مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية المجلد23 (3) 2010

دراسة الثوابت البصرية لبولي مثيل ميثاكريلايت(PMMA) المشوب بالمثيل البرتقال($C_{14}H_{14}N_3O_6S^-$) وبنسبتي 2% و4%

جاسم حافظ محمد

قسم الفيزياء ، كلية التربية ،الجامعة المستنصرية

الخلاصـة

درس تأثير التشويب بمثيل البرتقالي($C_{14}H_{14}N_3O_6S^-$) في الثوابت البصرية معامل الانكسار(n)،معامل الخمود(K_0)،الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي(ε_r و ε_i) للبولي مثيل ميثاكريلات (PMMA)، وبنسبتي (2%) و(4%). وبسمك مقداره (145 µm) تمت هذه الدراسة من خلال تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية في مدى الطيف (190-900) nm، النتائج اظهرت ان جميع الخصائص التي تمت دراستها تزداد بزيادة نسبة التشويب ماعدا النفاذية التي تقل بزيادة التشويب.

المقدمـة

البوليمرات عبارة عن مركبات كيميائية عملاقة مكونة من عدد كبير من المجاميع الذرية المرتبطة مع بعضها بأواصر كيميائية مكونة سلاسل طويلة . وتدعى عناصر هذه السلاسل بالوحدات المتكرر *Repeating units* وهي تكافىء المونومير *Monomer* الذي يمثل الوحدة الاساسية لبناء البوليمر [1، 2] .

يمكن تقسيم البوليمرات القطبية على مجموعتين تبعا لسلوكها العازل[3] . الاولى تظهر سلوكا عازلا في منطقة الترددات الواطئة [10^1 - 10^6] هيرتز،اما المجموعة الاخرى فتظهر عزلا في منطقة الترددات العالية [10^6 - 10^{12}] هيرتز. ويصنف البولي مثيل ميثاكرلايت ضمن المجموعة الثانية ويرمز له باختصارPMMA وله تسميات عديدة منها الزجاج العضوي(Organic Glass) اوالبرسبكس(Perspex) [3,1]. يعد بولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) من المواد المهمة صناعياً لتميزه بالمتانة والشفافية مما يجعله *بديلاً* ملائماً للزجاج في الاستعمالات المنزلية ويستعمل في الطلاء وكذلك يستعمل في صناعة الالياف البصرية ويسمى *Plastic Optical Fibres*(*POF*) بسبب قلة تكاليفه وخفة وزنه جعله بديلا من *Glass Optical Fibres* (*GOF*) [6,1]. الرمز الكيمياوئي لPMMA يوضح في الشكل(1) [5, 4, 2 ,1].وهو عديم اللون يحضر بالبلمرة الكيميائية بأستعمال بيروكسيد البنزويل كبادىء او باستخدام الاشعاع كما يحضربالبلمرة العالقة والمستحلبة والمحاليل ذو قوام صلب في دراجة حرارة الغرفة، وذو خصائص ضوئية جيدة ومقاومة عالية لعوامل الطقس ويتسم بالثبات تجاه الحوامض والقواعد لكنه ذو مقاومة ضئيلة للخدش ويعد احد البوليمرات الحساسة

للضوء والاشعة المؤينة، اذ يتحلل بالتشعيع ان من اهم الخصائص الفيزيائية للبوليمر *PMMA* مبينة في الجدول رقم(1) [1].

يمتاز PMMA بكونه من البوليمرات المتأثرة بالحرارة (لدنة حرارياً) ففي درجة حرارة الغرفة يكون مادة صلبة وصافية قابل للتقطيع والبرادة، وبارتفا ع درجة الحرارة يصبح أكثر ليونة وبالوصول إلى درجة الحرارة (T_g=105^{o}C) التي تمثل درجة حرارة الانتقال الزجاجي لـ PMMA تبدأ خصائص المرونة وقابلية المد والتشكيل بالظهور مما يوفر إمكانية تشكيله بالحرارة إلى أشكال معقدة ومختلفة. كما يمتاز PMMA بالشفافية العالية ،إذ تبلغ نفاذية الضوء العملية خلاله (92%) مقارنة بالقيمة النظرية التي تبلغ (92.3 %) عند الأطوال الموجية (360 nm – 100 nm) عند سمك (2.54 cm) ويكون شفاف بالنسبة الى الضوء المرئي ليوفر بديلاً من الزجاج .فعلى الصعيد الكيميائي يعد *PMMA* مادة مقاومة للحوامض والمواد الكيميائية القلوية المخففة لكنه يذوب في المذيبات العضوية مثل البنزين، والتلوين ،والكلوروفورم. تعد قابلية الذوبان والانصهار والكثافة الواطئة والمرونة المطاطية من الخصائص الجذابة لاستعمال بعض البوليمرات في مجالات عديدة فيمكن استخدامها في كل من الخلايا الشمسية والخلايا الكيميائية الضوئية (Photo Chemical Cell) والمفاتيح الضوئية (Optical Switching) وعناصر الذاكرة والبطاريات الشمسية و أجهزة التحسس، مثل تحسس الرطوبة والغازات وأجهزة التسجيل الضوئي كما يمتاز PMMA بالشفافية العالية ويكون شفاف بالنسبة الى ضوء المرئي ليوفر بديلاً من الزجاج يستعمل ألواح شفافة واقية في الطائرات ،المصانع ،البيوت الزجاجية والمختبرات في التقنيات البصرية المعقدة مثل العدسات والمواشير لسهولة تصنيعه وتشكيله فضلا" عن رخص ثمنه. ومؤخراً أستعمل في حقل الكواشف الذكية ويهدف هذا البحث الى دراسة اثرالتشويب في الخواص البصرية للغشاء البوليمر [8,7] .

الجزء العملي

لتحضير مادة البولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) استخدمت طريقة الصب وذلك لعدم احتياجها إلى تقنيات متقدمة وأجهزة معقدة، ويمكن بوساطتها تحضير نماذج ذي مساحة كبيرة نسبيا وذي سمك متساو تقريبا.

حضرت النماذج على شكل أفلام مكونة من خليط من البوليمرالنقي المجهز من شركة *General Dentaurum* (General *Purpose reagent BDH-Limited Poole* شركة المجهز الحديد كلوريد ثاني وملح الالمانية *)* *England)* وبنقاوة (99.99%)عن طريق إذابة 0.1gram من *PMMA* في 5 ml الكلورفورم ثم صب الخليط في أحواض زجاجية للحصول على أغشية بوليمرية نقية(pure)ومن ثم نحصل على أغشية بوليمرية مشوبة وبنسب تشويب 2% و4% من مادة مثيل البرتقال ($C_{14}H_{14}N_3O_3S^-$)[9] ثم صب الخليط في أحواض زجاجية للحصول على أغشية بوليمرية مشوبة . قيس سمك النماذج المحضرة باستخدام جهاز *Electronic Digital Micrometer* ذي المدى *0.25mm/0- 1* *(0.001nm/0.0001)* . سجل طيفي النفاذية والامتصاصية باستخدام مطياف

من نوع *(UV-160A UV-VIS Recording Spectrophotometer)* المصنع من شركة shiamizda اليابانية ولمدى من الأطوال الموجية يتراوح بين *nm (200-900)* وقد سجلت جميع القياسات في درجة حرارة الغرفة.

النتائج والمناقشة

الامتصاصية (A) Absorption :

حسبت الامتصاصية من الجهاز المطياف مباشرة ونلاحظ من الشكل رقم (2) علاقة الامتصاصية مع الطول الموجي ونحصل على اعلى قيمة اللامتصاصية *ل*PMMA المشوب بنسبة شائبة 4% وثم يليه بنسبة شائبة 2% واخيراً النقي والا ان تلك الزيادة تختلف من منطقة الى اخرى بالنسبة الى الاطياف الموجية في منطقة طيف للأشعة فوق البنفسجية (UV) تكون الامتصاصية اعلى مايمكن نسبةالى منطقة الاشعة المرئية (VIS)ومنطقة طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) اي تزداد الامتصاصية بزيادة نسبة التشويب .

النفاذية (T) Transmission:

حسبت النفاذية من الجهاز المطياف مباشرة ونلاحظ من الشكل رقم (3) علا قة النفاذية مع الطولالموجي ونلاحظ اقل قيمة للنفاذية في منطقة طيف للأشعة فوق البنفسجية (UV) وتبدأ الزيادة عند الطول الموجي 300nm تقريباً ونلاحظ النفاذية تقل بزيادة نسبة التشويب اي البوليمر النقي له نفاذية اعلى من البوليمر المشوب بنسبة شائبة 2% و يليه اخيراً البوليمر المشوب بنسبة شائبة 4% ومنه نلاحظ منحني النفاذية بعكس منحني الامتصاصية .

الانعكاسية (R)Reflection :

حسبت الانعكاسية من طيف الامتصاصية والنفاذية بموجب قانون حفظ الطاقة حسب العلاقة الآتية[10]

$$R+ T +A=1 \quad \text{----------(1)}$$

يمثل الشكل (4) منحني الانعكاسية دالة للطول الموجي للبوليمر النقي والمشوب بنسبتي 2% و4%، ونلاحظ من الشكل بان الانعكاسية من الطول الموجي 190 nm الى240 nm اي في منطقة طيف للأشعة فوق البنفسجية (UV) تقل الانعكاسية بزيادة نسبة التشويب وبعدها تزداد الانعكاسية بزيادة نسبة التشويب في منطقة طيف الاشعة المرئية (VIS) ، ومنطقة طيف الاشعة تحت الحمراء(IR) اي من الطول الموجي 290nm تتزايد بزيادة الطول الموجي مع

ملاحظة ان الانعكاسية للبوليمر المشوب بنسبة شائبة 4% تكون قيمتها 0. 650 اعلى من البوليمر المشوب بنسبة شائبة 2% التي تصل الى القيمة 0.644 اما البوليمر النقي تكون قيمة الانعكاسية له 0 .433

معامل الامتصاص (α) Absorption Coefficient :

يعرف معامل الامتصاص بانه نسبة النقصان في شدة الاشعاع بالنسبة الى وحدة المساحة باتجاه انتشار موجة الوسط . [10]

حسب معامل الامتصاص(α) من طيف الامتصاصية باستخدام العلاقة الاتية . [11,13]

$$\alpha = 2.302 \frac{A}{t} \quad \text{..... (2)}$$

اذ t: سمك البوليمر

يبين الشكل (5) علاقة معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون، اذ نلاحظ تغيير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون للبوليمر يكون معامل الامتصاص في البداية قليل عند طاقات الفوتون القليلة،اذ تبدأ من 1.4eV الى 4.9 eV ومن ثم يزداد معامل الامتصاص عند طاقة الفوتون من4.9 eV الى 6.4 eV و الشكل العام للمنحني يلاحظ زيادة معامل الامتصاص بزيادة نسبة التشويب للبوليمر

معامل الخمود (ko)Extinction Coefficient:

يعد معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة من الغشاء الرقيق أي يمثل الجزء الخيالي لمعامل الانكسار المعقد وحسب معامل الخمود من العلاقة الآتية.[12,13]:

$$k_o = \frac{\alpha \lambda}{4 \pi} \quad \text{---------- (3)}$$

اذ λ الطول الموجي

نلاحظ من الشكل رقم (6) سلوك معامل الخمود مع طاقة الفوتون مشابه لسلوك معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون و ذلك لارتباط معامل الخمود مع معامل الامتصاص ويتناسب طرديا حسب العلاقة اعلاه ولكن اقل قيمة منه اي يقل معامل الخمود عند الطاقات الفوتون القليلة ويزداد عند طاقات الكبيرة وبصورة عامة يزداد معامل الخمود بزيادة نسبة التشويب .

معامل الانكسار (n_O)Refractive Index :

تم حساب معامل الانكسار من العلاقة الاتية.[10، 3]

$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - \left(k_0{}^2 + 1\right)\right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \qquad \text{---------- (4)}$$

اذ k_o : معامل الخمود .

يبين الشكل (7) علاقة معامل الانكسار مع طاقة الفوتون ومن الشكل نلاحظ أعلى قيمة لمعامل الانكسار تسجل عند طاقة الفوتون 4.6 eV للبوليمر المشوب بنسبة شائبة 4% وتكون قيمة معامل الانكسار 6 اما للبوليمر المشوب وبنسبة شائبة 2% وتكون قيمة معامل الانكساراقل ويليه النقي.ونلاحظ معامل الانكسار يزداد بزيادة نسبة التشويب .

حساب ثابت العزل الكهربائي (ε) Dielectric Constant :

اذ ε ثابت العزل المعقد الذي يمكن ايجاده من المعادلة الاتية [10,3] .

$$\boldsymbol{\varepsilon = \varepsilon_r - i\varepsilon_i} \qquad \textbf{---------- (5)}$$

$$\varepsilon_r = n^2 - k_0{}^2 \qquad \text{---------- (6)}$$

اذ

ε_r الجزء الحقيقي من ثابت العزل ε_i الجزء الخيالي من ثابت العزل

$$\varepsilon_i = 2nk_0 \qquad \text{---------- (7)}$$

حسب ثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي(ε_r) والخيالي (ε_i) من خـلال المعادلتين 6و 7

يمثل الشكل (8) العلاقة بين الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي مع طاقة الفوتون ويوضح هذا المنحني التشابه بينه وبين منحني معامل الانكسار وذلك بسبب العلاقة الرابطة بينهما حسب المعادلة رقم (6)التي تصل اعلى قيمة للجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي عند طاقة الفوتون 4.4 eV بالنسبة للبوليمر المشوب بنسبة شائبة 4%وبعدها تقل قيمة

قيمة الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي عند طاقة الفوتون 5.1 eV بالنسبة الى البوليمر المشوب بنسبة شائبة 2% واخيراً للبوليمر النقي عند طاقة الفوتون 4.7eV .

يمثل الشكل (9) العلاقة بين الجزء الخيالي مع طاقة الفوتون ويوضح هذا المنحني التشابه بينه وبين منحني الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي مع طاقة الفوتون بالنسبة الى تسجيل اعلى قيم للطاقة الفوتون ولكن دائماً قيمة الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي اعلى من قيمة الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي .

الشكل العام للمنحني الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي مع طاقة الفوتون و الجزء الخيالي مع طاقة الفوتون نلاحظ زيادة الجزء الحقيقي و الجزء الخيالي بزيادة نسبة التشويب للبوليمر.

الاستنتاجات

1- نلاحظ قيم الامتصاصية والانعكاسية دالة للطول الموجي تزداد بزيادة نسبة التشويب2% و4%

2- النفاذية دالة للطول الموجي تقل بزيادة نسبة التشويب.

3- ان تشويب البولي مثيل ميثاكريلات PMMA بمادة مثيل البرتقال ($C_{14}H_{14}N_3O_6S^-$)وبنسبتي تشويب مقدارها 2% و4% ادى الى زيادة في قيم الثوابت البصرية دالة لطاقة الفوتون الساقط بزيادة نسبة التشويب مثل k_0 ، n ، ε_r ، ε_i .

المصادر

1 - عبد الحسين ، علي محسن (2000) "دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لتوليفات شمعية بوليمرية وتأثير أشعة كاما على تلك الخصائص التركيبية ". أطروحة ماجستير -الجامعة المستنصرية-كلية التربية

2 -هاشم ، عقيل يوسف ,(1988) " الخصائص الانتقالية لبعض البوليمرات التوصيل الكهربائي في بولي حامض الأكريك ". أطروحة ماجستير -جامعة البصرة -كلية التربية.

3- David, A. Katz (1998), " POLYMERS" J. Chem. Educ., 50: 434

4– Boxel, A. D.(2005). Bragg Gratings in Hotosensitive Graded Index Polymer Optical Fibres Katholieke Universiteit Euven

5 - Mervyn ,K. (2007). "INTRINSIC, SINGLE-MODE POLYMER OPTICAL FIBER SENSORS FOR ARGESTRAIN APPLICATIONS"North Carolina State University in for the Degree of Doctor of Philosophy

6– Neher, D.(2009)." Physical and Engineering Properties of Polymers" Short-Script of the Lecture partП ,PP 1 - 18

7- Ahmad A.H., Awatif A.M. and Zeid Abdul-Majied "Dopping Effect On Optical Constants of Polymethylmethacrylate (PMMA) " Eng. & Technology, Vol.25, No.4,PP 558-568 (2007).

8-Marvin B. K. (2007). "Photo chromic Polymers for the Optical Homodyne Detection of Ultrasonic Surface Displacements"Stanford University, Stanford, CA 94305-5080, USA

9-Fatimah , I. Shukla, P.R. and Kooli,F.(2009). "Combined Photocatlytic and Methyl Orange Dye using Iron Exchange Titanium Pilared Montmorillonite" Journal of Applied Sciences 9:(20) 3715-3722

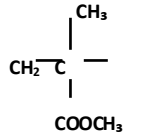
10- محمد، هناء إبراهيم ، النعيمي، ابتسام محي و هنو وداد (2007) ." تأثير درجة الحرارة التلدين والسمك في الخواص البصرية الاغشية (Fe O) الرقيقة المحظرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري " مجلة كلية التربية، الجامعة المستنصرية

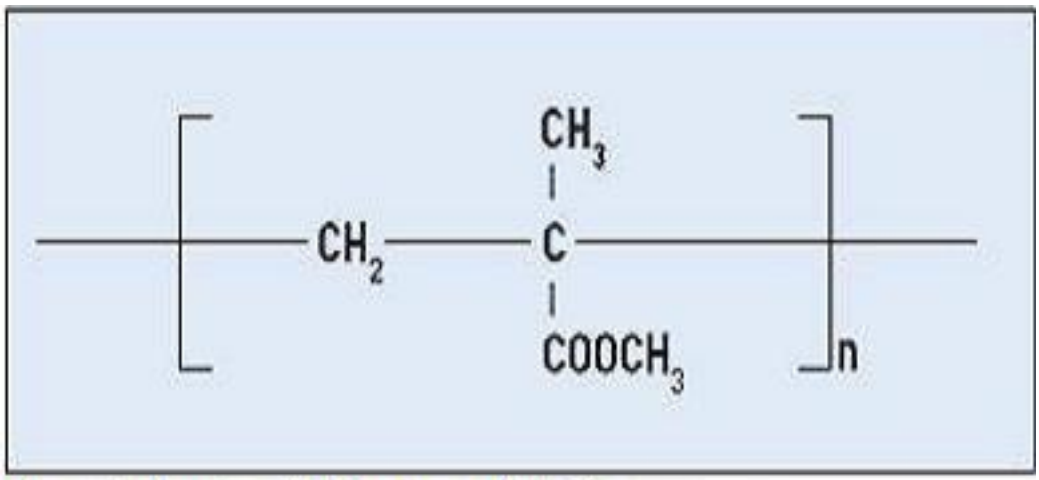
11-Saliha, I. ;Muhsian, Z.; Yasfmin, C.;Yasemin, C.and Mujdat, C. (2006)." Optical characterization of the $CdZn(S_{1-x} Se_x x)_2$ Thin films Deposited by Spray Pyrolysis Method" Optica Applicata, Vol.XXXVI,No.1,PP.29-37 ,

12-Gumus.C, Ozkendir.O, Kavak. H,Ufktepe.Y,(2006). "Structuraland Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method" Journal of optiocelectronics and Advanced Materials,8 :(1) 299

13- Ahmed, R. M. (2004). Optical Study on Poly (methyl methacrylate) / Poly (vinyl acetate) Blends" Physics department, Faculty of Science, Zagazig University, Egypt, M.Sc. March,

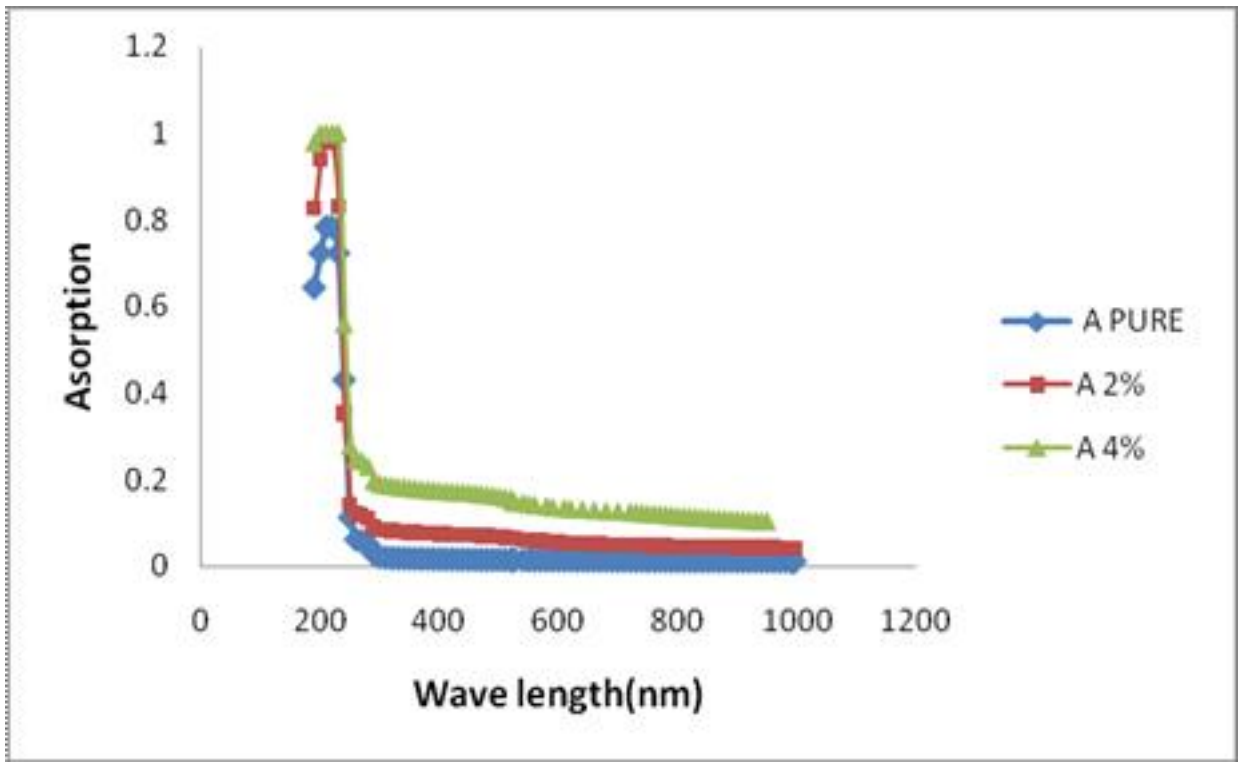
جدول (1): يبين الخصائص الفيزيائية للبوليمر PMMA

البوليمر	الوحدة المتكررة	درجة الانتقال الزجاج Tg(°C)	درجة الانصهارالبلورية Tm(°C)	الكثافة ρ (g/cm³)	الوزن الجزئيي M w t gm/mol	معامل الانكسار n
PMMA		105	208	1.19	$3x10^6$	1.48

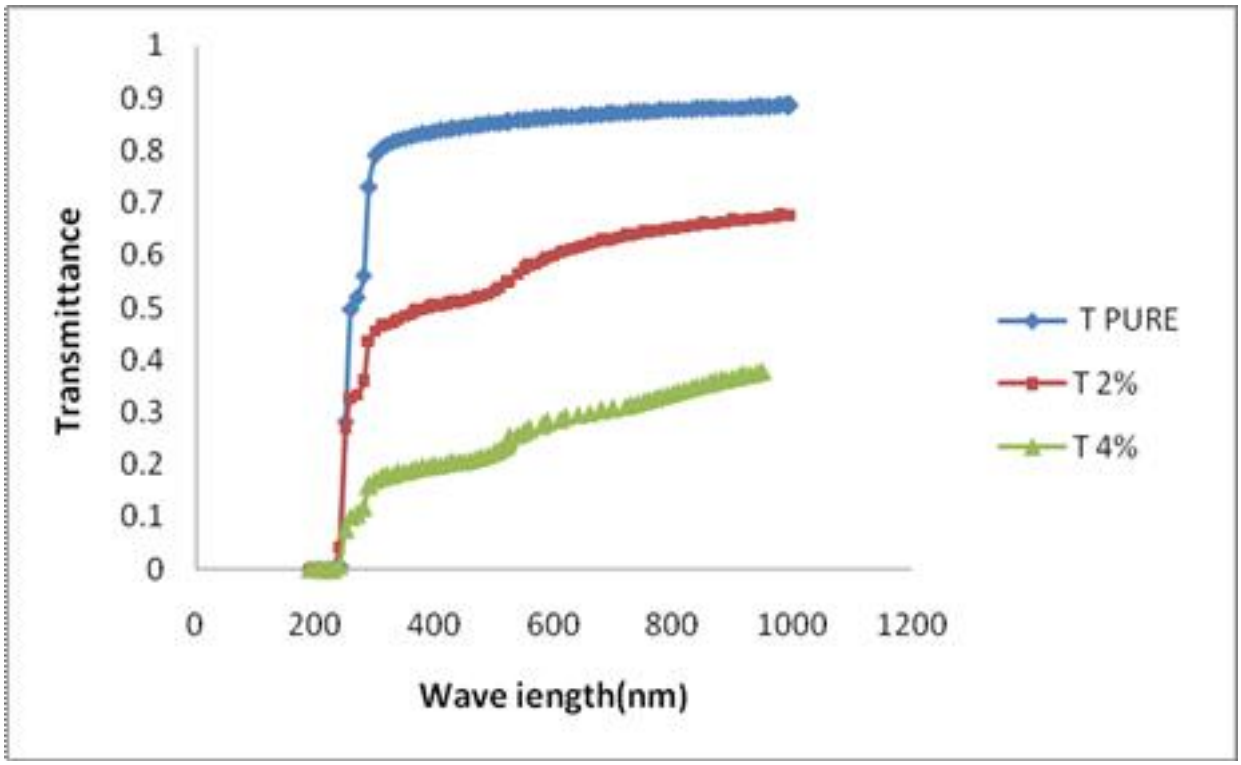


Fig

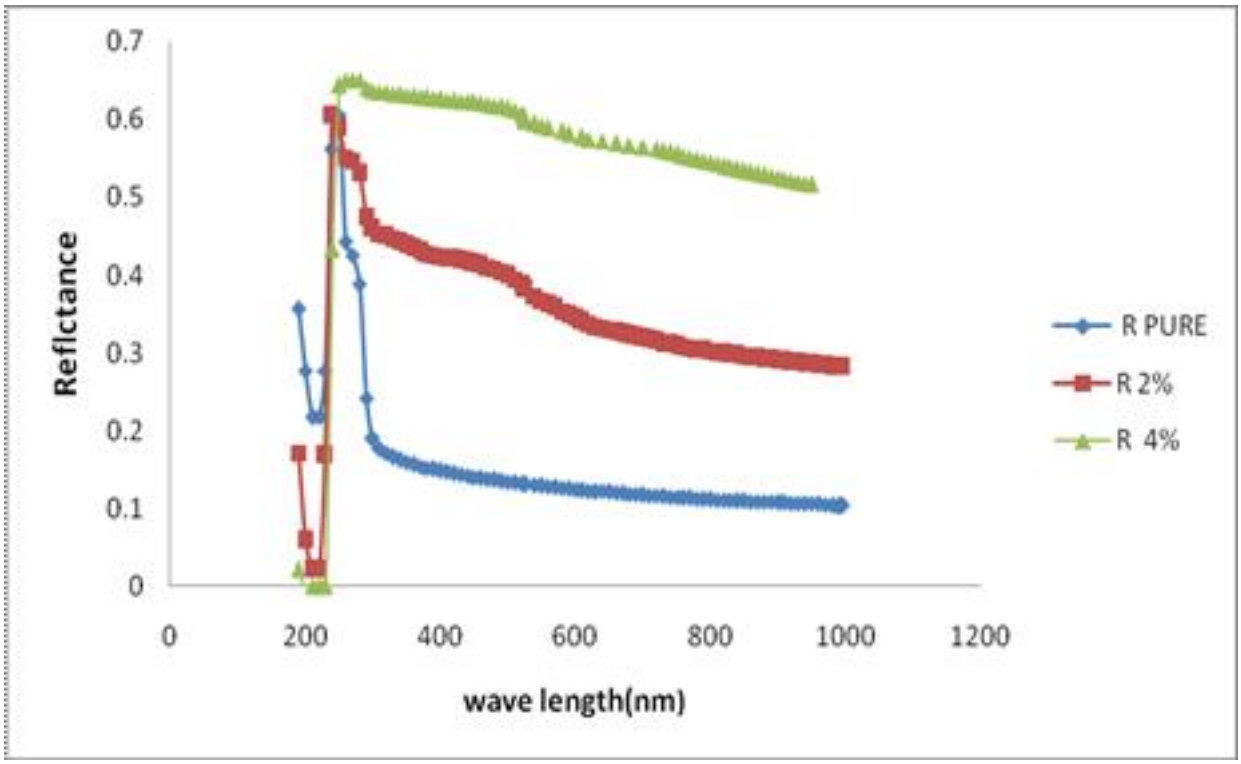
شكل (1): الرمز الكيميائي لPMMA [1،6]



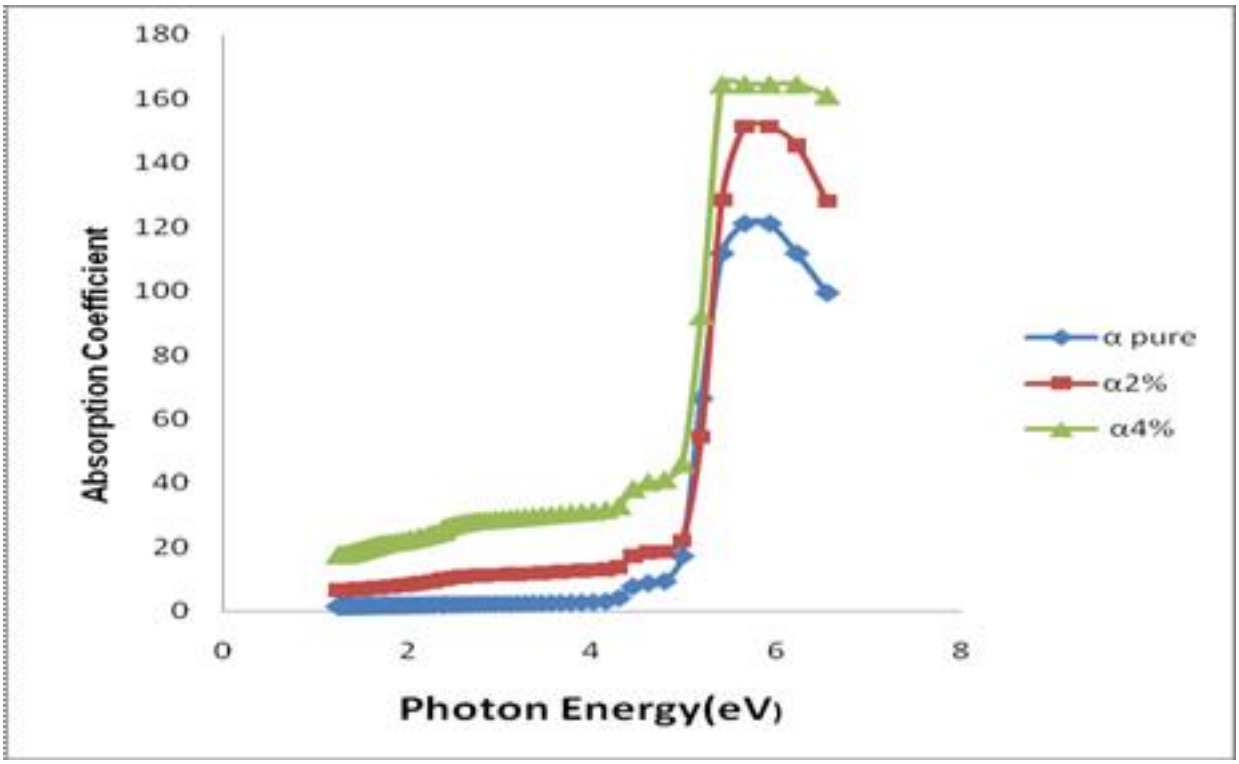
شكل (2): تغير الامتصاصية كدالة للطول الموجي



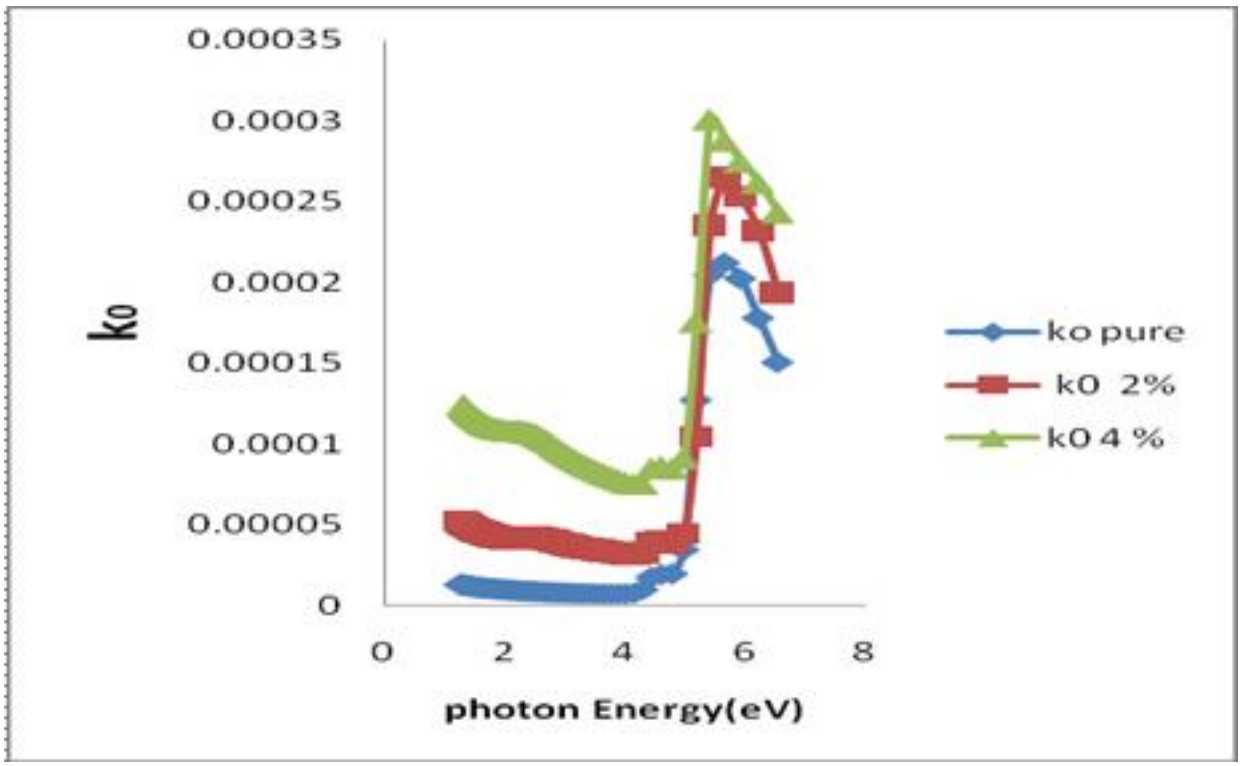
شكل (3): تغير النفاذية كدالة للطول الموجي



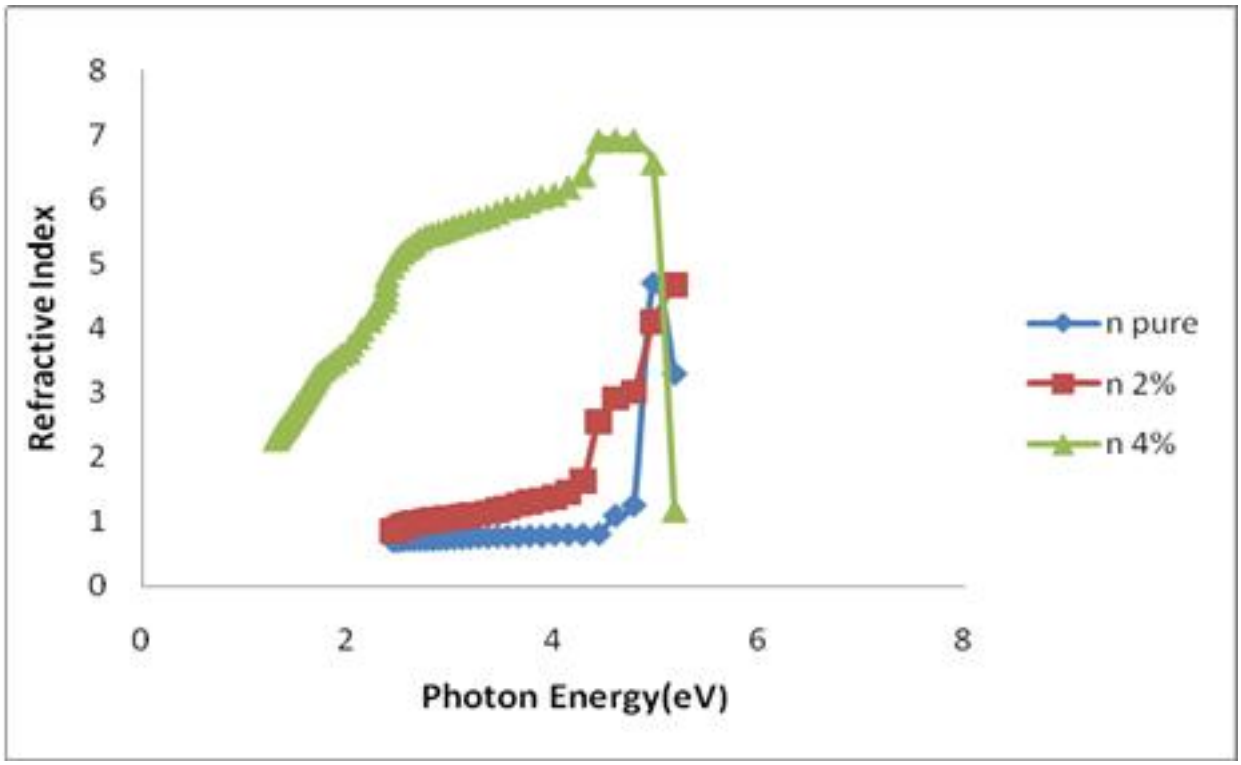
الشكل (4): تغير الانعكاسية كدالة للطول الموجي



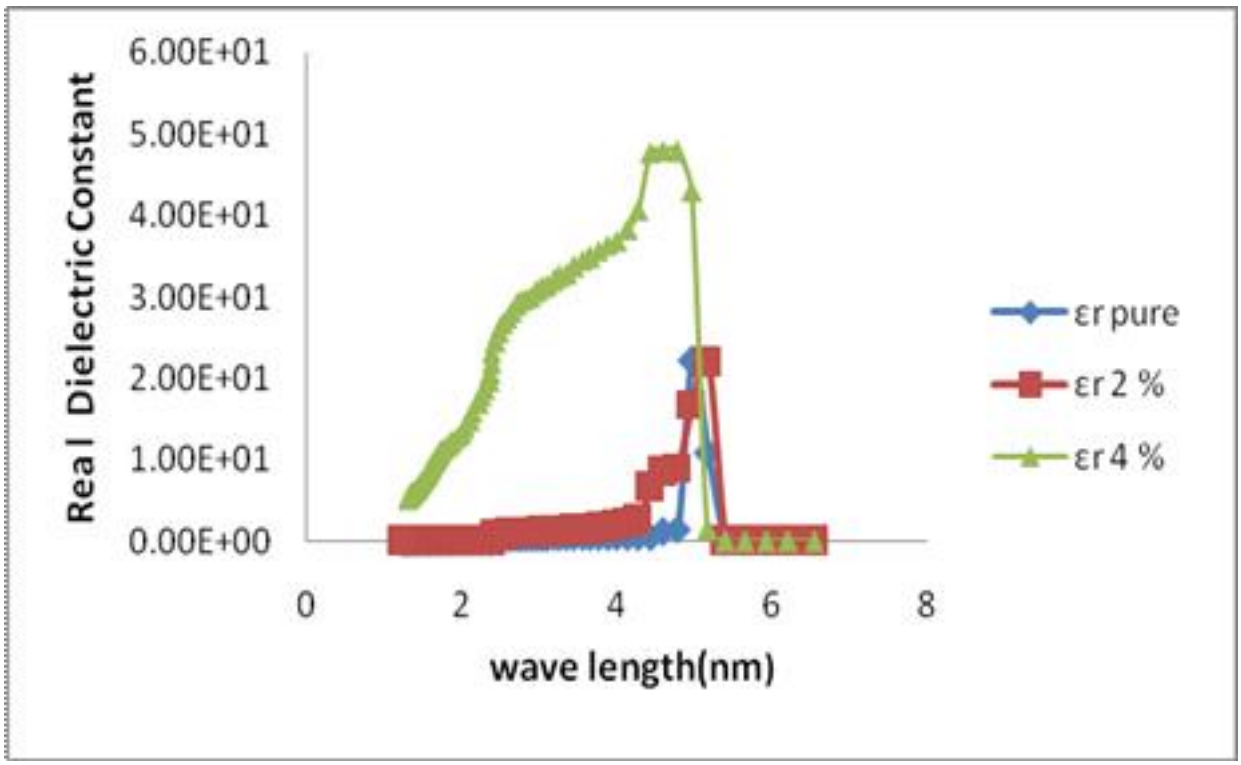
شكل (5): تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون



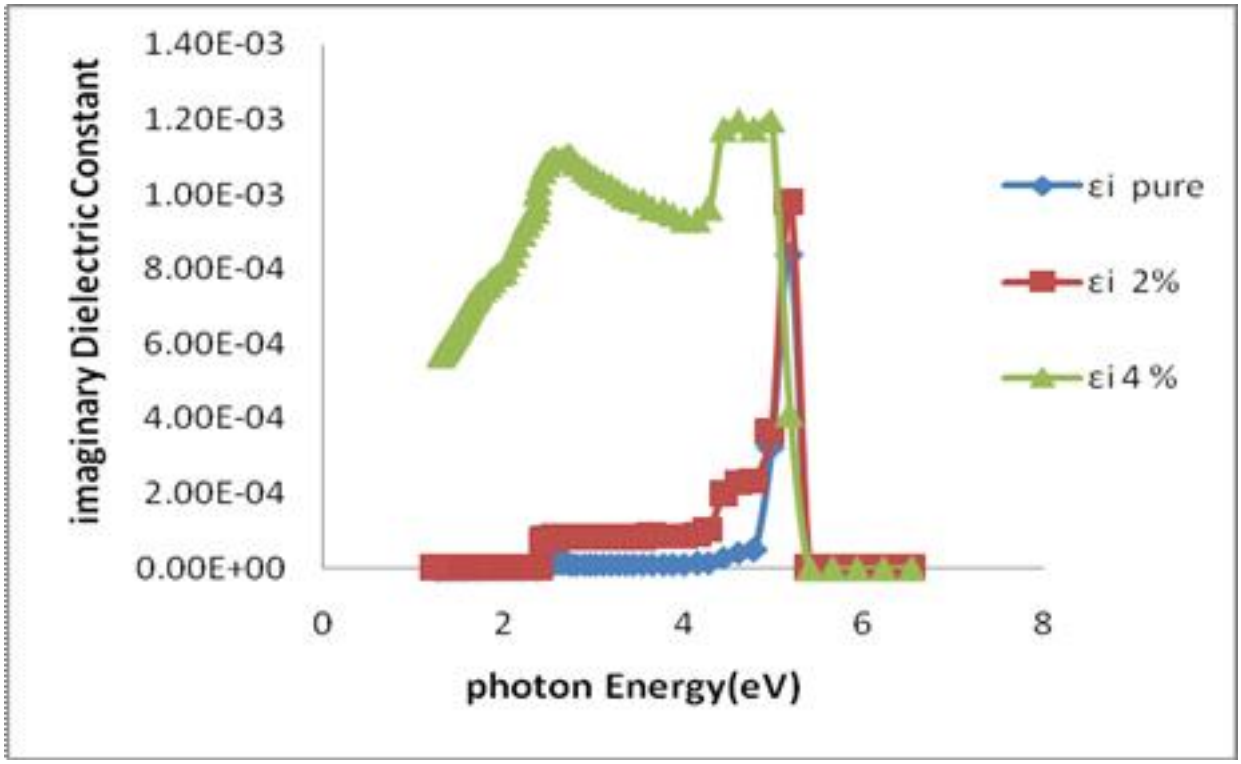
الشكل (6): تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون



الشكل (7): تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون



شكل (8): تغير ثابت العزل الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون



شكل(9) :تغير ثابت العزل الخيالي كدالة لطاقة الفوتون

IBN AL- HAITHAM J. FOR PURE & APPL. SCI. VOL.23 (3) 2010

Study of optical constants of(PMMA)doped with ($C_{14}H_{14}N_3O_6S^-$)

J.H.Mohmmad

Department of Physics, College of Education, University of Al-Mustansiriyah

Abstract

The Dopping effect by methyl orange ($C_{14}H_{14}N_3O_6S^-$)on optical constants [Refractive index (n), extinction coefficient(K_0),real and imaginary parts of dielectric constant(ε_r &ε_i)] of poly methyl methacrylat (PMMA) that additive to this polymer with both percentages 2% and 4% at thickness(145)μm have been studied. This study has been done by recording the absorption and transmission spectra in the wavelength range (200-900)nm . The results showed that all optical parameters are increased by increasing dopping rate except the transmission was decreased.