

ارزیابی پارامترهای سینتیکی و فعالسازی پلیمر شدن الکتروشیمیایی ارتوآمینوفنول

Evaluation of Kinetics and Activation Parameters of Electrochemical Polymerization of
Ortho-aminophenol

عباسعلی رستمی، سیده مریم وحدتی محدث

۱. دانشگاه مازندران، دانشکده علوم پایه، بابلسر، صندوق پستی ۴۵۳

دریافت: ۹۸/۱۱/۱۱، پذیرش: ۹۸/۱۱/۲۲

چکیده

اکسایش آندی ارتوآمینوفنول در محیط آبی اسیدی روی الکترودهای مختلف، منجر به تشکیل پلیمر الکتروفعال می‌شود. برای تعیین ثابت سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی روش اندازه‌گیری تغییرات بار کاتدی بر حسب تعداد چرخه بکار گرفته شد. برای انجام این کار، محدوده پهنای پتانسیل بین ۰ و ۰/۸۷ V نسبت به الکترود مرجع نقره-نقره کربن، سرعت پهنای پتانسیل (۱ V/s)، الکترولیت حامل پرکربنات اسید ۰/۱ M و سدیم پرکلرات ۰/۴ M و محدوده غلظت ۰/۰۵-۰/۰۵ M از ارتوآمینوفنول انتخاب شد. برای ارزیابی پارامترهای فعالسازی، تغییرات دما در گستره ۲۰-۵۰ C در نظر گرفته شد. براساس نتایج تجربی آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس فعالسازی به ترتیب برابری $۳/۸۱۶ \text{ kJmol}^{-1}$ ، $۱۳۸/۹۵۹ \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ، $۴۵/۲۴۳ \text{ kJmol}^{-1}$ و انرژی فعالسازی ظاهری برابر $۳۴/۳۲۲ \text{ kJmol}^{-1}$ برای فرایند الکتروپلیمر شدن ارتوآمینوفنول محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی: پلیمر شدن الکتروشیمیایی، ارتوآمینوفنول، سینتیک، پارامترهای فعالسازی، ولتامتری چرخه‌ای

Key Words: electrochemical polymerization, ortho-aminophenol, kinetics, activation parameters, cyclic voltammetry

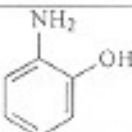
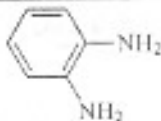
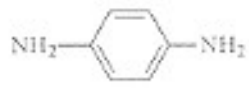
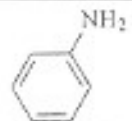
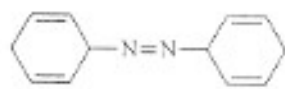
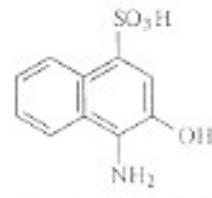
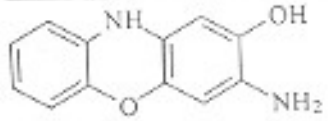
مقدمه

در سالهای اخیر توسعه و کاربرد وسیع پلیمرها در صنعت، زمینه‌های کاربردی جدیدی را برای پلیمرهای رسانای الکتریکی ایجاد کرده است. این پلیمرها خواص مناسبی برای کاربردهای الکتریکی دارند.

الکتروپلیمر شدن ترکیبات آروماتیک متفاوت از جمله تاجور حلقه‌های آروماتیک (پیرول، نیوفن، فوران) [۱، ۲]، بنزن مانند و نابنزن ماندها [۳، ۴]، آمینهای آروماتیک [۵]، فولنها [۶]، آمینهای استخلاف شده مثل کمپلکسهای فلزی فانترولین و پورفیرینها [۷]، غالباً با دو هدف

دستیابی به فیلمهای پلیمری نازک و الکترودهای اصلاح شده با پلیمر الکتروفعال گسترش یافته است. اما در زمینه سینتیک و پارامترهای فعالسازی فرایند پلیمر شدن الکتروشیمیایی تحقیقات کمتری انجام شده است. سینتیک و مکانیسم رشد پلیمر بر سطح الکتروود موضوع پیچیده‌ای است و برای گروه ترکیبات آمینهای آروماتیک مانند آنیلین و مشتقاتش هنوز مورد بحث است. موهینر و همکارانش برای پلی آنیلین ساختار زنجیری خطی با واحدهای هشت‌تایی آنیلین به نام امرالدین پیشنهاد کردند [۸]، ولی بعدها کینالی مکانیسم تناوبی را برای الکتروپلیمر شدن آنیلین ارائه داد [۹].

جدول ۱- نام و برخی مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده.

رنگ بلور	دمای ذوب (°C)	علامت اختصاری	فرمول ساختمانی	نام ماده شیمیایی
بی‌رنگ	۱۷۲-۱۷۴	OAP		ارتو آمینوفنول (o-aminophenol)
بی‌رنگ	۹۹-۱۰۲	OPD		ارتو فیلن دی آمین (o-phenylenediamine)
ارغوانی	۱۴۱-۱۴۳	PPD		پارا فیلن دی آمین (p-phenylenediamine)
مایع بی‌رنگ	-۶ (-۵)	An		آنیلین (Aniline)
نارنجی	۱۶۲-۱۶۵			دی فیل هیدرازین (N,N -diphenyl hydrazine)
بنفش	۱۰۱-۱۰۵			۱-آمینو-۲-نفتل-۴-سولفوریک اسید (1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid)
قرمز	۲۵۵	۳ APZ		۳-آمینوفنوکسازون (۳-aminophenoxazone)

تجربی

مواد و دستگاه

در این پژوهش از برخی آمینهای آروماتیک استفاده شد که فرمول شیمیایی، علامت اختصاری و برخی مشخصات فیزیکی آنها در جدول ۱ آمده است. همچنین، مشخصات مواد دیگر مورد استفاده به شرح زیر است: سدیم پرکلرات، سدیم سولفات، پتاسیم کلرید، پرکلریک اسید، سولفوریک اسید، کلروفرم و هیدرولیک اسید که اکثر مواد ساخت کارخانه فلوکا بود و برخی از آنها با خلص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفت.

برای تهیه محلولها از آب سه بار تقطیر شده به عنوان حلال

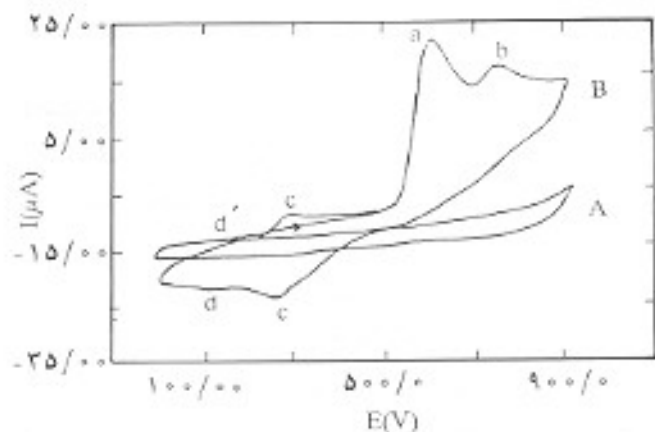
اخیرا فیمنهای پلیمری دیگری در ارتباط با پلی آنیلین مانند پلی ارتو آمینوفنول در محیط آبی اسیدی با خواص متغیر بررسی شده است [۱۵-۱۰]، ولی با توجه به اینکه در زمینه سینتیک و پارامترهای ترمودینامیکی فعالسازی این فرایند اطلاعاتی موجود نیست، از این رو این پژوهش با هدف دستیابی به چنین اطلاعاتی انجام شد.

استد، فرایند پلیمر شدن الکتروشیمیایی ارتو آمینوفنول از دیدگاه سینتیکی و ترمودینامیکی بررسی شد. در این راستا سرعت، ثابت سرعت، انرژی فعالسازی و همچنین آنالیزی، انترپنی و انرژی آزادگیس با استفاده از روش ارائه شده توسط بیوی و همکارانش معین شد [۱۹-۱۶] همچنین، اثر تغییر دما بر سینتیک و پاسخ فیلم پلی ارتو آمینوفنول بررسی گردید.

نکته در تهیه محلولهای ارتو آمینوفنول این است که قبل از ورود ارتو آمینوفنول، محلول باید کاملاً اکسیژن زدایی شود. همچنین، پس از حل کردن ارتو آمینوفنول در محلول نیز اکسیژن زدایی باید دوباره انجام شود. علت این کار جلوگیری از اکسایش زود هنگام ارتو آمینوفنول قبل از شروع آزمایش است. برای جلوگیری از اکسایش پلیمر تشکیل شده طی آزمایشها نیز اکسیژن زدایی ضروری است.

تهیه فیلم پلی اورتو آمینوفنول

برای تهیه فیلم از روش ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. به محلول آبی دارای ارتو آمینوفنول با غلظت $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ، سدیم پرکلرات 0.4 M و پرکلریک اسید 0.1 M ، پتانسیلی در گستره $(0.8 \text{ V} - 0)$ نسبت به الکتروود مرجع نقره - نقره کلرید و با سرعت پویش 100 mV/s اعمال شد. گزارش شده است [۲۱] که در این شرایط دستیابی به فیلم پلیمری بطور تکرارپذیر عملی است.



شکل ۱- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول در گستره پویش $0.8 \text{ V} - 0$ بر حسب Ag/AgCl با سرعت پویش 100 mV/s : (الف) محلول اسیدی الکترولیت فاسفد مونومر و (ب) محلول حاوی ارتو آمینوفنول $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ و الکترولیت حامل $(0.4 \text{ M NaClO}_4, 0.1 \text{ M HClO}_4, \text{H}_2\text{O})$.

نتایج و بحث

اندازه‌گیری سرعت تشکیل پلیمر یکی از مهمترین مطالعات سینتیکی است. اندازه‌گیری سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی به کمک روش ولتامتری چرخه‌ای با بررسی تغییرات بار یا جریان آنودی و کاتدی در طول فرایند الکتروپلیمر شدن امکان پذیر است، اما خطا در اندازه‌گیری جریان دماغه به لحاظ حذف جریان بارداری، قابل توجه است. از این رو بهتر است از کمیت بار (Q) که انتگرال جریان است، استفاده کرد.
در شکل ۱- الف ولتاموگرام چرخه‌ای محلول اسیدی الکترولیت $(0.4 \text{ M NaClO}_4, 0.1 \text{ M HClO}_4)$ و در شکل ۱- ب ولتاموگرام چرخه‌ای اکسایش ارتو آمینوفنول نشان داده شده است. برای اولین پویش در جهت مثبت محور پتانسیل، دماغه a مربوط به تشکیل کاتیون رادیکالها ($\text{OAP}^{+\bullet}$) ارتو آمینوفنول است و دماغه b مربوط به اکسایش $\text{OAP}^{+\bullet}$ به دی کاتیون رادیکال $\text{OAP}^{2+\bullet}$ است که به ترتیب در پتانسیلهای 0.6 V و 0.75 V نسبت به الکتروود مرجع نقره - نقره کلرید ظاهر شده‌اند. عدم وجود دماغه‌های کاتدی مربوط به این دو دماغه بیانگر برگشت ناپذیری اکسایش مونومر است. سپس، با پویش پتانسیل در جهت منفی محور پتانسیل، دو دماغه c در پتانسیل 0.277 V و d در پتانسیل 0.133 V ظاهر می‌شوند.

در چرخه‌های بعدی شکل ۲ دو زوج دماغه‌های کاهش‌ی c و d و اکسیدی c' و d' بوجود می‌آید که با افزایش تعداد چرخه‌ها، دماغه‌های c' به کلی حذف می‌شود و فقط d' رشد می‌کند. بطوری که دماغه‌های d' تقریباً از چرخه دهم، زوج غالبند. این زوج

استفاده و برای حذف مزاحمت اثر اکسیژن در بررسیهای الکتروشیمیایی گاز نیتروژن با درجه خلوص $99/99$ درصد بکار گرفته شد. همچنین، ارتو آمینوفنول با روشی که در مرجع ۲۰ گزارش شده است خالص‌سازی شد.

واکنشهای الکتروشیمیایی در داخل سلول متداول سه الکترودی که به وسیله دستگاه پتانسیل پای و جریان پای مدل ۲۶۳۸ ساخت کارخانه EG&G تغذیه می‌شود، انجام گرفت. این دستگاه به کمک کامپیوتر با نرم‌افزارهای EG&G $250/270$ راداندازی شد. جمع‌آوری و بررسی داده‌ها نیز با کمک نرم‌افزارهای یاد شده صورت پذیرفت. ولتاموگرامها مستقیماً به وسیله یک دستگاه چاپگر از نوع Epson LO-۱۰۰ رسم گردید.

از الکترودهای طلا (Au)، پلاتین (Pt) و کربن شبه‌ای (GC) با حایل شبه‌ای ساخت کارخانه EG&G به عنوان الکتروود کار، از الکتروود مرجع نقره - نقره کلرید و الکتروود کمکی میله‌ای پلاتین نیز استفاده شد.

روشها

تهیه محلولها

برای تهیه محلولهایی با غلظتهای مختلف مونومر، ابتدا یک محلول الکترولیت فاقد مونومر شامل اسید و نمک مربوط با غلظت مورد نیاز در آب سه بار تقطیر شده تهیه و سپس مونومر با غلظت دلخواه در محلول مادر حل گردید.

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dQ_c}{dN} = \frac{dC}{dt} = R_p \quad (1)$$

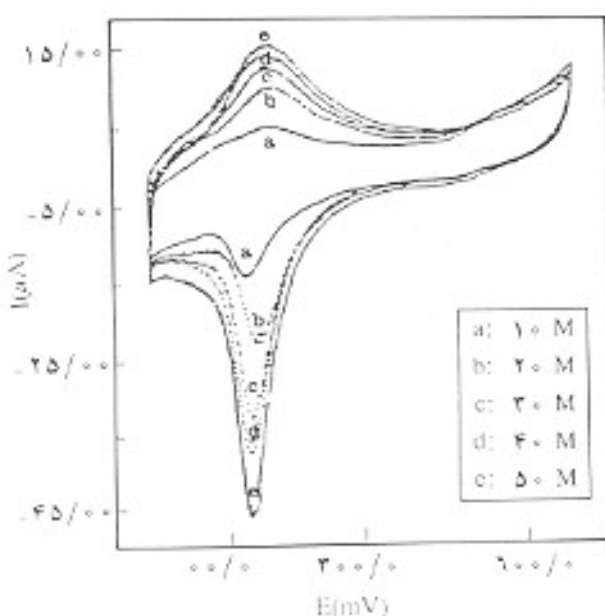
با استفاده از معادله کلی سرعت و رسم نمودار لگاریتمی سرعت بر حسب غلظت، ثابت سرعت پلیمر شدن حاصل می‌شود.

پارامترهای فعالسازی به تفکیک برای فرایند پلیمر شدن الکتروشیمیایی قابل بررسی است. بررسی آثار دما بر ثابت سرعت و ارزیابی انرژی فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی، که مفهوم متداول خود را در سینتیک شیمیایی دارد و در اینجا مربوط به تعداد برخوردهای موثر بین اجزای فعال یعنی کاتیون رادیکالها، دی کاتیون رادیکالها و غیره در واحد زمان و واحد سطح الکتروود است، با استفاده از معادله آرنیوس و محاسبه آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس فعالسازی با استفاده از معادله آیرینگ برای واکنش پلیمر شدن الکتروشیمیایی ممکن می‌شود [۲۰].

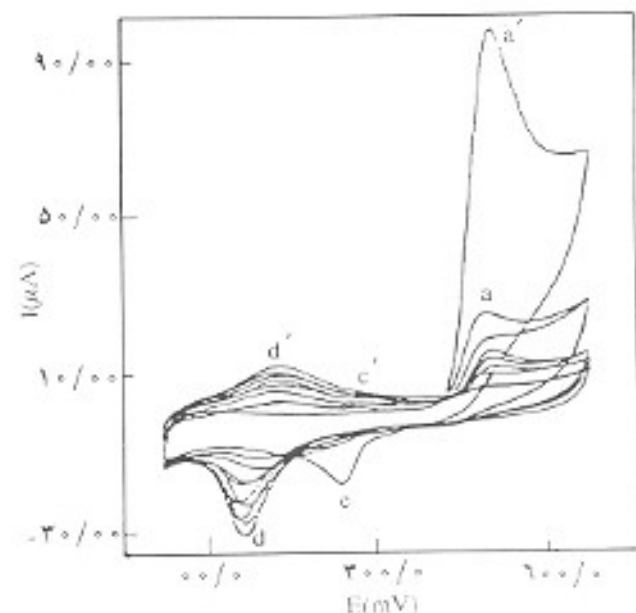
$$\ln(K_{app}/T) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k}{h}\right) \quad (2)$$

که در آن K_{app} ثابت سرعت ظاهری، ΔH^\ddagger تغییرات آنتالپی فعالسازی و ΔS^\ddagger تغییرات آنتروپی فعالسازی فرایند الکتروپلیمر شدن است و بقیه عبارات مفاهیم متداول خود را دارند.

از شیب و از عرض از مبدا نمودار $\ln(K_{app}/T)$ بر حسب $1/T$ نواح ΔH^\ddagger و ΔS^\ddagger محاسبه می‌شود [۲۳].



شکل ۳- ولتاموگرامهای چرخه‌ای فیلم پلی‌ارنوآمینوفنول بر سطح الکتروود پلاتین در محلول اسیدی بدون مونومر و سرعت پوشش 100 mV/s در چرخه‌های متوالی از فرایند رشد پلیمر.



شکل ۲- ولتاموگرامهای چرخه‌ای اکسایش مونومر و تشکیل فیلم پلیمر الکتروفعال در محلول حاوی 0.01 M ارنوآمینوفنول طی چرخه‌های متوالی با سرعت پوشش 100 mV/s ، محدوده پوشش پتانسیل 0.7 V نسبت به الکتروود Ag/AgCl (الکتروولیت حامل 0.1 M HClO_4 / 0.01 M NaClO_4).

اکسایشی-کاهشی مشخصه فیلم پلی‌ارنوآمینوفنول بوده و با مطالعات گسترده طیف‌سنجی و الکتروشیمیایی [۲۱، ۲۲] مشخص شده است که این زوج اکسایشی-کاهشی مربوط به محصول ۳-آمینو فنوکسازون (ادپم حلقوی ارنوآمینوفنول) و پلیمر حاصل است. فیلم پلیمر تهیه شده در چرخه‌های متوالی (10 تا 50) از محلول خارج و با آب مقطر کاملاً شستشو داده شد و سپس در محلول الکتروولیت اسیدی بدون مونومر قرار گرفت که ولتاموگرامهای چرخه‌ای شکل ۳ نشان دهنده رشد فیلم پلیمر در چرخه‌های متوالی و بکثرت زوج اکسایشی-کاهشی در محدوده پتانسیل دفاعه‌های 0.7 V در فرایند الکتروپلیمر شدن است.

در پلیمر شدن الکتروشیمیایی به کمک روش ولتامتری چرخه‌ای، در هر پوشش آندی، بار آندی کل (Q_a) به مصرف در پلیمر شدن و اکسایش پلیمر رسوب کرده بر سطح الکتروود و بار کاتدی کل (Q_c) به کاهش کل پلیمر الکتروفعال رسوب کرده نسبت داده می‌شود [۱۶]. طبق این روش، بار کاتدی کل (Q_c) با مقدار پلیمر الکتروفعال تشکیل شده در طول پلیمر شدن (C) متناسب است و سرعت تشکیل پلیمر (R_p) همان تغییرات بار کاتدی کل نسبت به چرخه‌های طی شده (N) است که N متناظر با زمان واکنش (t) است. به عبارتی $C=Q_c$ و $N=t$ است:

سولفوریک اسید و پتاسیم کلرید - کلریدریک اسید با غلظت 0.4 M /
 نمک و 0.1 M / اسید پتانسیلی در گستره 0.8 V / 0 نسبت به الکتروود
 مرجع نقره - نقره کلرید با سرعت پوشش 100 mV/s اعمال شد.

بارکاتی از ولتاموگرام در چرخه‌های متوالی استخراج شد و از
 شیب نمودار بارکاتی بر حسب تعداد چرخه، سرعت پلیمر شدن
 الکتروشیمیایی در محلول سه الکترولیت متفاوت محاسبه گردید.

همان‌گونه که از نتایج جدول ۲ برمی آید سرعت پلیمر شدن در
 محلول دارای سدیم پرکلرات - پرکلریک اسید در شرایط آزمایشی
 یکسان از دو محلول الکترولیت دیگر بیشتر است، بنابراین الکترولیت
 حاوی پرکلرات برای تمام آزمایشها برگزیده شد.

مقایسه سرعت تشکیل پلی‌ارتوآمینوفنول بر سطح سه الکتروود مختلف
 الکترودهای طلا (Au)، پلاتین (Pt) و کربن شیشه‌ای (GC) به ترتیب در
 محلول آبی دارای ارتوآمینوفنول 0.5 M / 0 ، سدیم پرکلرات
 0.4 M / و پرکلریک اسید 0.1 M / قرار داده شد. غلظتها با توجه به
 مرجع ۲۱ برای حصول پلیمرهای نکرارپذیر انتخاب گردید.
 الکتروپلیمر شدن بر سطح الکترودها، با اعمال پتانسیل در گستره
 0.8 V / 0 نسبت به نقره - نقره کلرید و با سرعت پوشش
 100 mV/s انجام شد.

با توجه به سرعتهای درج شده در جدول ۳ می‌توان دریافت که
 سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی بر سطح الکتروود پلاتین بیشتر از دو
 الکتروود طلا و کربن شیشه‌ای است. این نتیجه تفاوت سرعت
 الکتروپلیمر شدن بر سطح الکترودهای متفاوت ناشی از ساختار و
 شکل‌شناسی سطح الکتروود است و توجه این پدیده با مطالعات وسیع
 فیزیکی - شیمیایی سطح الکتروود عملی است که در این قسمت وارد این
 بحث نشده و فقط از نتیجه آن طی آزمایشها استفاده می‌شود.

ارزیابی پارامترهای سینتیکی فرایند الکتروپلیمر شدن ارتوآمینوفنول
 برای تعیین تجربی معادله سرعت و پارامترهای سینتیکی نیاز به یافتن
 سرعت و ثابت سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی است. برای تعیین
 سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی ارتوآمینوفنول بر اساس بخش نظری
 از فن ولتامتری چرخه‌ای با سرعت پوشش پتانسیل 100 mV/s محدوده

جدول ۲ - سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی (R_p) ارتوآمینوفنول بر
 سطح الکترودهای طلا (Au)، پلاتین (Pt) و کربن شیشه‌ای (GC).

r^2	$R_p(\mu\text{C/cycle})$	جنس الکتروود
0.992	$1/814$	Pt
0.987	$1/12$	Au
0.988	$0/238$	GC

جدول ۲ - سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی (R_p) ارتوآمینوفنول در
 سه محلول الکترولیت متفاوت.

r^2	$R_p(\mu\text{C/cycle})$	نوع الکترولیت
0.975	$0/147$	KCl/HCl
0.997	$0/447$	$\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$
0.996		$\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

همچنین، با توجه به رابطه‌ای که بین انرژی آزاد گیبس فعالسازی
 با آنژیوبی و آنتالپی فعالسازی برقرار است، می‌توان مقدار این تابع را در
 25°C محاسبه کرد:

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\# \quad (3)$$

بررسی عوامل موثر بر سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی
 در فرایند الکتروپلیمر شدن با روش ولتامتری چرخه‌ای عواملی چون
 پتانسیل سوئیچی، سرعت پوشش پتانسیل و محدوده آن، نوع الکترولیت
 و غلظت آن، نوع الکتروود و pH محلول (۲۶-۲۴، ۱۷) بر سرعت
 پلیمر شدن الکتروشیمیایی بسیار مؤثرند.

در این پژوهش سعی شده است از این عوامل تا حد امکان در
 شرایط بهینه استفاده شود. شرایط بهینه به مفهوم دستیابی به بیشترین
 مقدار سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی به صورت یک متغیر در زمان
 است.

در فرایند الکتروپلیمر شدن ارتوآمینوفنول با روش ولتامتری
 چرخه‌ای برخی از این عوامل به منظور دستیابی به فیلم پلیمری
 نکرارپذیر [۲۱] بدون بررسی انتخاب گردید، مثلاً محدوده غلظت
 برای ارتوآمینوفنول، غلظت الکترولیت شامل اسید و نمک مربوطه،
 سرعت پوشش پتانسیل، پتانسیل سوئیچی و pH محلول، که تحت شرایط
 گزارش شده [۲۱] برگزیده شدند. اما، برخی دیگر از این عوامل مانند
 نوع الکتروود و الکترولیت مورد ارزیابی قرار گرفت.

همچنین، برای کسب اطمینان از صحت روش کار تجربی ثابت
 سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی آیلین اندازه‌گیری شد و سپس این
 مقدار با آنچه گزارش شده بود [۲۴] مقایسه گردید که مقدار
 $K_p = 10/536 \mu\text{C/cycle}$ محاسبه شده با مقدار گزارش شده در مرجع
 $24 \mu\text{C/cycle}$ / 10 K_p توافقی خوبی نشان می‌دهد.

مقایسه سرعت تشکیل پلی‌ارتوآمینوفنول در سه نوع محلول الکترولیت
 مختلف

به محلولهای آبی ارتوآمینوفنول با غلظت 0.5 M / 0 دارای
 الکترولیت‌های سدیم پرکلرات - پرکلریک اسید، سدیم سولفات -

جدول ۴ - مقادیر محاسبه شده سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی ارتو آمینوفنول در هر غلظت (T=۲۵ °C).

z ⁺	بار کاتدی متوسط، (μC)						C/M
	R (μC/cycle)	۵۰ (N/cycle)	۴۰ (N/cycle)	۳۰ (N/cycle)	۲۰ (N/cycle)	۱۰ (N/cycle)	
-/۹۹۸۲	۰/۲۵۸۵	۱۲/۱۸۰	۹/۴۳۱	۶/۳۰۵	۴/۲۹۴	۱/۷۷۰	-/۰۰۵
-/۹۹۸۱	۰/۲۷۸۱	۱۲/۷۱۰	۹/۶۴۱	۶/۴۸۰	۴/۴۲۱	۲/۱۴۶	-/۰۰۷
-/۹۷۴۸	۰/۳۲۲۸	۱۴/۷۴۰	۱۱/۷۰۰	۷/۲۰۴	۴/۵۷۶	۲/۱۹۴	-/۰۱۰
-/۹۹۶۳	۰/۳۴۴۱	۱۵/۲۷۰	۱۲/۶۶۰	۸/۶۰۲	۵/۲۰۹	۲/۳۹۴	-/۰۲۵
-/۹۹۳۴	۰/۳۶۱۶	۱۶/۴۲۰	۱۲/۸۵۰	۹/۰۵۵	۵/۴۳۷	۲/۸۵۱	-/۰۳۰
-/۹۸۰۳	۰/۵۲۲۳	۲۴/۴۲۱	۱۶/۹۵۰	۱۰/۲۹۰	۵/۷۲۸	۳/۹۰۷	-/۰۵۰

شکل ۴ نشان دهنده بار کاتدی بر حسب تعداد چرخه‌های طی شده در طول فرایند الکتروپلیمر شدن ارتو آمینوفنول در گستره غلظتی ۰/۰۵ M - ۰/۰۰۵ M ارتو آمینوفنول در دمای ۲۵ °C (بطور انتخابی) است. از شیب خطوط رسم شده سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی در هر غلظت محاسبه می‌گردد (جدول ۴). به طریق مشابه سرعت فرایند در دمای دیگر نیز قابل محاسبه است. با بررسی جدول ۵ نتایج کلی زیر بدست می‌آید:

- با افزایش غلظت، در هر چرخه بار کاتدی افزایش می‌یابد.
- با افزایش تعداد چرخه‌های طی شده در هر غلظت، بار کاتدی افزایش می‌یابد.
- با افزایش دما از ۲۵ °C به ۳۵ °C و از ۳۵ °C به ۴۵ °C، بار کاتدی در هر غلظت و هر چرخه نسبت به دمای پایینتر افزایش می‌یابد.
- با افزایش غلظت در هر دما، سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی افزایش می‌یابد. بطور کمی در دمای ۲۵ °C، با افزایش غلظت از ۰/۰۰۵ M به ۰/۰۵ M - سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی ۲/۰۴۱ برابر، در دمای ۳۵ °C، ۲/۶۰ برابر و در دمای ۴۵ °C، ۱/۹۵۹ برابر می‌شود.
- با افزایش دما در هر غلظت، سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی

پوش پتانسیل (۰/۰/۸ V) نسبت به الکتروود مرجع نقره - نقره کلرید بر سطح الکتروود کار پلاتین استفاده گردید. با تغییر غلظت ارتو آمینوفنول در محدوده غلظت ۰/۰۵ M - ۰/۰۰۵ M در محابورت پیرکلریک اسید ۱ M و سدیم پیرکلرات ۰/۴ M به عنوان الکترولیت حامل، سرعت پلیمر شدن ارزیابی شد. این شرایط انتخابی با توجه به مرجع ۲۱ برای بدست آوردن پلیمرهای تکرارپذیر و با در نظر گرفتن نتایج دو بخش قبل برگزیده شد.

بدین منظور در چرخه‌های متوالی (۵۰ - ۱۰)، بار کاتدی کل از ولتاموگرامهای چرخه‌ای پلی ارتو آمینوفنول استخراج گردید و سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی (R_p = dQ/dt) از شیب منحنی بار کاتدی بر حسب تعداد چرخه، که متناظر با زمان واکنش است، معین گردید.

با هدف تعیین انرژی فعالسازی (E_a)، ضریب پیش‌نمایی (A)، تغییرات آنتالپی فعالسازی (ΔH[#])، تغییرات آنتروپی فعالسازی (ΔS[#]) و تغییرات انرژی آزاد گیبس فعالسازی (ΔG[#])، آثار دما روی ثابت سرعت بررسی شد. بدین منظور تمام مراحل یاد شده در دماهای متفاوت تکرار گردید.

همچنین، برای کاهش خطا، همه مراحل سه مرتبه تکرار گردید. مقدار انحراف استاندارد برابر با ۱/۶۷۸ μC/cycle بدست آمد.

جدول ۵ - مقادیر محاسبه شده سرعت پلیمر شدن الکتروشیمیایی ارتو آمینوفنول در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C برای هر غلظت.

۴۵ °C		۳۵ °C		۲۵ °C		C/M
r ⁺	R (μC/cycle)	r ⁺	R (μC/cycle)	r ⁺	R (μC/cycle)	
-/۹۸۱۵	۰/۴۵۵۸	-/۹۹۹۲	۰/۴۲۷۹	-/۹۹۸۲	۰/۲۵۸۵	-/۰۰۵
-/۹۹۶۴	۰/۵۳۰۷	-/۹۹۷۲	۰/۵۰۲۳	-/۹۹۸۱	۰/۲۷۸۱	-/۰۰۷
-/۹۹۸۱	۰/۵۹۱۷	-/۹۹۹۶	۰/۵۱۳۴	-/۹۷۴۸	۰/۳۲۲۸	-/۰۱۰
-/۹۹۳۸	۰/۷۷۸۱	-/۹۹۲۲	۰/۵۶۹۲	-/۹۹۶۳	۰/۳۴۴۱	-/۰۲۵
-/۹۹۶۲	۰/۸۸۲۴	-/۹۹۷۲	۰/۵۵۰۳	-/۹۹۳۴	۰/۳۶۱۶	-/۰۳۰
-/۹۹۳۵	۰/۸۹۳۰	-/۹۸۸۶	۰/۸۸۵۴	-/۹۸۰۳	۰/۵۲۲۳	-/۰۵۰

از معادله کلی سرعت $(R=k[A]^n)$ و رسم نمودار لگاریتمی برای این رابطه، ثابت سرعت برای این فرایند بدست می آید.

مقادیر محاسبه شده ثابت سرعت ظاهری پلیمرشدن الکتروشیمیایی ارتوآمینوفنول در جدول ۶ درج شده است. با توجه به این مقادیر می توان نتیجه گرفت که با افزایش دما از ۲۵ به ۳۵°C ثابت سرعت $1/7278$ برابر و با افزایش دما از ۳۵ به ۴۵°C ثابت سرعت $1/356$ برابر افزایش یافته است.

با افزایش دما ثابت سرعت ظاهری پلیمرشدن الکتروشیمیایی ارتوآمینوفنول افزایش یافته است. این امر با توجه به اینکه افزایش دما علاوه بر ایجاد برخوردهای موثر بیشتر، پتانسیل لازم برای گذشتن از قله انرژی واکنش را فراهم می کند، قابل انتظار است. ولی، میزان افزایش ثابت سرعت هنگام با افزایش دما تا حدی امکان پذیر است. بنابراین، با افزایش بیشتر دما بعید نیست ثابت سرعت کاهش یابد.

به منظور انتخاب گستره دمایی، برای ارزیابی پارامترهای جدول سینتیکی و توابع ترمودینامیکی فعالسازی فرایند الکتروپلیمرشدن ارتوآمینوفنول، این فرایند در دماهای متعددی بررسی شد. نتایج بررسیها در جدول ۷ ثبت شده است.

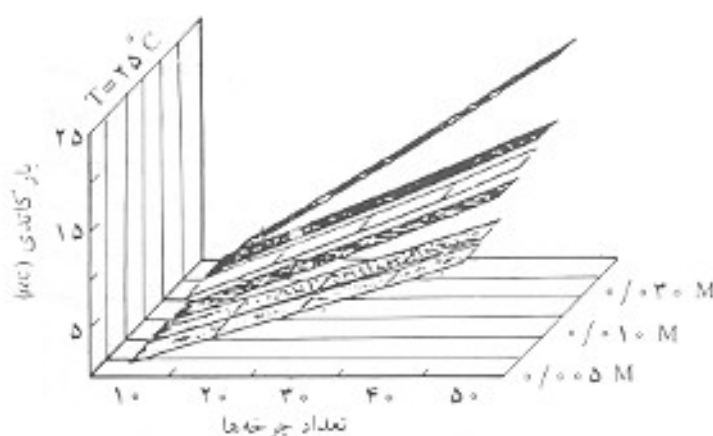
مقادیر بارهای کاتدی، که متناسب با مقدار پلیمر الکتروفعال تشکیل شده است، در هر مورد از ولتاموگرامها استخراج و نمودار بار کاتدی برحسب دما رسم شد (شکل ۵).

براساس مقادیر بار کاتدی و با توجه به جدول ۷ و شکل ۵ می توان دریافت که با افزایش دما تا ۵۵°C، مقدار پلیمر الکتروفعال تشکیل شده نیز افزایش یافته است، ولی با افزایش بیشتر دما از ۵۵ به ۶۵°C مقدار پلیمر تشکیل شده کاهش می یابد. کاهش بار کاتدی با افزایش دما به ۷۵°C بسیار چشمگیر است. همچنین، در گستره دمایی ۴۵-۲۵°C که میزان افزایش تشکیل پلیمر با افزایش دما، خطی است. بنابراین، ناحیه یاد شده برای بررسی انتخاب شد.

یکی از موارد مشهود برای فرایند الکتروپلیمرشدن ارتوآمینوفنول در دماهای بالاتر از ۵۵°C تغییر رنگ محلول بود. محلولی که در ابتدایی رنگ بود، در دماهای بالا در طول فرایند الکتروپلیمرشدن به رنگ نارنجی درآمد. علت تغییر رنگ را این گونه می توان توجیه کرد که با افزایش دما، تحرک ذرات بیشتر شده و در نتیجه کاتیون رادیکالهای ایجاد شده می توانند از سطح الکترود به نوده محلول نفوذ کنند و چون این ذرات، شکل اکسید شده ارتوآمینوفنول باعث تغییر

جدول ۷- مقادیر بار کاتدی استخراج شده از ولتاموگرامهای چرخه ای الکتروپلیمرشدن OAP در دماهای متفاوت.

T (C)	۲۵	۳۵	۴۵	۵۵	۶۵	۷۵
$Q_c(\mu C)$	۳۴/۲	۳۶/۳	۳۷/۹	۳۸/۶	۳۷/۵	۳۲/۰۴



شکل ۴- بار کاتدی کل برحسب تعداد چرخه های طی شده در طول فرایند الکتروپلیمرشدن ارتوآمینوفنول در محدوده غلظت $0.005-0.05 M$ ارتوآمینوفنول در دمای ۲۵°C.

بیشتر می شود. به عنوان مثال در غلظت $0.05 M$ ، سرعت پلیمرشدن الکتروشیمیایی با افزایش دما از ۲۵ به ۳۵°C مقدار $1/693$ برابر و با افزایش دما از ۳۵ به ۴۵°C مقدار $1/0.9$ برابر افزایش نشان می دهد.

تعیین ثابت سرعت پلیمرشدن الکتروشیمیایی ارتوآمینوفنول در ادامه مطالعات سینتیکی فرایند پلیمرشدن الکتروشیمیایی ارتوآمینوفنول و با توجه به اینکه سرعت های پلیمرشدن در محدوده غلظت $0.005-0.05 M$ از مطالعات پیشین حاصل شده است و با استفاده جدول ۶- ثابت های سرعت در دماهای متفاوت برای الکتروپلیمرشدن ارتوآمینوفنول.

Log(dO _c /dt)			Log[OAP]
۴۵°C	۳۵°C	۲۵°C	
-۰/۳۴۱	-۰/۲۸۲	-۰/۵۸۷	-۲/۳۰۱
-۰/۲۷۵	-۰/۲۹۹	-۰/۵۵۶	-۲/۱۵۴
-۰/۲۷۸	-۰/۲۸۶	-۰/۴۶۶	-۲/۰۰۰
-۰/۱۰۹	-۰/۲۴۵	-۰/۴۹۱	-۱/۶۰۲
-۰/۰۵۴	-۰/۲۳۶	-۰/۴۴۲	-۱/۵۲۲
-۰/۰۵۸	-۰/۰۴۸	-۰/۲۸۲	-۱/۳۰۱
۰/۳۱۴	۰/۱۸۹	۰/۲۴۵	"
۲/۱۶۶	۱/۵۹۵	۰/۹۲۳	K_{app} ($sec^{-1}m^{-2}cycle$)
۰/۹۹۲	۰/۹۴۸	۰/۹۷۴	α

کوچک است.

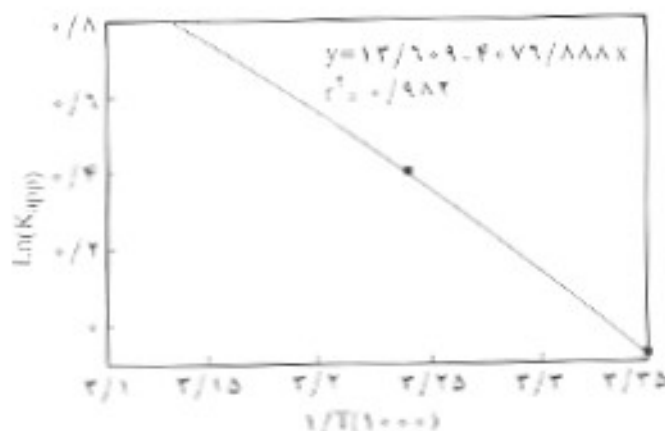
تعیین انرژی فعالسازی و ضریب پیش‌نمایی برای فرایند الکتروپلیمر شدن ارنو آمینو فنول

پیش‌بینی می‌شود که ثابت سرعت در واکنشهای تشکیل پلیمر بر سطح با تقریب خوبی از معادله آرنیوس پیروی کند. معادله آرنیوس در گستره دمایی کم با گام زیاد تغییرات صادق است، یعنی $\ln k$ بر حسب $1/T$ خطی است. همچنین، در گستره دمایی محدود است که انرژی فعالسازی و ضریب پیش‌نمایی مستقل از دماست و فقط بستگی ثابت سرعت را با دما بیان می‌کند [۲۲].

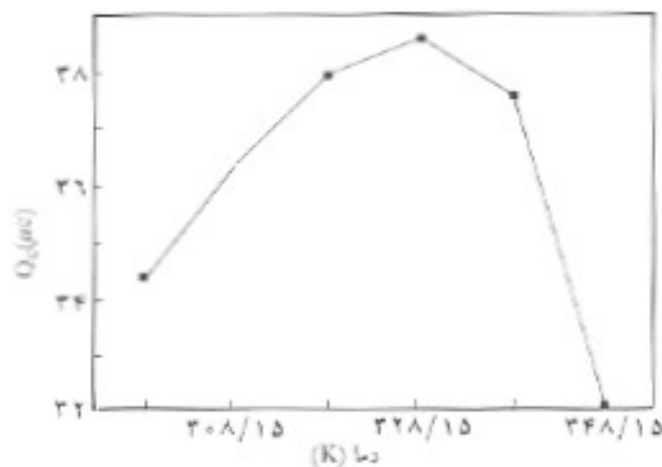
با توجه به اینکه از آزمایشها و محاسبات قبلی مفادیر ثابت سرعت در چند دما معین شده است (جدول ۶)، از این رو می‌توان با ترسیم نمودار لگاریتمی ثابت سرعت ظاهری الکتروپلیمر شدن بر حسب عکس دما، (شکل ۶) مقدار انرژی فعالسازی (E_a) را از شیب خط و ضریب پیش‌نمایی (A) را از آتش‌لگاریتم غرض از مبدا خط بدست آورد.

با مقایسه انرژی فعالسازی برای فرایند پلیمر شدن الکتروشیمیایی ۳- متیل تیوفن [۱۶] (115 kJ/mol) و ارنو آمینو فنول ($24/322 \text{ kJ/mol}$) استنباط می‌شود که فرایند الکتروپلیمر شدن ارنو آمینوفنول به انرژی بیشتری دارد و متشکلتر از ۳- متیل تیوفن انجام می‌شود.

با توجه به شکل ۶ می‌توان دید که در دمای بالاتر از 35°C ، $\ln k_{app}$ به آرامی از خط راست منحرف می‌شود (یعنی مقدار $\ln k_{app}$ کمتر از مقدار قبلی انتظار است) که احتمالاً به دلیل نبود کاتیون رادیکالها از تردیکی الکتروود به سمت توده محلول است.



شکل ۶- نمودار $\ln k_{app}$ بر حسب $(1/T)$ برای الکتروپلیمر شدن ارنو آمینوفنول ($\mu\text{cycle M}$) 10^{-5} و $A = 9/715.10^5$ و $E_a = 24/322 \text{ kJ/mol}$.



شکل ۵- روند تغییرات بار کاتدی بر حسب تغییرات دمای الکتروپلیمر شدن ارنو آمینوفنول.

رنگ می‌شوند. با گذشت زمان بیشتر از فرایند الکتروپلیمر شدن، به دلیل تجمع بیشتر این گونه‌ها در محلول و از طرفی با اتصال آنها به یکدیگر و تشکیل مولکولهای مزدوج، محلول پررنگتر می‌شود. این نفوذ کاتیون رادیکالها به توده محلول مانع از تشکیل پلیمر بر سطح الکتروود شده و در نتیجه باعث کاهش سرعت پلیمر شدن می‌شود [۱۶]. بطور کلی، سرعت فرایند الکتروپلیمر شدن تا حدی با ازدیاد دما افزایش می‌یابد. در مورد الکتروپلیمر شدن ارنو آمینو فنول با توجه به شکل ۴ این محدوده دما بین 55°C تا 60°C است.

همچنین، مرتبه واکنش رابطه بین غلظت و سرعت را مشخص می‌سازد. در این مورد خاص می‌توان آن را به عنوان گسر موثر پلیمر بر سطح الکتروود تعبیر کرد. برای پلیمر شدن الکتروشیمیایی ارنو آمینو فنول مرتبه واکنش نسبت به ارنو آمینو فنول در محدوده $0/3 - 0/25$ برای گستره دمایی $25 - 45^\circ\text{C}$ بدست آمد.

مقدار کوچک n بیانگر کوچک بودن گسر پلیمرهایی است که در پلیمر شدن درگیر شده‌اند. همچنان که ضخامت فیلم افزایش می‌یابد، پلیمری که در ابتدا رسوب کرده‌اند، را پلیمرهایی که دوباره بر سطح تشکیل می‌شود، می‌پوشانند. به عبارتی، پلیمرهای تشکیل شده ابتدایی در برخورد با محلول رشد نمی‌کنند و هیچ اثر مشارکتی روی سرعت واکنش ندارند که این امر منجر به کاهش مقدار n می‌شود [۱۷].

طبق مکانیسم گزارش شده [۲۱] می‌توان حدس دیگری زد که سوپروکسید اصلی در تشکیل فیلم پلی ارنو آمینوفنول، ۳- آمینو فسوکسازون، دیمر حلقوی ارنو آمینوفنول است. بدین ترتیب به غیر از جذب سطحی، که خود باعث کاهش درجه واکنش نسبت به ماده اولیه می‌شود، درجه واکنش نسبت به ارنو آمینوفنول

گرمایگیر بودن فرایند است.

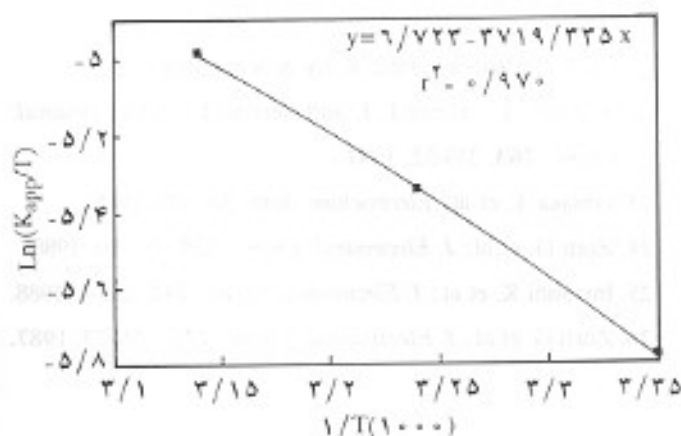
مقدار محاسبه شده برای ΔG^\ddagger حاکی از خودبخودی نبودن فرایند است که با روش تهیه پلیمر، یعنی اعمال پتانسیل برای شروع فرایند الکتروپلیمرشدن، مطابقت دارد.

نتیجه گیری

در این طرح فرایند الکتروپلیمرشدن ارتو آمینو فنول با روش ولتاژتری چرخه‌ای در محیط آبی اسیدی با استفاده از الکترودهای طلا، پلاتین و کربن شیشه‌ای در دماهای مختلف بررسی شد و سپس سرعت، ثابت سرعت، فاکتور پیش‌نمایی، انرژی فعالسازي، آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس فعالسازي مربوط به فرایند الکتروپلیمرشدن ارتو آمینو فنول معین شد.

مراجع

1. Imisides M. D. et al.; *Electroanalysis*; **3**, 879, 1991.
2. Deronzier A. and Moutet J. C.; *ACS. Chem. Res.*; **22**, 249, 1989.
3. Diaz A. F. et al.; *J. Chem., Soc. Chem. Commun.*; 635, 1979.
4. Diaz A. F.; *Chem. Scr.*; **17**, 145, 1981.
5. Ellis C. D. et al.; *Inorg. Chem.*; **22**, 1283, 1983.
6. Wang J. et al.; *Electroanal. Chem.*; **273**, 231, 1985.
7. Kellet R. M. and Spiro T. G.; *Inorg. Chem.*; **24**, 2378, 1985.
8. Mohilner D. M. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*; **84**, 3618, 1962.
9. Kitani A. and et al.; *Synth. Met.*; **18**, 341, 1987.
10. Kunimura S. et al.; *Macromolecules*; **21**, 8, 4, 1988.
11. Ohsaka T. et al.; *Electrochem. Acta.*; **33**, 63, 1988.
12. Barbero C., J. J. Silber and Sereno L.; *J. Electroanal. Chem.*; **263**, 333, 1989.
13. Barbero C. and J. J. Silber and Sereno L.; *J. Electroanal. Chem.*; **291**, 81-101, 1990.
14. Kudelski A. and Bukowska J.; *J. Molecular Structure*; **275**, 145-150, 1992.
15. Jackowski K. et al.; *J. Electroanal. Chem.*; **350**, 177-87, 1993.



شکل ۷ - $\ln(K_{app}/T)$ بر حسب $1/T$ برای الکتروپلیمرشدن ارتو آمینو فنول، $\Delta H^\ddagger = 3/816$ kJ/mol، $\Delta S^\ddagger = 138/956$ JK⁻¹mol⁻¹ و $\Delta G^\ddagger = 45/242$ kJ/mol.

تعیین توابع ترمودینامیکی فعالسازي برای فرایند الکتروپلیمرشدن ارتو آمینو فنول

نواع آنتالپی و آنتروپی فعالسازي از معادله آیرینگ براساس نظری قابل دستیابی است. برای ترسیم این معادله کافی است چند ثابت سرعت در دماهای متفاوت محاسبه شود. با توجه به اینکه ثابتهای سرعت ظاهری فرایند الکتروپلیمرشدن ارتو آمینو فنول در سه دما طبق جدول ۶ محاسبه شده‌اند، بنابراین می‌توان با ترسیم نمودار لگاریتمی (K_{app}/T) بر حسب عکس دما (شکل ۷) از شیب خط تابع آنتالپی فعالسازي (ΔH^\ddagger) و از آنتی لگاریتم عرض از مبدا تابع آنتروپی فعالسازي (ΔS^\ddagger) را محاسبه کرد.

همچنین، با توجه به رابطه‌ای که بین انرژی آزاد گیبس فعالسازي و آنتروپی و آنتالپی فعالسازي برقرار است (معادله ۳) می‌توان مقدار تابع انرژی آزاد گیبس فعالسازي را در ۲۵°C محاسبه کرد.

آنتروپی فعالسازي منفی بدست آمده است، که این علامت منفی تشکیل کمپلکس فعال منظم را همان گونه که فرض شد نباید می‌کند. زیرا، رشد زنجیر پلیمر شامل واکنشهای دو مولکولی بین کاتیون رادیکالهاست که باعث ایجاد نظم در سیستم و موجب کاهش آنتروپی می‌شود. دلیل دیگر اینکه کاتیون رادیکالهای تولید شده در طول الکتروپلیمرشدن خیلی بیشتر از ماده اولیه در محیط حل می‌شود [۱۶].

گرمایی که در یک واکنش شیمیایی جذب یا دفع می‌شود، مقداری ثابت است. بدین معنا، تغییر آنتالپی در فشار ثابت همان مقدار گرمایی است که در واکنش بین دو سیستم (سطح الکتروود) و محیط (سلول) برای تشکیل ماده مبادله می‌شود. برای فرایند الکتروپلیمرشدن ارتو آمینو فنول ΔH^\ddagger مقداری مثبت محاسبه شده است که بیانگر

- Chemical Rubber, John Wiley & Sons, 1986.
22. Barbero C., Silber J. J. and Sereno L.; *J. Electroanal. Chem.*; **263**, 333-52, 1989.
23. Ohsaka T. et al.; *Electrochim. Acta*, **33**, 639, 1988.
24. Zotti G. et al.; *J. Electroanal. Chem.*; **239**, 387-96, 1988.
25. Imanishi K. et al.; *J. Electroanal. Chem.*; **242**, 203-8, 1988.
26. Zotti G. et al.; *J. Electroanal. Chem.*; **235**, 259-73, 1987.
16. Wei Y. et al.; *J. Phys. Chem.*; **97**, 12842, 1993.
17. Wei Y. et al.; *J. Phys. Chem.*; **94**, 7716-21, 1990.
18. Wei Y. et al.; *J. Phys. Chem.*; **93**, 4878-81, 1989.
19. *Ibid.*, 495-99.
20. Laidler K. J.; *Chemical Kinetics*; 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 1993.
21. *Handbook of Chemistry and Physics*; Weast R. C. (Ed.).