Dopping Effect on Some Optical Properties of Poly methyl meth acrylate (PMMA)

تأثير التطعيم على بعض الخصائص البصرية للبولي مثيل ميثاكريلات (PMMA)

سناء سالم نجم
كلية التربية الأساسية - جامعة بابل

الخلاصة

تم في هذا البحث حساب بعض الخواص البصرية لغشاء (PMMA-CU) النانوي والمحضر في درجة حرارة الغرفة بطريقة الصب على قواعد من الزجاج ، وتضمنت دراسة الخواص البصرية (طيف النفاذيه، معامل الامتصاص،الانعكاسية، معامل الانكسار، معامل الخمود) وأظهرت النتائج أن اغلب هذه الخواص تزداد بصورة خطية مع زيادة التركيز.

الكلمات المفتاحية : البولي مثيل ميثاكريلات ، الخواص البصرية

Abstract

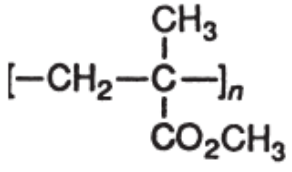
In this study we calculated some of the optical properties for (PMMA-CU) Nanoparticles film prepared in room temperature on glass substrate by using Casting Method .The optical properties included transmittance ,absorption coefficient ,reflectance ,refractive index and extinction coefficient .This results appeared that most properties are increasing Linearly with increasing the concentration.

Keywords : Poly methyl meth acrylate , optical properties

1 - المقدمة Introduction

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة واحدة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات (Layers) من ذرات مادة معينة لايتعدى سمكها مايكرو متر واحد أو عدة نانومترات [1] أن المادة الصلبة تصبح غشاء رقيق عند تحضيرها على شكل طبقات رقيقة مرسبة على أساس صلب بالطرق الفيزيائية أو التفاعلات الكيميائية.وتتمتع الأغشية بخواص فيزياوية تختلف عن خواص المواد المكونة لها . أن للأغشية الرقيقة أهمية كبيرة لاستخدامها في عدد كبير من المجالات البصرية لتصنيع المرايا الاعتيادية وعالية الانعكاسية وكواشف الأشعة الكهرومغناطيسية وفي أبحاث الفضاء وفي تصنيع الخلايا الشمسية [2] .

أن البولي مثيل ميثاكريلات(PMMA) هو عبارة عن بوليمر لدن حراريا وخطي التركيب ففي درجة حرارة الغرفة يكون مادة صلبة وصافية قابلة للتقطيع والبرادة وبسبب فقدانه التنظيم الفراغي المتكامل وبسبب وجود المجاميع الجانبية الضخمة يكون هذا النوع من البوليمر بتركيب غير بلوري (Amorphous) وهو يعد من البوليمرات المهمة بسبب كلفته الواطئة ودرجة انتقاله الزجاجي الواطئة كما أن الخاصية المميزة له هي الشفافية البصرية ومقاومته للظروف البيئية مما يجعله ذات فائدة في جميع التطبيقات التي يكون فيها مرور الضوء وانبعاثه مهمين [3] . ويوضح الشكل (1) الصيغة التركيبية لبوليمر البولي مثيل ميثاكريلات .



الشكل (1) الصيغة التركيبية لبوليمر البولي مثيل ميثاكريلات[4]

أن الاستخدامات الكثيرة للبوليمرات في المجالات التطبيقية جعل لها أهمية كبيرة إذا أظهرت هذه الأهمية من حقيقة واضحة هي إن البوليمرات تظهر بشكل عام تغيرات مختلفة في خواصها الفيزيائية عند تطعيمها أو تشويبها

(Doping) وبالرغم من ذلك فلاتـزال هناك بعض المشاكل التطبيقية الهندسية للبوليمرات مثل قلة صلابتها وقلة متانته مقارنة مع المعادن ولقد استخدمت طرق عديدة لتحسين هذه العيوب منها التطعيم والذي يكون بهيئة دقائق (Particle) أو قشور(Flakes) [5]. يهدف البحث الحالي إلى دراسة بعض الخواص البصرية لأغشية بوليمر(PMMA) النقية والمطعمة بمادة النحاس النانوي ومعرفة تأثير التطعيم على الثوابت البصرية وذلك للحصول على غشاء بمواصفات جيدة.

2 - الجزء النـظري Theoretical Part

ينتج طيف الامتصاص من ظاهرة الفقدان في الطاقة الناتجة من التفاعل الحاصل بين الضوء والشحنات التي تحتويها المادة إذ انه عندما تسقط حزمة ضوئية شدتها($I_\circ$)على غشاء فالشعاع النافذ تكون شدته (I) حسب قانون لامبرت Lambert Law [6]:

$$I = I_\circ \exp(-\alpha t) \quad \ldots\ldots (1)$$

حيث ان(α) معامل الامتصاص(Absorption coefficient) ويعرف بانه نسبة النقصان في فيض طاقة الاشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط [7] و(t) سمك الغشاء. ويمكن كتابة المعادلة (1) بالشكل الاتي :

$$\text{Ln } I/I_\circ = -\alpha t \quad \ldots\ldots(2)$$
$$\alpha t = 2.303 \log I/I_\circ \quad \ldots\ldots..(3)$$

وبما ان المقدار ($\log I/I_\circ$) تمثل الامتصاصية (Absorption) ويرمز لها(A) فيمكن كتابة المعادلة (3) بالشكل الاتي :

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

إما المقدار($I/I_\circ$) فيسمى النفاذية (T) (Transmittance) والتي يمكن تعريفها بأنها النسبة بين الطاقة الضوئية التي تنفذ من السطح إلى الطاقة الضوئية الساقطة على السطح , وترتبط مع الامتصاصية في العلاقة التالية [8]:

$$T = e^{-2.303A} \quad .....(5)$$

أما الانعكاسية (Reflectance) والتي يرمز لها (R) فتعرف على أنها نسبة طاقة الضوء المنعكسة إلى طاقة الضوء الساقطة ويمكن حسابها بموجب قانون حفظ الطاقة من العلاقة الآتية [9] :

$$R+T+A =1 \quad \ldots\ldots\ldots(6)$$

ومن معرفة الطول الموجي (λ nm) تحسب طاقة الفوتون (E) من العلاقة الاتية :

$$E = hU(ev) = \frac{1240}{\lambda} \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

اما معامل الخمود(Extinction coefficient) والذي يرمز له (K) فيعرف بأنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الاشعة الكهرومغناطيسية [10] ويمكن حسبلة من خلال المعادلة الاتية:

$$k = \alpha\lambda/4\pi \quad \ldots\ldots(8)$$

ويعرف معامل الانكسار على أنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في أي وسط معين ولطول موجي معين، ويمكن حسابة من المعادلة الاتية [11]:

$$n = \left[\frac{(1+R)^2}{(1-R)^2} - \left(k^2 - 1\right)\right]^{1/2} + \frac{(1+R)}{(1-R)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

ويمثل ثابت العزل(ε) Dielectric Constant قابلية المادة على الاستقطاب ويمثل استجابة المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد ويمكن حساب ثابت العزل بواسطة حساب معامل الانكسار ، والمعادلتين الاتيتين يحسب من خلالهما ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي على التوالي [12].

$\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ ……..…(10)

$\varepsilon_2 = 2nk$ ……..……(11)

ويعرف معامل الرقة (Coefficient of Fineness) والذي يرمز له (F) على أنه مقياس لحدة أهداب التداخل ويقاس من المعادلة الآتية[13]:

$$F = \frac{4R}{(1-R)^2} \quad \text{…… (12)}$$

3 - الجزء العملي Experimental Part

3-1 المواد المستخدمة

أ-المادة الأساس (Matrix Material)

أن المادة الأساس البوليمرية المستعملة في هذا البحث هي البولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) والمصنع من قبل (Major prodotti Dentari , Italy) ذات النقاوة (99.9%).

ب- مواد التطعيم (Reinforcing Material)

استعملت جسيمات النحاس النانويه Copper Nanoparticle [14] وهي على شكل مسحوق ذات لون الأسود الأرجواني والنقاوة (99.99%) والمجهزة من شركة (Nano shel USA) مع حجم حبيبي (20-30nm).

3-2 تقنية التحضير (Preparation technique):

تم تحضير محلول بولي مثيل ميثاكريلات من إذابة (1g) من مادة البولي مثيل ميثاكريلات في حجم (30 ml) من الكلوروفورم إذ تم استخدام جهاز(Magneti stirrer) في عملية الخلط للحصول على محلول أكثر تجانساً وبدرجة حرارة الغرفة ثم أضيفت النسب ألوزنيه (5%,10%) من مادة النحاس النانوي وخلطت لمدة (10) دقائق للحصول على مزيج أكثر تجانس ثم استخدمت طريقة الصب (Casting Method) وذلك لعدم الحاجة إلى تقنيات متقدمه لتحضير الأغشية من هذه الخلائط إذ صبت كل واحدة من هذه النسب على قواعد من الزجاج (Petri dish) الموضوعة على سطح أفقي بعد أن تم موازنتها وتنظيفها بالماء المقطر والأسيتون ثم تركت لتجف في درجة حرارة الغرفة ولمدة (24) ساعة بعد ذلك تم إخراج الاغشية وقياس السمك لجميعها ا بواسطة المايكروميتر وكانت قيمته (0.2 mm) .

3-3 الأجهزة المستخدمة Instrument

شملت دراسة الخواص البصرية تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية لأغشية (PMMA-CU) النانويه عند درجة حرارة الغرفة باستخدام جهاز قياس الطيف نوع ((Double-Beam Spectrophotome(UV-1800) والمصنع من شركة (Shemadzo) اليابانية ولمدى من الأطوال الموجية(200-1100 nm).

4. النتائج والمناقشة Results and discussion

تم حساب قيم النفاذية من العلاقة (5) وتبين النتائج في الشكل (2) ان اغشية PMMA النقية ذات نفاذية عالية في منطقة الطيف المرئي والمنطقة تحت الحمراء القريبة مع نفاذية قليلة في المنطقة فوق البنفسجية تزداد بشكل حاد عند قيم الأطوال الموجية (290-320nm) وتسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية. ويبقى هذا السلوك لكل النماذج ولكن يقل بازدياد التركيز المضاف بسبب زيادة الامتصاصية للذرات الشائبة.

وبالاعتماد على طيفي الامتصاصية والنفاذية تم حساب الانعكاسية من العلاقة (6) أذا نلاحظ من الشكل (3) أن الانعكاسية تكون قليلة عند قيم الطاقات القليلة ثم تزداد إلى أن تصل إلى قيمة معينة بعدها تبدأ بالانخفاض السريع عند الطاقات العالية وتفسير ذلك أن الامتصاص يكون قليل عند الطاقات الأقل من فجوة الطاقة تقريبا وان نقصان النفاذية ناتج عن زيادة الانعكاس من سطح الغشاء حسب العلاقة (6) وعند الطاقات الأعلى من فجوة الطاقة فان الامتصاص يزداد مما يسبب نقصان في الانعكاسية.

تم حساب معامل الامتصاص للأغشية المحضرة بدلالة طيف الامتصاصية من العلاقة (4) وتبين من الشكل (4) إن معامل الامتصاص يكون قليل عند الطاقات الواطئة وفيها تكون احتمالية الانتقالات الالكترونية قليلة وتزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص باتجاه الطاقات العالية . وقد أظهرت النتائج أن زيادة نسب التطعيم أدت إلى زيادة واضحة في جميع قيم معامل الامتصاص ، وان قيمة معامل الامتصاص أقل من (10^4 cm^{-1}) مما يدل على أن الانتقالات الإلكترونية هي انتقالات الكترونية غير مباشرة.

تم حساب قيم معامل الخمود من المعادلة (8) إذ نلاحظ من الشكل (5) أن معامل الخمود يزداد تدريجيا بزيادة طاقة الفوتون ثم يعقب ذلك زيادة سريعة عند الطاقات العالية وهذا يدل على إن هنالك زيادة في الامتصاصية أدت بدورها إلى زيادة معامل الامتصاص حسب المعادلة (4) ومن ثم زيادة معامل الخمود وعند التطعيم نلاحظ أن المنحنيات تسلك سلوك اخر فنلاحظ ان معامل الخمود ينخفض عند قيم الطاقات الاقل من حافة الامتصاص ثم يزداد عند الطاقات العالية وهذة النتيجة تعكس وجود انتقالات الكترونية.

تم حساب قيم معامل الانكسار باستخدام المعادلة (9) ونلاحظ من الشكل (6) أن طبيعة منحني معامل الانكسار مشابهة تقريبا لطبيعة منحني الانعكاسية وذلك ناتج عن اعتماد حساب قيم معامل الانكسار على قيم الانعكاسية حسب المعادلة (9) أما عند التطعيم فان أعلى قيمة يصل لها معامل الانكسار تنحرف نحو الطاقات الواطئة .

من المعادلة (10) تم حساب ثابت العزل الكهربائي الحقيقي فيظهر في الشكل (7) أن طبيعة منحني ثابت العزل الكهربائي الحقيقي يشابه طبيعة منحني معامل الانكسار حيث يكون تأثير معامل الخمود قليل جداً مقارنة بتأثير معامل الانكسار ويمكن إهماله وخاصة عند الطاقات الواطئة أما عند زيادة نسب التطعيم نلاحظ أن طبيعة منحني ثابت العزل الحقيقي لم تتغير شكلاً ولكن كان هناك تغير في موقع القمم نحو الطاقات العالية.

وباستخدام المعادلة (11) تم حساب ثابت العزل الكهربائي الخيالي ويلاحظ في الشكل (8) أن طبيعة منحني الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي يشابه طبيعة منحني معامل الخمود وذلك لارتباطه معه وفق المعادلة (11).

بالاعتماد على المعادلة (12) تم حساب قيم معامل الرقة ويلاحظ في الشكل (9)زيادة معامل الرقة زيادة خطية مع زيادة التركيز والسبب أن معامل الرقة يعتمد بصورة أساسية على كمية الضوء المنعكس إذ أن طبيعة معامل الرقة يشابه طبيعة الانعكاسية اعتمادا على العلاقة (12). أما في حالة التطعيم فان أعلى قيمة يصل لها معامل الرقة تكون عند الطاقات الواطئة .

الاستنتاجات

في ضوء البحث الحالي تم استنتاج مايلي:

1- أن كل من الامتصاصية والانعكاسية تزداد بزيادة نسبة التطعيم بينما تنخفض النفاذية .

2- أن تطعيم بوليمر البولي مثيل ميثاكريلات بالنحاس النانوي أدى إلى تغير في الخواص البصرية حيث ازداد معامل الامتصاص للأغشية المحضرة بزيادة نسبة التطعيم.

3- أن الأغشية المحضرة ذات امتصاصية عالية في المنطقة فوق البنفسجية وامتصاصية واطئة في المنطقة المرئية وبهذا يمكن استخدامها في صناعة النوافذ الذكية (smart windows) .

References

1.K.L.Chopra,"Thin Films Phenomena", McGraw–Hill Book Company ,New York,(1969) .

2.K.L.Chopra and L.Kour , "Thin Film Device Application" ,Indian institute of technology ,New Delhi, Indian, NewYork ,(1983).

3- عليوي، صلاح محسن،" أساسيات علم البوليمير" ،جامعة الموصل،كلية العلوم ،(1971).

4.J.Fink,"Reactive Polymers Fundementals and applications ",William Andrev, Inc. U.S.A, (2005).

5. M. Koleva , A.Zheglova ,"Elector physical characteristics of polymer composites", (2009).

6. Y.N. Aljammal, " Solid State Physics" (2nd Ed.), Al-Mosel University ,(2000).

7- جياد ,سامي سلمان" الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية SnO_2 المشوبة بالفلور والمشعة بأشعة كاما " رسالة ماجستير ,كلية العلوم للبنات, جامعة بغداد,(2005) .

8. J. H. Nahida ," Spectrophotometric Analysis for the UV-Irradiated (PMMA)", International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS,Vol.12, No,2,(2012).

9.N.M.Saeed and A.M.Suhail," Enhancement the Optical Properties of Zinc Sulfide Thin Film For Solar Cell Applications", Iraqi Journal of Science, Vol.53, No.1,(2012).

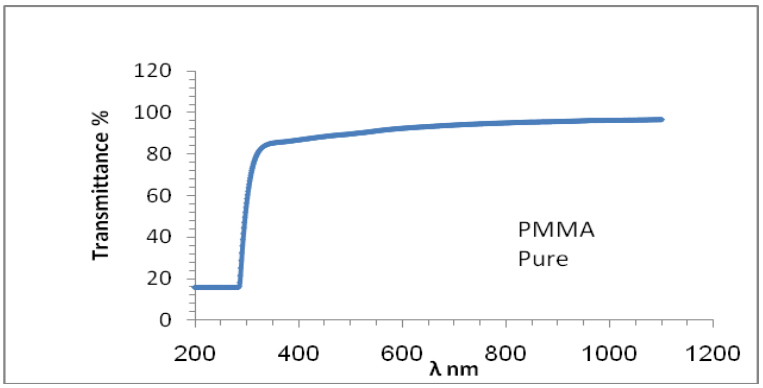
10. S.M. Ze and Kwok .Ng ," Physics of semiconductor devices"3rd,National Chiao Tung Uni.,John Wiley and Sons ,Inc ,Publication,(2007).

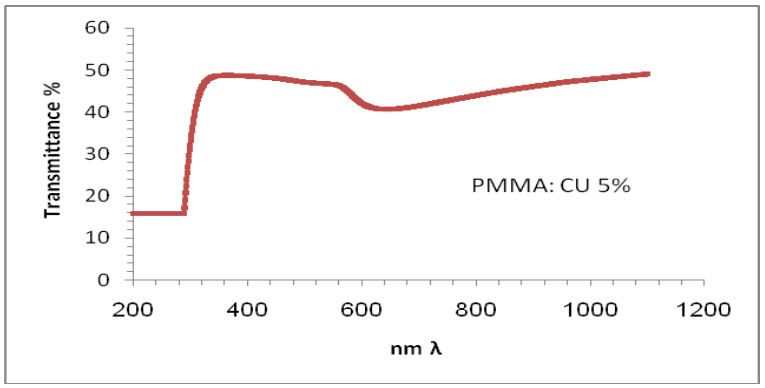
11. B. H. Rabee, M.Ali and A.Hashim,"study of effect of titanium oxide on some optical properties of polystyrene", Journal of Babylon university pure and Applied sciences,Vol.21, No.4, (2013).

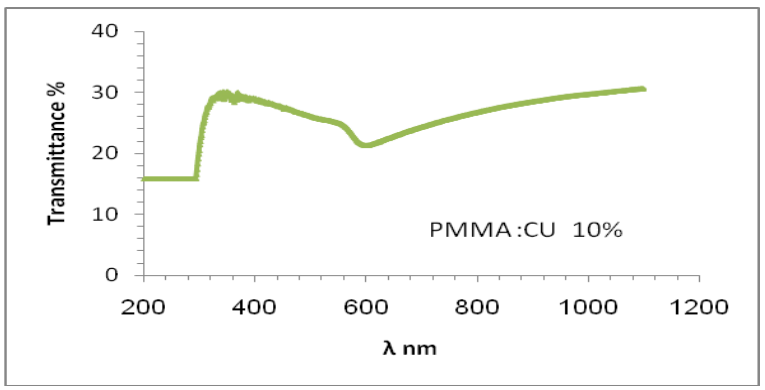
12.M.H. AL-humairi ,"Study the Optical and Electrical Properties of(PVA-Ag)and(PVA-TiO_2) Nanocomposites", M.Sc. Thesis, University of Babylon, College of Education for Pure Sciences,(2013).

13. S.H. Abd Al- Amiree ," Effect of Gamma Ray and Temperature on Some Physical Properties of Poly Styrene- Butadien (SBR)", M.Sc. Thesis , College of Science, Babylon University ,(2003).

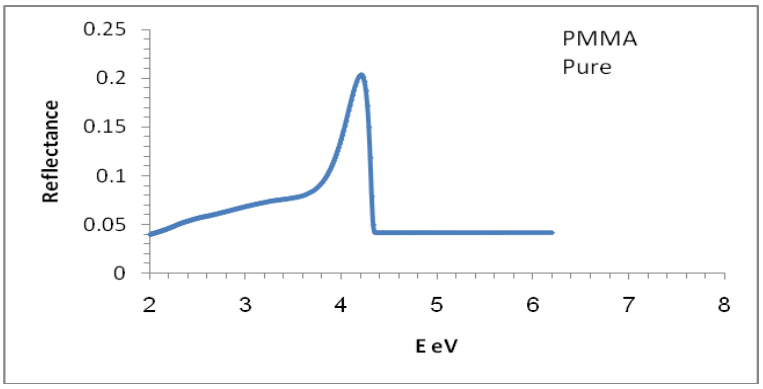
14- الشيخلي، محمد عبد الستار " علم النانويات وتقانتها " , الطبعة الأولى ، بيروت ، (2012) .

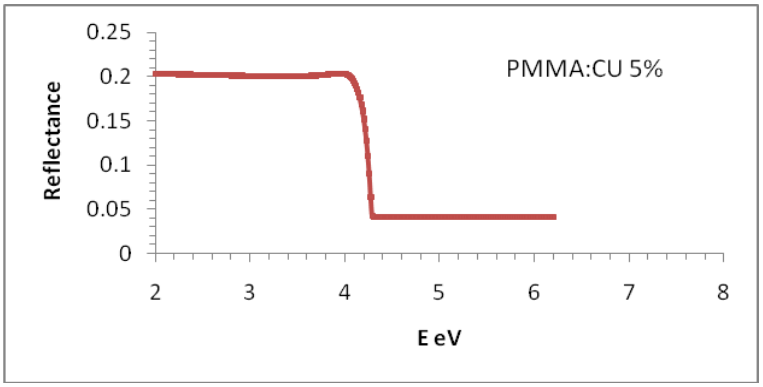


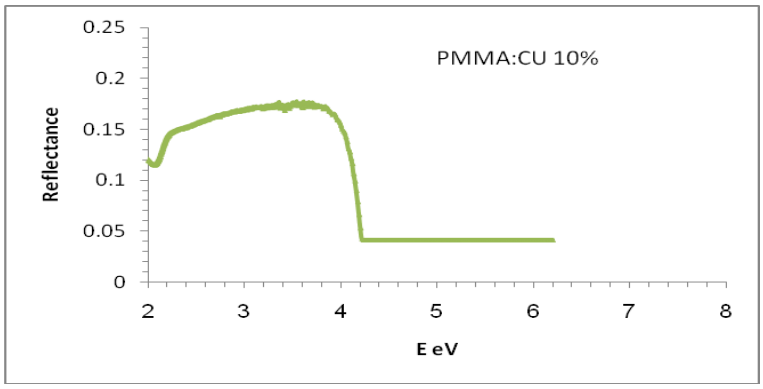




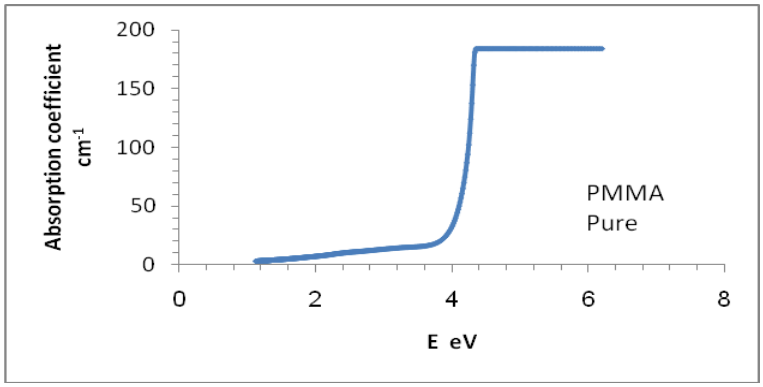
الشكل(2) طيف النفاذية كدالة للطول ألموجي لأغشيةPMMA النقية والمطعمة

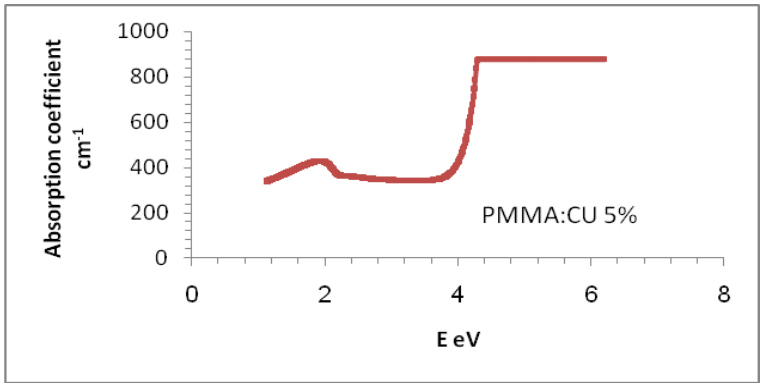


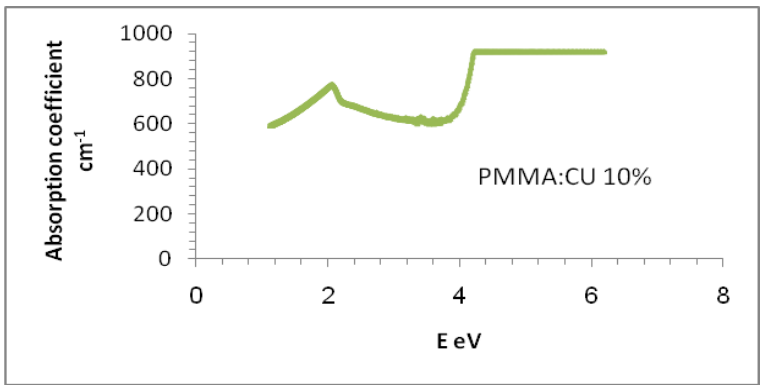




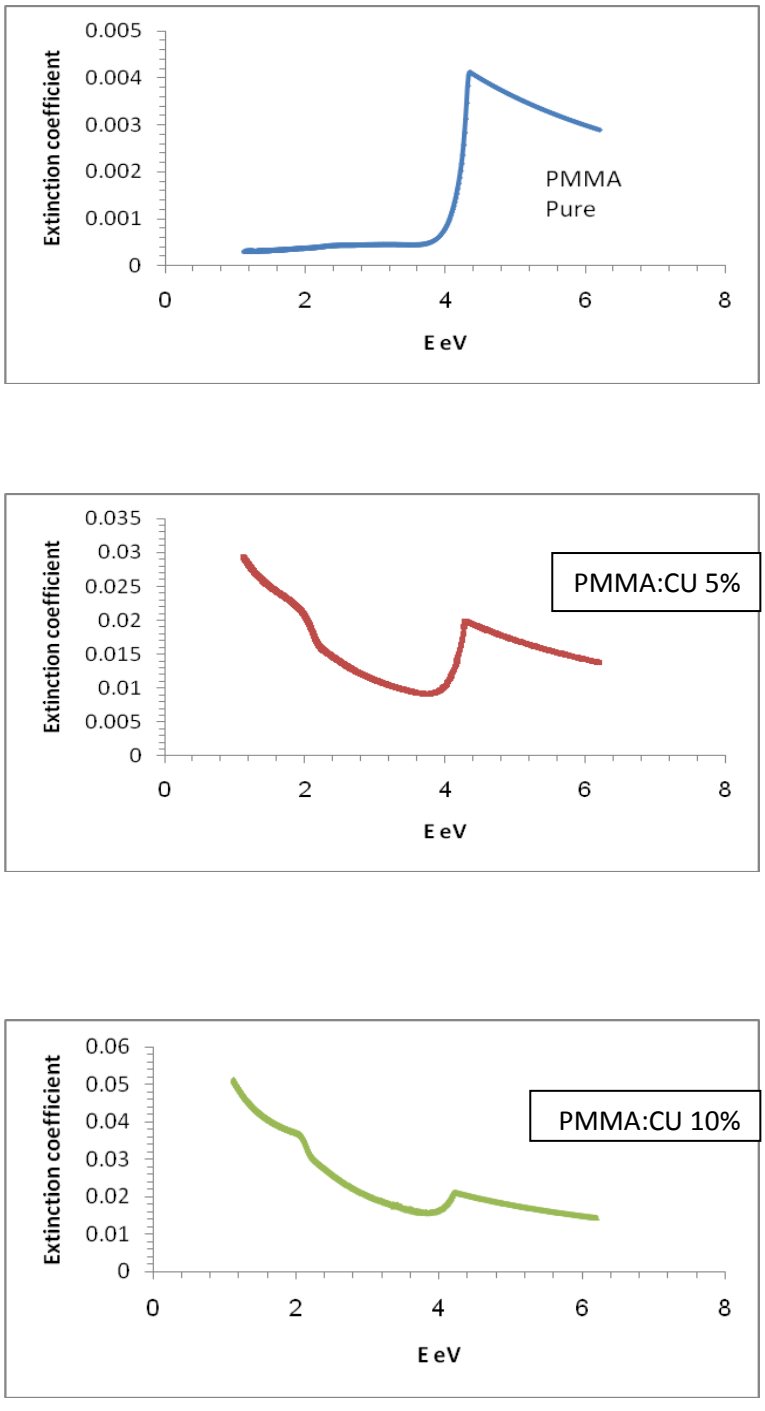
الشكل(3) طيف الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشيةPMMA النقية والمطعمة



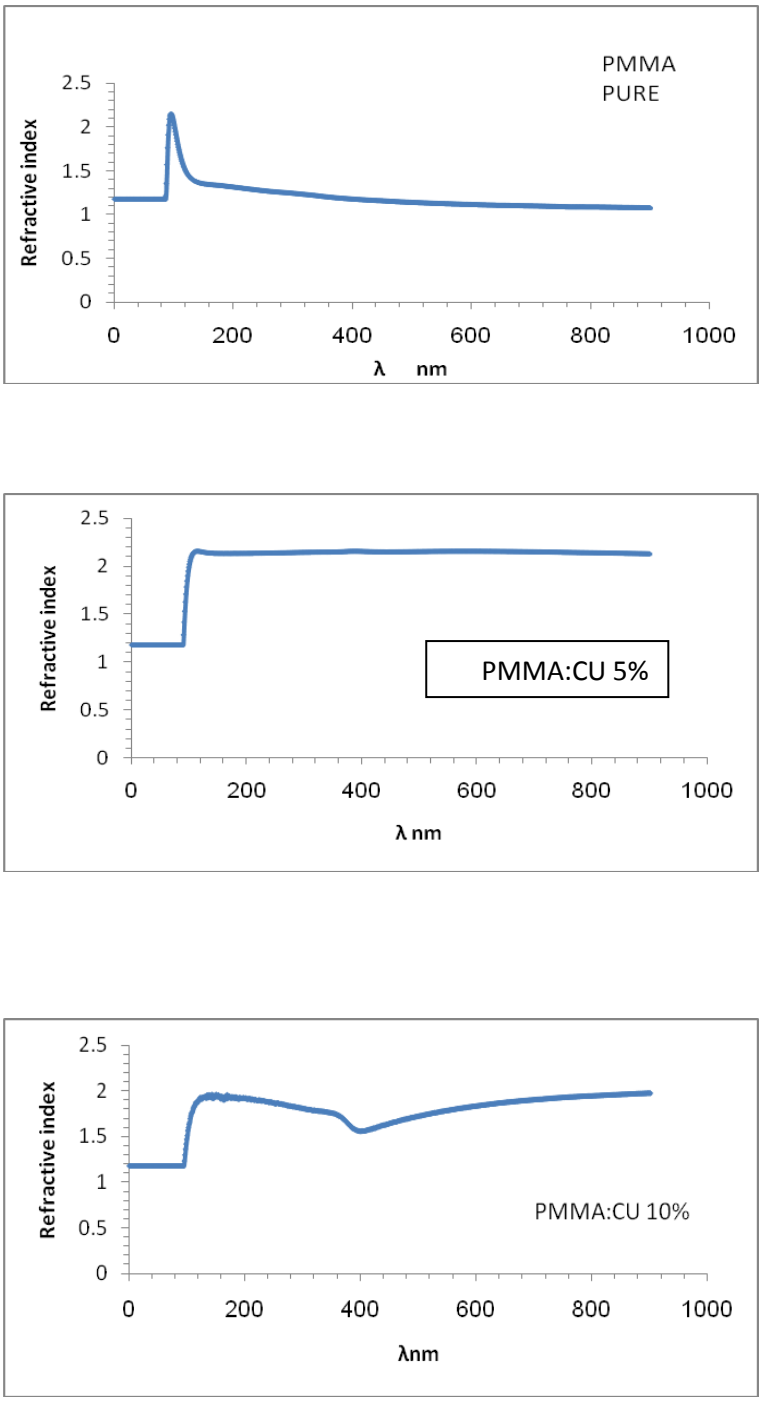




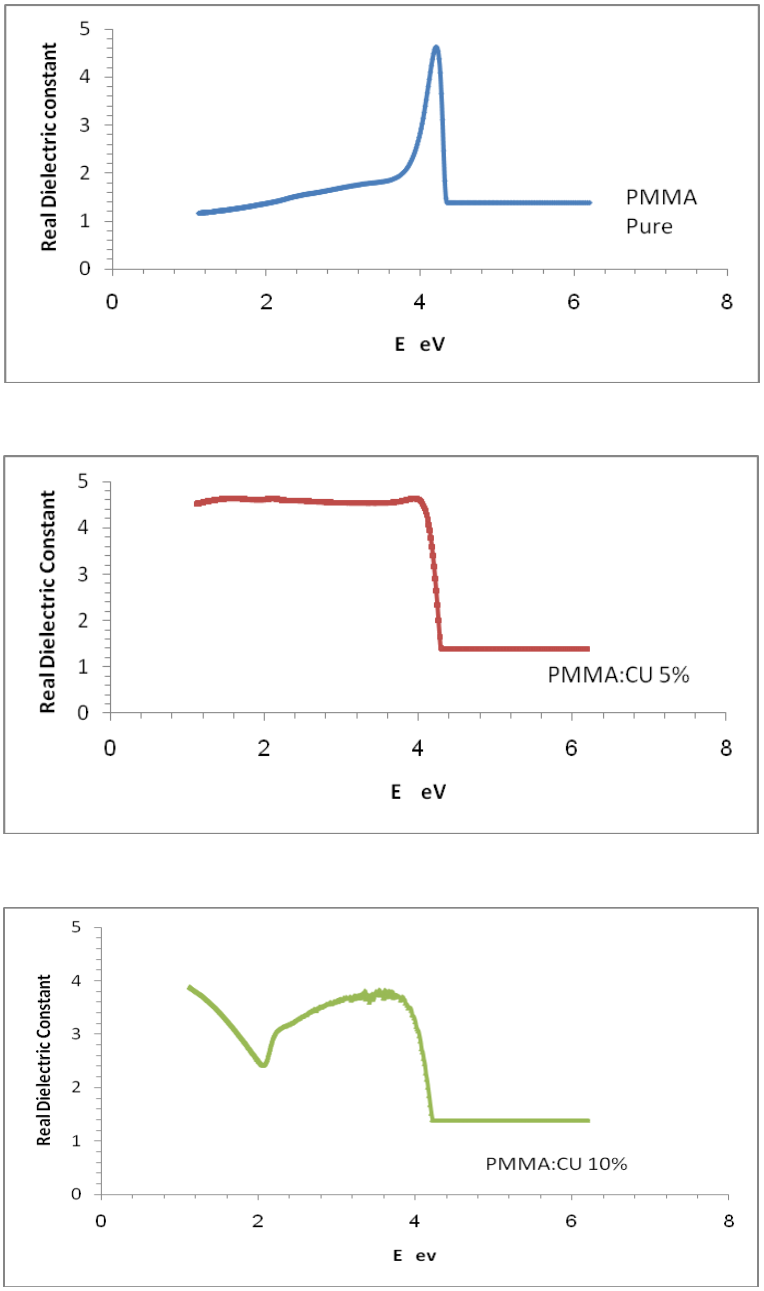
الشكل(4) معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشيةPMMA النقية والمطعمة



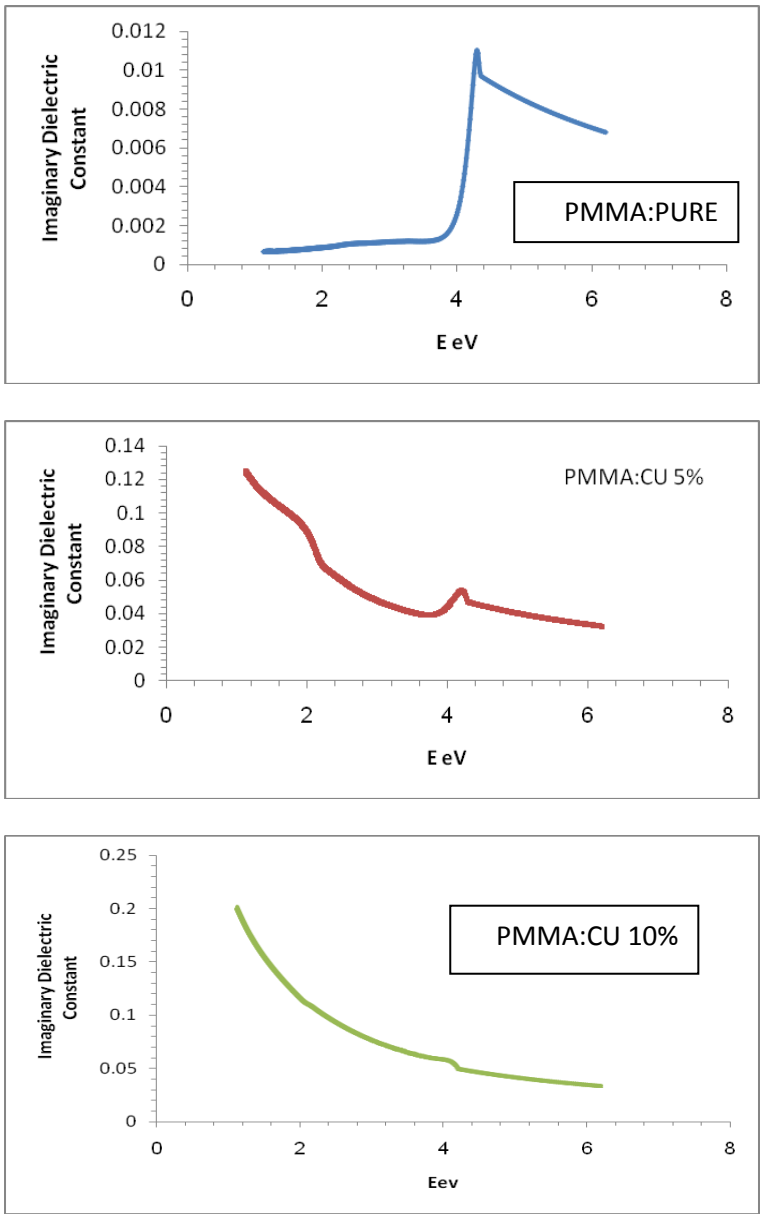
الشكل(5) معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشيةPMMA النقية والمطعمة



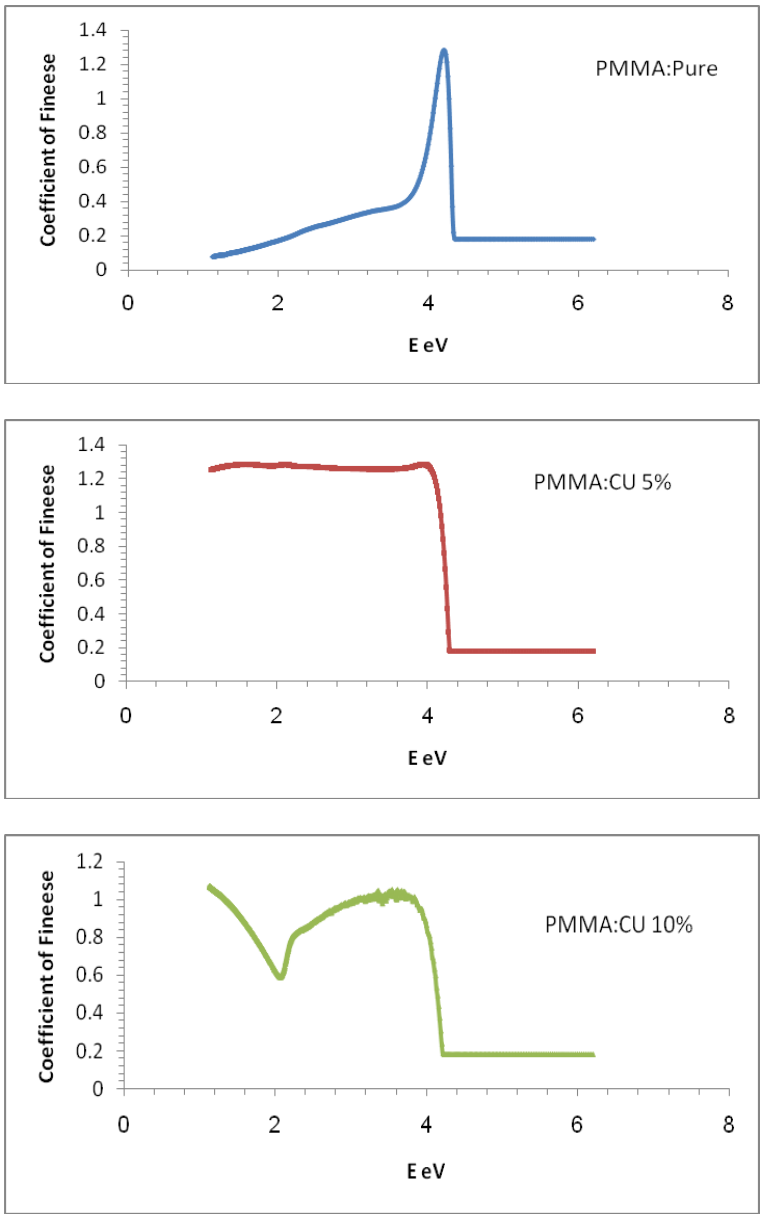
الشكل(6) معامل الانكسار كدالة للطول ألموجي لأغشيةPMMA النقية والمطعمة



الشكل(7) ثابت العزل الكهربائي الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون لأغشيةPMMA النقية والمطعمة



الشكل(8) ثابت العزل الكهربائي الخيالي كدالة لطاقة الفوتون لأغشيةPMMA النقية والمطعمة



الشكل(9) معامل الرقة كدالة لطاقة الفوتون لأغشيةPMMA النقية والمطعمة