

مطالعه رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلی (α-نفتیل آمین) درسانا - الکتروفعال در محیط آبی

Electrochemical Behaviour of Electroactive/Conductive Poly(α -naphthylamine) in Aqueous Media

علی اکبر انتظامی ، سید مهدی گلابی، جهانبخش روف

دانشگاه تبریز ، دانشکده شیمی

واژه های کلیدی:

پلیمر های رسانا، پلی (α - نفتیل آمین)، الکتروپلمرشن، دلتاتری پروپیل، متختلت پلی آتیلن

آزولن و پیرن کشف شده اند که از الکترو اکسایش آنها در سیستمهای الکتروشیمیایی مناسب پلیمر های رسانا به دست می آیند [2,3]. پلیمر شدن الکتروشیمیایی شامل تولید یک مرکز انتشار از الکترولیز محلول رسانایی مونومر در یک توده مونومری یا در حلal قطبی مناسب می باشد. این پدیده معمولاً با واکنش های آغازی همراه است. فرایندهای انتشار و پایانی پلیمر شدن ممکن است تحت تأثیر ماهیت ناهمگن واکنش قرار گیرند که در این مورد مرازهای بین فازی نقش حساسی دارند. متغیرهای الکتریکی نظیر ماهیت الکترودها، فوق پتانسیل الکترود، پتانسیلهای استاندارد نیم پل و چگالی جریان می توانند در بهره پلیمر به دست آمده، ساختار، وزن مولکولی و پراکندگی وزن مولکولی آن مؤثر باشند. امکان ایجاد کترول خوب روی مرحله آغازی پلیمر شدن به وسیله پلیمر شدن الکتروشیمیایی فراهم می شود. از طرف دیگر، امکان کاربرد روشهای الکترو آنالیتیکی سریع برای بررسی مراحل مختلف واکنش پلیمر شدن نیز به وجود می آید.

واکنش های پلیمر شدن الکتروشیمیایی ممکن است براساس ماهیت محیط واکنش (آبی یا آلی) یا ماهیت گونه های قابل انتشار، تقسیم بندی شوند. بهترین تقسیم بندی براساس محل ایجاد گونه های شیمیایی آغازگر واکنش پلیمر شدن (آنند یا کاتاند) می تواند انجام گیرد. به تازگی در کتابی که توسط لیانو و شاپرووال منتشر شده است [4]، روشهای گوناگون واکنش های الکتروشیمیایی بررسی شده است. در این مقاله بررسی می شود که آیا واکنش آغازی با اکسایش یا کاهش مستقیم مونومر صورت می گیرد (روش مستقیم)، یا به وسیله اکسایش یا کاهش یک آغازگر الکتروشیمیایی، که اغلب الکتروولیت حامل می باشد (روش غیرمستقیم). این امر با تولید رادیکال یا یون رادیکال به وسیله یک واکنش انتقال تک الکترونی در سطح الکترود انجام می شود. سپس این

چکیده

فیلمهای پلیمری الکتروفعال - رسانا از اکسایش ترکیبات بزرگی با غیربنزنی و آروماتیکهای ناجور حلقه، به ویژه از متختلات پیرول، تیوفن، آتیلن و غیره در سطح الکترود تهیه می شوند. در پژوهش حاضر، تهیه فیلم پلی (α - نفتیل آمین) اسید ۲M در سطح الکترودهای جامد مختلف نظیر پلاتین مسطع، طلای مسطع، زغال شیشه ای مسطع و صفحه پلاتین ($10 / 5 \text{ cm}^2$) در محدوده ولتاژ $500 - 700 \text{ mV}$ نسبت به SCE بررسی شده است.

رختار پلیمرها طی رشد زنجیر و بعد از تشکیل توسط وسامتی چرخه ای نیز مورد مطالعه قرار گرفته است. اثر پارامترهای مختلف نظیر pH، دمای ستر پلیمر، سرعت روش پتانسیل و ماهیت الکترود بر رختار الکتروشیمیایی فیلمهای پلیمری حاصل نیز بررسی شده است.

مقدمه

کاربرد روزافزون پلیمرها و کوپلیمرها در صنایع و زندگی، باعث انجام تحقیقات و پژوهش های گسترده ای در این زمینه شده است که در نهایت تهیه پلیمر های دارای رسانایی الکتریکی را به دنبال داشته است. از این روز، دانشمندان و پژوهشگران زیادی در طی سالهای اخیر برای تهیه پلیمر های رسانا که کاربردهای بسیار جالبی در صنایع دارند، به تلاش و پژوهش پرداخته اند.

برخی پلیمر های رسانا علاوه بر ویژگی های یک پلیمر خوب، از رسانایی الکتریکی نظیر فلزات نیز برخوردارند (تقرباً $10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{ohm}^{-1}$). از این روز، برای ستر پلیمر هایی با رسانایی الکتریکی بیشتر از رسانایی الکتریکی مس و نقره، مطالعاتی صورت گرفته است [1]. در این راستا تعداد زیادی از مونومر های آلتی نظیر پیرول، تیوفن، استیلن، کاربازول، فنول، آتیلن، بنزن و ترکیب های آروماتیکی غیربنزنی نظیر

Key Words:

conductive polymers ,poly (α -naphthylamine) ,electropolymerization ,cyclic voltammetry ,polyaniline derivatives

موnomer مورد نظر، قابلیت اکسایش و کاهش نداشته باشد. بنابراین، الکترودهای مختلفی به عنوان الکترود کار برای الکتروپلیمر شدن مونومرهای گوناگون مورد استفاده قرار گرفته است. در پژوهش حاضر از الکترودهای گرافیت شیشه‌ای مسطح (GC disk)، پلاتین مسطح (Pt disk)، طلای مسطح (Au disk) و صفحه پلاتین (Pt foil) با ساخته ۰/۵ cm² به عنوان الکترود کار استفاده شده است و چگونگی فرایند تشكیل پلیمر در حین الکتروپلیمر شدن و نیز رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلیمری تشكیل شده در دما، pH و قدرت یونی ثابت و الکتروولیت حامل یکسان مورد بررسی قرار گرفته است.

ولتاگرامهای چرخه‌ای به دست آمده روی الکترودهای گرافیت شیشه‌ای، پلاتین مسطح، صفحه پلاتین و طلای مسطح به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود، دامنه پتانسیل اعمالی برای تشكیل لایه پلیمری در سطح الکترودهای

مراکز فعال تولید شده می‌توانند بسته به ماهیت محیط واکنش، پلیمر شدنی از نوع رادیکالی یا یونی انجام دهد [۵]. با استفاده از روش‌های تجزیه‌ای الکتروشیمیایی امروزی می‌توان ماهیت فرایندهای الکترودی انجام شده را معلوم کرد. این عمل با کاربرد مشترک ولتاگرام چرخه‌ای و خطی و با استفاده از الکترودهای صفحه چرخان یا حلقه - صفحه چرخان انجام می‌گیرد. در برایر واکنش‌های آغاز شده به روش الکتروشیمیایی [۶]، که در آنها واکنش پلیمر شدن دور از الکترود و با فرایندهای الکتروستتر آلى انجام می‌گیرد و اغلب الکترود از محصول فرعی پوشیده شده و در نتیجه بی اثر می‌شود [۷]، واکنش‌های الکتروپلیمر شدن وجود دارند که از استوکیومتری الکتروشیمیایی برخوردارند. در این واکنشها، تمام فرایندهای پلیمر شدن در سطح الکترود انجام می‌گیرد که منجر به تهیه پلیمرهای الکتروفعال - رسانایی الکتریستی می‌شود [۸-۱۱] لایه‌های پلیمری الکتروفعال - رسانا از الکترواکسایش ترکیهای بتونی یا غیر بتونی و آروماتیکهای ناجور حلقه تهیه می‌شوند. آنلین و مشتقات آن که ناجور حلقه نیستند نیز به طور گسترده‌ای هم در محیط آبی سولفوریک اسیدی و هم در حللاهای آلى در حضور الکترولیتهای مختلف الکتروپلیمر شده و پلی آنلینهای را تولید کرده‌اند که الکتروفعال - رسانا می‌باشند. در مورد تهیه پلی آنلینهای رسانا و خواص این پلیمرها پژوهشها و بررسیهای بسیار وسیع انجام گرفته است [۱۹-۲۱].

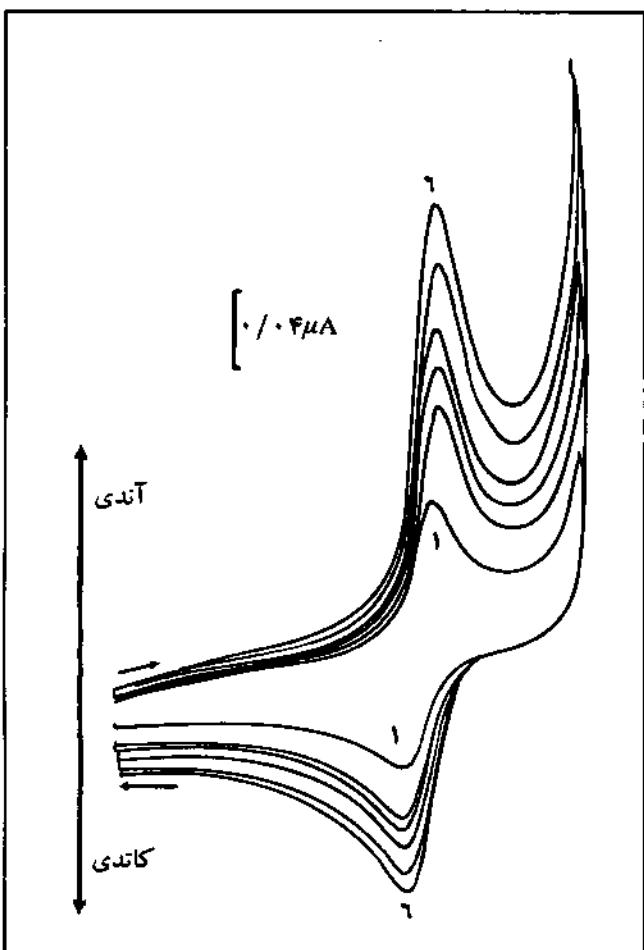
برخلاف آنلین، در زمینه الکتروپلیمر شدن α - نفتیل آمین برای تهیه پلی (α - نفتیل آمین) الکتروفعال - رسانا پژوهشها بسیار محدودی انجام گرفته است که نیاز به بررسی دارد [۲۰].

بحث و نتیجه‌گیری

فیلم پلی (α - نفتیل آمین) را می‌توان با اعمال پتانسیل در گستره WE ۵۰۰-۰-۰-۱۰۰ mV نسبت به SCE، به یک الکترود کار، WE (work electrode)، مسطح گرافیت شیشه‌ای به دست آورد. سرعت رویش ۱۰۰ mV/s بوده و در جهت پتانسیلهای آندی انجام می‌گیرد. از محلول α - نفتیل آمین 5×10^{-3} M در محلول پرکلریک اسید ۲M/۰ در قدرت یونی ثابت و دمای ثابت ۲۵°C به عنوان محلول آزمایشی استفاده شده است. الکترود کمکی میله پلاتین بوده و به عنوان الکتروود شاهد SCE به کار رفته است.

بررسی اثر ماهیت الکترود کار، WE، بر تشكیل لایه نازک پلی (α - نفتیل آمین)

ماهیت الکترود کار نقش اساسی در واکنش الکتروپلیمر شدن دارد، زیرا فیلمهای پلیمری الکتروفعال - رسانا از الکترواکسایش مونومرهای مختلف بر سطح این الکتروود تهیه می‌شوند. این رو، الکتروود کاری باید انتخاب شود که در گستره پتانسیل مورد نیاز برای الکتروپلیمر شدن



شکل ۱ - ولتاگرام چرخه‌ای پلی (α - نفتیل آمین) مستقر در سطح الکترود گرافیت شیشه‌ای در الکتروولیت حامل تها $2M$ $HClO_4$ و گستره پتانسیل $500/0-0-100$ mV نسبت به SCE در دمای ثابت $25^\circ C$. منحنیهای شماره ۱ تا ۶ به ترتیب به سرعتهای رویش $20, 40, 50, 60, 80$ و 100 mV/s مربوط می‌شوند.

جدول ۱ - مشخصات ولتاژوگرام چرخهای فیلم پلی (α - نفتیل آمین) تهیه شده بر سطح الکترود های کار مختلف در الکتروولیت حامل تنها $(HClO_4)$ و دمای $25^{\circ}C$ و سرعت روش پتانسیل 100mV/s در گستره پتانسیل $-200\text{--}0\text{--}600\text{mV}$ نسبت به

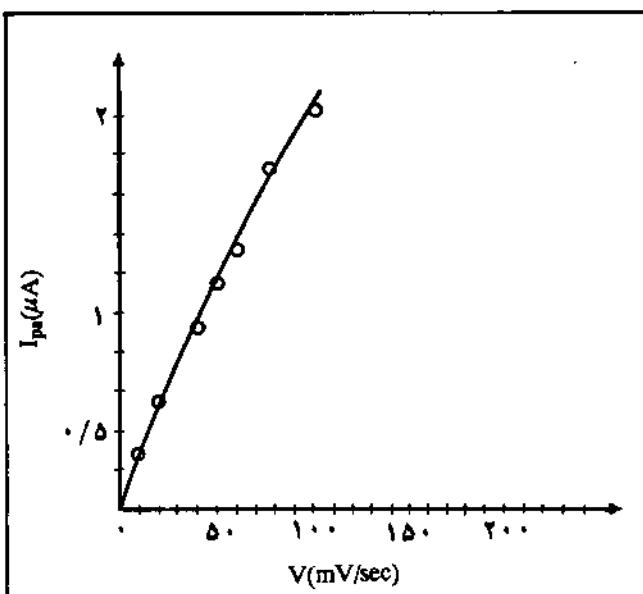
SCE

${}^{**}I_{pc\gamma}$	${}^{**}I_{pa\gamma}$	${}^0\Delta E_p = E_{pa\gamma} - E_{pc\gamma}$	${}^0E_{pc\gamma}$	${}^0E_{pa\gamma}$	جنس الکترود کار
۰/۱۸۸	۰/۲۴۴	۰/۱۰۹	۰/۱۴۰	۰/۲۴۹	پلاتین مسلح
۱/۵۶	۲/۰۴	۰/۱۰۹	۰/۱۶۲	۰/۲۷۱	صفحه پلاتین
۰/۰۹۲	۰/۱۳۴	۰/۱۲۰	۰/۱۴۰	۰/۲۶۰	طلای مسلح

* مقادیر پتانسیل برحسب ولت نسبت به SCE می باشند.

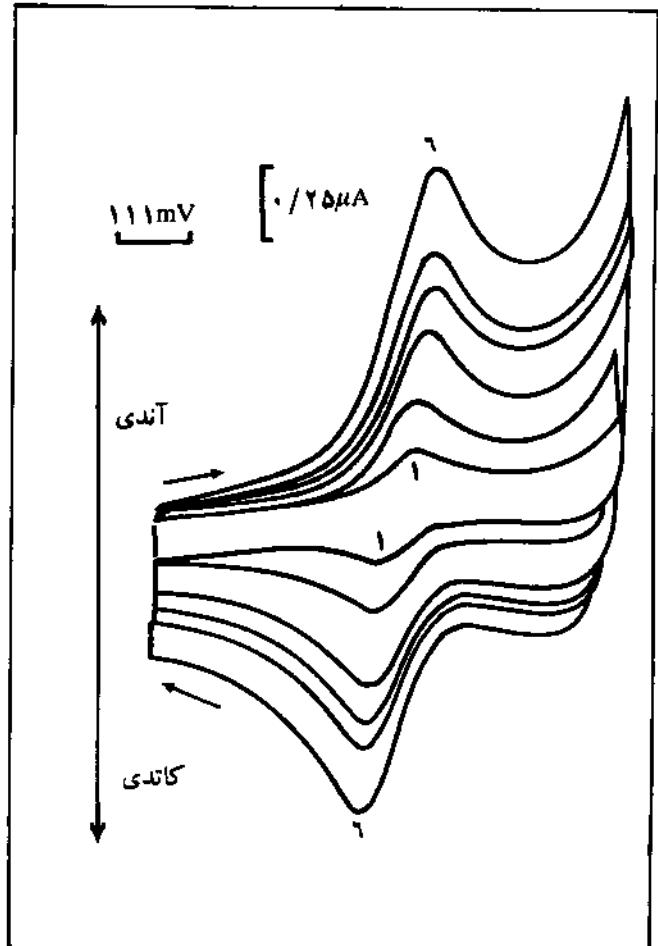
* مقادیر شدت جریان دماخه برحسب میکروآمپر می باشند.

پتانسیل $-200\text{--}0\text{--}600\text{mV}$ نسبت به SCE رسم شده است (شکل ۲). به طوری که ملاحظه می شود، متناسب با افزایش سرعت روش بر ارتفاع پیکهای آندی و کاتدی افزوده می شود ولی آهنگ افزایش ارتفاع پیک کاتدی کنترل می باشد و در سرعتهای روش پاسیتر (10mV/s) ارتفاع دو پیک آندی و کاتدی تقریباً برابر است. منحنی تغیرات I_{pa} برحسب سرعت روش پتانسیل در شکل ۳ نشان داده شده است که در اینجا نیز مانند الکترود گرافیت شیشه ای در سرعتهای روش پاسیتر، منحنی حالت خطی دارد ولی با افزایش سرعت روش پتانسیل از حالت خطی منحرف می شود (شکل ۴).



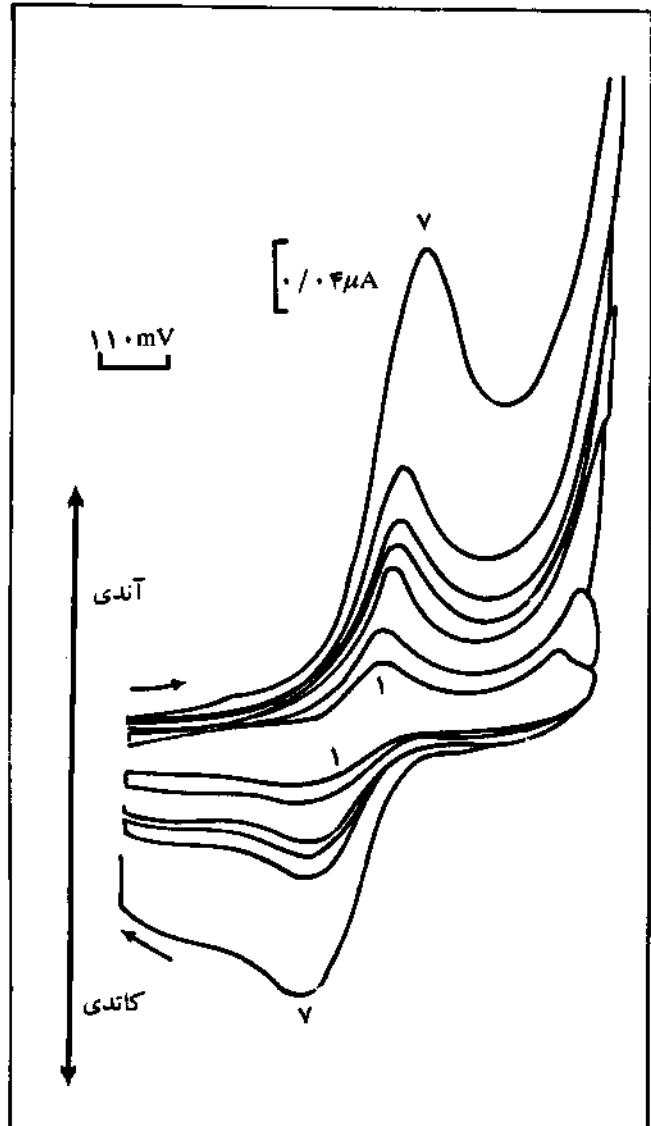
شکل ۳ - منحنی تغیرات I_{pa} ولتاژوگرامهای چرخهای فیلم پلی (α - نفتیل آمین) مستقر در سطح الکترود صفحه پلاتین در الکتروولیت حامل تنها $(HClO_4)$ و گستره پتانسیل $-200\text{--}0\text{--}600\text{mV}$ در دمای ثابت $25^{\circ}C$ منحنیهای شماره ۱ تا ۶ به ترتیب به سرعتهای روش $10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80\text{mV/s}$ مربوط می شوند.

پلاتین و طلا، $-200\text{--}0\text{--}600\text{mV}$ نسبت به SCE انتخاب شده است، زیرا در سطح این نوع الکترود ها در محیط اسیدی، پروتون زودتر کاهش می یابد، در نتیجه باعث ایجاد دیواره کاهشی می شود. مشخصات فیلم پلی (α - نفتیل آمین) تهیه شده روی الکترود های کار مختلف در جدول ۱ ارائه شده است. اختلاف موجود بین مقادیر مندرج در جدول ۱ به اثر جنس الکترود و اندازه آن در فرایند الکترودی مربوط می باشد.



شکل ۲ - ولتاژوگرام چرخهای لایه نازک پلی (α - نفتیل آمین) مستقر در سطح الکترود صفحه پلاتین در الکتروولیت حامل تنها $(HClO_4)$ و گستره پتانسیل $-200\text{--}0\text{--}600\text{mV}$ در دمای ثابت $25^{\circ}C$ منحنیهای شماره ۱ تا ۶ به ترتیب به سرعتهای روش $10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80\text{mV/s}$ مربوط می شوند.

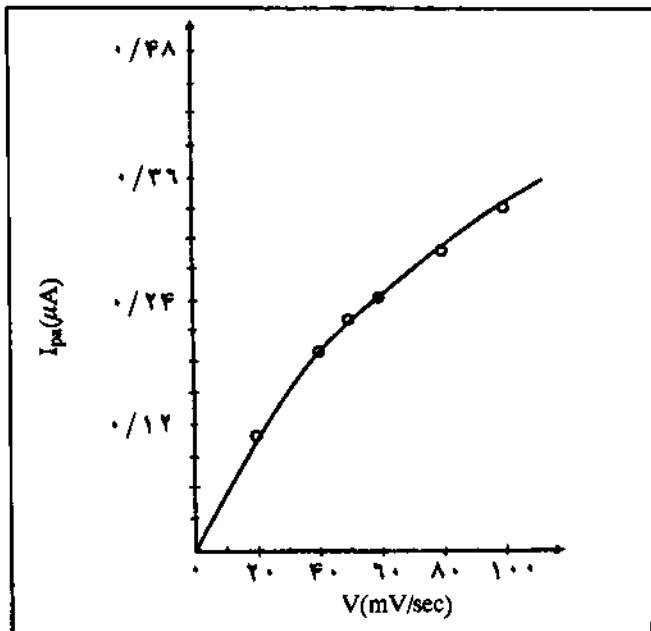
برای بررسی تغیرات I_{pa} پلیمر متناسب با تغیرات سرعت روش پتانسیل، ولتاژوگرام چرخهای فیلم پلیمری تهیه شده در سطح الکترود صفحه پلاتین در الکتروولیت حامل تنها $(HClO_4)$ با سرعتهای روش $10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80\text{mV/s}$ در گستره



شکل ۵ - ولتاومگرامهای چرخه‌ای لایه نازک پلی (α - نفتیل آمین) مستقر در سطح الکتروولیت حامل تنها HClO_4 (۰/۲M) و گستره پتانسیل $-۰/۰۷$ تا $+۰/۶۰۰$ در درجه Celsius در سرعت روش $۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰$ و ۲۰۰ mV/sec مربوط به شوند.

بی پروتون استفاده نمی‌شود، چون این نمکها به شدت مجتمع می‌باشند و در حلالهای بی پروتون خلی کم حل می‌شوند. آئونهای به شدت هسته دوست نظری هالیدها، هیدروکسیدها، آنکوکسیدها، سیانیدها، استاتها و بنزواتها به علت اینکه در واکنش الکتروپلیمر شدن دخالت می‌کنند و موجب افزایش تولید محصولات محلول و تغییر رنگ محیط می‌شوند، مورد استفاده قرار نمی‌گیرند.

از آنجاکه نوع و مقدار آئیون در فرایند الکتروپلیمر شدن،



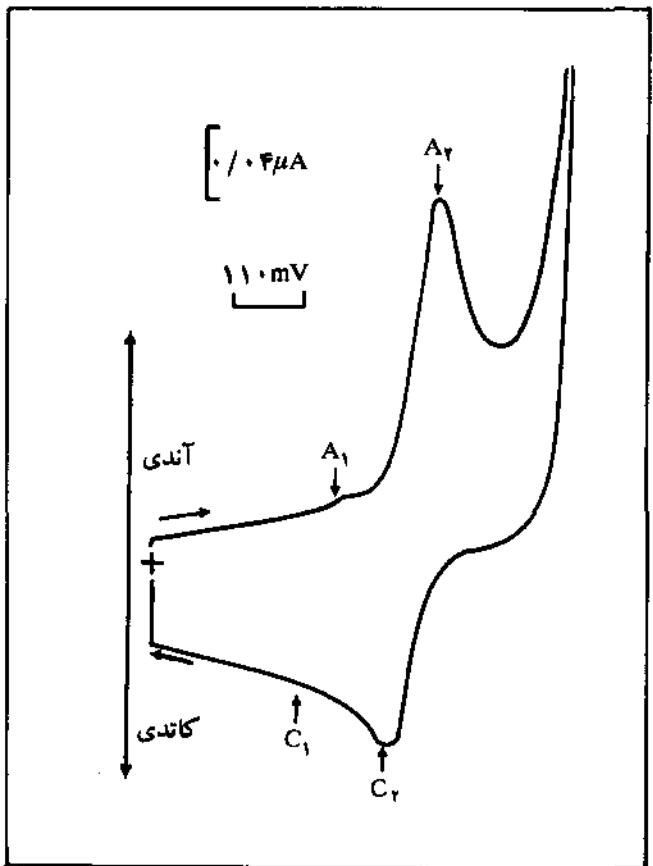
شکل ۶ - منحنی تغییرات ΔE فیلم پلی (α - نفتیل آمین) مستقر در سطح الکتروولیت شیشه‌ای بر حسب سرعت روش پتانسیل.

برای بررسی نحوه تغییرات ΔE پلیمر متناسب با تغییرات سرعت روش پتانسیل، ولتاومگرام چرخه‌ای به دست آمده در سطح الکتروولیت طلای مسطع در الکتروولیت حامل تنها با سرعتهای روش $۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰$ و ۲۰۰ mV/sec رسم شده است (شکل ۶). به طوری که ملاحظه می‌شود در سرعت روش پایین (۱۰ mV/sec) ارتفاع دو پیک آندی و کاتدی تقريباً برابر است و پیک کاتدی نسبت به پیک آندی بهتر می‌باشد. با افزایش سرعت روش پتانسیل، ارتفاع پیکهای آندی و کاتدی افزایش می‌يابد ولي آهنگ افزایش ارتفاع پیک کاتدی با افزایش سرعت روش پتانسیل کندتر می‌باشد. از طرفی با افزایش سرعت روش پتانسیل، پیک کاتدی به دو پیک جدا از هم تبدیل می‌شود، در صورتی که پیک آندی کاملاً مشخص و تیز می‌باشد.

منحنی تغییرات ΔE بر حسب سرعت روش پتانسیل در شکل ۶ نشان داده شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود، در سرعتهای روش خیلی پایین (۱۰ mV/sec) و سرعتهای روش بالا (۸۰ mV/sec) این منحنی خطی است، در صورتی که در فاصله بين اين دو گستره از حالت خطی منحرف می‌شود.

بررسی اثر الکتروولیت حامل بر الکتروپلیمر شدن α - نفتیل آمین نکات اساسی برای انتخاب الکتروولیت حامل برای الکتروپلیمر شدن مونومرهای، انحلال پذیری، درجه تفکیک و هسته دوستی آن می‌باشد. در حلالهای بی پروتون عموماً از نمکهای آمونیوم تراالکیل و اسیدهای پروتونی استفاده می‌شود. از نمکهای لیتیم، سدیم و پتانسیم در حلالهای

تشکیل فیلم پلیمری، ولتاوموگرام چرخه‌ای رسم شده که در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است.

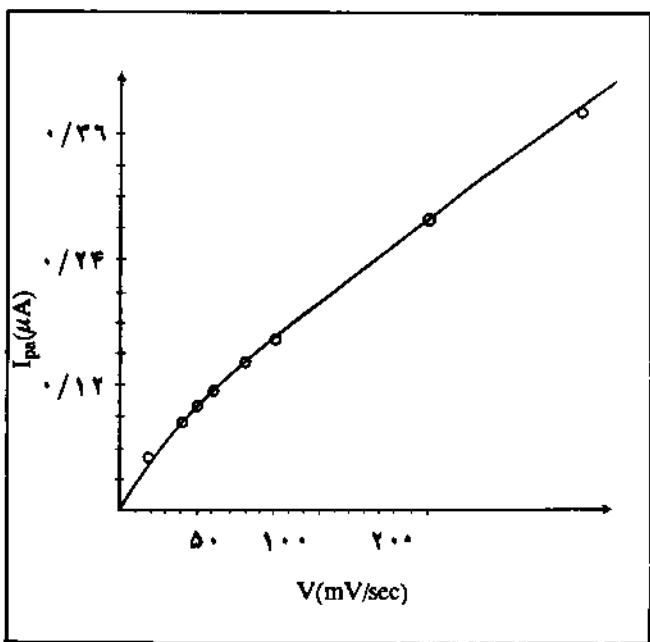


شکل ۷ - ولتاوموگرام چرخه‌ای حین الکتروپلیمر شدن در سطح الکرودکار گرافیت شیشه‌ای در الکتروولیت حامل پرکلریک اسید $2M / 0.05 \times 10^{-3} M$ و لیتیم پرکلرات $2M / 0.04M$ و غلظت مونومر α در دمای $35^\circ C$ و در سرعت $500 / 0.05 \text{mV/sec}$ با سرعت روش $SCE / 600$ نسبت به 100mV/s .

ولتاوموگرام چرخه‌ای حین الکتروپلیمر شدن در محلول پرکلریک اسید و لیتیم پرکلرات هریک با غلظت $2M / 0.05 \times 10^{-3} M$ - نفتیل آمین نشان می‌دهد که در روشهای اکسایشی یک بر جستگی کوچک (A_1) در پتانسیل $0.177 V$ و یک پیک مشخص و تیز (A_2) در پتانسیل $0.270 V$ + نسبت به SCE وجود دارد. در روشهای کاهشی، دو پیک کاتبندی C_1 و C_2 به ترتیب در پتانسیلهای $-0.082 V$ و $-0.127 V$ + نسبت به SCE مشاهده می‌شود که پیک C_2 نسبت به C_1 مشخصتر و ارتفاعش بیشتر است. با افزایش تعداد روشهای از ارتفاع پیک A_1 کاسته می‌شود، در حالی که ارتفاع پیکهای A_2 و C_2 افزایش می‌یابد و پیک C_1 بدون تغییر باقی می‌ماند.

ولی، ولتاوموگرام چرخه‌ای حین الکتروپلیمر شدن محلول $5 \times 10^{-3} M$ از مونومر در الکتروولیت حامل پرکلریک اسید $2M / 0.05 \times 10^{-3} M$

رسانایی الکتریکی و رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلیمری اثر دارد، از این روبرای بررسی اثر آنونهای پرکلرات و سولفات و همچنین اثر مقدار آنیون پرکلرات (با ثابت بودن pH محیط) در فرایند الکتروپلیمر شدن α - نفتیل آمین از پرکلریک اسید $2M / 0.04M$ و سولفوریک اسید $2M$ در حلal آبی و لیتیم پرکلرات با غلظتهای $2M / 0.05 \text{mV/sec}$ در حضور پرکلریک اسید $2M / 0.05 \text{mV/sec}$ به عنوان الکتروولیت حامل استفاده شده است. از آنجاکه انحلال پذیری نمکهای سولفاتی آمینها کمتر از نمکهای پرکلراتی آنهاست، بنابراین تهیه محلول $M / 10^{-3} M$ از مونومر α - نفتیل آمین در سولفوریک اسید $2M / 0.05 \text{mV/sec}$ امکان پذیر نیست. چنین محلولی کدر و حالت فوق سیر شدگی دارد ولی با افزایش غلظت سولفوریک اسید تا $2M$ ، مونومر α - نفتیل آمین حل می‌شود و محلول $5 \times 10^{-3} M$ ، که محلولی شفاف است به دست می‌آید.



شکل ۶ - منحنی تغییرات $\frac{dp}{dt}$ ولتاوموگرامهای چرخه‌ای فیلم پلی (α) نفتیل آمین) مستقر در سطح الکرودکار طلای سطح بر حسب سرعت روش پتانسیل.

پرکلریک اسید و لیتیم پرکلرات به عنوان الکتروولیت حامل الکتروپلیمر شدن به روش ولتاوی چرخه‌ای: در ظرفی دوجداره دارای 20ml محلول پرکلریک اسید $2M / 0.05 \times 10^{-3} M$ از مونومر α - نفتیل آمین، در دمای $35^\circ C$ و در گستره پتانسیل $500 / 0.05 \text{mV/sec}$ + نسبت به SCE با سرعت روش پتانسیل 100mV/s و همچنین با استفاده از الکرودکار گرافیت شیشه‌ای، الکترود کمکی میله پلاتین و الکترود شاهد SCE انجام گرفته است. در همین شرایط از محلول لیتیم پرکلرات با غلظتهای $2M / 0.04M$ و $2M / 0.05 \times 10^{-3} M$ به طور جداگانه به محلول یاد شده اضافه شده است و در حین الکتروپلیمر شدن و بعد از

به طوری که ملاحظه می شود، با افزایش مقدار یون پرکلرات محل پیکها تغییر می کند. از طرفی $\Delta E_{\text{p}}^{\text{p}}$ پلیمر تشکیل شده نیز افزایش می یابد، یعنی فرایند الکتروودی پلیمر تشکیل شده برگشت ناپذیر می گردد. کاهش ارتفاع پیکهای آندی و کاتدی با افزایش غلظت یون پرکلرات می تواند نشانه ای از تقلیل سرعت تشکیل پلیمر و کاهش ضخامت فیلم نازک پلیمری مستقر در سطح الکترود باشد.

بررسی اثر pH بر الکتروپلیمر شدن α -نفتیل آمین از آنجاکه α -نفتیل آمین در آب به مقدار ناچیزی حل می شود، برای افزایش انحلال پذیری آن از سولفوریک اسید و پرکلریک اسید، که نقش الکتروولیت حامل را نیز دارند، استفاده شده است. در حقیقت این اسیدها با تشکیل نمکهای پرکلرات و سولفات α -نفتیل آمین، انحلال پذیری آن را بهبود می بخشد.

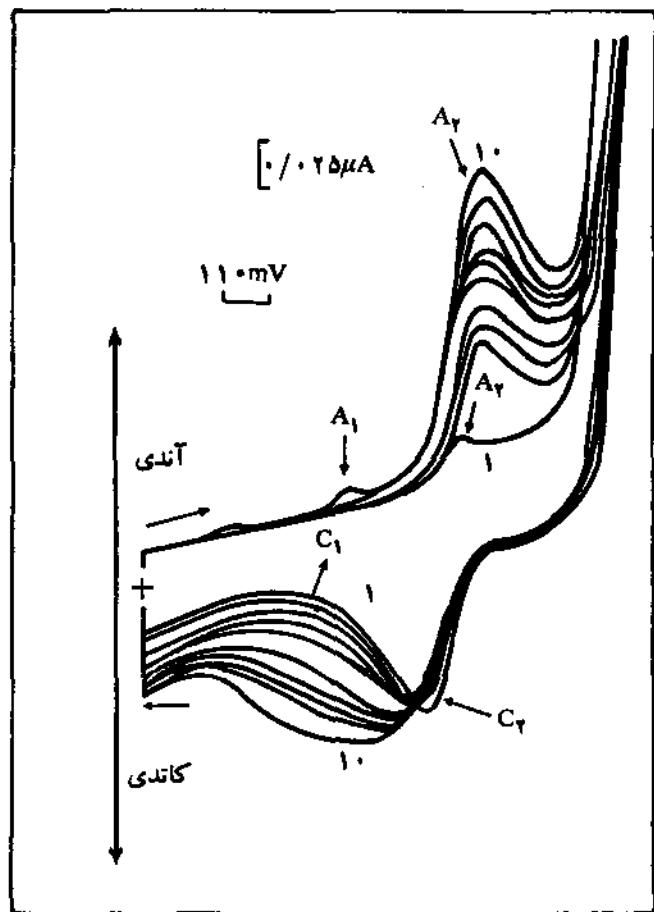
تأثیر pH بر انحلال پذیری α -نفتیل آمین در محیط آبی باعث محدود شدن بررسی اثر pH بر الکتروپلیمر شدن این موتومر در pH های کمتر از ۲ شده است، زیرا به محض اینکه pH محلول از ۲ تجاوز می کند، فاز آبی از α -نفتیل آمین سیر می شود. در نتیجه غلظت α -نفتیل آمین حل شده در فاز آبی از 10^{-5} M کمتر می گردد.

از مقایسه ولتاژگرامهای چرخه ای به دست آمده در pH های مختلف چنین بر می آید که با افزایش pH پیکهای کاتدی لایه پلیمری به طرف پتانسیلهای منفی جایه جا و به تدریج بهتر می شوند، در حالی که پیک آندی پلیمر جایه جا نشده و کاملاً تیز و مشخص باقی می ماند (شکل ۹).

بررسی اثر سرعت روش پتانسیل بر تهیه و رفتار الکتروشیمیایی فیلم نازک پلی (α -نفتیل آمین) در سطح الکترود با انجام الکتروپلیمر شدن در سرعتهای روش مختلف و مطالعه بعدی فیلم نازک پلیمری تشکیل شده به روش ولتاژی چرخه ای می توان اثر تغییر سرعت روش پتانسیل را بر الکتروپلیمر شدن و نیز بر خواص لایه پلیمری تشکیل شده مورد بررسی قرار داد. برای انجام این بررسی، فیلم نازک پلی (α -نفتیل آمین) روی الکترود کار گرافیت شیشه ای در شرایط یکسان از نظر گستره پتانسیل، قدرت یونی، pH، غلظت موتومر، دمای تهیه پلیمر و الکتروولیت حامل با سرعتهای روش ۱۰، ۵۰، ۳۰، ۱۰، ۷۰، ۵۰۰ mV/s و ۴۰۰، ۳۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰، ۹۰، ۷۰ رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلیمری تهیه شده در هر مورد در الکتروولیت حامل تنها مورد بررسی قرار گرفته است (شکل های ۱۲ - ۱۰).

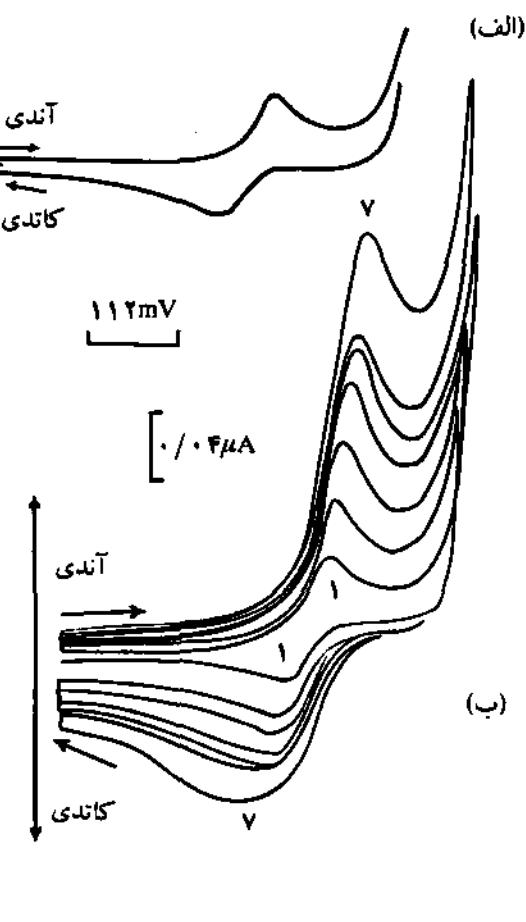
از مقایسه ولتاژگرامهای روش سی ام در سرعتهای روش مختلف چنین بر می آید که دو پیک کاهشی فیلم نازک پلی (α -نفتیل آمین) تهیه شده با سرعتهای روش متفاوت دارای ارتفاعهای مختلف می باشند. بدین ترتیب که در سرعتهای روش کمتر از ۲۰۰ mV/s،

لیتیم پرکلرات ۴M / ۰، در نخستین روش اکسایشی دو پیک آندی در پتانسیلهای به ترتیب ۱۱۵ / ۰ و ۱۶۰ / ۰ + نسبت به SCE، در نخستین روش کاتدی نمایان می شود. ولی در دومین روش اکسایشی از ارتفاع پیک آندی A_1 کاسته ولی بر ارتفاع پیک آندی A_2 افزوده می شود. در اینجا پیک آندی A_2 اندکی به طرف پتانسیلهای مشتبه تر جایه جا می شود، به طوری که در روشهای بعدی جایش ثابت باقی ماند. در دومین روش کاتدی ارتفاع پیک کاتدی C_2 کاهش می یابد و این پیک به طرف پتانسیلهای منفی تر جایه جا و بهتر می شود. در روشهای اکسایشی بعدی به تدریج بر ارتفاع پیک آندی A_2 افزوده می شود؛ در حالی که پیک آندی A_1 کم کم ناپدید می گردد. ولی، پیک کاتدی C_2 به طرف پتانسیلهای منفی تر جایه جا می شود، به طوری که در روش سی ام دو پیک کاتدی به هم نزدیک می شوند و به صورت یک پیک بسیار پهن نمودار می گردند.



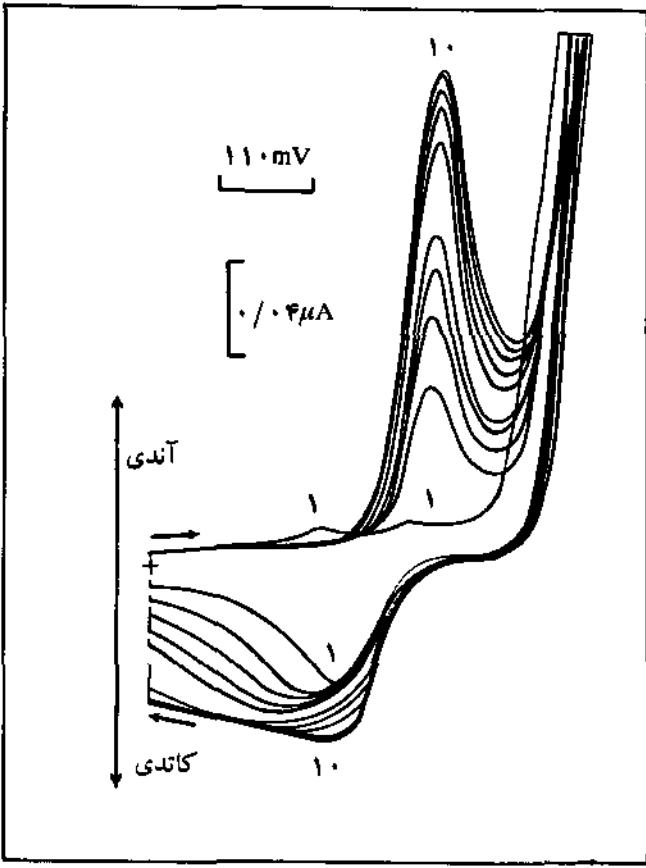
شکل ۸ - ولتاژگرام چرخه ای حین الکتروپلیمر شدن گستره پتانسیل ۰ / ۵۰۰ - ۰ / ۱۰۰ mV / s نسبت به SCE، سرعت روش ۱۰۰ mV/s، غلظت موتومر 10^{-5} M ، دمای محلول 25°C و الکتروولیت حامل پرکلریک اسید 2M / ۰. و لیتیم پرکلرات ۴M / ۰. منحیهای ۱ تا ۱۰ به ترتیب روشهای ۱، ۵، ۴، ۳، ۲، ۱، ۱۵، ۱۰، ۵، ۳، ۲، ۱، ۲۰، ۲۵، ۲۰، ۲۵ و ۲۹ را نشان می دهند.

ارتفاع پیک کااهشی ظاهر شده در پتانسیل منفی تر (I_{pc1}) خیلی کم است و تنها به صورت یک برجستگی ظاهر می شود. در سرعت روش 200 mV/s ، ارتفاع پیک کااهشی یاد شده به بهای کااهش ارتفاع پیک کااهشی دیگر (C_2)، افزایش می یابد ($I_{pc2} > I_{pc1}$). دوباره در سرعتهای روش 300 mV/s و 500 mV/s ارتفاع دو پیک کااهشی یاد شده تقریباً یکسان می شود.



شکل ۱۰- (الف) ولتاومگرام چرخه‌ای محلولی از مونومر در روش سی ام با سرعت روش 100 mV/s ، (ب) ولتاومگرامهای چرخه‌ای پلی(α -نفتیل آمین) تهیه شده در الکتروولیت حامل تنها و در سرعتهای روش متفاوت -100 ، -200 ، -300 ، -400 ، -500 ، -800 و -2000 mV/s .

در حقیقت، در سرعتهای روش بالا زمان برای انجام فرایندات چند مرحله‌ای الکتروپلیمر شدن مساعد نیست و همین امر مانع از آزادی مناسب گونه‌های فعال برای رشد زنجیرهای پلیمری می گردد. در نتیجه، پلیمری با ساختار نامنظم در سطح الکتروود تشکیل می شود که به هنگام شستشو با الکتروولیت حامل تنها و با دیدن نیتروژن برای اکسیژن زدایی در جریان ولتاوتمتری بعدی، از سطح الکتروود کنده می شود. این رو در محلول الکتروولیت حامل تنها، در این حالت هیچ پیکی ظاهر نمی شود. ولتاومگرام چرخه‌ای فیلم نازک پلیمری که پس از سی روش متواالی با سرعتهای روش متفاوت بر سطح الکتروود گرافیت شیشه‌ای تشکیل شده است در الکتروولیت حامل تنها ($HClO_4$) و گستره پتانسیلی 500 تا -500 mV نسبت به SCE با سرعت روش 500 mV/s در دمای 25°C رسم شده است که منحنی تغییرات I_a

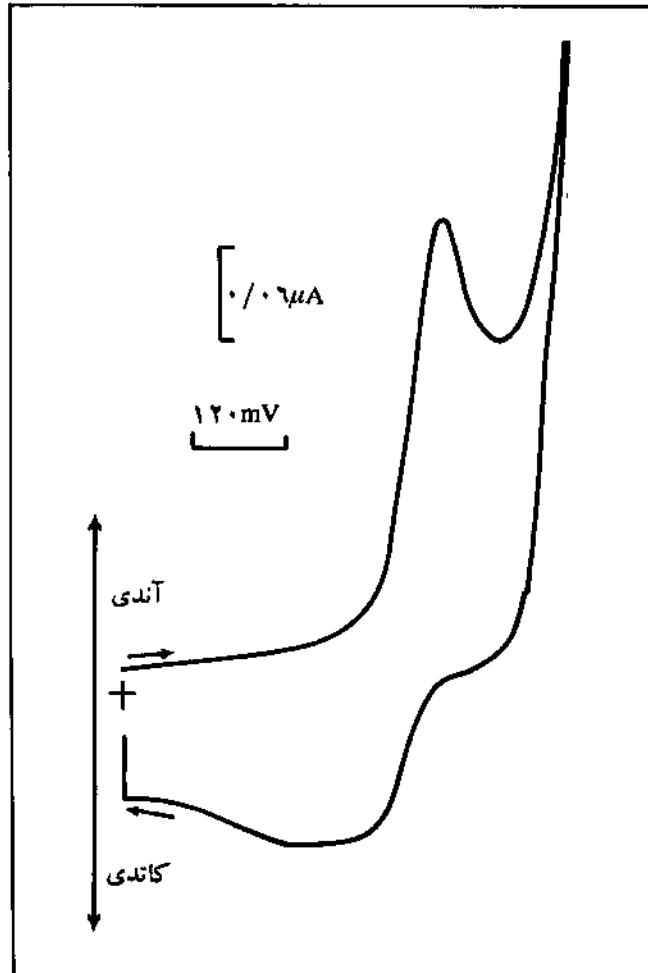


شکل ۹- ولتاومگرامهای چرخه‌ای به دست آمده برای الکتروود گرافیت شیشه‌ای در محلول شماره ۳ ($pH=2$ تجربی) و در حضور $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ از مونومر α -نفتیل آمین حین الکتروپلیمر شدن. منحنیهای شماره ۱ تا ۱۰ به ترتیب به روش‌های 24 ، 1 ، 25 ، 20 ، 15 ، 10 ، 5 ، 4 ، 3 ، 2 و 1 تعلق دارند.

بررسی رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلیمری تشکیل شده تا سرعتهای روش 300 mV/s نمایانگر تشکیل فیلم پلیمری الکتروفعال رسانا می باشد، در صورتی که بررسی رفتار الکتروشیمیایی لایه پلیمری تشکیل شده در سرعتهای روش 400 و 500 mV/s در الکتروولیت حامل تنها نشان می دهد که هیچ پیکی که حاکم از تشکیل فیلم پلیمری باشد، ظاهر نمی شود. عدم مشاهده پیکهای مشخص کننده فیلم پلیمری در سرعتهای روش بالا را شاید بتوان به ساختار سخت و گسته فیلم پلیمری تشکیل شده نسبت داد که نمی تواند به صورت لایه‌ای یکپارچه سطح الکتروود را پوشاند.

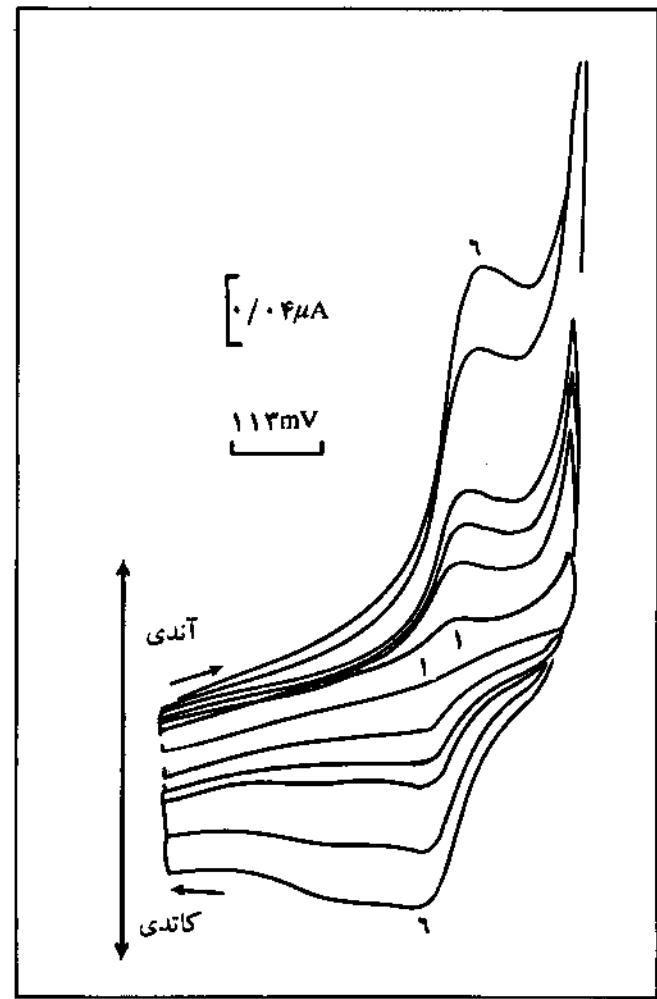
ندازند. همچنین این منحنیها در سرعتهای رویش پایین حالت خطی دارند که با افزایش سرعت رویش از حالت خطی منحرف می‌شوند.

فیلم نازک پلیمری بر حسب سرعت رویش تهیه پلیمر در شکل ۱۴ نشان داده شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود، این منحنی دارای یک ماکسیمم می‌باشد که نشان دهنده مناسبترین سرعت رویش برای تهیه نازک پلی (α - نفتیل آمین) می‌باشد که ولتاوموگرام با پیکهای آندی و کاتدی کاملاً مشخص μA آندی زیادتری به دست می‌آید.



شکل ۱۲ - ولتاوموگرام چرخه‌ای محلولی از مونومر در رویش سی ام با سرعت رویش 400 mV/s .

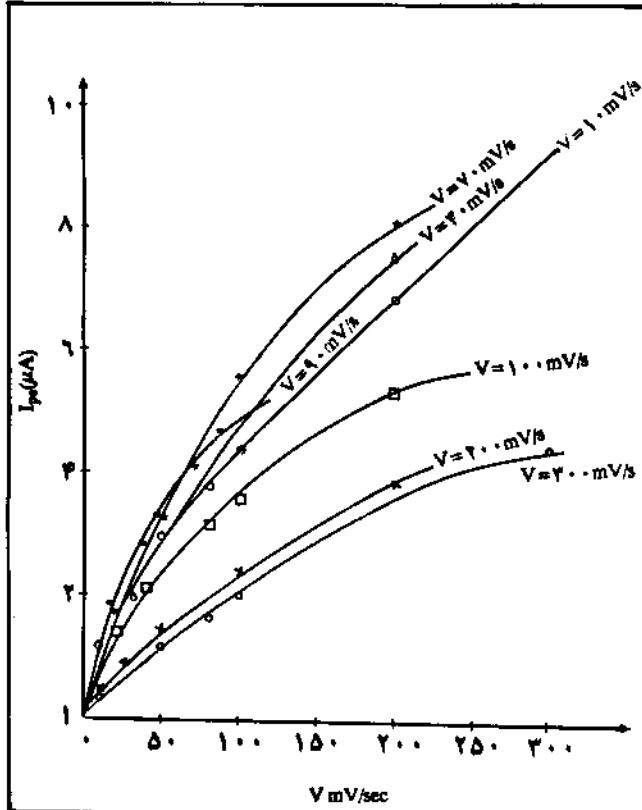
بررسی اثر دما در تهیه و رفتار الکتروشیمیایی لایه نازک پلی (α - نفتیل آمین) در سطح التکرود-گرافیت شیشه‌ای به طور کلی دما بر سرعت تشکیل، رسانایی الکتریکی و خواص الکتروشیمیایی فیلمهای پلیمری مؤثر است. اثر دما بر الکتروپلیمر شدن آنلین و رفتار الکتروشیمیایی و رسانایی الکتریکی فیلم پلی (آنلین) بررسی شده است [21]. نتایج حاصل از این مطالعات نشان دهنده کاهش رسانایی الکتریکی و فعالیت الکتریکی لایه پلی (آنلین) با افزایش دما می‌باشد و این امر بدین صورت توجیه شده است که با افزایش دما سرعت تشکیل پلیمر نیز افزایش می‌یابد. ولی افزایش پیش از حد دما باعث می‌شود که رشد فیلم پلیمری کاهش یابد و در نهایت رسانایی الکتریکی و فعالیت الکتریکی پلیمر نیز کم شود. این امر به صورت کاهش کارآیی فیلم پلیمری تشکیل شده از لحاظ عبور جریان ظاهر



شکل ۱۱ - ولتاوموگرامهای چرخه‌ای پلی (α - نفتیل آمین) تهیه شده در الکتروولیت حامل تنها با سرعتهای رویش متفاوت ۱، ۱۰-۲، ۱۰-۳، ۵۰-۲، ۱۰۰-۴، ۸۰-۳، ۲۰۰-۵ و 300 mV/s .

همچنین برای بررسی چگونگی تغییرات μA فیلم پلیمری تشکیل شده در سرعت رویش مورد نظر بر حسب تغییرات سرعت رویش پتانسیل، منحنی تغییرات μA بر حسب سرعت رویش پتانسیل رسم شده است که در شکل ۱۵ آمده است. از بررسی منحنی تغییرات μA فیلم پلیمری تهیه شده در سرعتهای رویش متفاوت بر حسب تغییرات سرعت رویش پتانسیل ملاحظه می‌شود که μA فیلم پلیمری تشکیل شده با سرعت رویش 10 mV/s حالت خطی دارد، در صورتی که سایر منحنیها حالت خطی

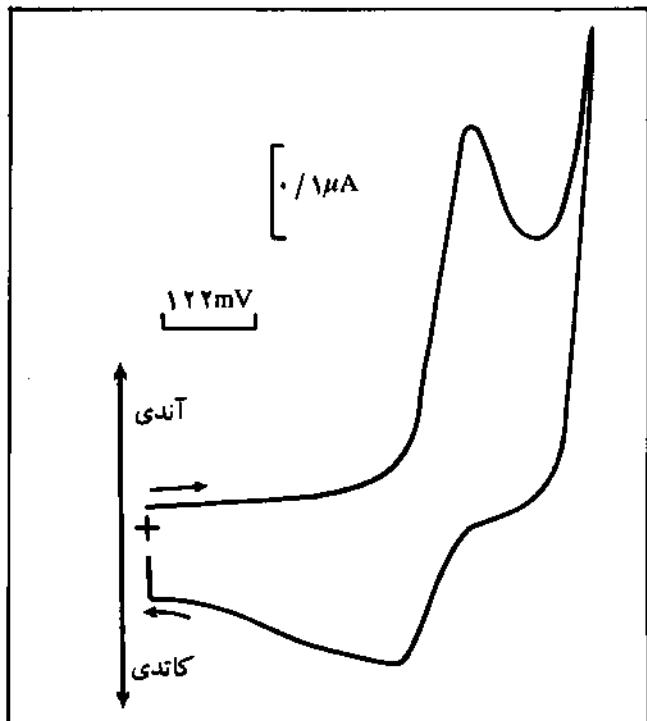
شرایط یکسان از نظر گستره پتانسیل اعمالی، سرعت روش پتانسیل، الکتروولیت حامل، غلظت مونومر، pH محیط و الکترودهای مورد استفاده فیلم نازک پلی (α - نفتیل آمین) در دماهای ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۵°C بر سطح الکترود گرافیت شیشه‌ای تهیه شده است. سپس رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلیمری حاصل در هر دما دوباره در همان شرایط در الکتروولیت حامل تها با روش ولتاوری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. ولتاورگرامهای چرخه‌ای مربوط در شکلهای ۱۶ تا ۲۶ نشان داده شده است.



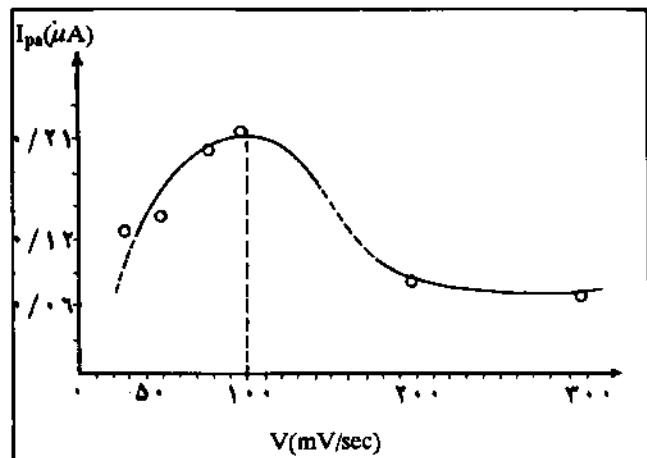
شکل ۱۵ - منحنی تغیرات I_{pa} لایه پلیمری تهیه شده در سرعت روش مورد نظر بر سطح الکترود گرافیت شیشه‌ای بر حسب تغیرات سرعت روش پتانسیل.

از مقایسه ولتاورگرامهای تهیه شده حین الکتروپلیمر شدن مونومر α - نفتیل آمین (روش سیام) در دماهای تهیه متفاوت چنین برمی‌آید که در دمای تهیه ۲۰°C، پیک کاتدی C_1 به صورت بر جستگی خیلی کوچک ظاهر می‌شود که به سختی قابل تشخیص است، ولی ارتفاع پیک کاتدی C_1 کمی بیشتر و در نتیجه این پیک مشخص است ($I_{pc1} = 0.012 \mu\text{A}$ و $I_{pc2} = 0.004 \mu\text{A}$) با افزایش دمای تهیه از ۲۰°C، پیک کاتدی C_2 به بهای کاهش ارتفاع پیک کاتدی C_1 به تدریج رشد می‌کند، به طوری که در دمای تهیه ۲۰°C دو پیک کاتدی به صورت یک پیک پهن نمودار می‌شود، پس از آن با

می‌شود که نشانه‌ای از تولید محصولات مطلوب می‌باشد. این پدیده شخص می‌کند که دما باعث تغییری در مکانیسم اکسایش آنیلین و همچنین مکانیسم تشکیل پلیمر می‌شود [21]. شکل شناسی پلیمر نیز به دمای تهیه آن بستگی دارد.

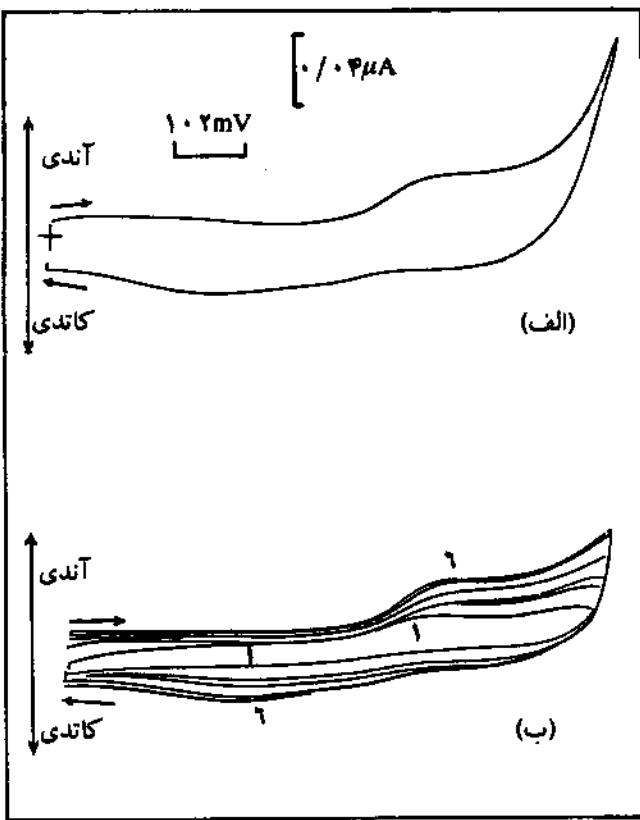


شکل ۱۶ - ولتاورگرام چرخه‌ای مطلوبی از مونومر در روش سیام با سرعت روش ۵۰۰ mV/s.



شکل ۱۷ - منحنی تغیرات I_{pa} لایه نازک پلیمری تهیه شده در سرعتهای روش متفاوت بر حسب سرعت روش تهیه پلیمر.

در پژوهش حاضر، اثر دما بر فرایند الکتروپلیمر شدن α - نفتیل آمین مورد بررسی قرار گرفته است. برای این متنظر ابتدا در

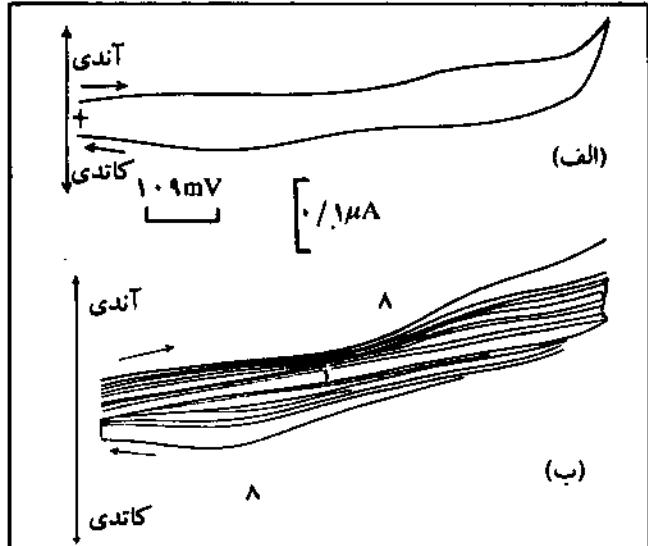


شکل ۱۸- (الف) ولتاوگرام چرخه‌ای محلولی از مونومر در روش سیام در دمای 15°C ، (ب) ولتاوگرام چرخه‌ای محلولی از مونومر در روش سیام در دمای 20°C - (الف) ولتاوگرام چرخه‌ای لایه نازک پلی (α -نفتیل آمین) تهیه شده در قسمت الف در الکتروولیت حامل تها در سرعتهای روش متفاوت $1-2، 5-10، 20-40، 40-60$ و $80-100\text{ mV/s}$.

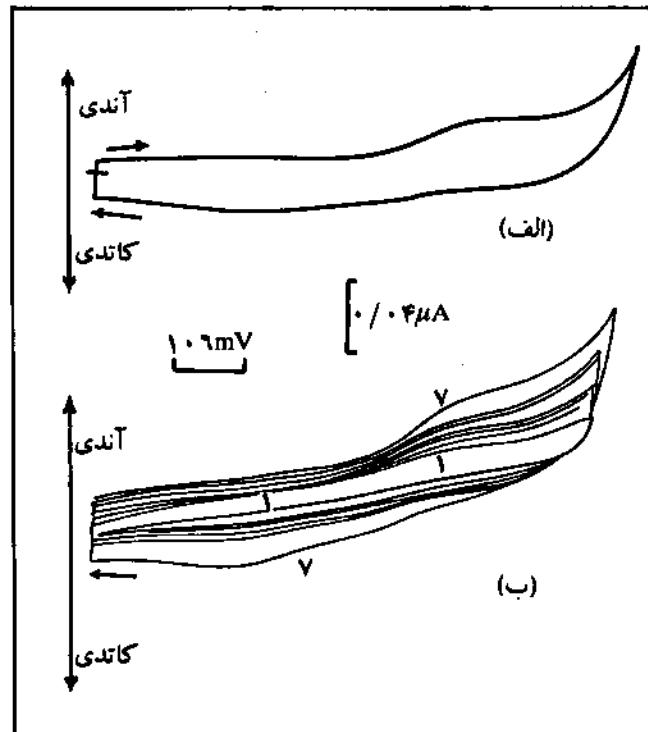
افزایش بیشتر دمای تهیه پلی (α -نفتیل آمین)، یک کاتدی C_2 رشد می‌کند و سرانجام به صورت یک یک کاملاً مشخص و تیز در می‌آید. ولی یک کاتدی C_1 به سختی قابل تشخیص می‌شود (تا دمای 50°C). از دمای تهیه 50°C و بالاتر از آن دوباره یک کاتدی خمیده می‌گردد، به طوری که در دمای تهیه 61°C ، دو یک کاتدی به صورت یک بهن کم ارتفاعی نمودار می‌شود.

یک آندی تا دمای 20°C پهن است ولی با افزایش دمای تهیه از 20°C ، به صورت یک یک کاملاً مشخص و تیز نمایان می‌شود.

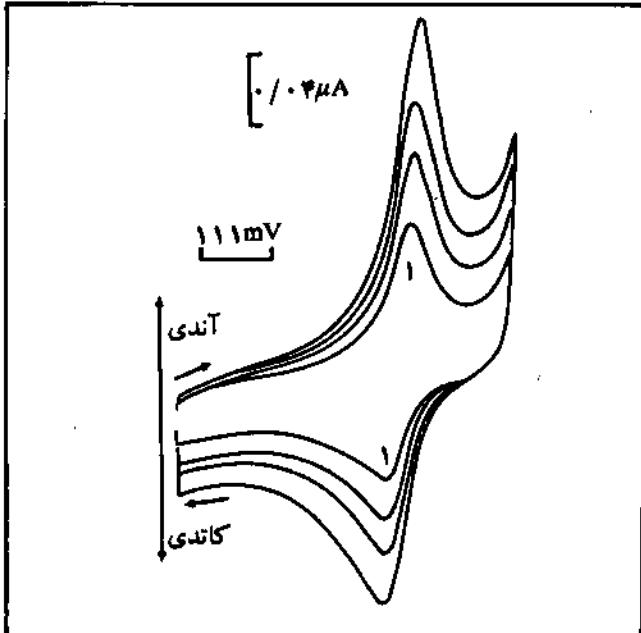
از طرفی I_{pa} ولتاوگرام چرخه‌ای حاصل از روش سیام در حضور مونومر تا دمای 46°C و متناسب با افزایش دما، به طور مرتب زیاد می‌شود. آهنگ رشد در دمای بین 20 تا 35°C سریع است و از دمای 35 تا 46°C از سرعت آن کاسته می‌شود. از طرفی، با تعاظز دما از 46°C ، I_{pa} دوباره به سرعت کاهش می‌یابد و از مینیممی در دمای 50°C می‌گذرد که این دما بر نقطه ذوب مونومر (α -نفتیل آمین منطبق است. شکل ۲۷ متحنی تغییرات I_{pa} لایه پلیمری تهیه شده در دمای متفاوت را بر حسب دمای تهیه پلیمر نشان می‌دهد.



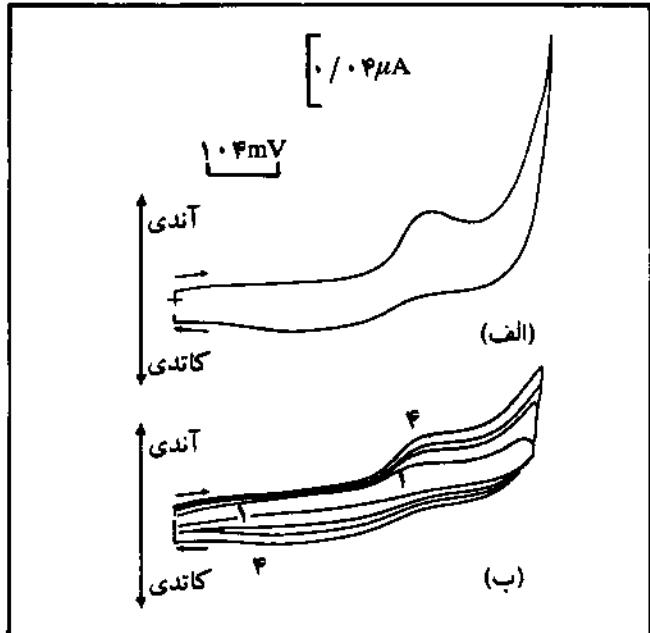
شکل ۱۹- (الف) ولتاوگرام چرخه‌ای به دست آمده در دمای تهیه متفاوت. (الف) ولتاوگرام چرخه‌ای محلولی از مونومر در روش سیام در دمای 10°C - (ب) ولتاوگرام چرخه‌ای لایه نازک پلی (α -نفتیل آمین) تهیه شده در قسمت الف در الکتروولیت حامل تها در سرعتهای روش متفاوت $1-2، 5-10، 20-40، 40-60$ و $80-100\text{ mV/s}$.



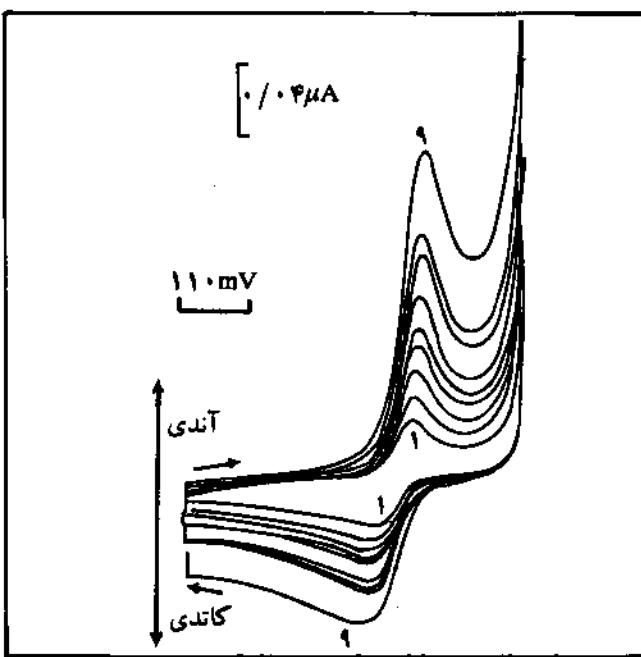
شکل ۱۷- (الف) ولتاوگرام چرخه‌ای محلولی از مونومر در روش سیام در دمای 10°C - (ب) ولتاوگرام چرخه‌ای لایه نازک پلی (α -نفتیل آمین) تهیه شده در سرعتهای روش متفاوت $1-2، 5-10، 20-40$ و $80-100\text{ mV/s}$.



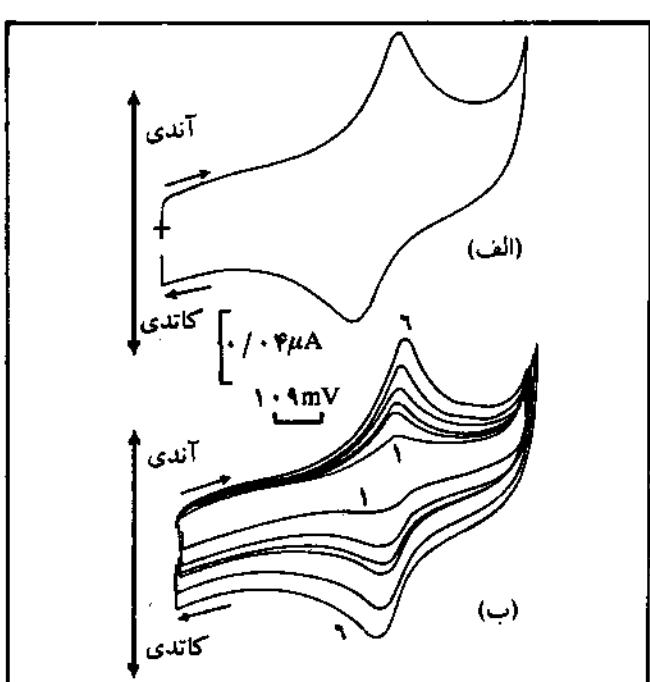
شکل ۲۱- ولتاوگرامهای چرخه‌ای لایه نازک پلی (α - نفتیل آمین) تهیه شده در دمای 20°C ، در الکتروولیت حامل تنها و در سرعتهای روش متفاوت ۱-۲، ۸۰-۲، ۵۰-۴ و 100 mV/s (دامنه پتانسیل $0/500-0/600\text{ V}$ تا $-0/600\text{ V}$ + نسبت به SCE است).



شکل ۱۹- (الف) ولتاوگرام چرخه‌ای محلولی از مونومر در روش سی‌ام در دمای 20°C ، (ب) ولتاوگرامهای چرخه‌ای لایه نازک پلی (α - نفتیل آمین) تهیه شده در قسمت الف در الکتروولیت حامل تنها و در سرعتهای روش متفاوت ۱-۲، ۸۰-۲، ۵۰-۴ و 100 mV/s .



شکل ۲۲- ولتاوگرامهای چرخه‌ای لایه نازک پلی (α - نفتیل آمین) تهیه شده در دمای 20°C ، در الکتروولیت حامل تنها و با سرعتهای روش متفاوت ۱-۲، ۱۰-۲، ۲۰-۳، ۳۰-۴، ۴۰-۵، ۵۰-۶، ۶۰-۷، ۷۰-۸، ۸۰-۹ و 100 mV/s (دامنه پتانسیل $0/500-0/600\text{ V}$ تا $-0/600\text{ V}$ + نسبت به SCE، سرعت روش 100 mV/s ، الکتروولیت حامل پرکلریک اسید $2\text{ M}/0$ و غلظت مونومر $10^{-5} \times 10^{-3}\text{ M}$ است).



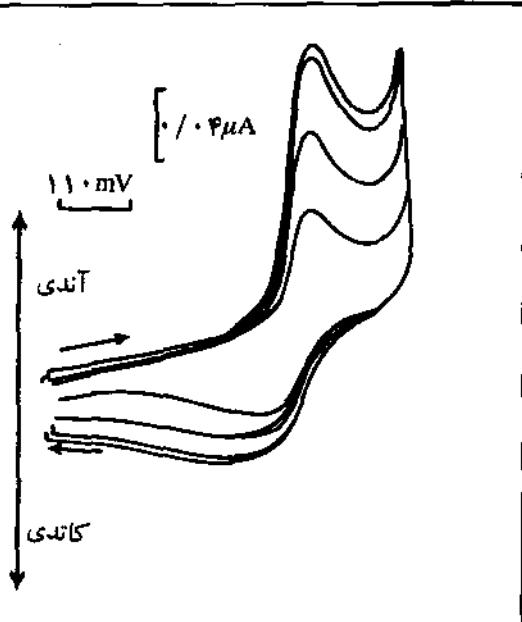
شکل ۲۰- (الف) ولتاوگرام چرخه‌ای محلولی در روش سی‌ام در دمای 25°C ، (ب) ولتاوگرامهای چرخه‌ای لایه نازک پلی (α - نفتیل آمین) تهیه شده در قسمت (الف) در الکتروولیت حامل تنها و در سرعتهای روش متفاوت ۱-۲، ۲۰-۳، ۳۰-۴، ۴۰-۵، ۵۰-۶، ۶۰-۷، ۷۰-۸ و 100 mV/s .

در مورد α -نفتیل آمین، چنانچه ضخامت فیلم پلیمری تشكیل شده در دماهای مختلف و در پایان سی امین روش یکسان در نظر گرفته شود، نتایجی برخلاف نتایج حاصل برای پلی آنیلن به دست می‌آید.

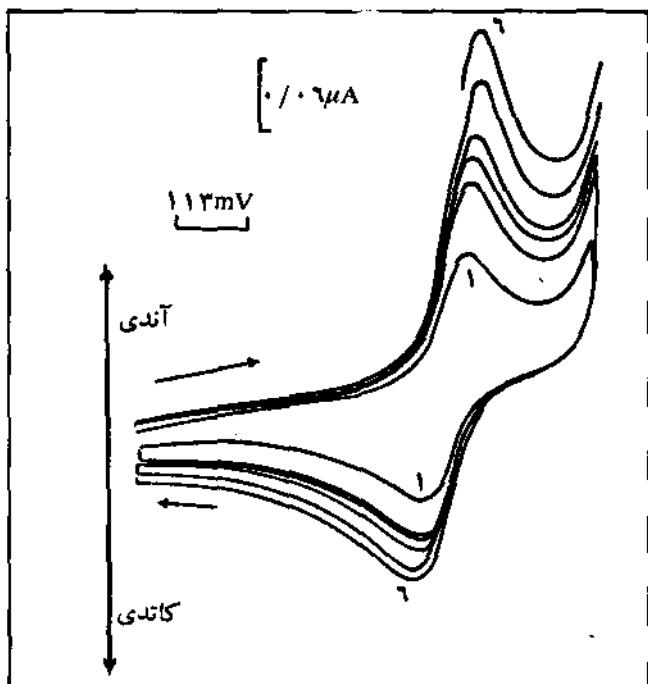
بدین معنی که رسانایی الکتریکی و فعالیت الکتریکی لایه نازک پلی (α -نفتیل آمین) در دماهای پایین کم است و با افزایش دما زیاد می‌شود و افزایش بیشتر دما باعث کاهش رشد فیلم پلیمری می‌گردد، در نتیجه رسانایی الکتریکی و فعالیت الکتریکی آن نیز کم می‌شود.

منحنی تغییرات ماسکیم شدت جریان یک آندی فیلم پلیمری تهیه شده در دمای موردنظر نیز بر حسب سرعتهای روش پتانسیل در شکل‌های ۲۸ و ۲۹ نشان داده شده است. به طوری که ملاحظه می‌شود تا دمای تهیه 25°C ، تغییرات I_{pa} بر حسب سرعت روش پتانسیل خطی است، یعنی فرایند الکترودی از پدیده انتشار پیروی نمی‌کند و لایه نازک پلی (α -نفتیل آمین) با الکترود بستر خود اتصال الکتریکی خوبی دارد ولی، در دماهای بالاتر این تغییرات حالت خطی ندارد و شکل منحنی به خود می‌گیرد.

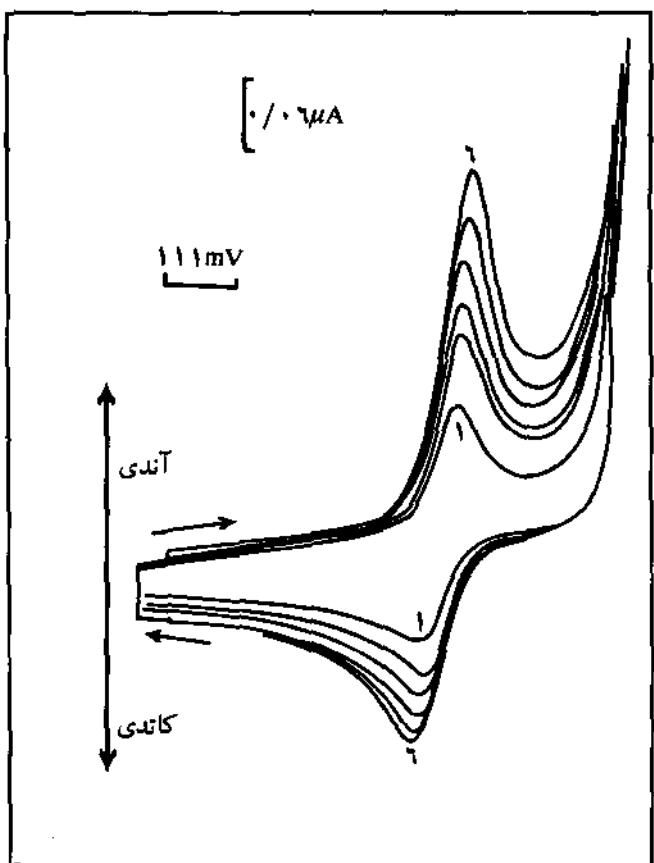
فیلم پلیمری α -نفتیل آمین در دماهای بالاتر (35 و 45°C) به روش الکتروشیمیابی بر سطح الکترود گرافیت شیشه‌ای پس از 30



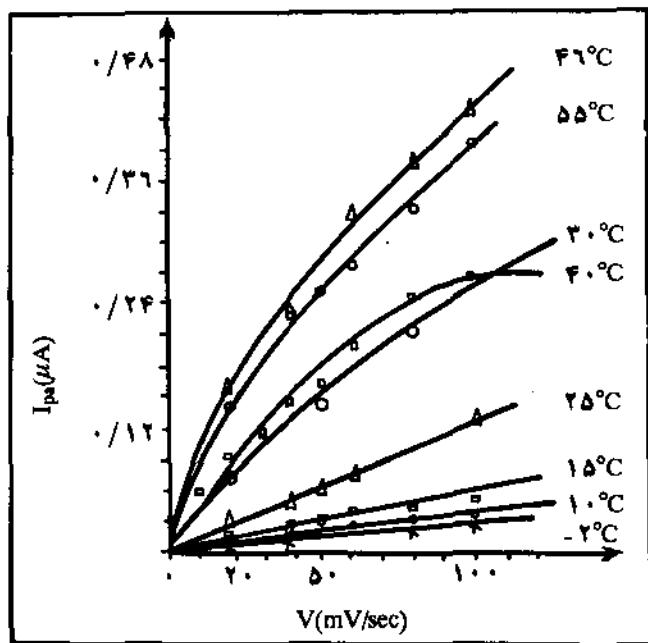
شکل ۲۴ - ولتاوموگرامهای چرخه‌ای لایه نازک پلی (α -نفتیل آمین) تهیه شده در دمای 15°C ، در الکتروولیت حامل تنها و با سرعتهای روش متفاوت $1 - 2, 4, 20, 50, 200, 400$ و 1000mV/s ، سرعت روش 100mV/s ، الکتروولیت حامل پرکلریک اسید 2M و غلظت مونومر $5 \times 10^{-3}\text{M}$ است).



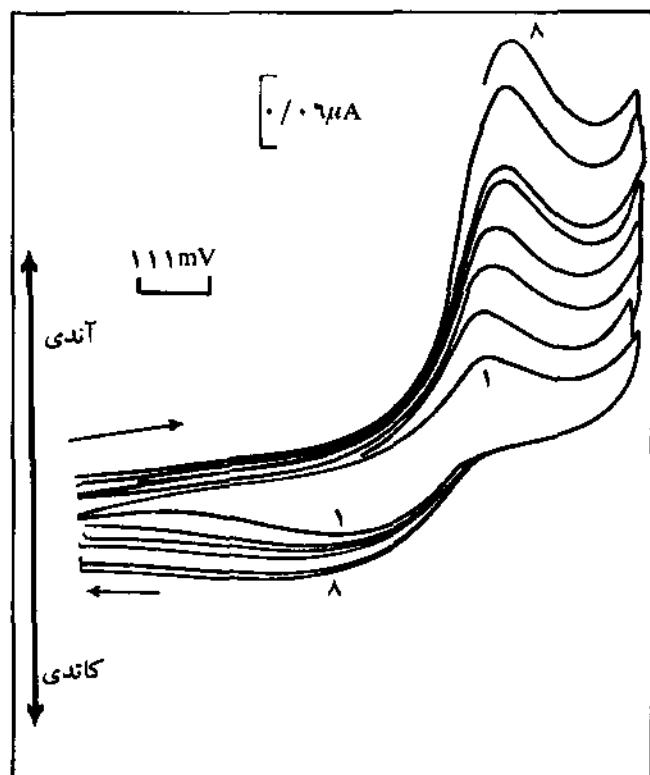
شکل ۲۵ - ولتاوموگرامهای چرخه‌ای لایه نازک پلی (α -نفتیل آمین) تهیه شده در دمای 25°C ، در الکتروولیت حامل تنها و با سرعتهای روش متفاوت $1 - 2, 4, 20, 50, 200, 400, 500, 600$ و 800mV/s .



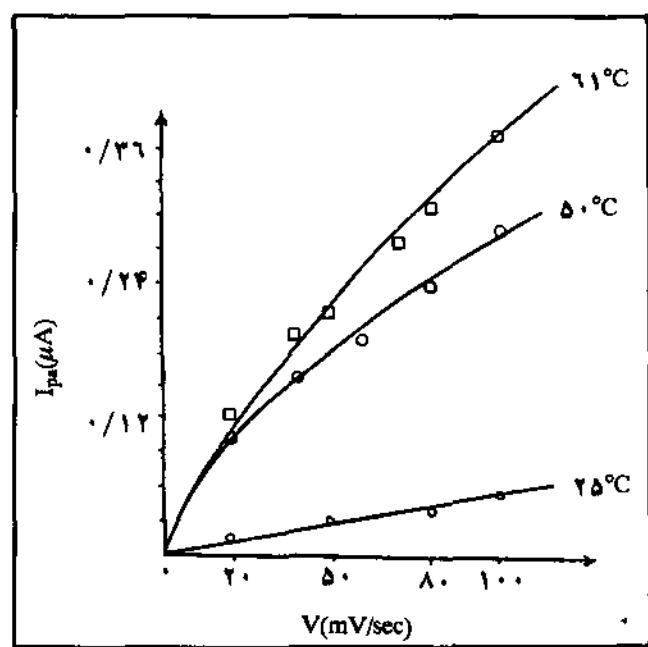
شکل ۲۶ - ولتاوموگرامهای چرخه‌ای لایه نازک پلی (α -نفتیل آمین) تهیه شده در دمای 35°C ، در الکتروولیت حامل تنها و با سرعتهای روش متفاوت $1 - 2, 4, 20, 50, 200, 400, 500, 600$ و 800mV/s .



شکل ۲۸ - منحنی تغییرات I_{pa} لایه نازک پلی (α - نفتیل آمین) تهیه شده در دماهای متفاوت بر حسب سرعت روش پتانسیل.

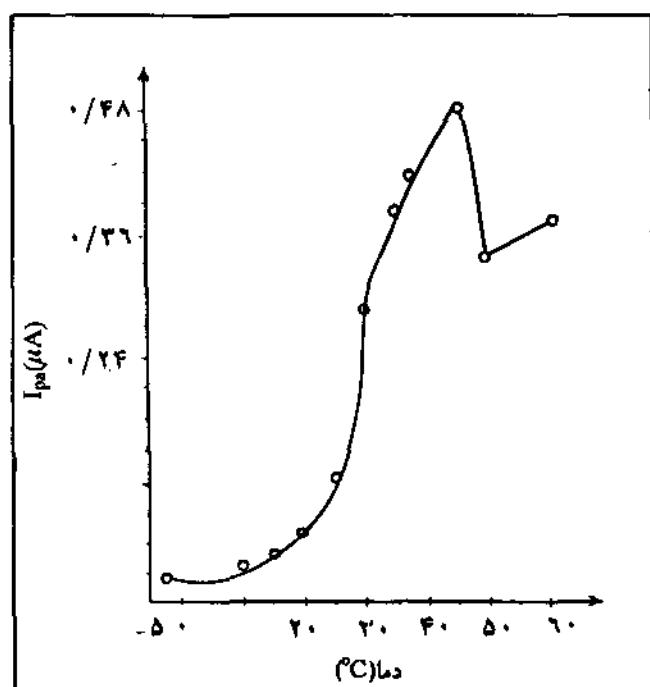


شکل ۲۶ - ولتاژگرمهای چرخه‌ای لایه نازک پلی (α - نفتیل آمین) تهیه شده در دمای ۱۵°C، در الکتروولیت حامل تهاو با سرعتهای روش متفاوت ۱۰۰-۸۰-۷۶-۶۰-۵۰-۴۰-۳۰-۲۰-۱۰-۱-۱ و ۰.۱۰۰ mV/s.



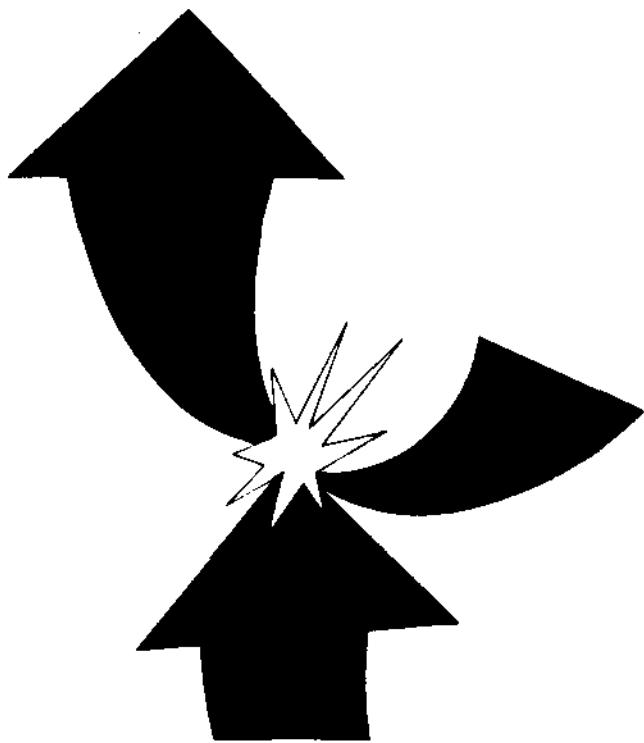
شکل ۲۹ - منحنی تغییرات I_{pa} لایه نازک پلی (α - نفتیل آمین) تهیه شده در دماهای متفاوت بر حسب سرعت روش پتانسیل.

روش متوالی در گستره پتانسیل ۰/۵۰۰-۰/۱۰۰ + نسبت به SCE و با سرعت روش ۱۰۰ mV/s نشانده شده است. ولتاژگرام چرخه‌ای این فیلم پلیمری در الکتروولیت حامل تهاو (پرکلریک اسید ۲M / ۰/۰۲) در دمای ۲۵°C با سرعتهای روش پتانسیل خطی نیست. این نشان می‌دهد که شکل شناسی و آرایش زنجیرهای پلیمری در

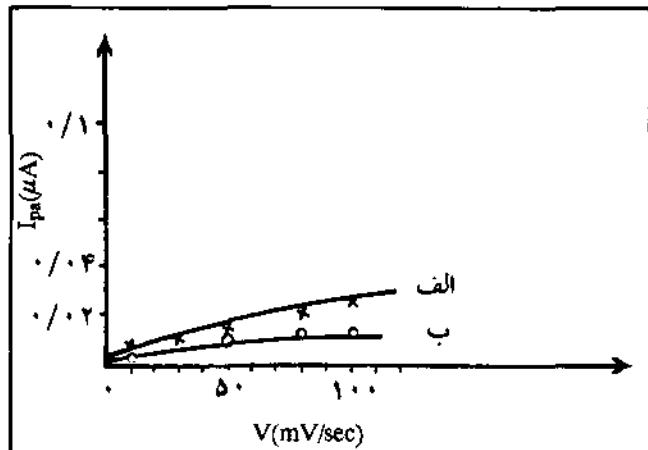


شکل ۲۷ - منحنی تغییرات I_{pa} لایه پلیمری تشکیل شده در دماهای متفاوت و روش سیام بر حسب دمای تشکیل لایه پلیمری.

- [11] Diaz A.F. ,Kanazawa. K.K. ,in Extended Linear Chain Compounds ,Miller J.S.Ed. ,Plenum ,New York ,1982 ,P. 417.
- [12] D.M.Mohilner ,R.N.Adams and W.J.Argersinger Jr. ,J.Am. Chem. Soc. ,84 ,1962 ,3618.
- [13] Bacon J. ,Adams R.N. ,J.Arner. Chem. Soc. ,1968 ,90 ,6596.
- [14] L.R.Sharma ,A.K.Manchanda ,G.Singh and Ranjit S.Verma, Electro Chimica ,Acta ,27(2) ,1982 ,223.
- [15] E.M.Genies and C.Tsintavis ,J.Electroanal. Chem. ,195 ,1985 ,109.
- [16] G.Canquis E.M.Genies and D.Serve ,Tetrahedron. Lett. ,1972 ,509.
- [17] S.Cattarin ,L.Doubova ,G.Mengoli and G.Zotti ,Electro Chemica. Acta. ,33(8) ,1988 ,1077.
- [18] G.Zotti ,S.Cattarin and N.Comisso ,J.Electroanal. Chem. ,239 ,1988 ,387.
- [19] G.Zotti ,S.Cattarin and N.Comisso ,J.Electroanal. Chem. ,235 ,1987 ,259.
- [20] C.A.108:64481 P.Nippon Kgaku 1987 ,(11) ,2038-44 (Japan).
- [21] M.Gholamian and A.Q.Contractor. ,J.Electroanal. Chem. ,252 ,1988 ,291.



دماهای متفاوت یکسان نیست. منحنی تغیرات I_{pa} فیلم پلیمری تهیه شده در دمای ۲۵°C و ۴۵°C بر حسب سرعت روشن پتانسیل در الکتروولت حامل تنها با دمای ۲۵°C در شکل ۳۰ نشان داده شده است.



شکل ۳۰ - نمودار تغیرات I_{pa} لایه پلیمری تهیه شده در دمای متفاوت در الکتروولت حامل تنها با دمای ۲۵°C بر حسب سرعت روشن پتانسیل (الف) دمای تهیه ۲۵°C ، (ب) دمای تهیه ۴۵°C

REFERENCES

- [1] J.H.Lai ,S.A.Jenekhe ,R.J.Jensen and M.Royer ,Solid State Technol. ,12 ,1984 ,149.
- [2] R.J.Waltman ,A.F.Diaz and J.Bargon ,J.Electro-Chem. Soc. ,131 ,1984 ,1452 ,2847.
- [3] R.J.Waltman and J.Bargon ,Canadian J.Chem. ,64-I ,1986 ,76.
- [4] G.S.Shapoval and T.E.Lipatova ,Elektrokhimicheskoe Initsiirovaniye Polimerizatsii (Electro-Chemical Initiation of Polymerization) ,Kier ,Naukova Dumka ,1977.
- [5] B.M.Tidswell ,Macromol. Chem. ,1 ,1980 ,74.
- [6] Funt L. ,Tanner J. , "Electrochemical Synthesis of Polymers" , in Technique of Electro-Organic Synthesis ,Weinberg N.L.Ed. ,Wiley Interscience ,1975 ,Chap. xi.
- [7] Lund H. ,Actachem. Scand. ,1957 ,11 ,1323.
- [8] Dall' Olio A. ,Dascola Y. ,Varacca V. ,Bocchi V. ,C. R. Acad. Sci. Paris ,1968 ,267 ,Serie C. ,433.
- [9] Diaz A.F. ,Kanazawa K.K. ,Gardini G.P. ,J. Chem. Soc. ,Chem. Comm. ,635 ,1979.
- [10] Diaz A.F. ,Gastillo J.I. ,Logan J.A. ,Lee W.Y. ,J.