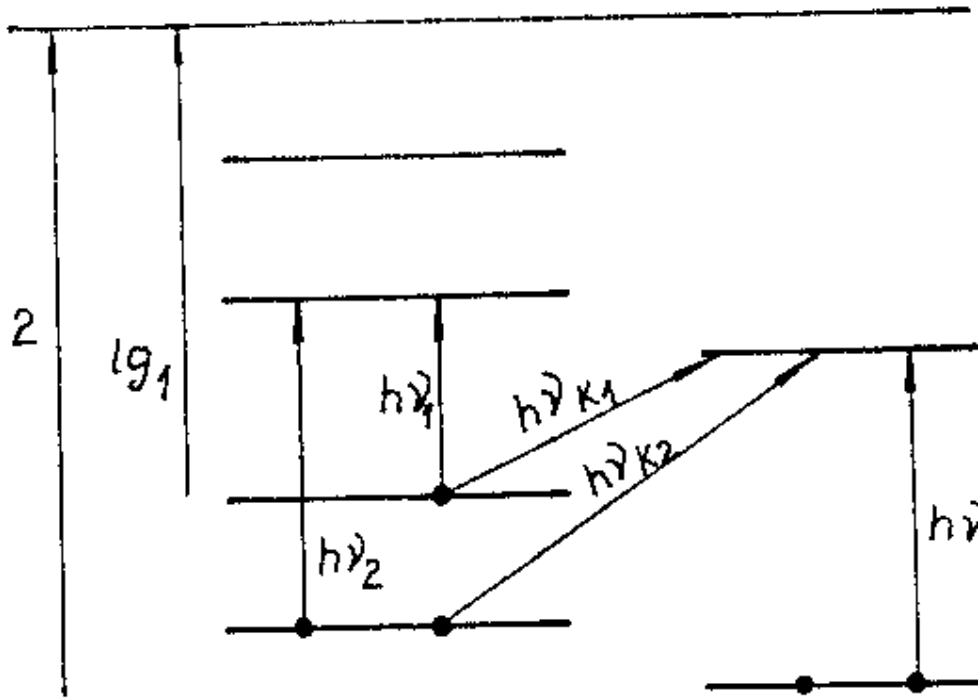
ب- الحساسية غير العضوية sensibilisateurs inorganiques

المركبات غير العضوية التالية تستعمل كمادة حساسة تستخدم على شكل شرائح رقيقة على البوليميرات، السيلينيوم (Se)، أكسيد الزنك (ZnO_2) بلورات كبريتات الزنك ($ZnSO_4$) وخليط من سيلينيوم-تيلوريوم-أستاتين (Se-Te-As)

ج- الحساسية sensibilisation بالمتراكبات الناقلة للشحنات (CTC)

المتراكب الناقل للشحنة يتكون من بوليمير له خاصية معطي للإلكترونات (D) ينشط بمادة أخذة (مستقبلة) للإلكترونات (A) أو العكس

المتراكب (DA) ينتج إنتقال المدار العالي من المعطي للمدار الداخلي للأخذ كما يوضحه الشكل (4)

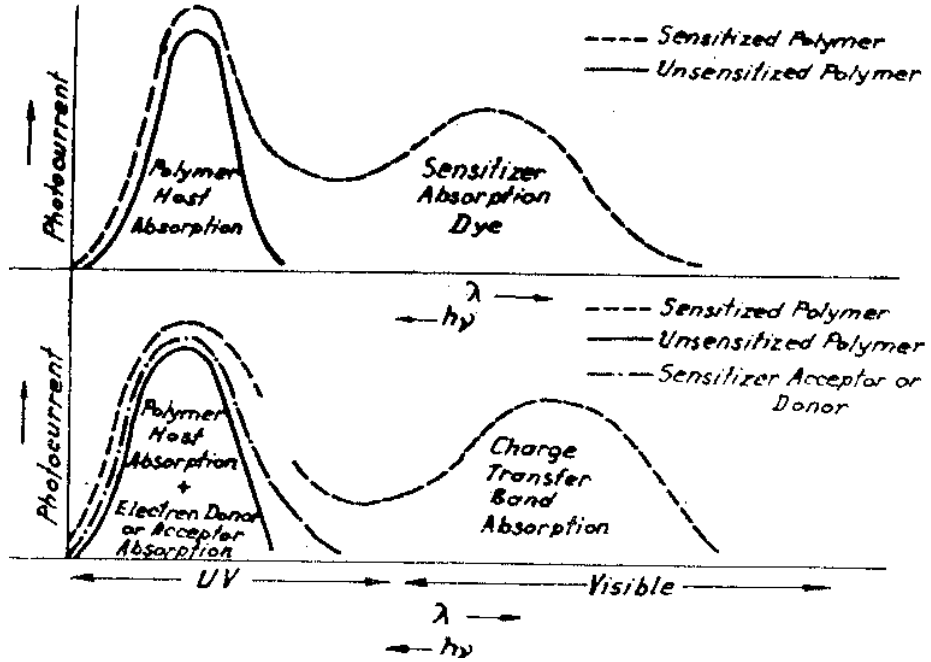


شكل (5) بيان عملية الإمتصاص في المتراكبات DA

وعلى سبيل المثال البوليميرات العطرية مثل متعدد فينيل نفتالين، متعدد ستيرين ومتعدد فينيل كربوزول تشكل متراكبات ناقلة للشحنات مع رباعي سيانو إيثيلين (TCE) ورباعي كلورو كينون (كلورانيل) (CA) وثلاثي نثرو فليورينون (TrNF).

الشكل 5 يبين بطريقة توضيحية طيف التوصيل للبوليميرات الحساسة وغير الحساسة.

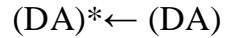
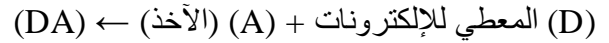
ميكانيزم التنشيط الفوتوني photogénération لنواقلات الشحنات:



الشكل- 6 - ميكانيزم التنشيط الفوتوني photogénération لنواقلات الشحنات

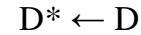
من أجل شرح ميكانيزم التنشيط الفوتوني لنواقلات الشحنات C.I.Simionescu ومساعدوه [42]

إفترضوا الطريقة التالية:

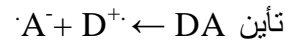
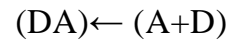


(DA) هو (CTC)، (DA)* هو (CTC) منشط، $h\nu$ الطاقة الممتصة من طرف CTC.

بما أن CTC يحتوي على جزيئات D و A غير متراكبة فإن هذه التفاعلات ممكنة



حيث D هي معطي منشط والذي يعتبر محرض في حالة PVC إذن



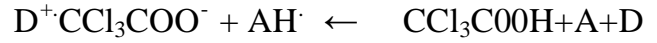
D^+ و A^- هما أيون - جذور (نواقلات للشحنات).

هذه التقنية حسب الباحث [43] تتمثل في:

أ- زيادة ظهور إشارات ESR بإضاءة الـ (CTC)

إشارة ESR تنتج عن الأيونات - جذور D و A.

ب- وجد [44] Williams بأن إضافة ثلاثي كلورو حمض الخليك لـ CTC ومغادرة بروتون للجذر – أيون وهذا ما يمنع إعادة الإلتصاق بجذر الكاتيون (D^+)



ج - إنخفاض التوصيل الضوئي لـ CTC بزيادة جهد للمعطي أو بواسطة خفض الألفة الإلكترونية للمستقبل. عند هذه الشروط خصائص التوصيل الضوئي لـ CTC يمكنها أن تغير بتغير جهد التأين للمعطي، الألفة الإلكترونية للمستقبل والنسبة المولية (D/A) لتركيب CTC .

ونفس الشيء الإنخفاض والتزايد المتتالي لجهد التأين للمعطي أو الألفة الإلكترونية للمستقبل على التوالي، تعطي مكان لزيادة التوصيل في الظلام لـ CTC وخصوصا إنخفاض خصائص التوصيل الضوئي. القياسات الخاصة بالموصل الضوئي أستخدمت فيها رقائق من المتراكب النشط. هذا الأخير وضع على شكل رقائق ذات تركيب متكافئ مول/مول حسب البوليمير المستخدم.

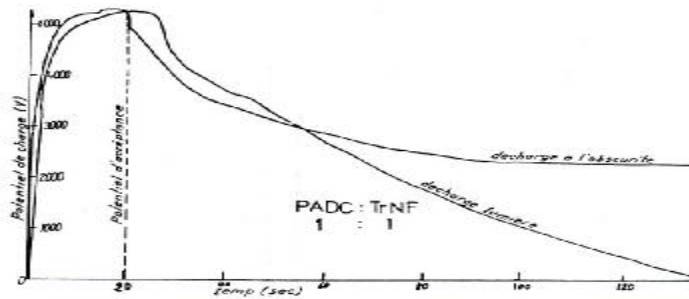
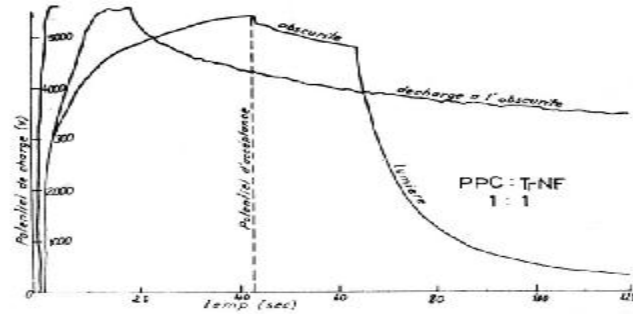
الجانب التطبيقي

القياسات الخاصة بالتوصيل الضوئي تمت على أشربة المتراكبات الناقلة للشحنات (CTC) ذات التركيب الجزيئي الذي يختلف من معقد إلى آخر حسب البوليمير المستعمل.

البوليميرات (PADBC-PADCC-PACC-PNPC) تتراكم لتشكيل معقدات مع ثلاثي نثرو فليورينون فقط. هذه الرقائق من CTC يتم وضعها على صفائح من الألومنيوم لمحاليل البوليميرات في ثنائي كلورو إيثان بنسبة 15 % والتي لها سمك متوسط مساوي لـ 16م. هذه الأشربة من CTC يتم تبخيرها تحت ضغط منخفض مشبع بالمحلول ثم يجفف في الهواء الطلق لمدة 30 دقيقة ثم بعد ذلك عند 80 °م لمدة تتراوح بين 6 و 12 ساعة.

يتم تحضير هذه المتراكبات بإذابة المعطي والمستقبل في المذيب ونقوم بتحريكه لمدة 8 ساعات .

يتم توضيح خصائص التوصيل الضوئي بقياس انهيار الجهد للسطح تحت التأثير الضوئي مستعملين المخطط المبين في شكل (7) الذي يبين خصائص التوصيل الضوئي التي تم قياسها.

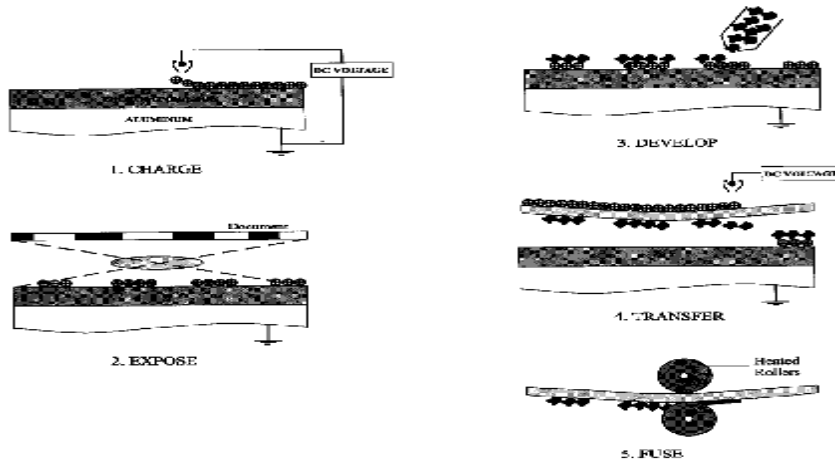


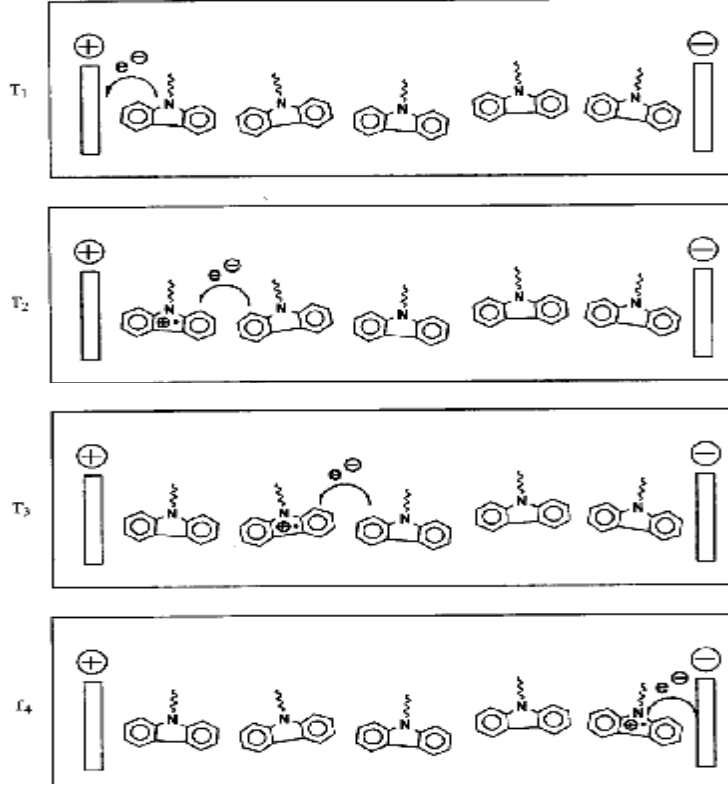
شكل (6) الذي يبين خصائص التوصيل الضوئي التي تم قياسها

العينات تكون على شكل صفائح دائرية قطرها 2.5 سم والتي يتم وضعها على أسطوانة حيث يتم شحن طبقة المتراكب بواسطة جهاز corona ذو القطبية السالبة لإنهيار في الجهد السطحي يتم تكميله بواسطة

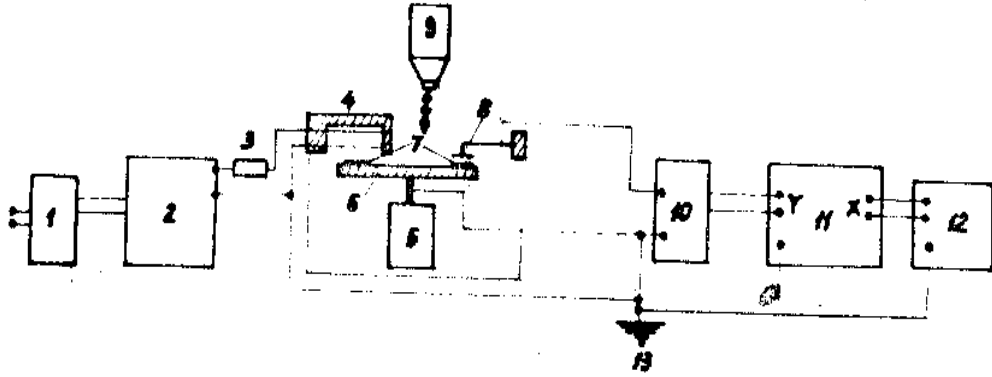
الضوء الآتي من مصباح من التنغستين ذو كثافة مساوية لـ 200lux . وإضاءة المتراكبات الناقلة للشحنات للبوليميرات (PNPC-PVC-PADCC-PADBC) مع 7،4،2 ثلاثي نثرو فليورينون بمعدل (1:1) (1:1/2) - (1:1 - 1:5) على التوالي معطي - مستقبل من خلال هذه المنحنيات يمكن أن نستخلص ما يلي:

- 1- المتراكب PNPC-TrNF (1:1) يفقد الشحنة السطحية 9 % خلال 10 ثواني وفي نفس الدورة الزمنية وتحت التأثير الضوئي (200lux) يفقد 54.5 % تلقائيا من السطح .
- 2- المتراكب PVC في البلازما (1:1) TrNF يفقد 50 % من شحنته خلال 80 ثانية و 85 % تحت التأثير الضوئي خلال نفس الدورة الزمنية.
- 3- المتراكب PADBC- TrNF (5:1) تتناقص شحنته على السطح بـ 7,5 % خلال 30 ثانية وعلى العكس من ذلك يفقد 93 % من جهده خلال نفس الدورة الزمنية .
- 4 - PADCC - TrNF (1:1) المتراكب له إنهيار الجهد 54 % خلال 80 ثانية و 73 % تحت تدفق ضوئي في نفس الدورة الزمنية.
- 5 - المتراكبات الناقلة للشحنات المبينة أسفله بها انخفاض بطيء نسبيا في الشحنة مقارنة بالإضاءة في الظلام ومستقبل جيد للشحنات الكهروستاتيكية ، وحساسية التوصيل الضوئي في المجال المرئي و إنهيار للجهد السطحي تحت التأثير الضوئي. ومحتوى الشحنة يبقى بعد عرضه على فيض ضوئي وخصوصا المتراكبات التي تتفاعل مع PNPC و PADBC تؤكد استعمالها في عمليات التصوير الإلكتروني، عيانتان من الصور المنسوخة إلكترونيا أو الصور المجسمة من التصوير الفوتوغرافي يمكن الحصول عليهما من تراكب البوليميرين PNPC و PADBC الشكل التالي يعطينا أمثلة:





الشكل 8 يبين لنا نظام نقل الصور عن طريق إستقطاب السطح للمترابك



شكل 9- المخطط شحن واستقطاب السطح المغطي بالمتراكب النشط ضوئيا

تتم عملية شحن واستقطاب السطح المغطي بالمتراكب النشط ضوئيا بالمخطط الذي يبينه الشكل المبين اعلاه:

1- محول الجهد 2- منبع للجهد العالي 3- موصل الضغط العالي 4- خيوط 5 - corona محرك

كهربائي

6- أسطوانة دوارة من نحاس 7- عينة البوليمير (5 صفائح دائرية قطرها 3 سم) 8- إلكترود للقياس

9- منبع ضوئي 10- معدلة كهربائية 11- مسجل X-Y 12- حاسب الوقت كرونومتر

13- رابط بالأرض

الخلاصة

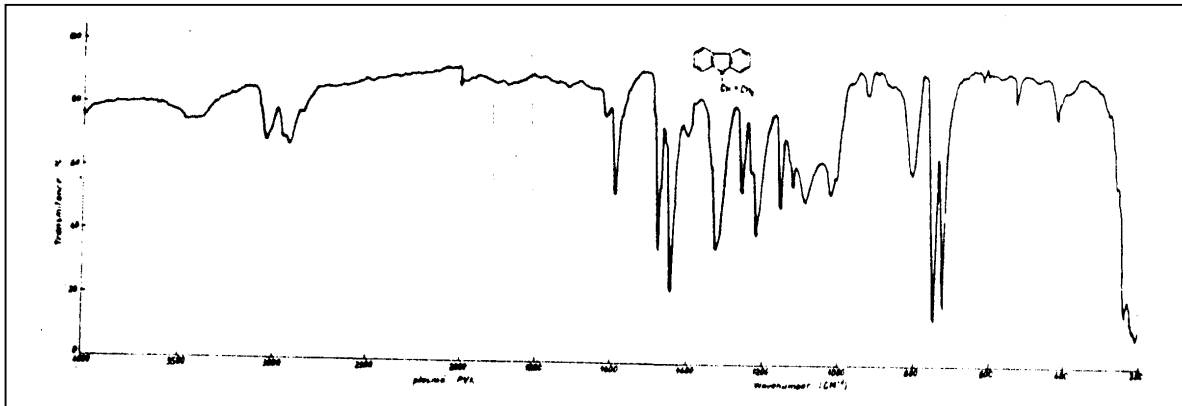
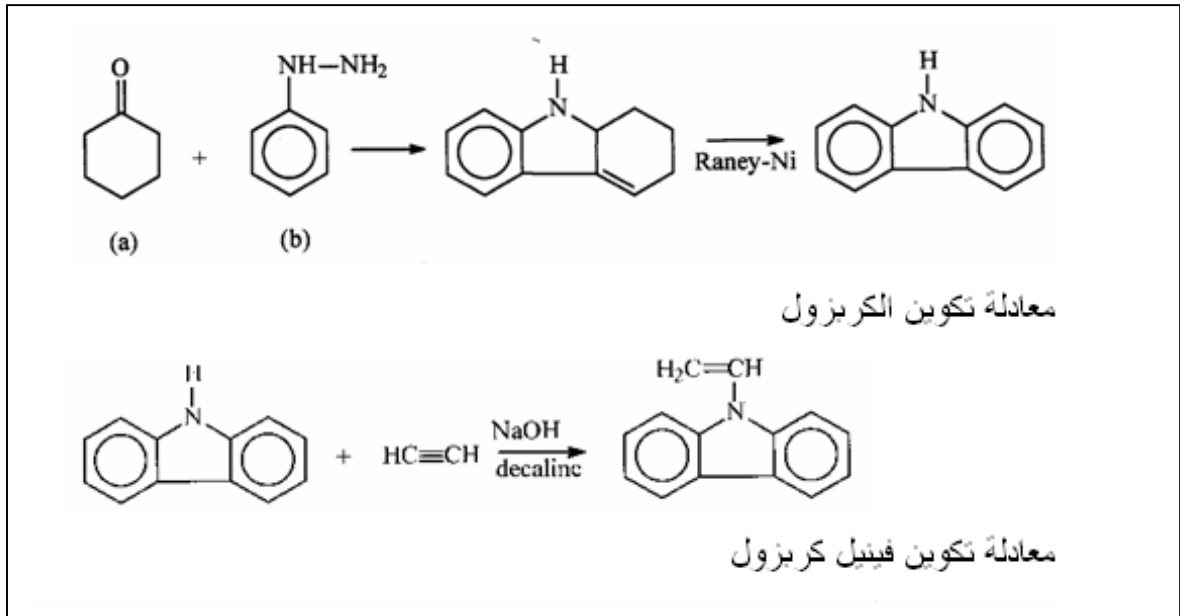
الخلاصة العامة

الأبحاث التي تمت دراتها في هذه الرسالة تمحورت حول بلمرة ألكينيل كربزول، ومشتقات أحادي وثنائي ألكينيل كربزول و على تطبيقاتها في مجال التصوير الإلكتروني *la xérographie*. الأهداف المحققة في هذا العمل في المجالات المدروسة يمكن تلخيصها في ما يلي:

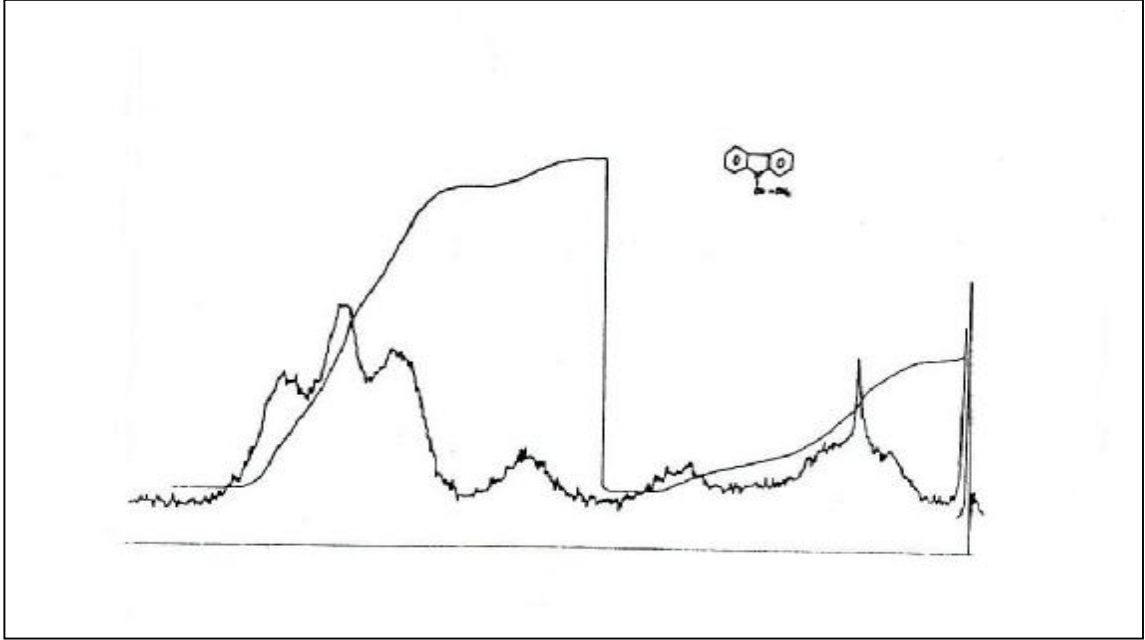
- 1 - نظام بلمرة الصلبة التي تبتدأ باهتزازات الراديو، التي وضعت تحت الدراسة تم تطبيقها للحصول على البوليميرات ذات درجات إنصهار عالية. هذا النظام تم تطبيقه خاصة عن طريق المحاليل السائلة فقط .
 - 2 - بعملية البلمرة هذه تحصلنا على متعدد فينيل كربزول الذي يمكن حله في المذيبات المعروفة. ونتحصل فقط على أفلام من البوليميرات المتشعبة.
 - 3 - تم التحقق من بنية البوليمير المتحصل عليه وتم تعيينها بواسطة التحليل العنصري و التحليل الطيفي؛ كذلك تم تعيين كتلته الجزيئية، وإستقراره الحراري وتم تحديد طاقة التنشيط له.
 - 4 - إمكانية تطبيق البوليميرات المتحصل عليها في التصوير الإلكتروني *la xérographie* بواسطة تشكيل معقدات مع ثلاثي نثرو فليورينون (TrNF) الذي تمت دراسته بالطرق المذكورة سابقا والمعبر عنها بواسطة منحنيات فرق الجهد للسطح في الظلام و الإزالة التي تم تبيانها.
 - 5 - قمنا باصطناع مستبدلات أحادي وثنائي أليل كربزول 3 - كلورو أليل كربزول ، 3- نثرو أليل كربزول، 3,6 - ثنائي كلورو أليل كربزول، 3,6 - ثنائي برومو أليل كربزول..... هذه المونوميرات تم تعيينها بواسطة التحليل العنصري وتم تحديد بنيتها بالتحاليل الطيفية وبنفس الشيء تمت دراسة تشكيلها تحت تأثير درجة الحرارة.
 - 6 - المونوميرات الأليلية تمت بلمرتها بواسطة العملية الجذرية بإستعمال (AIBN) و (DTBP) كمحفزات *initiateurs*. الكتلة الجزيئية لكل بوليمير والزوجة الملازمة للبوليميرات الأخرى تم تحديدها وبنفس الشيء عينت بنية هذه البوليميرات بالتحليل العنصري وأطياف الأشعة تحت الحمراء وأطياف الرنين النووي المغناطيسي
- تشكيل هذه البوليميرات تحت تأثير درجة الحرارة تم التأكيد بأن PADBC هو الأكثر إستقرارا، ثم يتبعه PADCC و PACC.

- 7 - هذه النتائج بينها عمليا بأنه يمكن إستعمال هذه البوليميرات في مجال التصوير الإلكتروني xérographie.
- 8 - لقد حددنا بالدراسة النظرية للمدارات الجزيئية بتطبيق طريقة Huckel ، غير المرتجعة nonreiterée ، فعالية NPC في النظام الجذري، الكاتيوني والأنيوني
- 9 - البلمرة الجذرية لـ NPC بإستعمال (AIBN) و (DTBP) كمحفزات تقودنا إلى كتلة جزيئية صغيرة نسبيا مقارنة مع الكتلة الجزيئية لـ PVC
- 10 - خصائص التصوير الإلكتروني xérographie للمركبات الناقلة للشحنات (PNPC :TrNF) تم إثباتها
- 11 - من أجل تحسين النوعية الكيميائية والفيزيائية (الكتلة الجزيئية، نقطة الإنصهار، الإستقرار الحراري) لـ PNPC، تمت البلمرة المشتركة لـ NPC مع فينيل مالي إيميد ، حمض المالك اللامائي وكلورو أليل كربزول. تم تعيين خصائص هذه البوليميرات المشتركة بإستعمال طريقة التحليل العنصري والتحليل الطيفية. اللزوجة للبوليميرات المشتركة : البوليمير المشترك (NPC-AM) و البوليمير المشترك (NPC-PhMI) تم تحديده وكذلك التأثير الحراري على هذه البوليميرات المشتركة تمت دراستها. وبنفس الشيء تم حساب التوصيل الضوئي لمتعدد بنتينيل كربزول والبوليمير المشترك (NPC-PhMI) وكذلك المنحنيات التي تربط ثابت العزل الكهربائي بالتردد والضياح الكهربائي لهذه المتراكبات وجدت بأنها ضعيفة جدا.

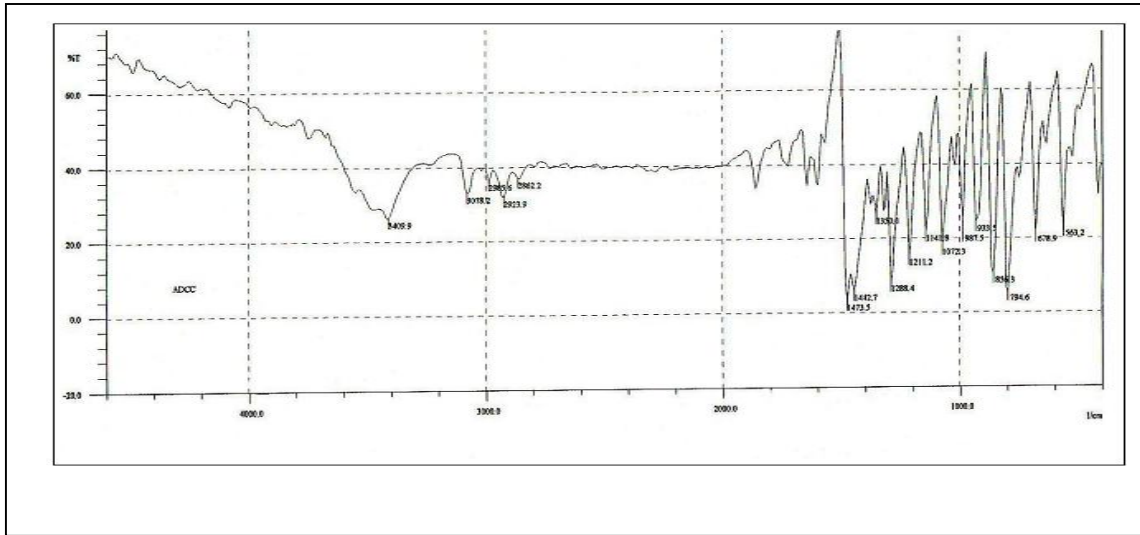




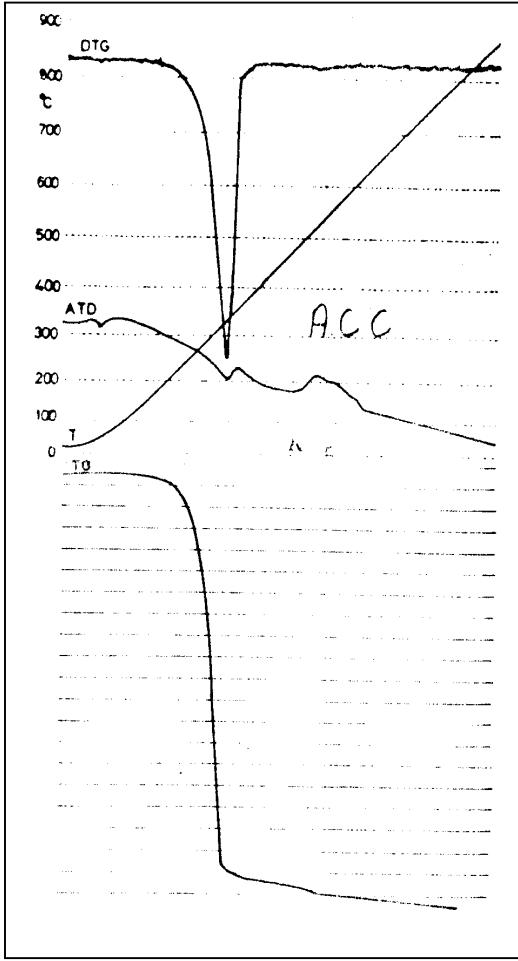
طيف الأشعة تحت الحمراء لفينيل كريزول



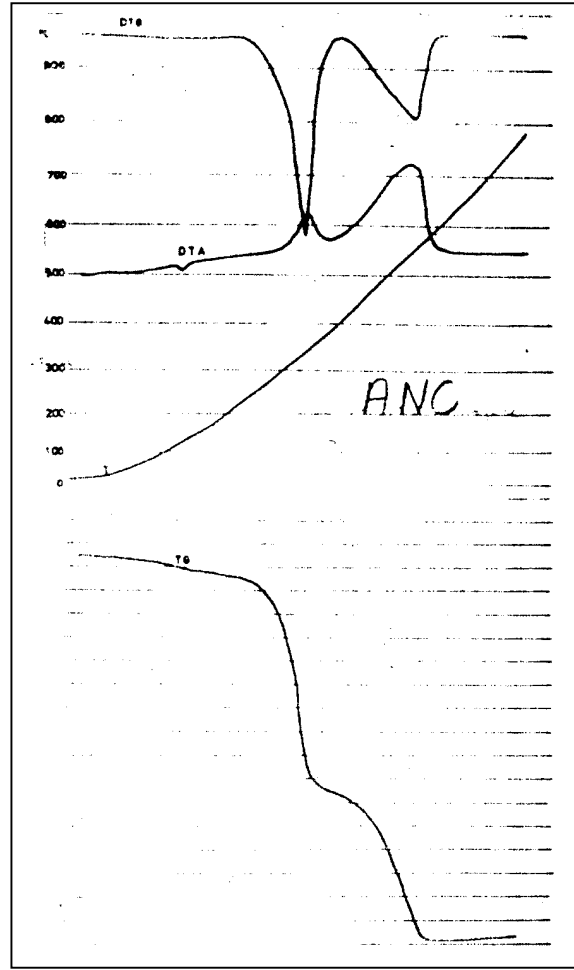
طيف الطنين النووي المغناطيسي لفنيل كربزول



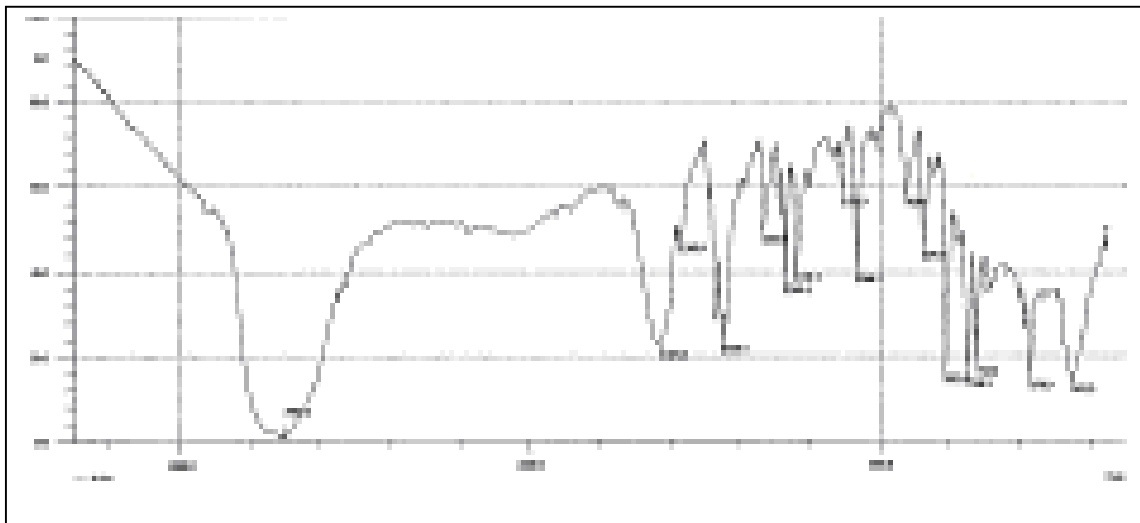
طيف تحت الحمراء للمركب أليل ثنائي كلورو كربزول



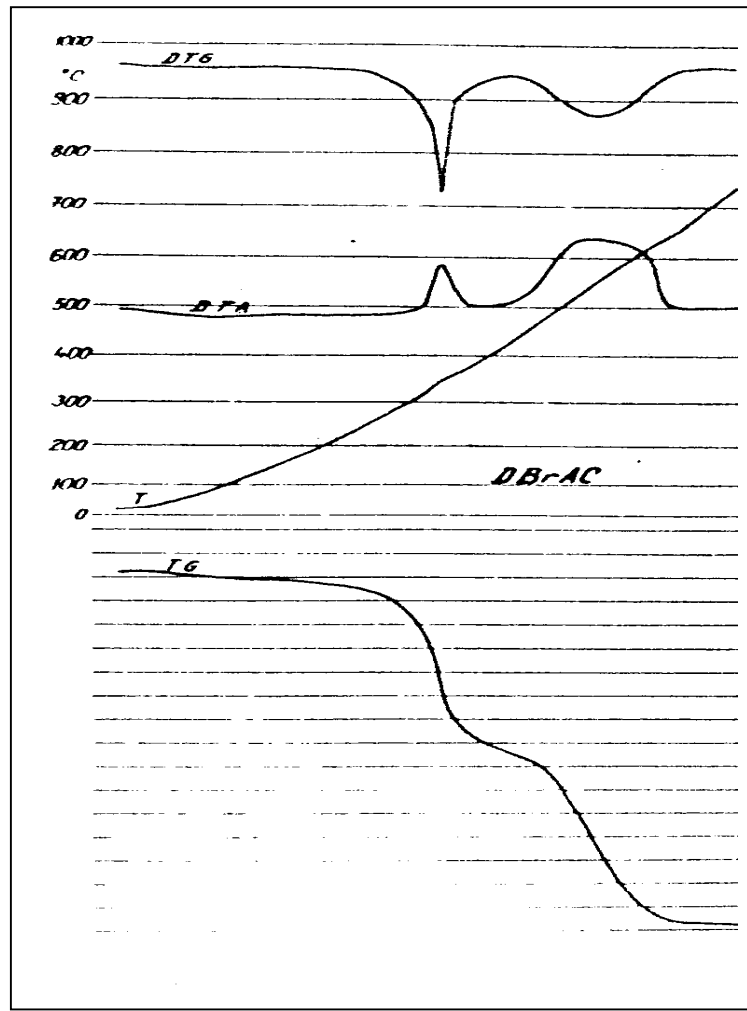
الطيف الحراري لأكسيد نيترو كربون



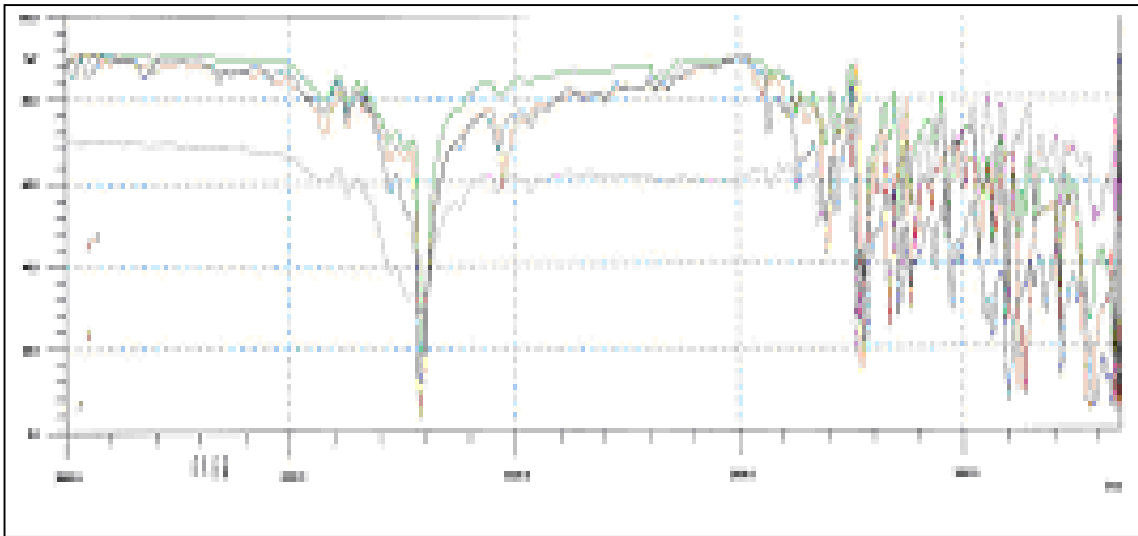
الطيف الحراري لأكسيد كلور كربون



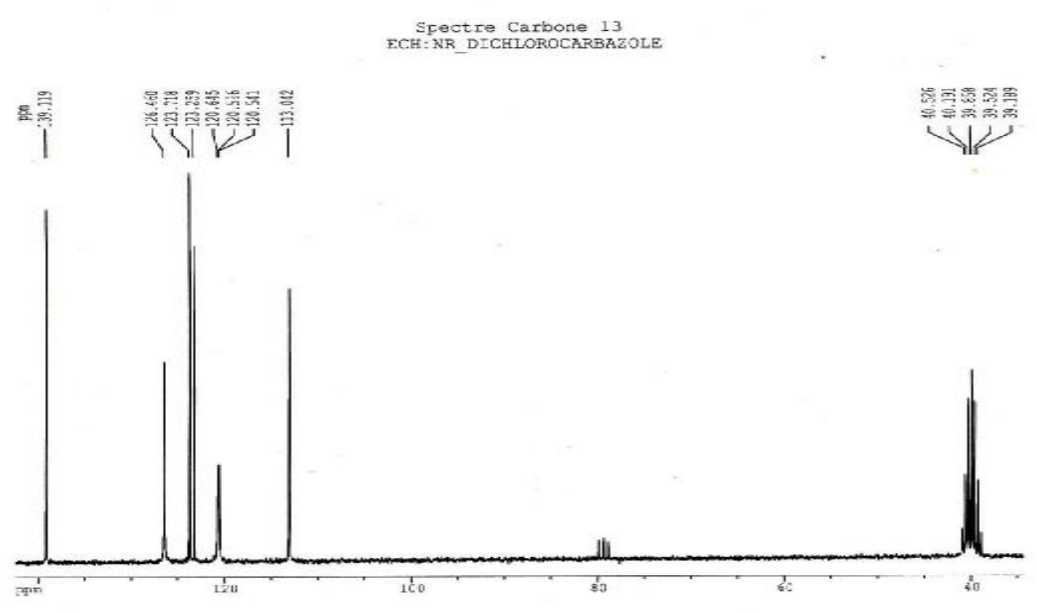
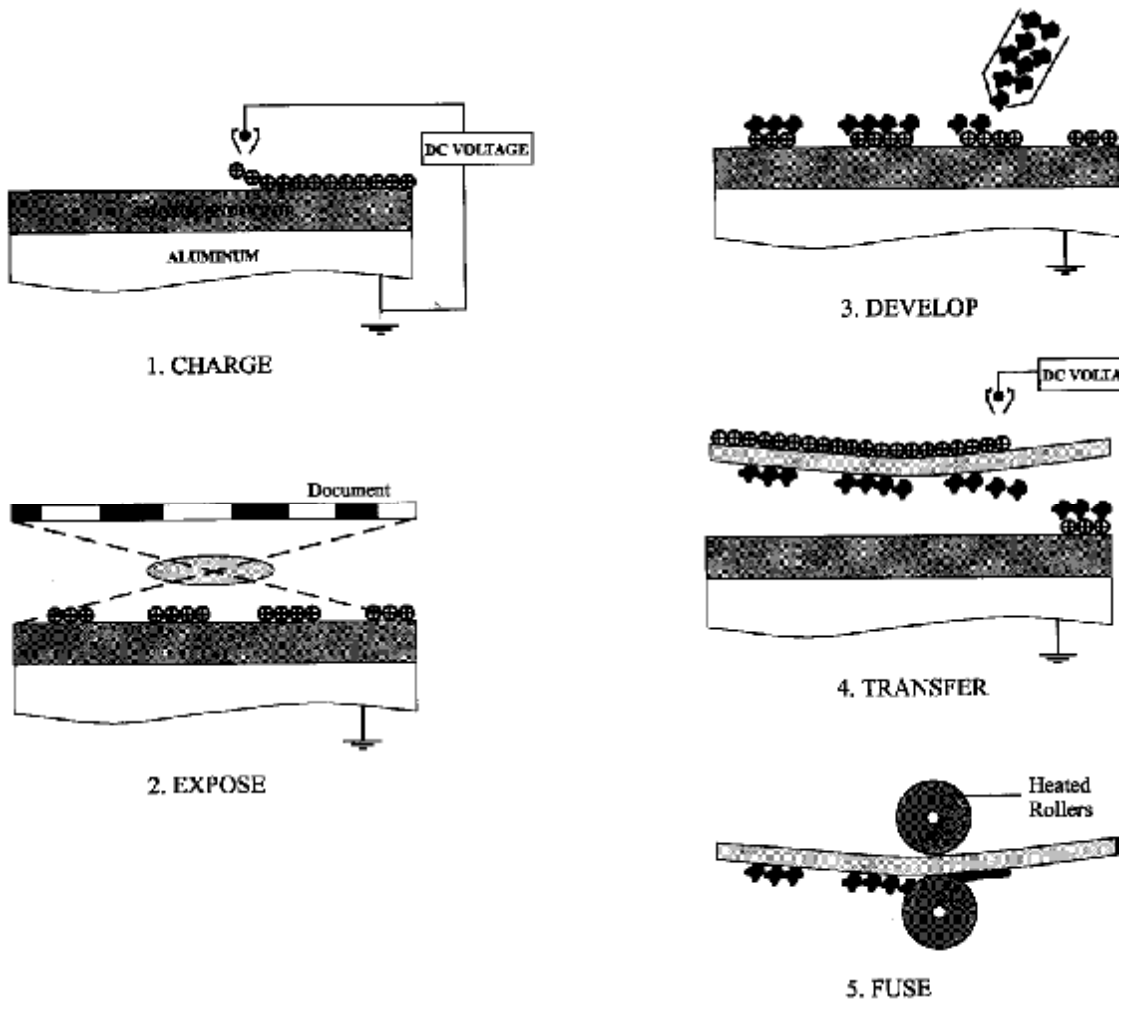
طيف تحت الحمراء للمركب 3 - كلور كربون



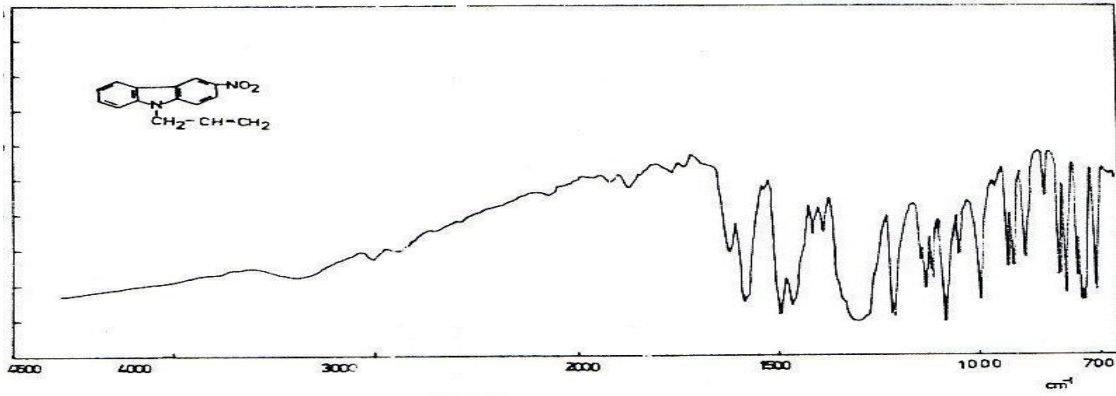
الطيف الحراري لأليل ثنائي برومو كربزول



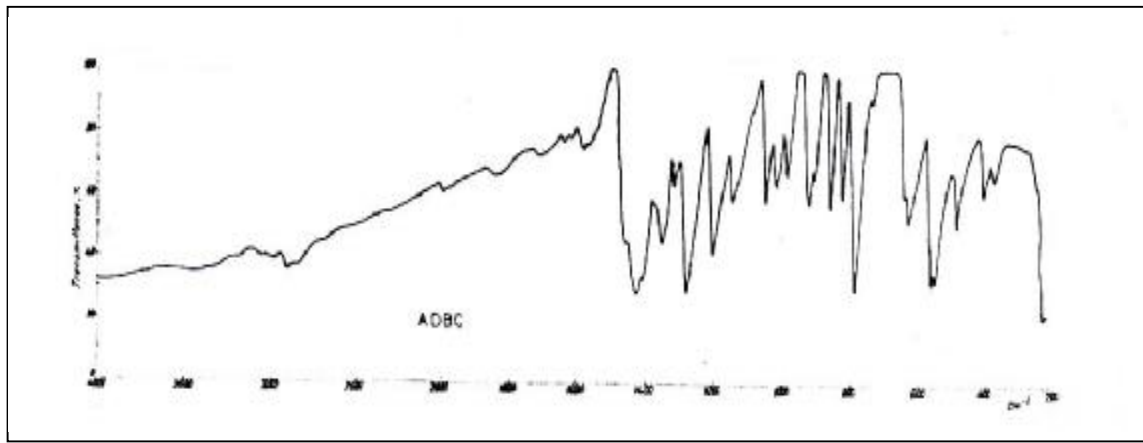
طيف تحت الحمراء للمركبات - أليل ثنائي برومو كربزول - أليل ثنائي كلورو كربزول - ثنائي كلورو كربزول - كربزول



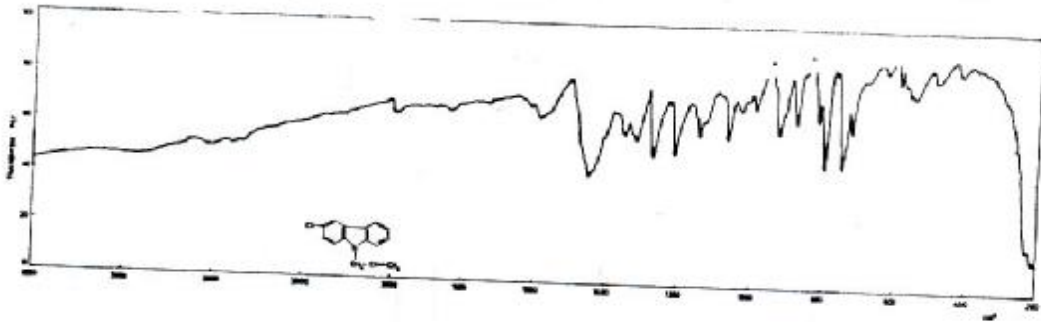
طيف الكربون C 13 لثنائي كلورو كربزول



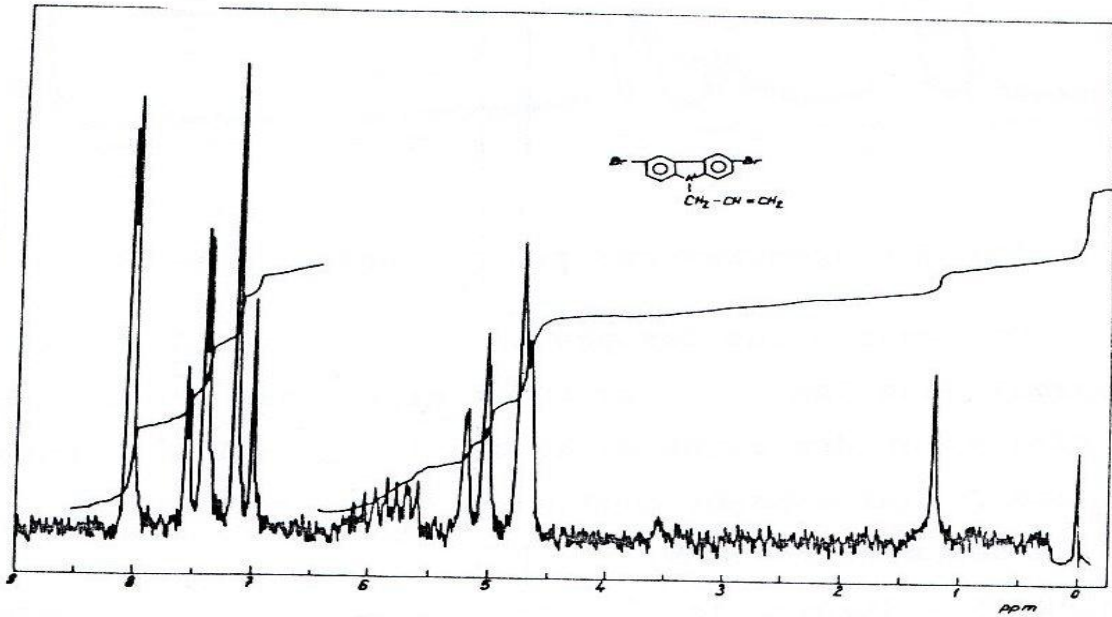
طيف الأشعة تحت الحمراء لآليل نيترو كربزول



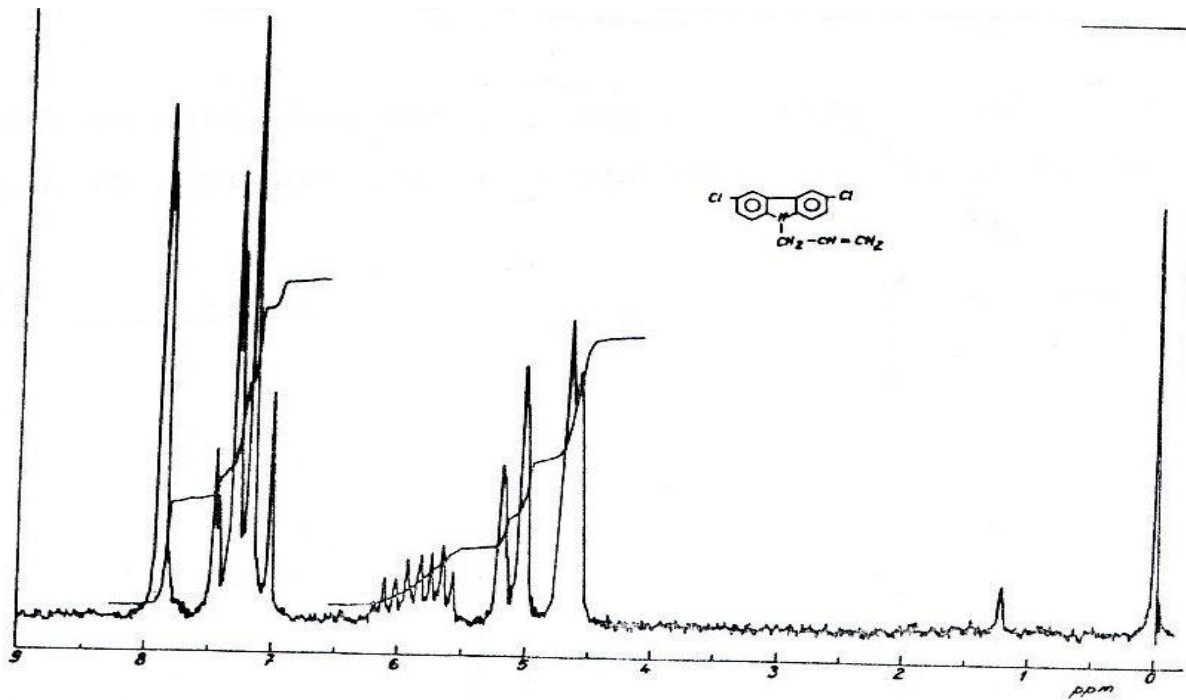
طيف الأشعة تحت الحمراء لآليل ثنائي برومو كربزول



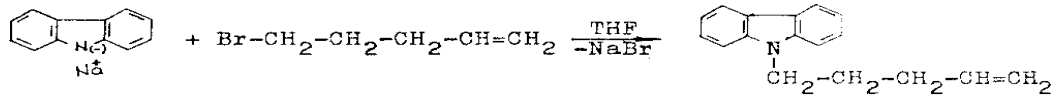
طيف الأشعة تحت الحمراء لآليل كلورو كربزول



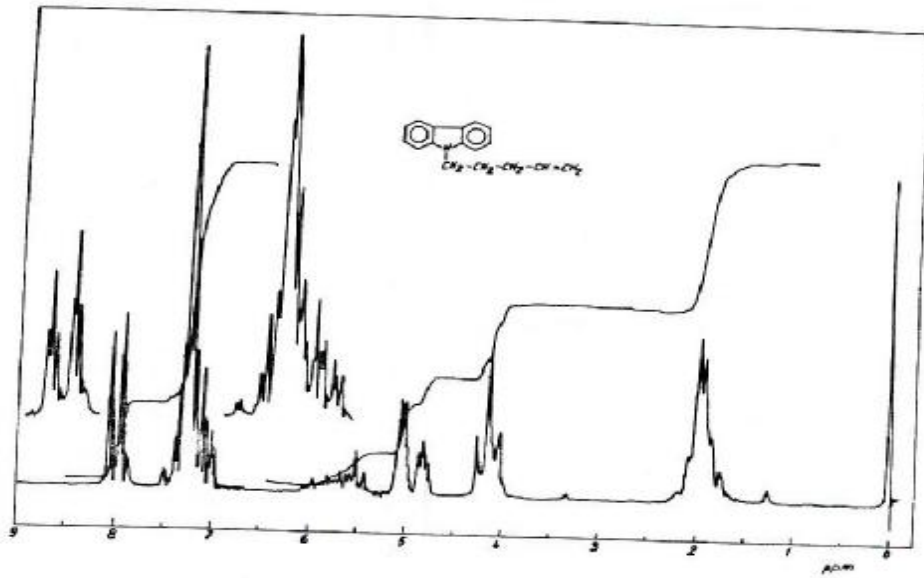
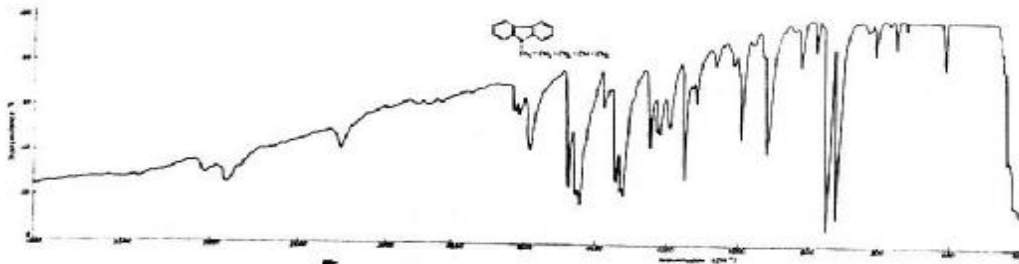
طيف الطنين المغناطيسي النووي لأليل ثنائي برومو كربزول



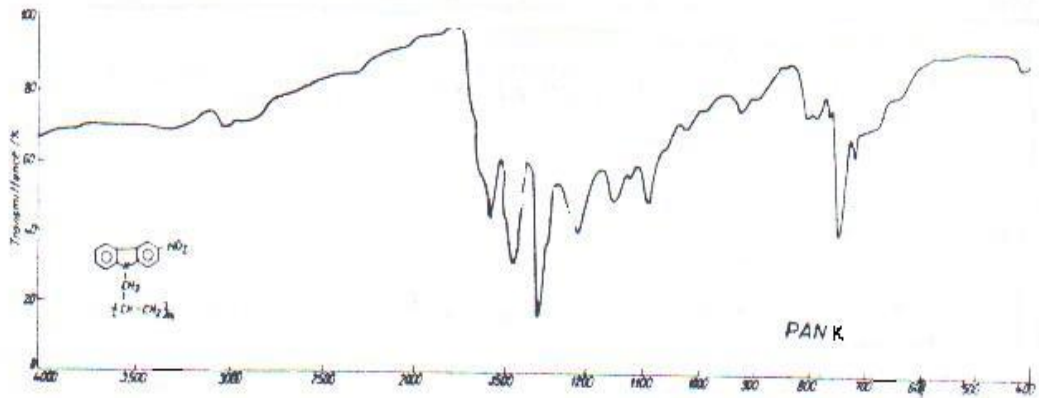
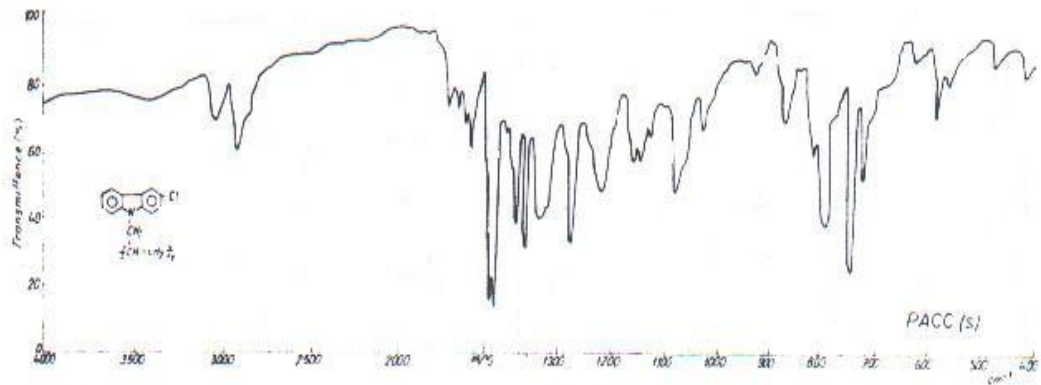
طيف الطنين المغناطيسي النووي لأليل ثنائي كلورو كربزول



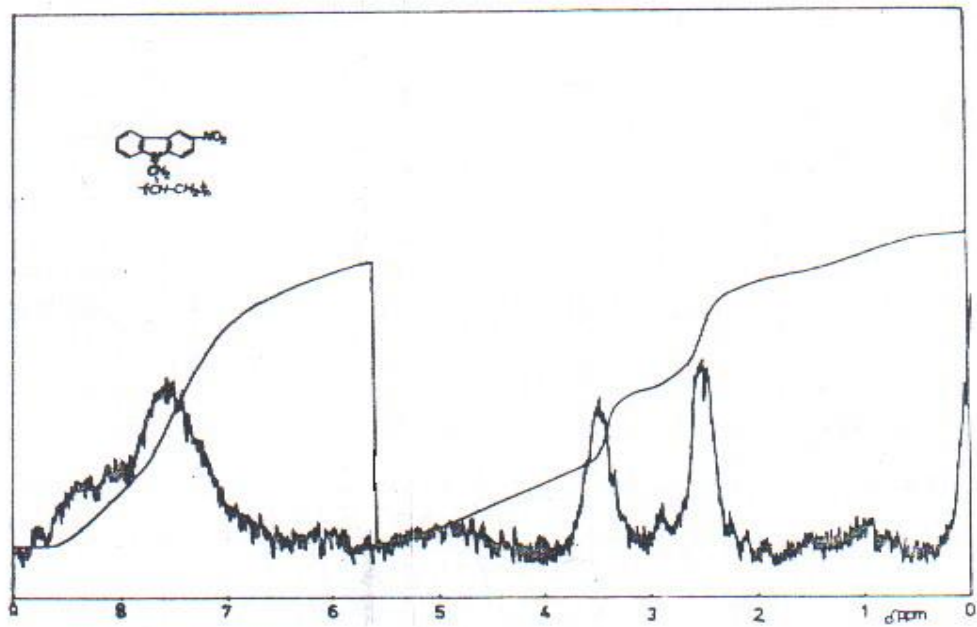
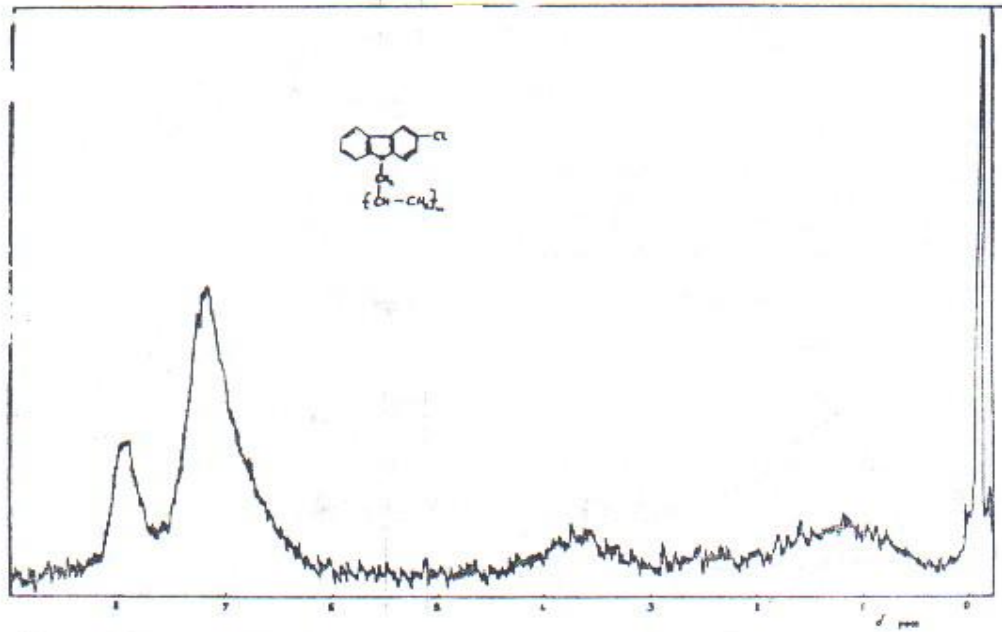
N - بنتينيل كربزول



طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الطنين النووي المغناطيسي لبنتينيل كربزول

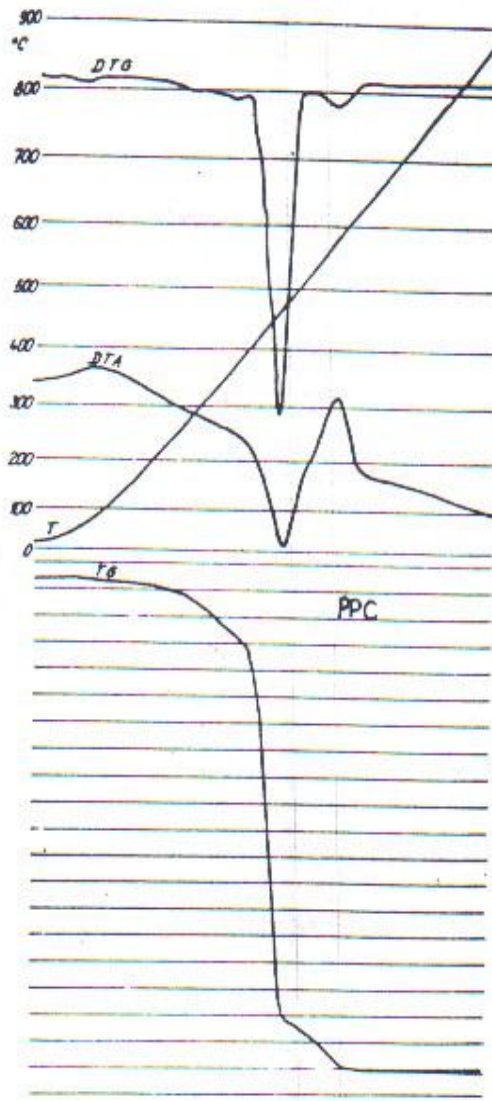


طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد أليل كلورو كربازول و متعدد أليل نيترو كربازول
Spectres IR: des *poly- Allyl chloro et nitro Carbazole*



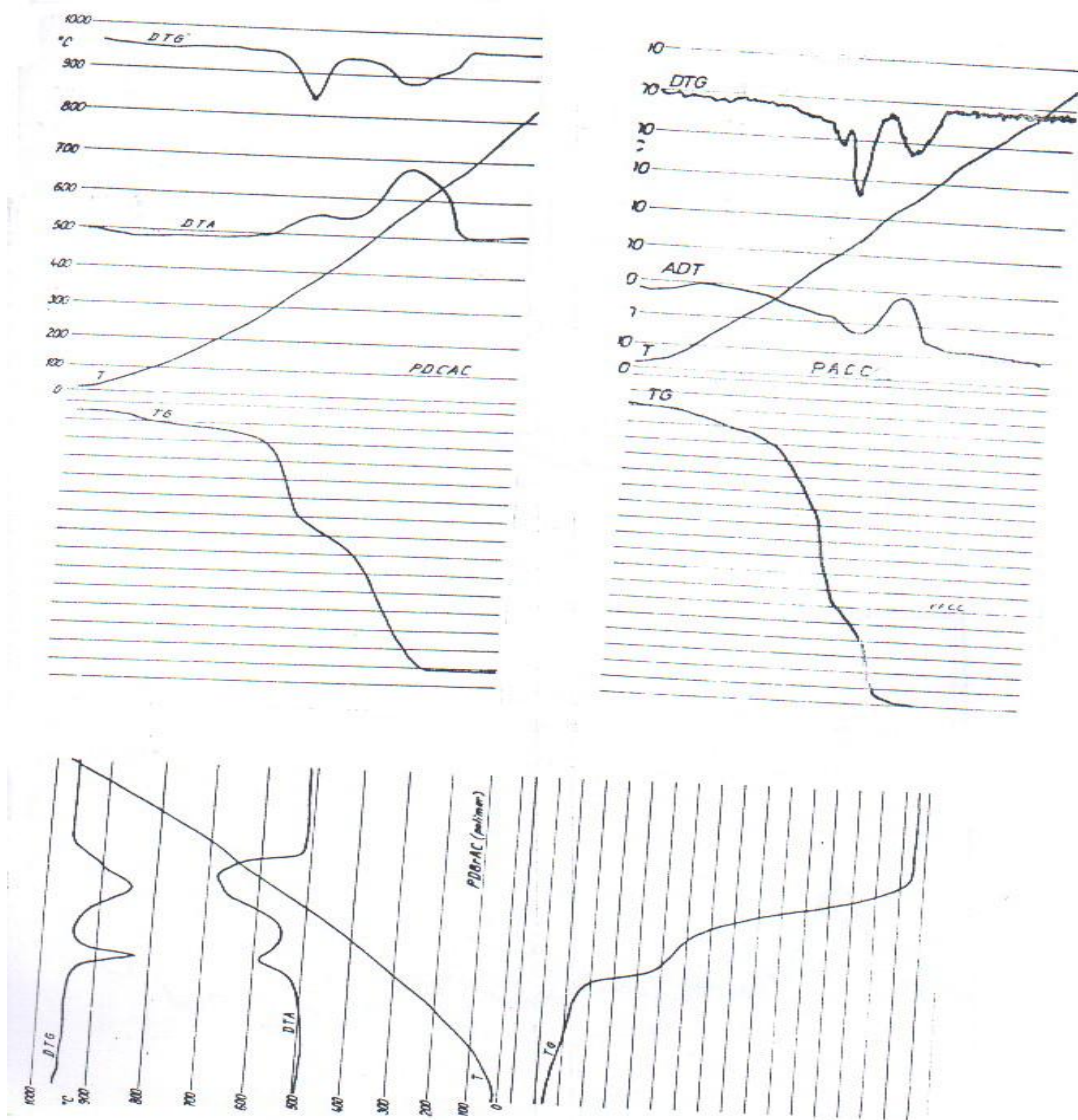
طيف الطنين النووي المغناطيسي للمركبين متعدد أليل كلورو ومتعدد أليل نيترو كريبزول

Spectre de RMN du *polyallyl*-chloro et nitro Carbazole



الطيف الخاص بالتأثير الحراري لمتعدد بنتينيل كربازول

Spectre ATG&ADT du *poly-pentenyl carbazole*

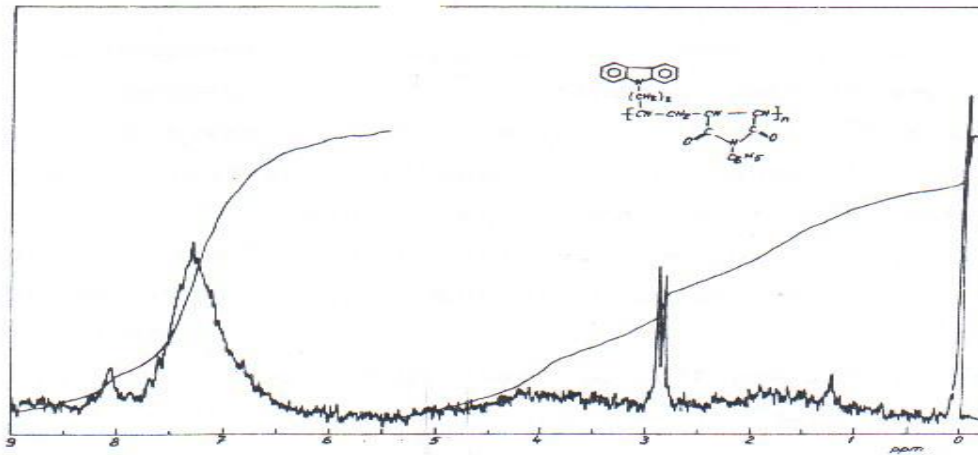
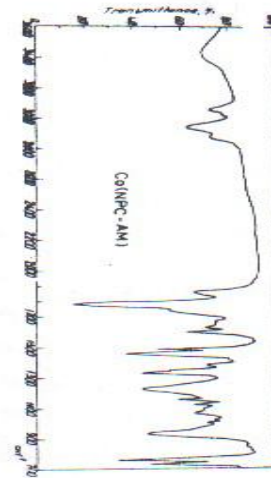
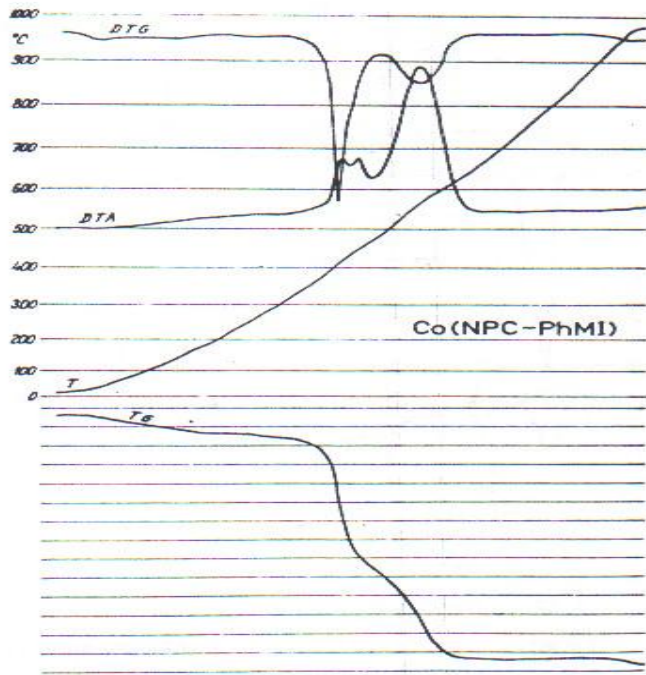


الأطياف الحرارية للبوليميرات: 1 / أ لليل كلورو كربازول، 2- أليل ثنائي كلورو كربازول

2 / أليل ثنائي برومو كربازول

Spectres ADT&DTG de:1- Allyl chloro-carbazole, Allyl di-chloro carbazole

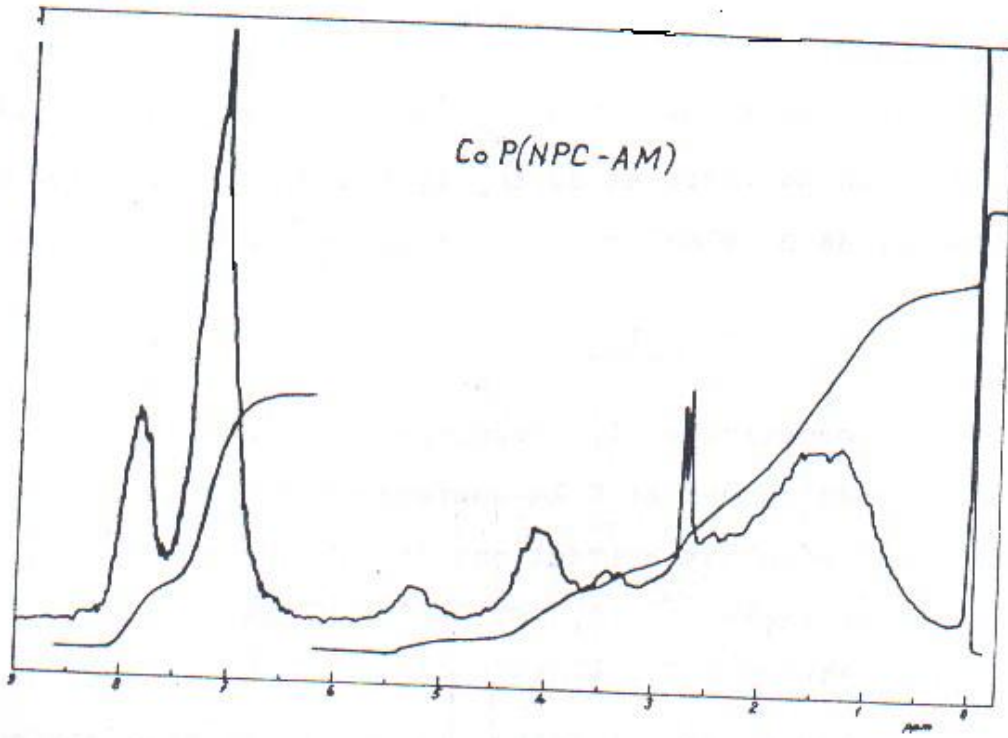
2- Allyl di- bromo carbazole



أطياف البوليمير المشترك بنتينيل كربزول والفينيل مالي إيميد :

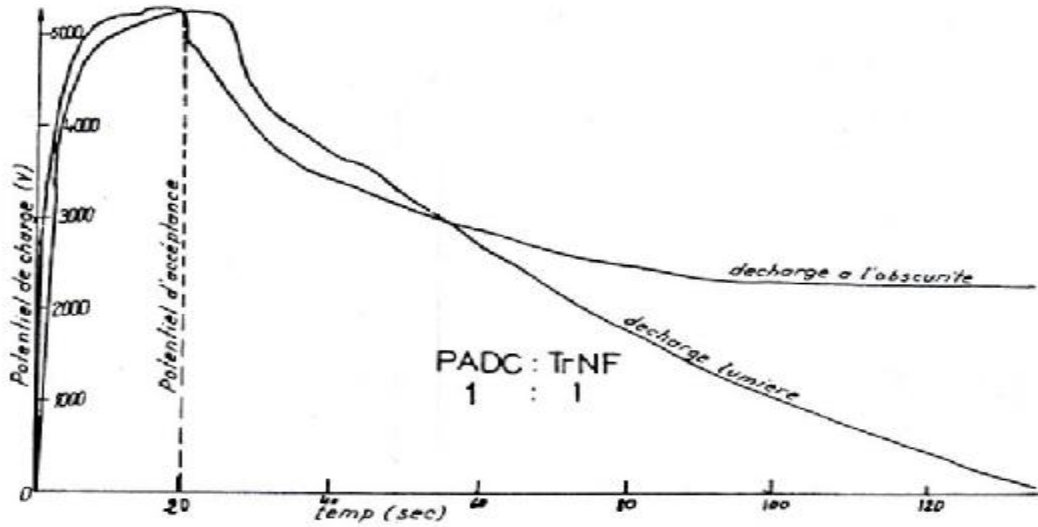
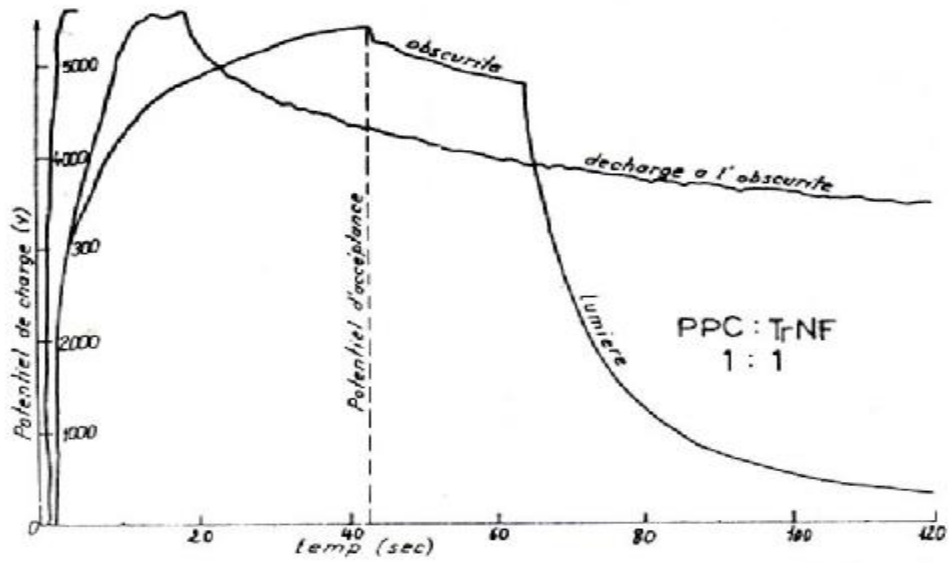
- التحطيم الحراري - الرنين النووي المغناطيسي

Spectres: DTG , ADT et RMN du copolymère NPC-phenyl malimide
و طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير المشترك بنتينيل كربزول - حمض المالك اللاماني



طيف الرنين النووي المغناطيسي للبوليمير المشترك: بنتينيل كربزول/ حمض المالك
اللاماني

Copolymère- pentenyl carbazole/ anhydride acide malique

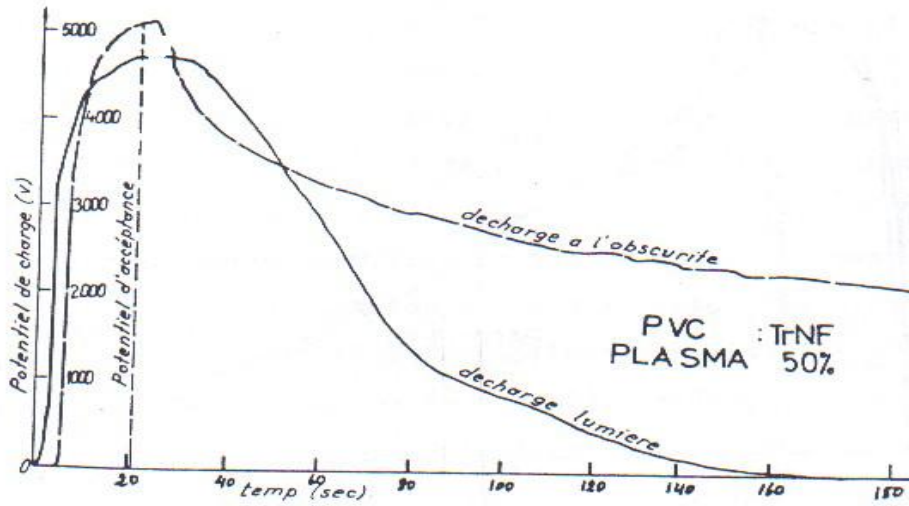
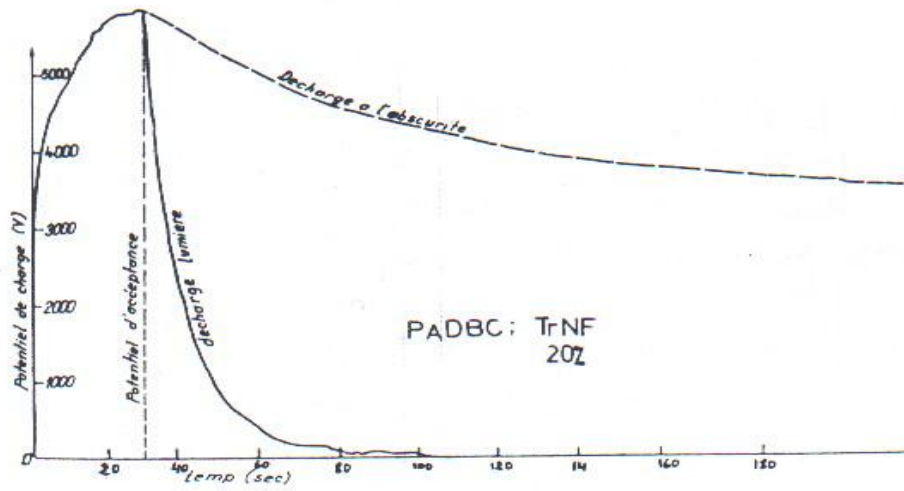


رسم تخطيطي للتفريغ للشحنات الكهربائية السطحية عند الإضاءة وفي الظلام

للبوليمير متعدد بنتينيل كربزول (D) مع ثلاثي نيتروفلورينون (A)

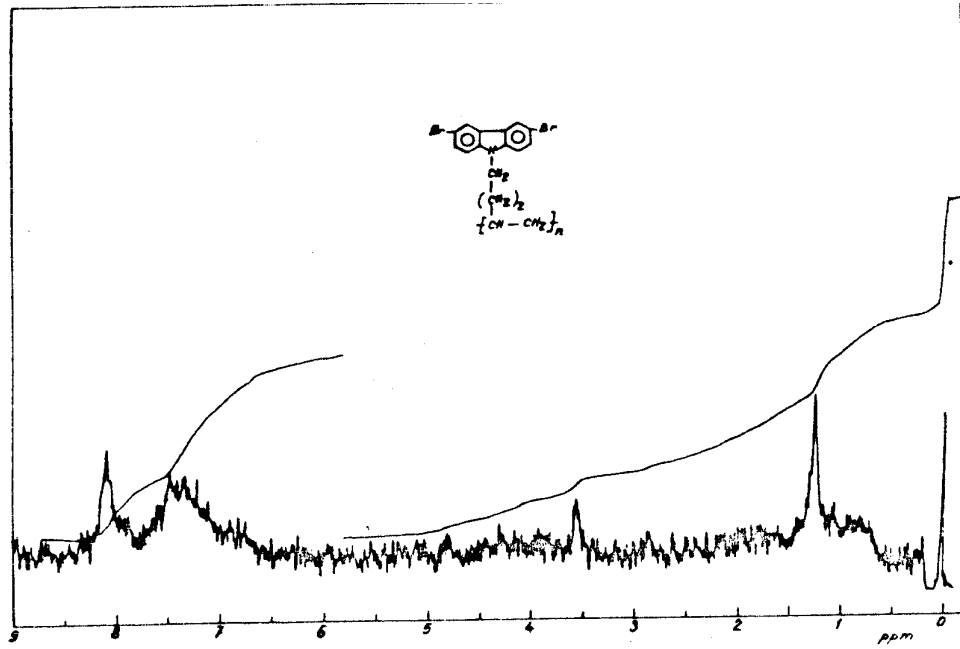
و للبوليمير متعدد أليل ثنائي كلورو كربزول (D) مع ثلاثي نيتروفلورينون (A)

Graphe de décharge de la surface dans la lumière et dans l'obscurité

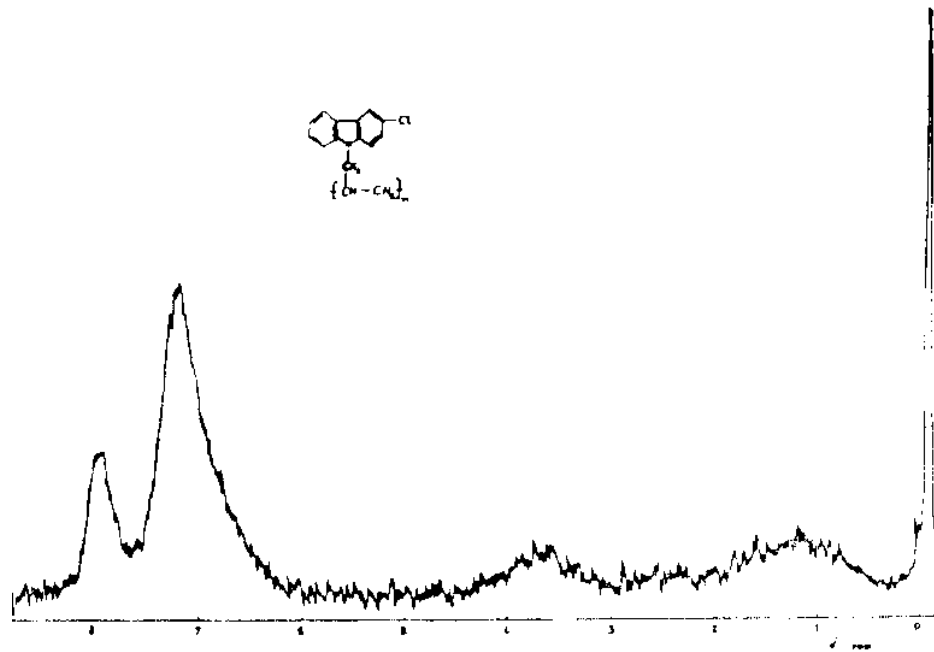


رسم تخطيطي للتفريغ للشحنات الكهربائية السطحية عند الإضاءة وفي الظلام
 للبوليمير متعدد أليل ثنائي برومو كربوزول (D) مع ثلاثي نيتروفلورينون (A)
 و للبوليمير متعدد فينيل كربوزول (D) مع ثلاثي نيتروفلورينون (A)

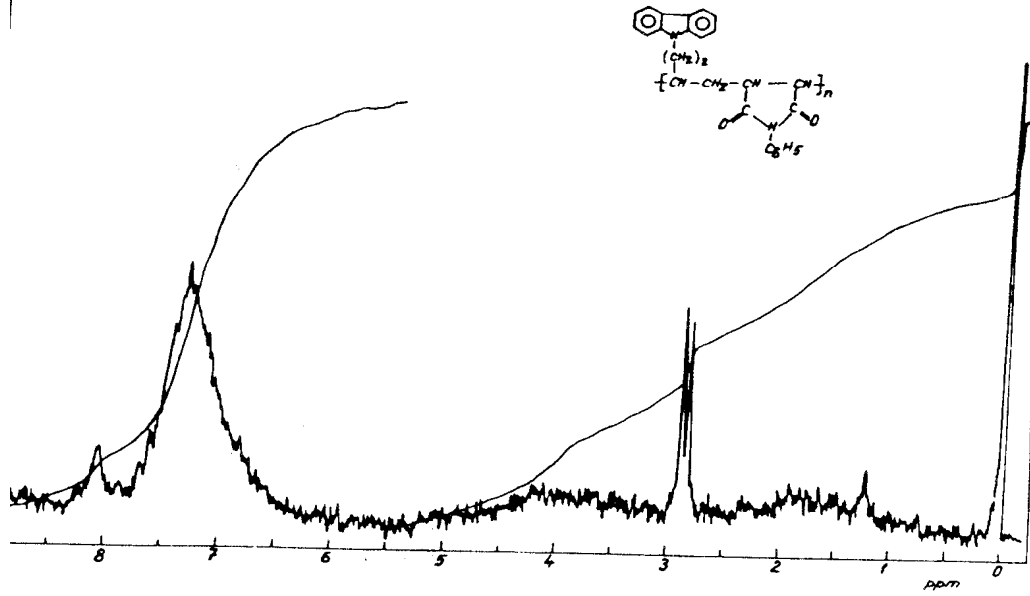
Graphe de décharge de la surface dans la lumière et dans l'obscurité



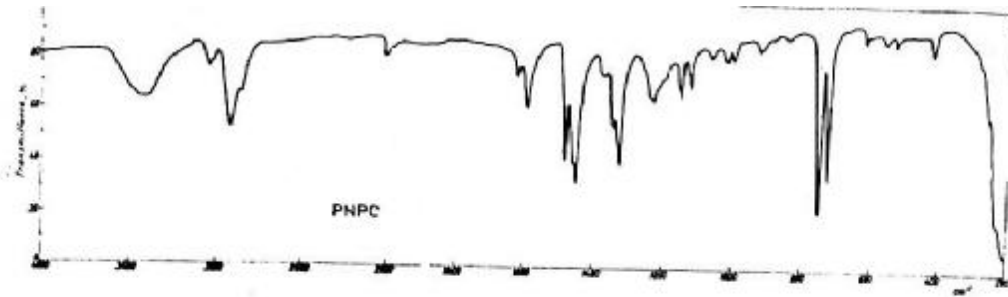
طيف الطنين المغناطيسي النووي لمتعدد بنتينيل ثنائي برومو كربزول



طيف الطنين المغناطيسي النووي لمتعدد أليل كلورو كربزول



طيف الطنين المغناطيسي النووي للبوليمير المشترك فينيل مالي إيميد كربزول



طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد بنتينيل كربزول

References

- 1 - G. R. Clemo, W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 125,1804 (1924)
- 2 - M. W. Shine, Modern. Plastics, 25, 130 (1947).
- 3 - W. F. Busse, S. M. Lambert, H. R. Davidson, Ind. Eng. Chem., 40, 2271 (1948).
- 4- Kunststoffe, 61 nr. 8, 533 (1971).
- 5 - Chemical Abstract, v. 65, 1662 (1966).
- 6- Hoegl, J. Phys. Chem., 69, 755 (1965).
- 7 - B. L. Funt, Macromol. Rev., Eddi Peterlin 1966, N. York, Inter science.
- 8 - T. S. Asahara, Synth. Org. Chem. Japan, 25, 719 (1967).
- 9 - Paolo Giusti, J. poly. Sci. Symposium Nr. 50, 133-147 (1975).
- 10 - H. Z. Friendlander, S. Schawan, J. Electrochem. Soc., 100, 403 (1958).
- 11 - G. Champetier, Chimie macromoléculaire, p. 670 (1970).
- 12 - G. Smets, X. Van der Berght, G. Van Hacren, J. Polym. Sci., A 3, 518 (1969).
- 13 - G. Champetier, Chimie macromoléculaire, p. 670 (1970).
- 14 - F. Sommer, S. W. Breitenbach, O. F. Olaj, Monatsch. Chem., 99, 2422 (1968).
- 15- Eyclopedia of Polym. Sci. and Technol., v. 11, 342 (1969).
- 16 - S. E. Katon, Organic Semiconducting Polymers, V. 68 (1968).
- 17 - M. Grigoras, Memoire, Iasi, Romania. – 17, (1976).
- 18 - F. Gutmann et L. F. Lyons, Organic semiconductors, Edd. Wiley& Sons., N.York, 1967.
- 19 - D. M. Pai, J. Phys. Rev., 173, 729 (1968).
- 20 - Karl Hanser-Verlag, Kunststoffe, 61 nr. 8 (1971).
- 21 - H. Hoegel, J. Phys. Chem., 755, (1965).
- 28 - Kunststoffe, 61 4 (1971).
- 29 - J. Heller, D.J.Lymann, A. Hewett, Makromol. Chem., 73, 48 (1964).
- 30 - A. Rembaum, M. Hermann, Haek, J. Polym. Sci., B 5, 407 (1967).
- 31 - H. Schmidt, P. Karrer, Helv. Chim. Acta, 29, 537 (1946).
- 32 - S. Heller, D. J. Lymaun, Makromol. Chem., 73, 48 (1964).
- 33 - G. Natta, F.Danusso et D. Dianesi, Makromol. Chem., 28, 253 (1958).
- 34 - Eyclopedia of Polym. Sci. and Technol., 14, 293 (1975).
- 35 - K. Ubreiter et Bruns, Phys. Chem., 68, 541 (1964).
- 36- rawshaw, Europ. Polym. J., 4, 471 (1963).
- 37- A.Denaro, P.Owens, A.Grawshaw, Europ. Polym. J., 5, 471 (1964).

- 38 - Cr. Simionescu, N.Asandei, F.Denes, M.Sandulovici, Gh.Popa, E. Polym.J., 5, 427 (1964).
- 39 - J. Amer. Chem. So., 94, 2979, (1972).
- 40 - A. A. El Tayyan¹ and A. Khogali CHINESE JOURNAL OF PHYSICS VOL 42, N°. 4- I AUGUST 2004
- 41- Appl. Phys. Lett. **85**, 4561–4563 (2004)
- 42 - A. R. Tameev, Z. He, G. H. W. Milburn, A. Danel, P. Tomasik, and A. V. Vannikov, Russ. J. Electrochem. **40**, 359, 2004.
- 43- JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **99**, 024505, 2006
- 44- H.Y. Byun, I.J. Chung, Y.-S. Suh, H.K. Shim, D.Y. Kim, C.Y. Kim, Marcomol. Symp. 192 (2003) 151.
- 45- TANG C.E., Appl. Phys. Lett., 48 (1986), 183.
- 46- AKHMEDOV KH.M., KARIMOV KH.S., FIODOROV M.I., Appl. Sol. Energy, 31 (1995), 63.
- 47- CHAMBERLAIN G.A., Sol. Cells., 8 (1983),
- 48-.Janusz, Adi, Kassaba, Pawy,Armatys, Chemical Physics Letters 393 197 – 203 2004
- 49- Holmut, Domes,Reiner fisher, Diertrich Haarer, Peter Strohhriegl Macromol. Chem.190, 165-174, 1989 Polymer with pendent carbazolic group
- 50-Martin Sontag and Peter Strohhriegl, Chem. Mater, 16, 4736-4742, 2004
- 51- O’Neil, M; Kelly, S.M. Adv, Mater, 15,1135, 2003
- 52- Whitehead, K.S; Grell, M.; Breadley, P. Appl. Phys. Lett.76, 2946, 2000
- E. MÜLLER-Horsche, D.Hearer,H.Scher, Phys. Rev. 5, 35, 1273, 1987 , Flight
- 53-Atsushi Kumato Jun-Sang Ch Macromol. Chem.Phys.206, 1928-1953, 2005
- 54-Xuezhong Jiang and Richard A. Register,Chem. Mater. 12, 2542-2549, 2000
- 55-Yujing Hua, James V. Crivello, Journal of Polymer Sciences; Part A & Polymer Chemistry, Vol. 38, 3687-3709, 2000

Synthèses, Studies Physico-Chimique and préparation of the Complexes of Charges Transfert

SUMMARY

In this work we present an important synthesis of a lot of polymers from 9. N-vinyl carbazole derivatives with a vinylic side chain, $-(\text{CH}_2)_m-(\text{CH}=\text{CH}_2)-$; $m=0, 1, 2$ or 3 and some copolymers. The molecular orbital calculus (MO), and the chart, showing the synthesis of these compounds, were reported elsewhere. The theoretical results reported before, and the practical uses were confirmed by the experimental data.

Poly N-vinylcarbazole PVK is one of the most often used polymer host materials for optoelectronic devices based on molecularly doped systems, due to its good film forming properties, relatively high hole mobility, and large highest-occupied molecular orbital-lowest unoccupied-molecular orbital (HOMO-LUMO). Since pure PVK has poor electron-transporting properties.

The less activity of N-Allyl Carbazole is due to the steric effects and the deficiencies in stability by resonance. Aiming to enhance the reactivity of the monomers, we introduced some substituents, attractor of electrons, aiming by this to diminish the influence of the carbazolic group on the double bonds of the aliphatic chain and hoping that we will obtain polymers that manifests some photoelectric activities.

Key words : polyalkenyl carbazole (PACz); Substitution; Radical polymerisation; Low-Molarmass; photoconduction; Copolymerisation; photoelectrect.

Synthèse, Etude Physico-Chimique et préparation de Complexes de Transfert de Charges

RESUME

Dans ce travail de thèse nous présentons la synthèse d'un nombre de monomères vinyliques qui ont été polymérisés et copolymérisés. Ces polymères homologues du vinyle carbazole substitués dans les positions 2 et 4 du cycle aromatique et non substitués, et ayant une chaîne vinylique, $[-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}_2-]$; $m = 0, 1, 2$ or 3 , ont fait l'objet d'une étude théorique et pratique. Les calculs des orbitales moléculaires (MO) du pentenyl et des allyl carbazole ont été faites, pour connaître la meilleure façon de polymérisation.

La partie pratique a été axée sur l'obtention de composés complexes de transfert de charges. Ceux-ci ont fait l'objet d'une étude de photoconductivité en présence de la lumière et dans l'obscurité. Les résultats de l'étude théorique et l'utilisation pratique de ces complexes ont été confirmés par les données expérimentales.

Le poly N-vinyl carbazole PVK est l'un des meilleurs polymères utilisés dans l'appareillage optoélectronique basés sur les systèmes moléculaires dopés, à cause de ces qualités à former des films, ayant d'une mobilité des charges électriques assez élevées.

Les monomères ont été synthétisés, dans le but de placer d'autres fonctions et d'obtenir des monomères moins réactifs que le vinyl carbazole.

Mots clé : polyalkenyl carbazole (PACz) ; Substitution ; Radical polymérisation ; Low-Molarmass ; Photoconduction ; Copolymérisation ; PhotoElectrect.

عنوان أطروحة دكتوراه الدولة

تخليق ودراسة فيزيو كيميائية واصطناع وتطبيق للمتراكبات الناقلة للشحنات

ملخص

هذا العمل يتلخص في تحضير بعض المونوميرات الفينيلية ذات السلاسل المحتوية على خمس ذرات كربون والمتصلة بالمجموعة العطرية الكربزولية. لقد صنعت هذه المونوميرات للتقليل من نشاط جزيئ الفينيل كربزول عند بلمرة هذا الأخير. إن البولي فينيل كربزول هو من أحسن البوليميرات التي تعطي أحسن المتراكبات الموصلة ضوئيا والمستخدمه في أجهزة التوصيل الإلكتروني وآلات الطباعة التصويرية. في هذا العمل قمنا بدراسة حسابية لمدارات المركبات، لمعرفة الطريقة المثلى لبلمرة هذه المونوميرات. لقد تم كذلك دراسة الشحنات السطحية للمتراكبات المختلفة مع ثلاثي نثرو الفليورينون تحت تأثير الضوء وفي الظلام وذلك لمعرفة النشاط الضوئي لهذه المتراكبات ومدى صلاحيتها للاستخدام في التصوير الإلكتروني.

الكلمات المفتاحية : متعدد الكينيل كربزول، إستبدال، البلمرة الجذرية، الوزن الجزيئي الصغير، التوصيل الضوئي، البلمرة المشتركة، التكهرب الضوئي

Polyalkenyl carbazole (PACz) ; Substitution ; Radical polymérisation ; Low-Molarmass ; Photoconduction ; Copolymérisation ; photoelectrect.