

دراسة تأثير دقائق ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 الأنبوبي النانوية على متراكبات بوليميرية جديدة

كنعان خليل أحمد

وزارة التربية العراقية / تربية صلاح الدين

(قدم للنشر في ٢٠١٨/٦/١٠ ، قبل للنشر في ٢٠١٨/٩/٢٨)

ملخص البحث: في هذه الدراسة تم تحضير مركب لأحد أكاسيد الفلزات النانوية وهو (ثنائي أكسيد التيتانيوم) وتم تشخيص المركب باستخدام تقنيات متعددة وكانت على التوالي :- طيف الأشعة تحت الحمراء (FT- IR) وحيود الأشعة السينية (X-Ray diffraction) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومجهر القوة الذرية (AFM) كما حضر نوعين من البوليمرات هما

(PAPA) Poly[2,2-bis((4-acetylbenzoxoy)methyl)propane-1,3-diylbis(4-acetylbenzoate)]

(PMTU) Poly-3-methyl-9-(p-toly)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane و

وقد شخضا بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء (FT – IR) . كما عملت رقائق تراكيبية لكل من هذين البوليمرين مع بوليمر آخر معلوم بمواصفاته الفيزيائية والكيميائية وهو (Poly Vinyl alcohol) (PVA) . ودرست الخواص الفيزيائية والكهربائية لهذه الرقائق بعد تشويبها بواسطة دقائق ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 الأنبوبي النانوية. أذ ان الرقائق التراكيبية بين البوليمر (PAPA) مع دقائق ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 الأنبوبي النانوي أظهرت أن مقدار الفارق بين قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي هو بهبوط من قيمة المقدار من (٢٤,٩ الى ٧,٥) عند الترددات الواطئة وهنا يتضح أن قيمة ثابت العزل الكهربائي الخيالي عالية جدا لذا لا يصلح لتخزين الطاقة الكهربائية . أما بالنسبة للرقائق التراكيبية بين البوليمر (PMTU) مع دقائق ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية فقد كانت قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (٩٥٥) وقيمة ثابت العزل الكهربائي الخيالي (٨٤) فيتضح من هذا أن مقدار الفارق كبير جدا لذا يمكن استخدام هذه الرقائق في تصنيع المستعات الكهربائية وذلك لقابليتها الكبيرة على تخزين الطاقة الكهربائية . وان زمن الاسترخاء يحصل عند الترددات (١٠٠٠٠ – ٢٠٠٠٠ هرتز . ثانية) وهذه الترددات الواطئة تساعد على استخدام هذه الرقائق في تصنيع الأجهزة الكهربائية .

Studying the effect of Titanium Dioxide (TiO_2) Nanotube Particles on a new Polymers Composites

Abstract: Ananopartical of titaniumdioxides prepared . the partical was diagnosed by usage of many techniques ; like infrared spectrum (FT- IR) , Scanner electronic microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM) . Also have been prepared two types of polymer : (PAPA) and (PMUT) . the two polymers are diagnosed by infrared spectrum . these two polymers are compoundel with "poly vinylalcohol " (PVA) . the electrical characteristics , and are studied after doping by titanium dioxide.the composite films of polymer (PAPA) and nanotube of titanium dioxide show that magnitude of the real and imaginary dielectric constant was reduction in the magnitude value from (24.9 – 7.5)with low hesitations the imaginary dielectric constant value is high ,there for it is not useful to storing the electrical energy . the composite films of polymer (PMUT) with nanoparticles of titanium dioxide , have areal dielectric constant value of (955) , and imaginary dielectric constant value Of (84) , the high distinction between real and imaginary dielectric constant , sin manufacture of the electrical capacities , because it has capability to storing of electrical energy . The relaxing tense with low hesitations (10000 – 20000 HZ.Sec), and these low hesitations help in the age of these films in manufacturing of electrical devices.

وبوليمرات محضرة من قبلنا ودراسة خواصها الكهربائية وتأثير هذه

المتراكبات على الخواص ⁽¹⁾.

Nanocomposites المتراكبات النانوية

٢ - الجزء العملي Experimental part

١-٢ المواد الكيميائية Chemicals

Methanol, Poly(vinylalcohol) (PVA),
Terephthaloylchlorid, N,N-
Dimethylformamide (DMF),
Pentaerythritol, Pyridine, Ethanol, 4-
hydroxybenzaldehide, Dichloroethane,
Titanium dioxide, Sodium hydroxide,
Hydrochloric acid ,

٢-٢ تحضير أنابيب ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية

يضاف (١٠ غم) من ثنائي أكسيد التيتانيوم الصناعي
الى (٥٠ مل) من NaOH بتركيز (١٠ مولاري) . ويوضع
الحلول المحضر لهيدروكسيد الصوديوم مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم
TiO₂ في دورق دائري مع وجود مكثف عاكس وسط حمام زيتي
ويسخن المزيج الى (١١٠ م) لمدة (٣٠-٣٥ ساعة) . وبعد
الإنهاء من التفاعل نجعل الراسب ونوزن الناتج . وتم الحصول على
(٩٨ غم) . وحسب المعادلة التالية :-



هي عبارة عن مواد يضاف إليها جسيمات نانوية خلال
تصنيع تلك المواد ونتيجة لذلك فإن المادة النانوية ستحسن وبشكل
كبيراً من خواص المواد. فعلى سبيل المثال، يؤدي إضافة دقائق ثنائي
أكسيد التيتانيوم TiO₂ الأنبوبي النانوية إلى تغيير خصائص
التوصيلية الكهربائية والحرارية للمادة. وقد يؤدي إضافة أنواع أخرى
من الجسيمات النانوية إلى تحسين الخصائص الضوئية وخصائص
العزل الكهربائي وكذلك الخصائص الميكانيكية مثل الصلابة والقوة .
يجب أن تكون النسبة المئوية الحجمية للجسيمات النانوية المضافة
منخفضة جداً (في حدود ٠.٥% إلى ٥%) وذلك بسبب أن
النسبة بين المساحة السطحية إلى الحجم للجسيمات النانوية تكون
عالية ⁽⁷⁾ . تجرى البحوث حالياً للحصول على متراكبات نانوية
جديدة ذات خصائص ومميزات تختلف عن المركبات الأصلية. ومن
المتراكبات النانوية المعروفة الآن هي المتراكبات البوليمرية النانوية , أن
موضوع هذه الدراسة هو تحضير وتشخيص متراكبات نانوية تحتوي
على دقائق ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO₂ الأنبوبي النانوية

٢-٣ طرق تحضير البوليمرات

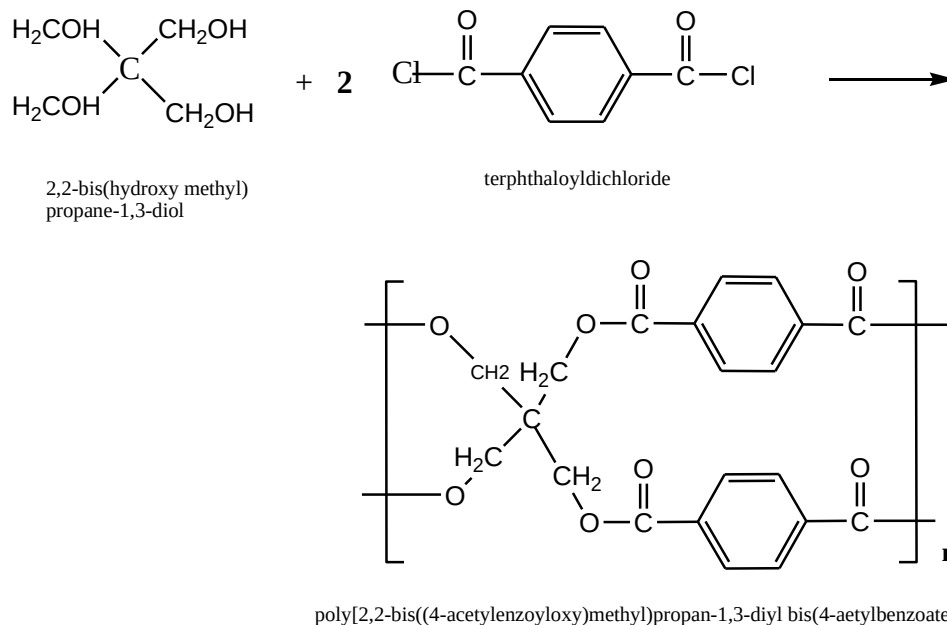
خامل من غاز النتروجين . يستمر التحريك عند هذه الدرجة لمدة نصف ساعة , يترك المزيج مع التحريك لفترة (٢٤ ساعة) عند درجة حرارة الغرفة . يرسب البوليمر بإضافة مزيج التفاعل الى ثلاثة أمثال حجمه من الميثانول CH_3OH , يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر مرتين وبالميثانول CH_3OH مرة واحدة ويجفف في فرن تحت ضغط مخفض عند درجة حرارة (٦٠ م) .
كما في المعادلة التالية :

1. Poly[2,2-bis((4-acetylbenzoyloxy)methyl)propane-1,3-diylbis(4-acetylbenzoate)] (PAPA)

يوضع محلول محرك بمحرك مغناطيسي يحتوي على (PER) (Pentaerythritol) (١.٣٦ غم , ١٠ ملي مول) مذاب في (٥ مل) بيريدين C_5H_5N و (٢ مل) DMF ومبرد الى درجة حرارة (- ٥ م) , يضاف له (TPC) (Terephthaloylchlorid) (٤.٠٦ غم , ٢٠ ملي مول) المذابة في (٧ مل) بيريدين C_5H_5N تحت جو



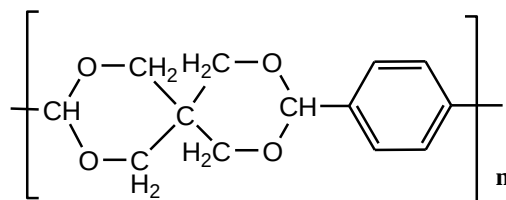
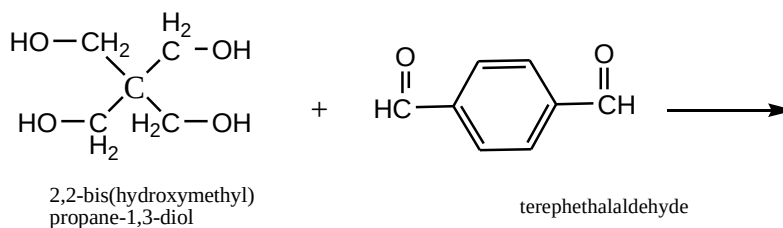
كعان خليل أحمد: دراسة تأثير دقائق ثنائي ...



2. Poly-3-methyl-9-(p-toly)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane(PMTU)

التكثيف. يلاحظ زيادة في كثافة المحلول خلال التفاعل وخاصة بعد قضاء فترة (٤) ساعات من التكثيف العكسي، وبعدها يترك ليبرد ورشح وجمع الناتج، وتم تشخيصه بتقنية FT-IR. كما في المعادلة التالية :-

تم إذابة (١,٣٤) غم من المركب تريفتال أديهايد في (٢٠) مل من الكحول الأيثيلي المطلق مع (٣) قطرات من (HCl) المركز . ثم أضيف على هذا المحلول (١.٣٦غم) من (PER) (Pentaerthritol) ثم يكثف عكسيا باستخدام جهاز



Poly-3-methyl-9-(p-toly)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane

٢-٤ طرق تحضير الرقائق البوليمرية

من خلاله على رقائق متجانسة قوية وشفافة يمكن الاعتماد عليها في تحضير الرقائق البوليمرية التراكيبية النانوية .

٢-٥ تحضير رقائق البوليمرات التراكيبية

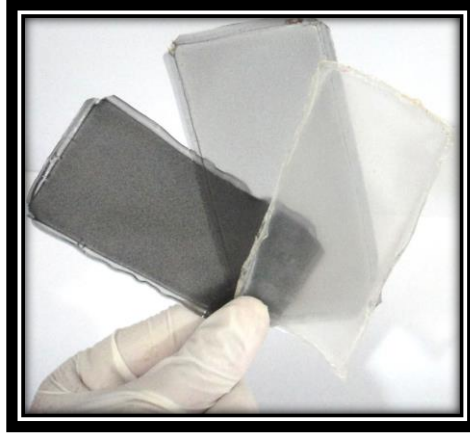
تخضر دقائق ثنائي أوكسيد التيتانيوم TiO_2 الأنوبي النانوية مع البوليمر PAPA مرة و دقائق ثنائي أوكسيد التيتانيوم TiO_2 الأنوبي النانوية مع البوليمر PMTU مرة أخرى . وفي سبيل الحصول على رقائق مناسبة بحيث تكون رقيقة وقوية ومتجانسة يمكن إجراء القياسات الكهربائية عليها , وتكون على نوعين :-

تم تحضير الرقائق البوليمرية التراكيبية بتركيز مختلفة في سبيل الحصول على أفضل عينة يمكن اعتبارها أساسا للعمل في تحضير رقائق بوليمرية تراكيبية تحوي جسيمات نانوية في التحضير. لذلك جربت عدة أوزان مختلفة من مزج البوليمر (PVA) مع البوليمرات المحضرة كلا على حده للحصول على الرقائق المثالية والمناسبة بعدة تراكيز وأنضح أن الفلم الذي يحتوي نسبة ٦٠% من البوليمر (PVA) مع ٤٠% من أي من البوليمرات المحضرة (PAPA, PMTU) هو أفضل مزيج يمكن الحصول

كنعان خليل أحمد: دراسة تأثير دقائق ثنائي . . .

تحتوي على نسب مختلفة من تراكيز الجسيمات النانوية الحضرية فقد
تم استخدام دقائق ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 الأنوبي النانوية
مع كلا النوعين من البوليمرات لتشكيل الرقائق التراكيبية كما في
الشكل (١) أشكال الرقائق التراكيبية النانوية

النوع الأول من الرقائق التراكيبية بين
(PVA 60% + Polymer PAPA 40%)
النوع الثاني من الرقائق التراكيبية بين
(PVA 60% + Polymer PMTU 40%)
تم تحضير رقائق تراكيبية نانوية (Nano Composd)
Films (مختلفة التراكيز كما مبين تراكيزها في الجدول (١) .



الشكل (١) يبين أشكال الرقائق التراكيبية النانوية

الجدول (١) يوضح تراكيز البوليمرات (PAPA,PMTU) و دقائق ثنائي أوكسيد التيتانيوم TiO_2 الأنوبي النانوية المحضرة والنسبة المئوية لها

No.	Wt.Oxide Titanium nano/g	Polymer/g	Nanoparticles %
1.	Zero	0.333	0%
2.	0.0016	0.333	0.6%
3.	0.0033	0.333	1.3%
4.	0.005	0.333	2%
5.	0.007	0.333	2.8%
6.	0.0083	0.333	3.3%

٣ - النتائج والمناقشة

٣-١ تشخيص أنابيب ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية

لتفسير تكون انابيب ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوية تطرق كاسوكا و جماعته ⁽²⁾ في تفسير تكون الانابيب النانوية لثنائي اوكسيد التيتانيوم باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم , وقد اعتبر ان تكون $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$ هو النقطة الاساسية في تكون صفائح نانوية من مادة ثنائي اوكسيد التيتانيوم والتي تتمثل باحتواء نهايات هذه الصفائح على اواصر بشكل $Ti-O-Na$, وعند اضافة حامض الهيدروكلوريك لإجراء عملية التعادل التي تطرقنا اليها في عملية التحضير وكما في المعادلات الكيميائية ادناه ستزاح ذرة الصوديوم ويتكون ترابط جديد مع التيتانيوم ويكون

بشكل $Ti-O-Ti$ ولما كانت اطوال اواصر $Ti-O-Ti$

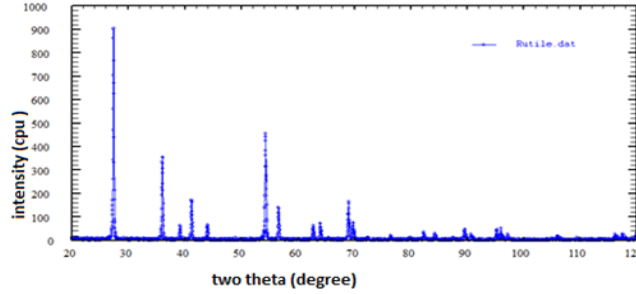
اقصر من حيث الطول مقارنة بأواصر $Ti-O-Na$ ستؤدي الى تقوس في شكل صفائح ثنائي اوكسيد التيتانيوم وهذا يعطي المادة شكلها الانوبي وهذه النظرية دعمت من خلال كوكوفج وجماعته ⁽³⁾ .

٣-١-١ التشخيص بالأشعة السينية X-Ray difrection

كما ذكر سابقا بأن المادة الأولية من بلورات ثنائي أوكسيد التيتانيوم TiO_2 هي من النوع الصناعي , فوجب فحص عينة منه باستخدام الأشعة السينية للتأكد من نوع الطور في هذه المادة حيث

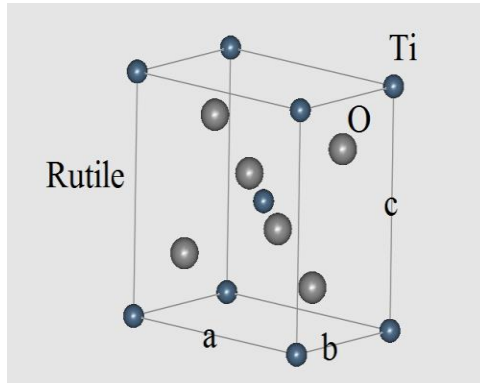
كنعان خليل أحمد: دراسة تأثير دقائق ثنائي . . .

يحتوي TiO_2 على أكثر من طور بلوري على سبيل المثال (الروتايل والاناتاز) كما في الشكل (٣) .

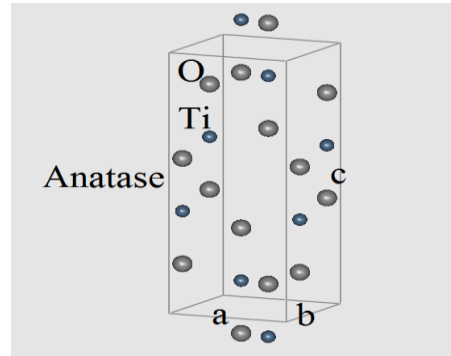


الشكل (٢) : حيود الأشعة السينية لأنابيب ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية

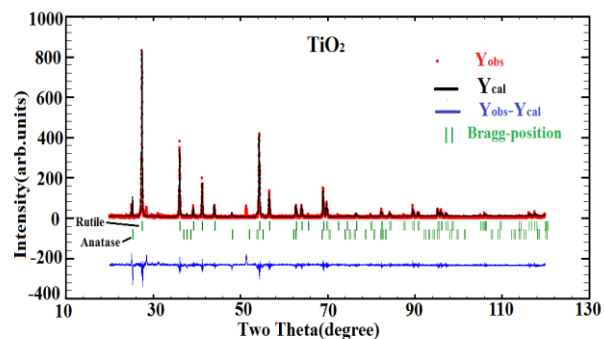
وقد أتضح من تحليل حيود الأشعة السينية بأن المادة المستخدمة هي عبارة عن طور الروتايل وبشكل بلوري كما في الشكل (أ٣) وبنقاوة عالية تصل الى أكثر من ٩٩,٥% وبعد معاملة TiO_2 مع هيدروكسيد الصوديوم تم فحص عينة من الناتج وتشخيصها بالأشعة السينية فظهرت قمم كثيرة أكثر مما كانت عليه في الحالة النقية , وبعد دراسة القمم الاضافية أتضح أن هناك كمية من TiO_2 طور الاناتاز قد تكونت كما في الشكل (٣ ب) وكان تحليل هذه القمم قد تم بطريقة (Rietveld) ^(٤) ومقارنة النتائج مع برنامج (Prof) , تم فصل التداخل الحاصل بين قمم TiO_2 روتايل عن قمم TiO_2 اناتاز كما في الشكل (٤) وتم حساب نسبها المئوية والتي كانت بمقدود (٩٥,١١%) روتايل و (٤,٨٩%) اناتاز وكانت هذه النتائج مطابقة لما جاء مع لطيف وجماعته ^(٥) . والاختلاف الجوهري بين طوري TiO_2 البلورين هو في شكل البلورة لكل نوع من الأنواع كما موضح في الأشكال (أ ٣) و (٣ ب) .



الشكل (٣ أ) : أنابيب TiO_2 في طور الروتايل



الشكل (٣ ب) : أنابيب TiO_2 في طور الأناتاز

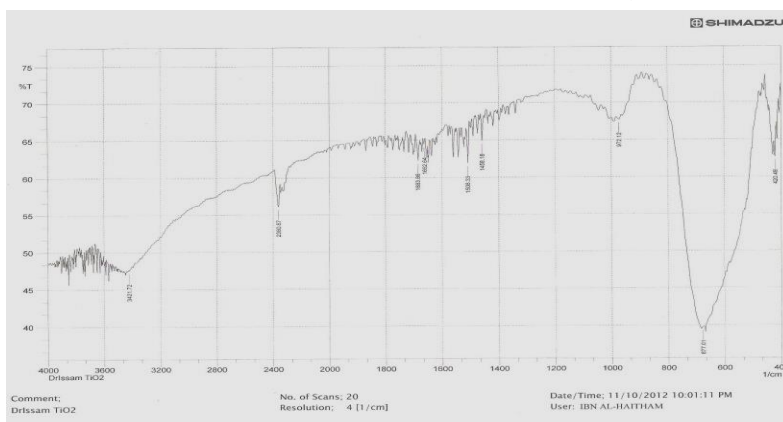


الشكل (٤) : حيود الأشعة السينية المستحصلة عن استخدام طريقة (Rietveld)

FT- IR

٢-١-٣ التشخيص بتقنية الأشعة تحت الحمراء

تم تشخيص أنابيب ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية بتقنية (FT – IR) ومن خلالها حصلنا على الشكل (٥) الذي يظهر التردد عند (٤٢٨ سم^{-١}) والذي يمثل موقع المط لعنصر التيتانيوم .



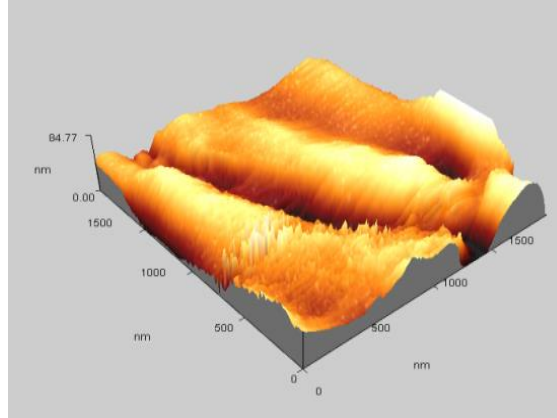
الشكل (٥): تشخيص أنابيب ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية بتقنية FT- IR

كعنان خليل أحمد: دراسة تأثير دقائق ثنائي...

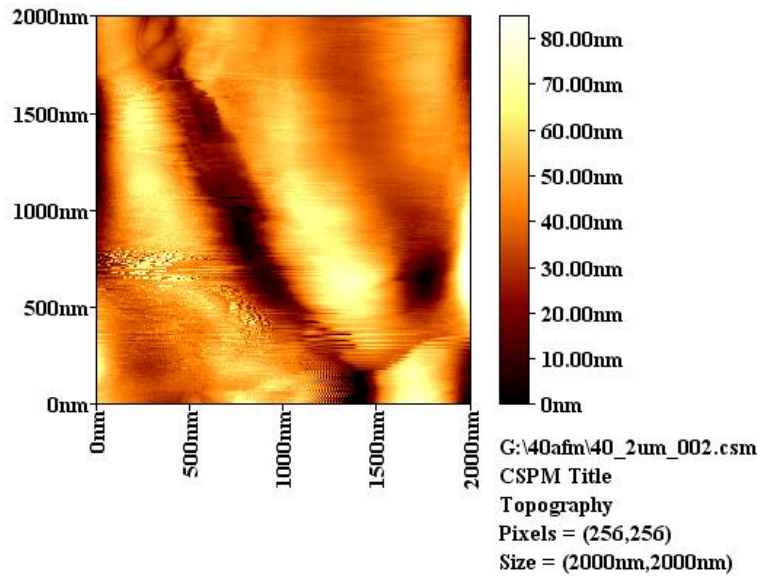
٣-١-٣ التشخيص بتقنية مجهر القوة الذرية AFM

تم استخدام تقنية مجهر القوة الذرية (AFM) في تشخيص العينات وكانت نتائج التشخيص

وكما هي موضحة في الأشكال (٦) و (٧) وكالاتي:-



الشكل (٦): صورة ثلاثية الأبعاد لأنابيب ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية



الشكل (٧) : صورة ثنائية الأبعاد لأنابيب ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية

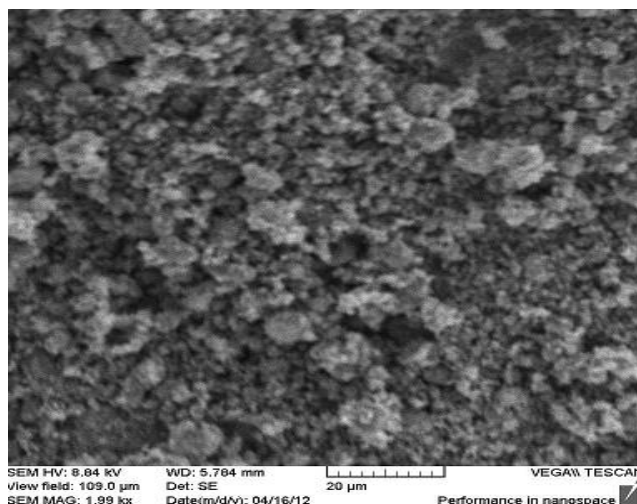
بلغت أعلى قيمة لأطوال الأنابيب النانوية هي (٨٤,٧٧ نانومتر) كما في الشكل (٦) والتي تمثل صورة ثلاثية الأبعاد للعينة وعند تفسير النتائج للأنابيب النانوية الموضحة في الجدول (٢) كان توزيع أطوالها بشكل مختلف فكانت الأطوال للأنابيب النانوية يتراوح بين (١٤ - ٢٣٦ نانومتر) حيث كان معدل أطوال الأنابيب محدود (٣٢,٥) وهذا المعدل شمل نسب الأطوال التي تتراوح كمياتها (١٠%) بطول ١٤ نانومتر و(٥٠%) بطول ٢٦ نانومتر والمتبقي كان بأطوال مختلفة تراوحت من ٢٦ نانومتر وصولا الى الطول ٢٣٦ نانومتر .

كنعان خليل أحمد: دراسة تأثير دقائق ثنائي ...

الجدول (٢) : النسب المئوية لتوزيع أطوال الأنابيب النانوية

Diameter (nm)<	Volume (%)	Cumulation (%)	Diameter (nm)<	Volume (%)	Cumulation (%)	Diameter (nm)<	Volume (%)	Cumulation (%)
14.00	8.98	8.98	50.00	2.21	88.55	86.00	0.27	97.72
16.00	5.96	14.94	52.00	1.21	89.75	88.00	0.33	98.06
18.00	4.49	19.42	54.00	0.94	90.69	90.00	0.27	98.33
20.00	6.97	26.39	56.00	0.74	91.43	92.00	0.07	98.39
22.00	4.96	31.35	58.00	1.54	92.97	94.00	0.40	98.79
24.00	5.36	36.70	60.00	0.80	93.77	96.00	0.20	99.00
26.00	4.96	41.66	62.00	0.40	94.17	98.00	0.13	99.13
28.00	8.44	50.10	64.00	0.54	94.71	100.00	0.07	99.20
30.00	4.62	54.72	66.00	0.40	95.11	102.00	0.07	99.26
32.00	6.43	61.15	68.00	0.47	95.58	110.00	0.13	99.40
34.00	2.28	63.43	70.00	0.20	95.78	118.00	0.07	99.46
36.00	5.29	68.72	72.00	0.27	96.05	120.00	0.07	99.53
38.00	3.55	72.27	74.00	0.27	96.32	122.00	0.07	99.60
40.00	3.22	75.49	76.00	0.20	96.52	126.00	0.13	99.73
42.00	2.28	77.76	78.00	0.20	96.72	140.00	0.07	99.80
44.00	3.15	80.91	80.00	0.40	97.12	166.00	0.13	99.93
46.00	2.95	83.86	82.00	0.20	97.32	236.00	0.07	100.00
48.00	2.48	86.34	84.00	0.13	97.45			

ملاحظة // كلمة (Diameter) هي من برنامج مجهر ال AFM (Software) وقد كان معداً لتباين أجسام كروية وليس للأنابيب لذلك تظهر كلمة القطر بدل الطول .



الشكل (٨): صورة لأنابيب ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية في المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

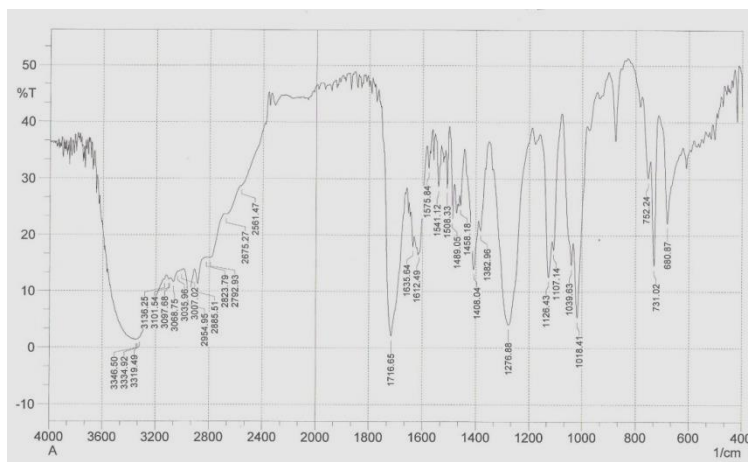
أما في الشكل (٨) فهي صورة توضح الدقائق النانوية لثنائي أوكسيد التيتانيوم لكنها بالقياس المايكروني ولم تكن طريقة التصوير جيدة بحيث تظهر العينة على شكل ككل من المادة , وهذا كان متطابقا مع قيم الجدول (٢) والتي توضح قيم ومعدلات التكتلات وايضا مع صورة مجهر القوة الذرية في الشكل (٦) و (٧) .

٢-٣ تشخيص البوليمرات

1. Poly[2,2-bis((4-acetylbenzoyloxy)methyl)propane-1,3-diylbis(4-acetylbenzoate)](PAPA)

تم تشخيص البوليمر (PAPA) بتقنية الأشعة تحت الحمراء FT-IR ومن خلالها تم الحصول على الشكل (٩) وكالاتي :-

كعنان خليل أحمد: دراسة تأثير دقائق ثنائي ...



الشكل (٩) : طيف FT-IR للبوليمر PAPA

وبعد حسابنا للزوجية الجوهرية (η'') والتي كانت قيمتها للبوليمر (PAPA) تساوي (٠,٧٥٥) تم استخراج الوزن الجزيئي له وذلك بالاعتماد على معادلة (مارك-هونك) ⁽⁶⁾ والتي تنص

$$[\eta] = K M^a$$

وباستخدام قيم الثوابت التالية :-

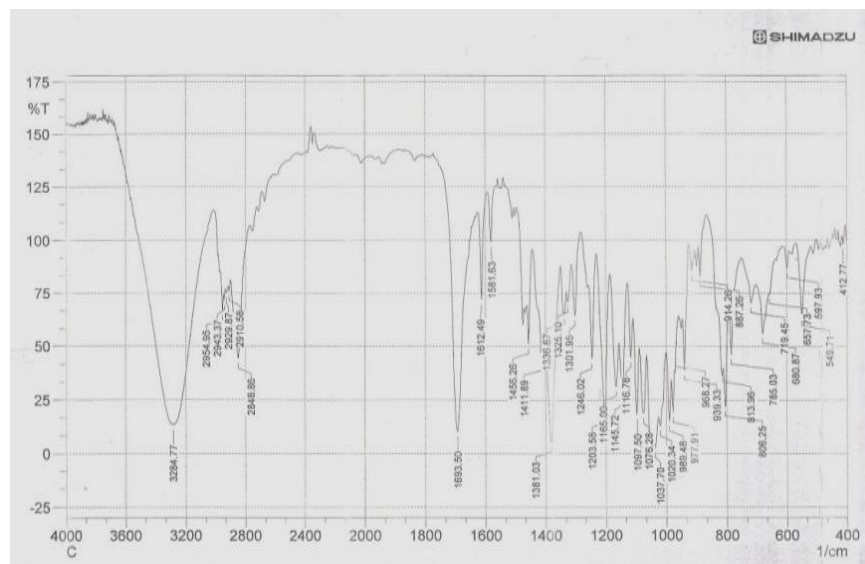
$$K = ١,٥٧ * ١٠^{-٤}$$

$$a = ٠,٧٩$$

وبعد تطبيق معادلة (مارك - هونك) ⁽⁶⁾ تم التوصل للوزن الجزيئي وكانت قيمته تساوي (٤٥٦٨٧) .

2. Poly-3-methyl-9-(p-toly)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane(PMTU)

تم تشخيص البوليمر (PMTU) بتقنية الأشعة تحت الحمراء FT-IR ومن خلالها تم الحصول على الشكل (١٠) الآتي :-



الشكل (١٠) : طيف FT – IR للبوليمر PMTU

وبعد حسابنا للزوج الجوهري (η) والتي كانت قيمتها للبوليمر (PMTU) تساوي (٠,٣٧٦) تم استخراج الوزن الجزيئي له وذلك بالاعتماد على معادلة (مارك – هونك) والتي تنص

$$[\eta] = K M^a$$

وباستخدام قيم الثوابت التالية :-

$$K = ١,٥٧ * ١٠^{-٤}$$

$$a = ٠,٧٩$$

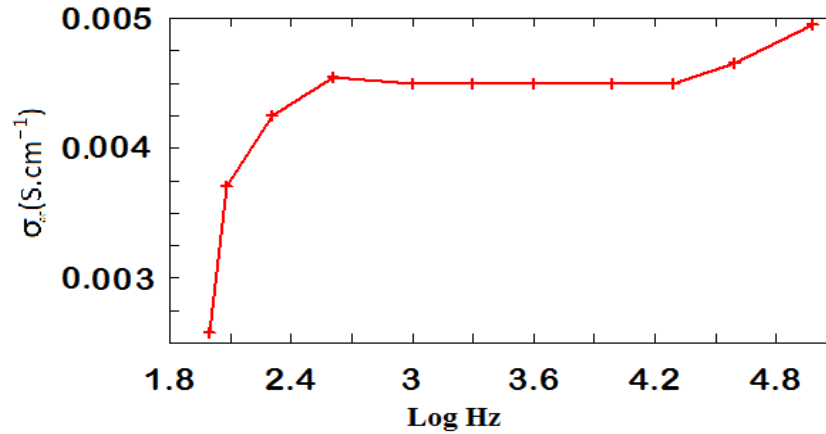
وبعد تطبيق معادلة (مارك – هونك) ^(٦) تم التوصل للوزن الجزيئي وكانت قيمته تساوي (١٨٩٩٧) .

٣-٣ الخواص الكهربائية لأنابيب ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية النقية

٣-٣-١ التوصيلية الكهربائية باستخدام التيار المتناوب

كنعان خليل أحمد: دراسة تأثير دقائق ثنائي ...

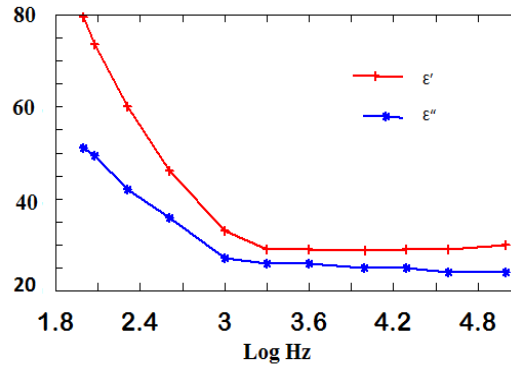
لاحظنا من خلال قياسنا للتوصيلية الكهربائية للمادة النانوية المحضرة (لأنابيب ثنائي أكسيد التيتانيوم) أن قيمة التوصيلية عند التردد (١٠٠ - ٤٠٠ هرتز . ثانية) تبدأ بالارتفاع ثم بعدها تستقر عند التردد (٤٠٠ هرتز . ثانية) ، وعند التردد (٢٠٠٠٠ هرتز . ثانية) تأخذ بالارتفاع مرة ثانية وصولاً إلى أعلى قيمة لتردد أنابيب ثنائي أكسيد التيتانيوم النقي وكما هو مبين في الشكل (١١)



الشكل (١١) : قيم التوصيلية الكهربائية للتيار المتناوب لأنابيب ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية النقية

٢-٣-٣ ثابت العزل الكهربائي

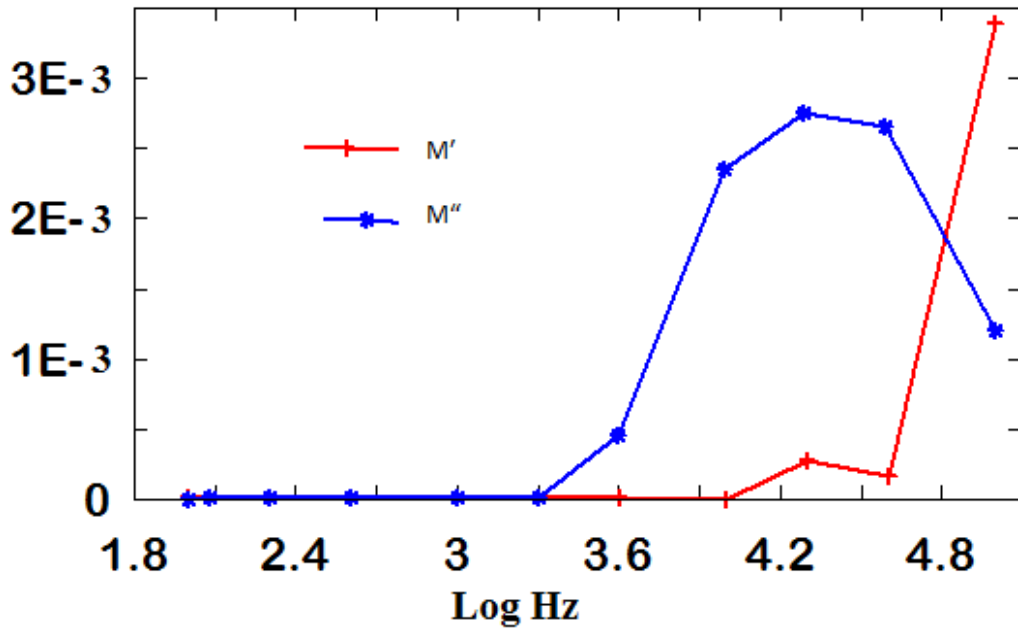
قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي (ϵ'' , ϵ') على التوالي تبين لنا من خلال الشكل (١٢) أن قيم ثابت العزل تبدأ بالارتفاع مع نقصان قيم التردد (١٠٠ - ٢٠٠٠ هرتز . ثانية) وتبقى عند أدنى مستوى لها بين التردد (٢٠٠٠ - ١٠٠٠٠٠ هرتز . ثانية) .



الشكل رقم (١٢) : تغير قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي بتغير التردد لأنابيب ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية النقية

العزل الكهربائي الخيالي (M'') تكون مستقرة نوعاً ما عند التردد (١٠٠ – ٢٠٠٠ هرتز . ثانية) عند الترددات الواطئة وبتزايد التردد تأخذ بالارتفاع عند التردد (٤٠٠٠ – ٤٠٠٠٠ هرتز . ثانية) و تأخذ بالهبوط بشكل مفاجئ مرة ثانية عند التردد (٤٠٠٠٠٠ – ١٠٠٠٠٠٠ هرتز . ثانية) ويمكن تحديد زمن الاسترخاء عند التردد (٢٠٠٠٠ هرتز . ثانية) .

أما فيما يخص قيم معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي (M' ، M'') على التوالي فنلاحظ في الشكل (١٣) تكون قيم معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (M') مستقرة عند التردد (١٠٠ – ١٠٠٠٠ هرتز . ثانية) وبعدها تأخذ بالارتفاع عند التردد (٤٠٠٠٠ – ١٠٠٠٠٠٠ هرتز . ثانية) بشكل فجائي أما بالنسبة لمعامل ثابت



الشكل (١٣) : تغير قيم معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي بتغير التردد لأنابيب ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية النقية

كنعان خليل أحمد: دراسة تأثير دقائق ثنائي ...

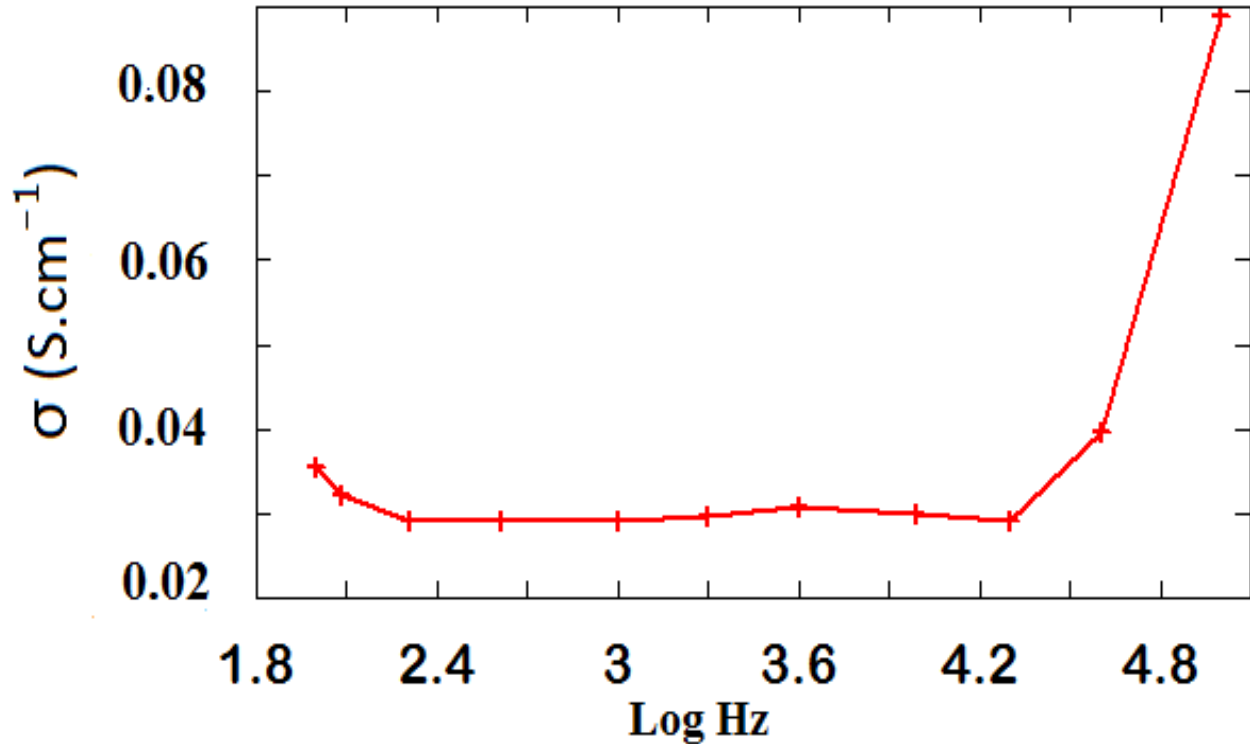
الواطئة ومحدود (١٠٠ - ١٢٠ هرتز . ثانية) تكون بين ($S.Cm^{-1}$)
($3.7 E-6$ ، $2.9 E-6$) لكن بزيادة الترددات
محدود (٢٠٠ - ٢٠٠٠٠ هرتز . ثانية) تكون في أدنى قيمة لها
وبعدها نلاحظ زيادة بقيم التوصيلة بشكل مفاجئ بعد
التردد (٤٠٠٠٠) هرتز . ثانية . وكما واضح بالشكل (١٤) .

٤-٣ الخواص الكهربائية للبوليمر النقي

Poly[2,2-bis((4-acetylbenzoyloxy)methyl)propane-1,3-diylbis(4-acetylbenzoate)](PAPA)

٤-٣-١ التوصيلية الكهربائية باستخدام التيار المتناوب

لاحظنا من خلال دراستنا لقيم التوصيلية الكهربائي
للبوليمر (PAPA) وبشكله النقي بواسطة التيار المتناوب
وباستخدام ترددات مختلفة بأن قيم التوصيلة في منطقة الترددات

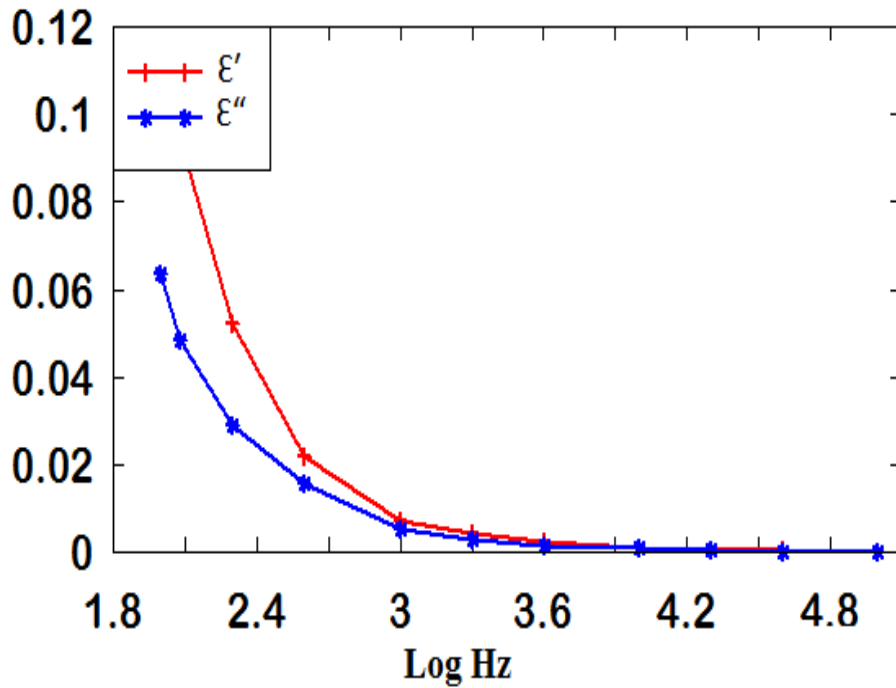


الشكل (١٤) : قيم التوصيلية الكهربائية للتيار المتناوب مع تغير التردد للبوليمر PAPA بالشكل النقي

٣-٢ ثابت العزل الكهربائي

(ومن ثم تزداد بشكل كبير وصولاً الى التردد (١٠٠ هرتز. ثانية)
 ، أما بعد التردد (٢٠٠٠ هرتز . ثانية) نلاحظ استقرار في قيم
 ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي (ϵ' . ϵ'') على التوالي .

يتضح من الشكل (١٥) أن قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي
 (ϵ') وثابت العزل الكهربائي الخيالي (ϵ'') تبدأ بالازدياد مع
 انخفاض التردد وخاصة بعد الوصول الى التردد (٢٠٠٠ هرتز. ثانية

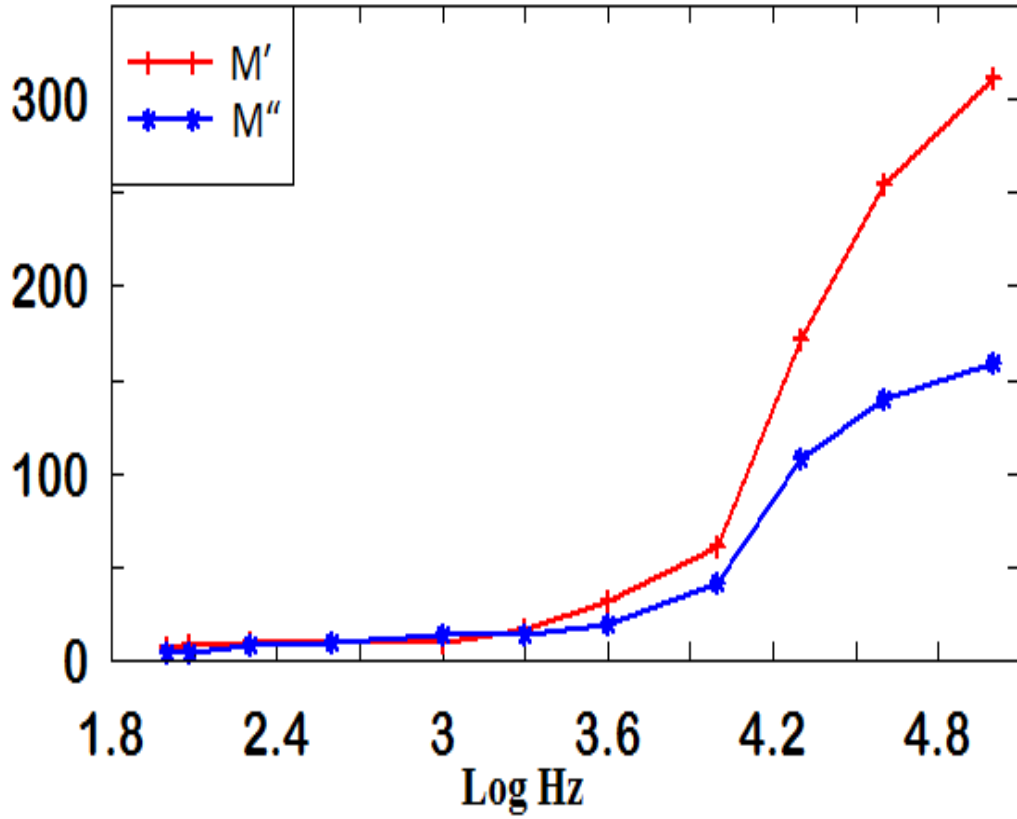


الشكل (١٥) : تغير قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي للبوليمر PAPA بالشكل النقي

الترددات (١٠٠ - ٤٠٠٠ هرتز . ثانية) وتبدأ بالارتفاع عند
 التردد (٤٠٠٠ هرتز. ثانية) وصولاً الى أعلى قمة لها بزيادة التردد
 عند (١٠٠٠٠٠ هرتز . ثانية) .

أما قيم معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي
 (M' . M'') على التوالي كما في الشكل (١٦) نلاحظ أن قيم
 معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي مستقرة عند

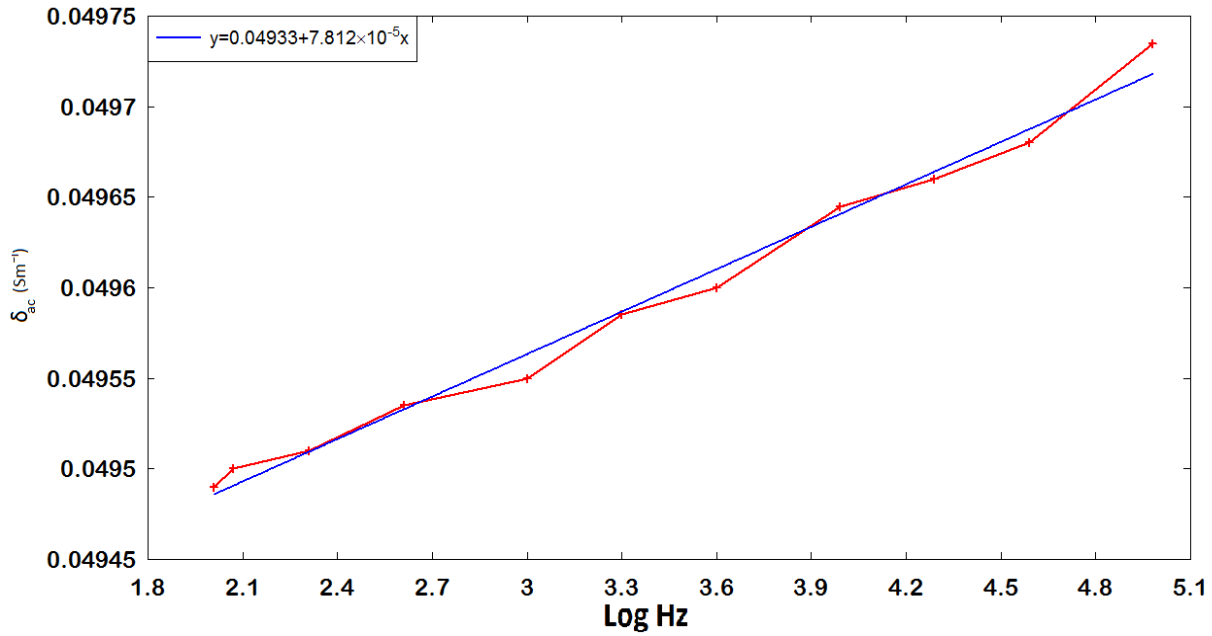
كنعان خليل أحمد: دراسة تأثير دقائق ثنائي ...



الشكل (١٦) : قيمة معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي للبوليمر PAPA بالشكل النقي

٥-٣ الخواص الكهربائية للبوليمر النقي Poly-3-methyl-9-(p-toly)-2,4,8,10-(PMTU) tetraoxaspiro[5,5]undecane

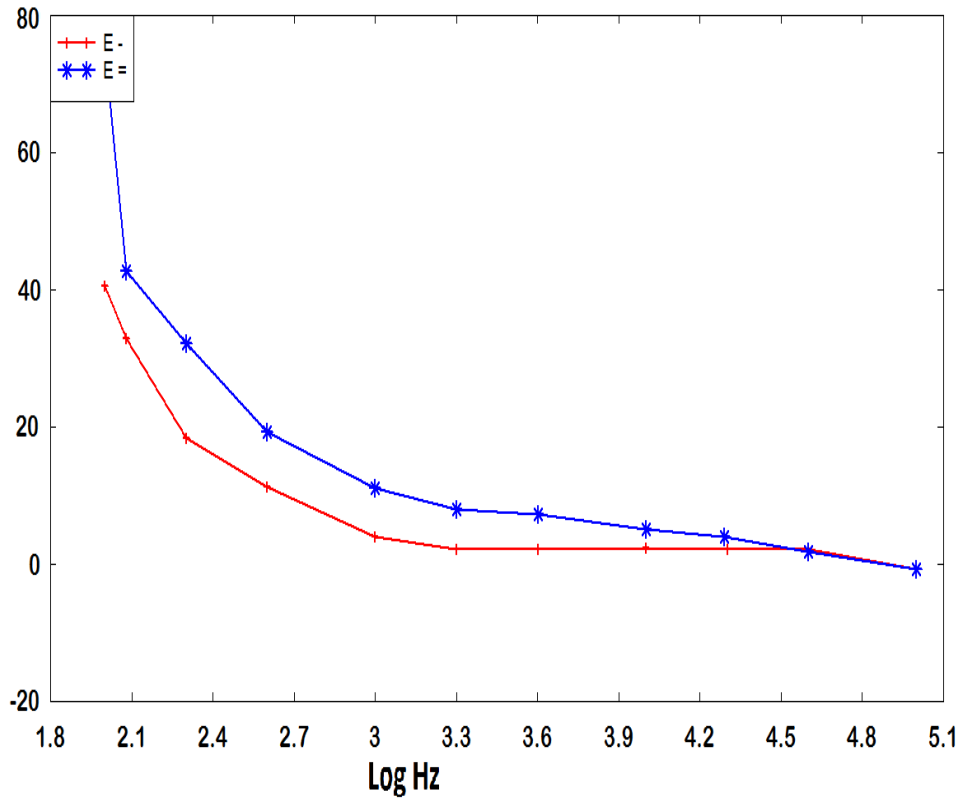
١-٥-٣ التوصيلية الكهربائية باستخدام التيار المتناوب : تم دراسة التوصيلية الكهربائية للبوليمر PMTU وهو في حالة النقية ويلاحظ من الشكل (١٧) أن قيم التوصيلية تزداد مع زيادة التردد من (١٠٠ - ١٠٠٠٠٠ هرتز . ثانية) .



الشكل (١٧) : قيم التوصيلية الكهربائية للتيار المتناوب مع تغير التردد للبوليمر PMTU بالشكل النقي

٢-٥-٣ ثابت العزل الكهربائي

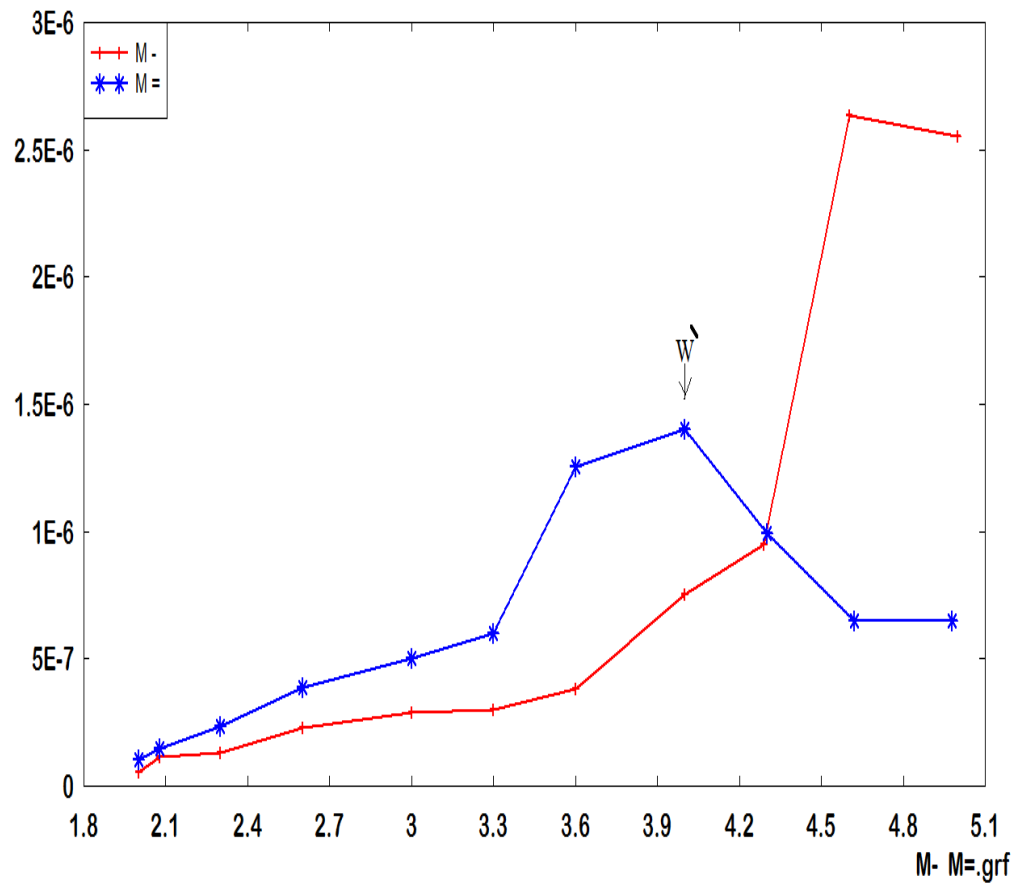
تم قياس ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي (ϵ'' ، ϵ') على التوالي للبوليمر PMTU وتم الاستنتاج من ذلك من خلال الشكل (١٨) حيث نلاحظ بأن قيم ثابت العزل الحقيقي والخيالي (ϵ'' ، ϵ') تبدأ بالزيادة مع انخفاض التردد وخصوصاً عند الترددات أقل من (١٠٠٠ هرتز . ثانية) .



الشكل (١٨): تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي بتغير التردد للبوليمر PMTU بالشكل النقيس

قيمة لثابت العزل الكهربائي بزيادة التردد, وعند التردد (١٠٠٠٠ هرتز . ثانية) يمكننا تحديد زمن الاسترخاء للجزيئات من خلال معامل ثابت العزل الكهربائي الخيالي (M'') وبعدها تبدأ قيم معامل ثابت العزل الكهربائي الخيالي (M') بالانخفاض مرة ثانية عند التردد (١٠٠٠٠٠ هرتز . ثانية) وكما مبين.

أما بالنسبة لقيمة معامل ثابت العزل الحقيقي والخيالي (M''). على التوالي فنلاحظ في الشكل (١٩) حيث عند التردد (١٠٠ هرتز . ثانية) قيمة معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي (M' . M'') قليلة عند الترددات الواطئة وتبدأ بالارتفاع عند التردد (٢٠٠٠ هرتز . ثانية) وصولاً إلى أعلى

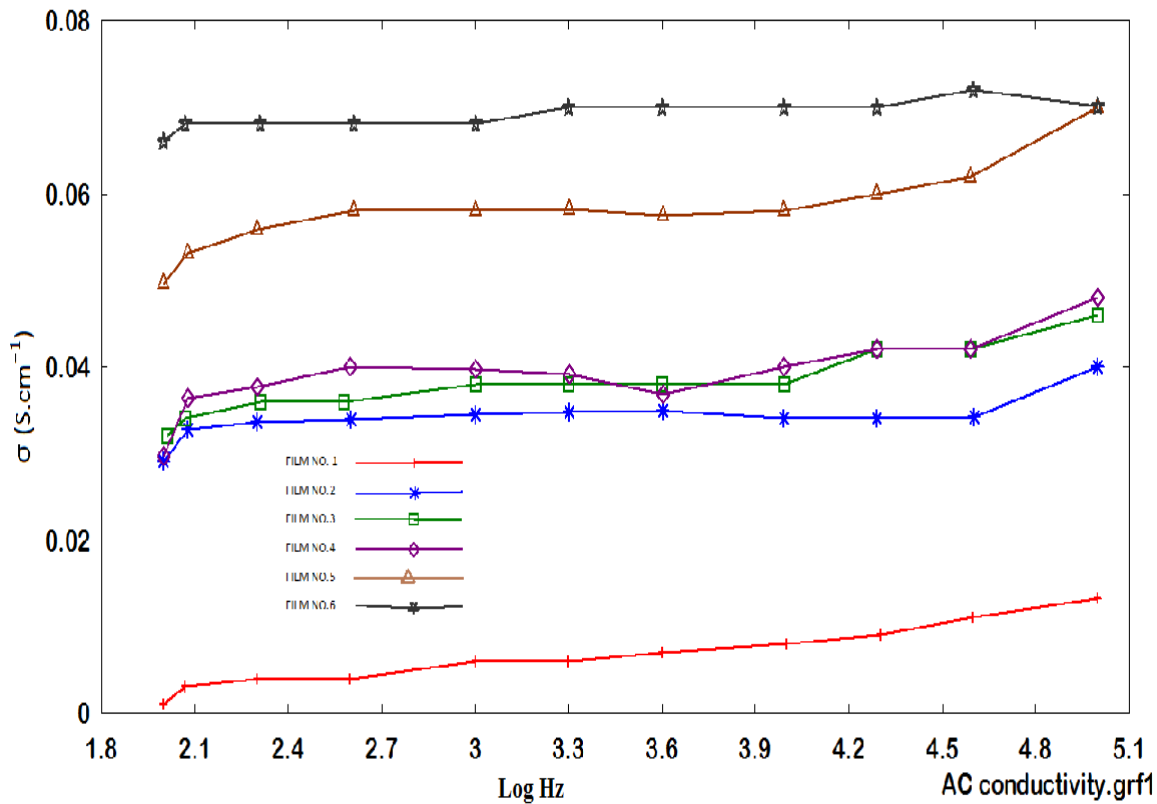


الشكل (١٩) : تغير قيم معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي بتغير التردد للبوليمر PMTU بالشكل النقي

٦-٣ الخواص الكهربائية لأنابيب ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية + البوليمر PAPA

١-٦-٣ التوصيلية الكهربائية للتيار المتناوب

يتضح من قيم التوصيلية الكهربائية للرقائق التراكيبية البوليمرية النانوية والحاوية على تراكيز مختلفة وبنسب مئوية محددة من التيتانيوم بواسطة التيار المتناوب وبأستخدام ترددات مختلفة والمبين في الشكل (٢٠)



الشكل (٢٠): التوصيلية الكهربائية للتيار المتناوب في الرقائق التراكيبية بين البوليمر PAPA وأنابيب ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية

بالريقة رقم (١) حسب ما جاء في الجدول رقم (١) أن قيمة

التوصيلية لها كانت منخفضة جدا خاصة في الترددات من (١٠٠)

نلاحظ الرقيقة التراكيبية البوليمرية النانوية والتي لا تحتوي

على جسيمات نانوية من بين الرقائق الأخرى والتي يمكن تحديدها

١٢٠ هرتز . ثانية) لكن بزيادة قيمة التردد عن (٢٠٠ هرتز .

ثانية) , تبدأ بالزيادة وصولاً لأعلى تردد .

أما بالنسب للرقائق التراكيبية البوليميرية النانوية والمتمثلة بالرقائق (٢

الى ٤) في الشكل أعلاه كانت لها قيم توصيلية محدود (٠,٠٤ -

٠,٣ (S/Cm^{-2}) , أما في الرقائق (٥ - ٦) فكان لها قيمة

توصيلية أعلى محدود (٠,٠٥ - ٠,٠٧ (S/Cm^{-2}) . على

التوالي

من هذا كله يتضح بأن لتركيز أنابيب ثنائي أوكسيد التيتانيوم تأثير

ودورا مهما في تحديد توصيلية الرقائق وبهذا يمكننا تصنيع مواد

بوليميرية تراكيبية مختلفة الخواص .

٣-٦-٢ ثابت العزل الكهربائي

يتضح من الشكل (٢١) أن قيمة ثابت العزل الكهربائي

الحقيقي (ϵ') تغير بتغير التردد في جميع الرقائق ماعدا الرقيقة

رقم (٤) حيث نلاحظ أن قيمة ثابت العزل الكهربائي لها ثابتة في

الترددات الواطئة والعالية, بينما الرقيقة رقم (١) نلاحظ عليها

ارتفاع بسيط عند الترددات (١٠٠ - ١٢٠ هرتز . ثانية) بقيمة

ثابت العزل الكهربائي الحقيقي لكن بعد الترددات (٢٠٠ -

١٠٠٠٠ هرتز . ثانية) نلاحظ تأخذ حالة الاستقرار في منطقة

الترددات العالية , اما الرقيقة رقم (٢) نلاحظ أن قيمة ثابت

العزل الحقيقي لها في تناوب بين الارتفاع والانخفاض عند التردد

(١٠٠ - ٤٠٠٠ هرتز . ثانية) وبعد التردد (٤٠٠٠ هرتز . ثانية)

تبدأ بالاستقرار وصولاً لأعلى قيمة للتردد, أما فيما يخص الرقائق

(٣-٥-٦) نلاحظ في منطقة الترددات الواطئة لها قيمة عالية

لثابت العزل الحقيقي اي عند (١٠٠ - ١٠٠٠ هرتز . ثانية) ومن

بعدها تبدأ بالانخفاض بزيادة التردد وبشكل سريع بين الترددات

(١٠٠٠ - ٢٠٠٠ هرتز . ثانية) وذلك يمكن تفسيره أن في منطقة

الترددات الواطئة والمحصورة في أقل من (١٠٠٠ هرتز . ثانية) كان

تناوب التيار بطيئاً وهذا مما أعطى فترة زمنية كافية لثنائي القطب

الثابت والمستحث لأن يرتب الجزيئات ويرصفهم باتجاه التيار

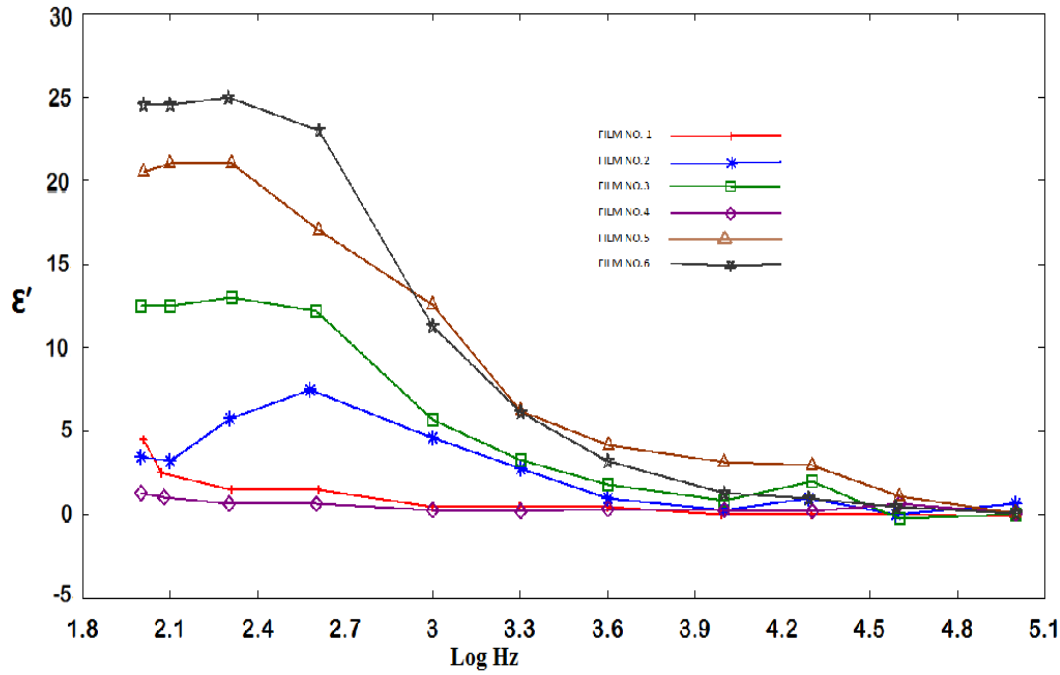
الكهربائي والذي يسري بين القطبين , وعند زيادة قيمة التردد فأن

الفترة الزمنية أصبحت صغيرة جدا بحيث كانت أقل من الفترة

الزمنية التي تحتاجها الجزيئات لترتيب نفسها مع اتجاه التيار

الكهربائي .

كنعان خليل أحمد: دراسة تأثير دقائق ثنائي ...



العزل الخيالية بالنقصان كلما أزداد تركيز أنابيب ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي وكما يلي :-

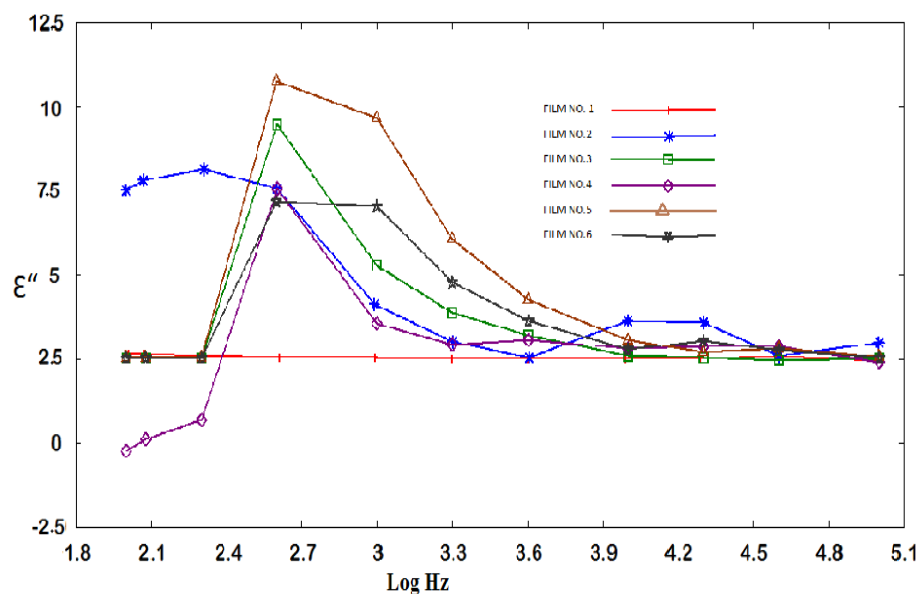
$2 < 3 < 4 < 5 < 6$ وهذا يدل بأن هذه الرقائق لا تمتلك القدرة على الانخفاض أو تخزين الشحنات الكهربائية بشكل مقبول إذ أن ثاني أوكسيد التيتانيوم كان له تأثير مباشر على هذه الظاهرة وخاصة عند الترددات الواطة بين (١٠٠ - ٢٠٠ هرتز . ثانية) ازدادت بقلّة التردد والتركيز العائد لهذه الرقيقة وبعدها استقرت عند زيادة التردد بعد (٤٠٠٠ هرتز . ثانية) , بينما في بقية الرقائق من (٢ الى ٦) نلاحظ بأن قيمة ثابت العزل الخيالي (ϵ'') في

الشكل (٢١) : تغير قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بتغير

التردد لرقائق البوليمر PAPA مع أنابيب ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية

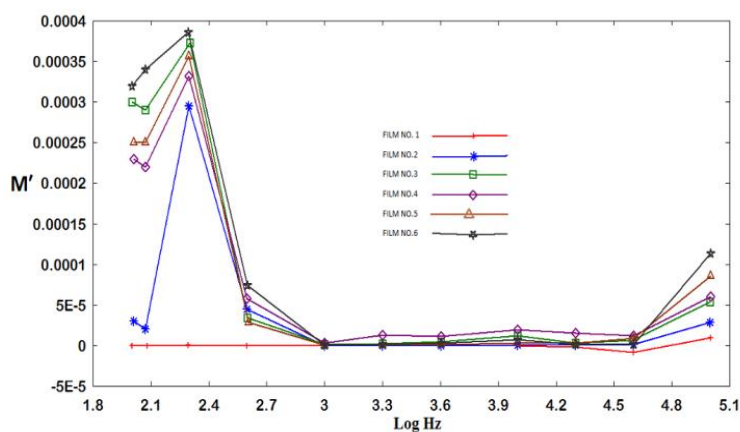
وهذا سيؤدي الى زيادة وتعزيز الاستقطابية مما يجعل قيمة ثابت العزل الحقيقي عالية خاصة عند الترددات الواطة . أما فيما يخص قيم ثابت العزل الكهربائي الخيالي (ϵ'') نلاحظها من الشكل (٢٢) حيث نلاحظ في الرقيقة رقم (١) التي لا تحتوي على أي مادة نانوية بأن قيمة ثابت العزل الخيالي لها كانت مستقرة عن بقية الرقائق في جميع الترددات العالية والواطة , وتبدأ قيمة ثابت

تناوب بين الارتفاع والانخفاض عند الترددات الواطئة والاستقرار عند ادنى مستوى من الترددات العالية



شكل (٢٢) تغير قيمة ثابت العزل الكهربائي الحيايى بتغير التردد لرقائق PAPA مع أنابيب ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية

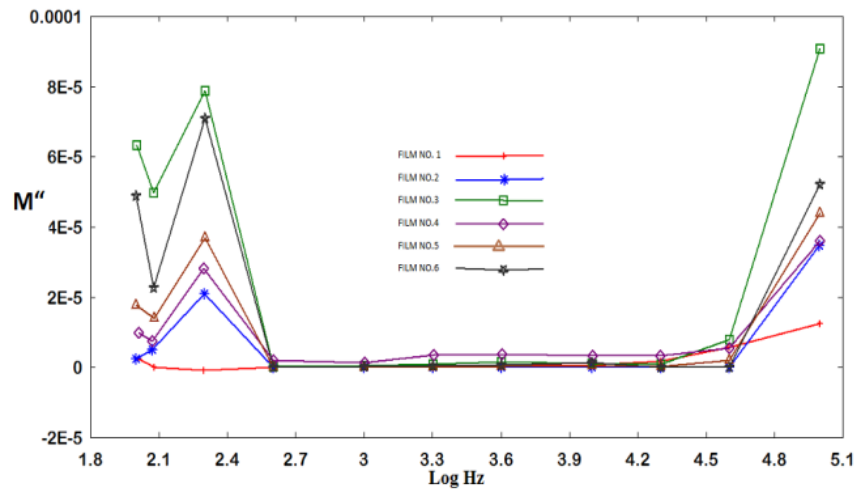
أما فيما يخص تغير معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (M') مع تغير التردد والتركيز للرقائق التراكيبية البوليمرية نلاحظه في الشكل (٢٣) .



الشكل (٢٣) : تغير قيمة معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بتغير التردد لرقائق البوليمر PAPA مع أنابيب ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية

ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (M') عند الترددات العالية وخاصة عند (١٠٠٠ هرتز .ثانية) وتبدأ بالاستقرار من التردد (١٠٠٠ - ٤٠٠٠ هرتز.ثانية) وتأخذ بالارتفاع مرة أخرى عند زيادة التردد عن (٤٠٠٠ هرتز .ثانية) . أما بالنسبة لمعامل ثابت العزل الكهربائي الخيالي (M'') والموضح في الشكل (٢٤) يكون فيه من الصعوبة في مكان ما تحديد زمن الاسترخاء لهذه العينات أذ يبدو من الرسم البياني (٢٤) أن منحنيات الأفلام بدأت بالارتفاع مرة ثانية عند التردد (٤٠٠٠ هرتز.ثانية) ولا نستطيع أن نعرف متى تبدأ بالانخفاض ثانية بعد هذا التردد الا اذا استخدمنا قياسات ذات ترددات أعلى .

حيث يتضح من الشكل بأن الرقيقة رقم (١) والتي لا تمتلك أي مادة نانوية في حالة استقرار بالنسبة لقيمته معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (M') في جميع الترددات بينما نلاحظ بأن الرقائق التراكيبية البوليمرية من (٢ الى ٦) كانت فيها قيمة معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (M') حسب التسلسل التالي : $١ < ٢ < ٤ < ٥ < ٣ < ٦$ التي تكون في زيادة مفاجئة لقيمة معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (M') عند الترددات الواطئة بين (١٠٠ - ٢٠٠ هرتز. ثانية) مع العلم أنها ذات تراكيز أعلى وحماية على مادة نانوية من الفلم رقم (١) ,يعني هذا بان زيادة التركيز يؤدي الى زيادة قيمة معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (M') بقلّة التردد وبعدها نلاحظ انخفاض مفاجئ لقيمة معامل



شكل (٢٤): تغير قيمة معامل ثابت العزل الكهربائي الخيالي بتغير التردد لرقائق البوليمر PAPA مع أنابيب ثنائي أو أكسيد التيتانيوم النانوية

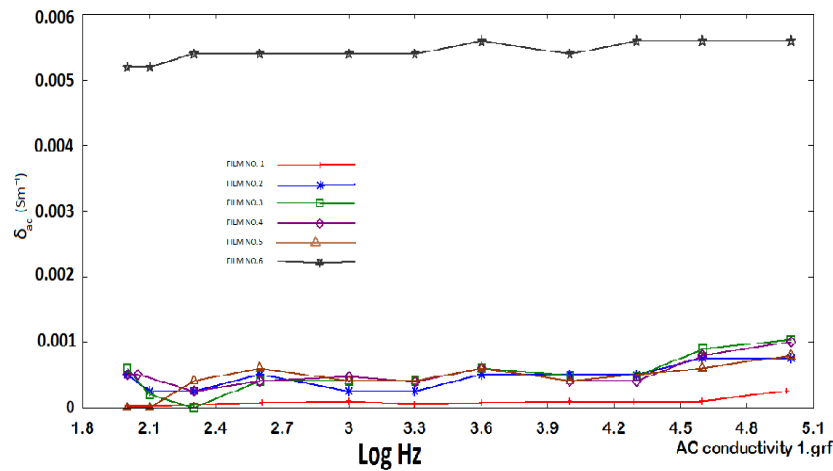
٧-٣ الخواص الكهربائية لأنابيب ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية

+البوليمر PMTU

١-٧-٣ التوصيلية الكهربائية باستخدام التيار المتناوب .

تم دراسة قيم التوصيلية الكهربائية للرقائق التراكيبية البوليميرية النانوية والحلوية على تراكيز مختلفة وبنسب مئوية معينة من ثنائي أكسيد التيتانيوم بواسطة التيار المتناوب باستخدام ترددات مختلفة حيث يتضح من الشكل رقم (٢٥) بأن الرقيقة رقم (١) مستقرة بتناوب التيار وصولاً إلى أعلى قيمة للتردد ، بينما الرقائق (٢ إلى ٤) عند التردد (١٠٠ - ١٢٠ هرتز . ثانية) يكونوا في زيادة واضحة لحد ما بقيمة التوصيلية بقلّة التردد

وبعدها بزيادة التردد عن (٢٠٠ هرتز . ثانية) يستقر بزيادة التردد وبينما الرقيقة رقم (٥) تكون عند التردد (١٠٠ - ١٢٠ هرتز . ثانية) مماسة للمنحني بقلّة التردد لكن بزيادة التردد عن (٢٠٠ هرتز . ثانية) تبدأ بالارتفاع والانخفاض مع تناوب التردد ، وبالتحديد عن التردد (٢٠٠٠٠ هرتز . ثانية) يظهر على الرقائق (١ إلى ٥) ارتفاع واضح بزيادة التردد ، أما بالنسبة للرقيقة رقم (٦) نلاحظها بمستوى واحد من قيمة التوصيل الكهربائي في الترددات العالية والواطة لذا فإنها تسلك سلوك المادة الموصلة الجيدة للتيار الكهربائي .



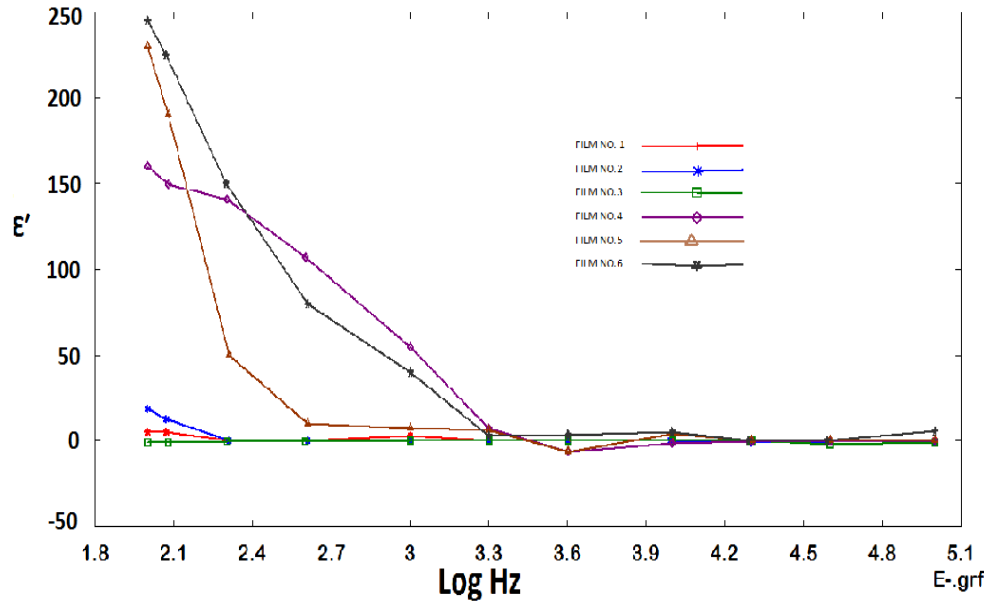
الشكل (٢٥) : قيم التوصيلية الكهربائية للتيار المتناوب مع تغير التردد للرقائق البوليميرية التراكيبية بين البوليمر PMTU وأنابيب ثنائي أكسيد

التيتانيوم النانوية

٣-٧ ثابت العزل الكهربائي

الترددات العالية والواطئة بينما نلاحظ أن الرقائق (٤ الى ٦) تبدأ بـ ثابت عزل كهربائي حقيقي (ϵ') عالي عند الترددات (١٠٠ - ١٠٠٠ هرتز . ثانية) بقلّة التردد وبعدها وعند التردد (٢٠٠٠ هرتز . ثانية) تبدأ بالاستقرار وبشكل مفاجئ وملحوظ تأخذ بالانخفاض مع زيادة قيم التردد .

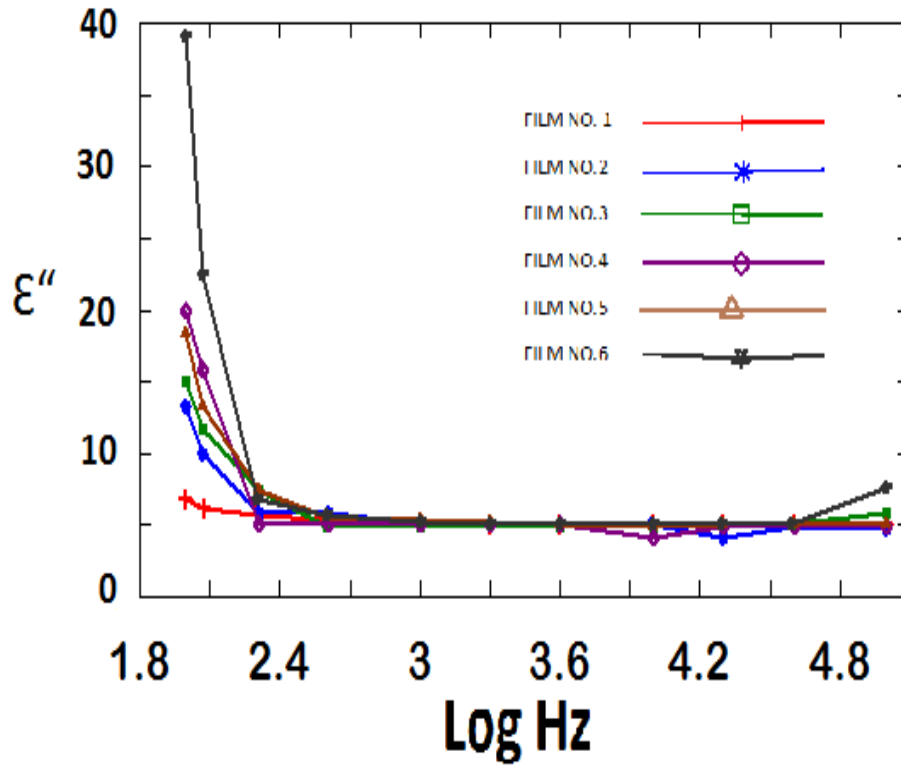
كما عرفنا سابقا أن لتغير التركيز والتردد تأثير كبير على قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي (ϵ'' ، ϵ') على التوالي فنلاحظ من الشكل (٢٦) أن الرقائق رقم (١ الى ٣) لا يظهر فيها فارق كبير في قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (ϵ') عند



الشكل (٢٦) : تغير قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بتغير التردد للبوليمر PMTU مع أنابيب ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية

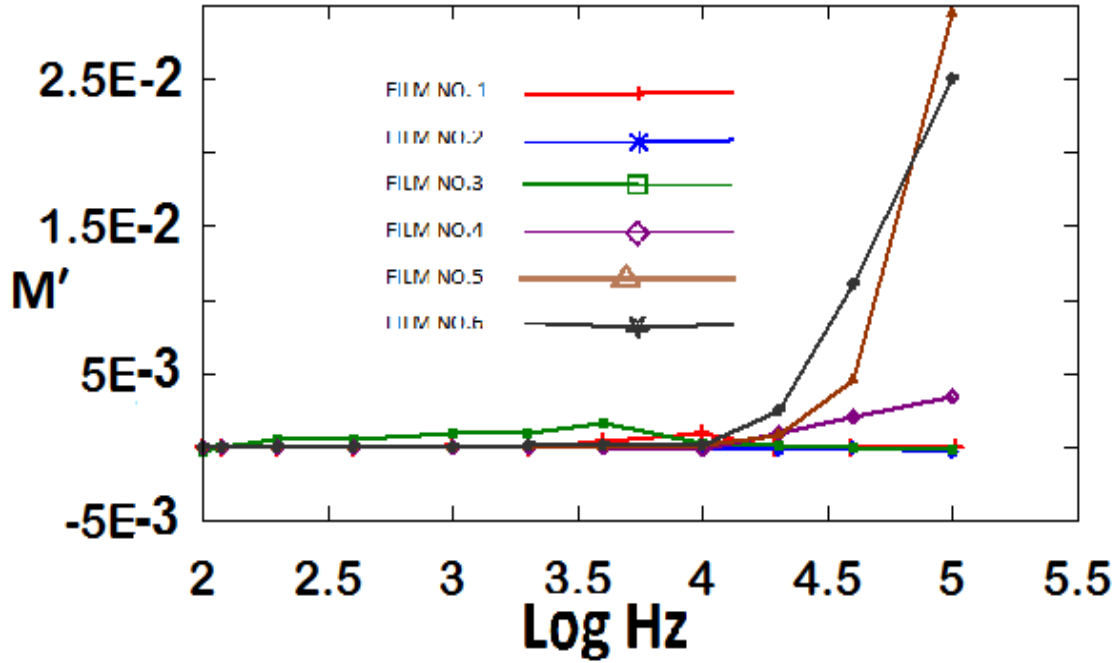
ثابت العزل الكهربائي الخيالي (ϵ'') بأعلى قيمة له في الترددات الواطئة اي عند (١٠٠ - ٢٠٠ هرتز . ثانية) ثم يأخذ بالانخفاض والاستقرار عند التردد (٢٠٠ - ١٠٠٠٠٠ هرتز . ثانية) تدريجيا مع زيادة قيمة التردد .

أما بالنسبة لثابت العزل الكهربائي الخيالي (ϵ'') فنلاحظه من خلال الشكل (٢٧) حيث نلاحظ أن الرقيقة رقم (١) لا يوجد فيها فارق واضح لتغير ثابت العزل الكهربائي الخيالي (ϵ'') في الترددات العالية والواطئة بينما نلاحظ الرقائق من (٢ الى ٦) يكون



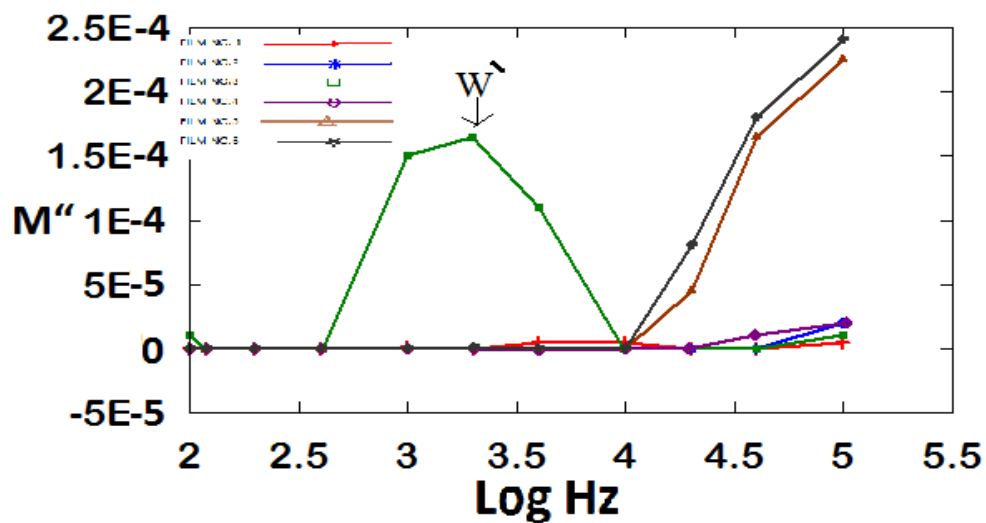
الشكل (٢٧) : تغير قيمة ثابت العزل الكهربائي الحيايى بتغير التردد للبوليمر PMTU مع أنابيب ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية

أما بالنسبة لمعامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (M')
 نلاحظه من خلال الشكل (٢٨) حيث نلاحظ بأن جميع الرقائق لها
 مستوى واحد من قيمه معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي
 عند الترددات الواطئة لكن نلاحظ تغير مفاجئ لقيمة
 معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (M')
 عند التردد (٥-٦) عند التردد (٢٠٠٠٠ هرتز. ثانية) بزيادة قيمة التردد.
 وهناك تغير طفيف لقيمة معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي
 (M') للرقيقة رقم (٤) عند نفس التردد.



الشكل (٢٨) : تغير قيمة معامل ثابت العزل الكهربائي الحقيقي بتغير التردد للبوليمر PMTU مع أنابيب ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوية

أما بالنسبة لمعامل ثابت العزل الكهربائي الخيالي (M'') نلاحظه في الشكل (٢٩) حيث نلاحظ أن الرقائق (١ - ٢ - ٤) تحتاج الى ترددات اعلى لتظهر قمم منحنياتها لذلك تظهر بمستوى واحد عند جميع الترددات المأخوذة من (١٠٠ - ١٠٠٠٠٠ هرتز . ثانية) , بينما نلاحظ الرقيقة رقم (٣) تكون مستقرة بقيمة المودلز عند الترددات (١٠٠ - ٤٠٠ هرتز . ثانية) وتبدأ بالارتفاع وبلوغ القمة عند التردد (٢٠٠٠ هرتز . ثانية) والذي عنده يمكننا تحديد زمن الاسترخاء للجزيئات لكن بعد هذا التردد تأخذ الرقيقة (٣) بالانخفاض والاستقرار رغم زيادة التردد, بينما الرقيقتان (٥ - ٦) تكونان مستقرتان عند التردد (١٠٠ - ١٠٠٠ هرتز . ثانية) وبعده تبدان بالارتفاع بقيمة المودلز بزيادة التردد عند (١٠٠٠٠ - ١٠٠٠٠٠ هرتز . ثانية) .



الشكل (٢٩): تغير قيمة معامل ثابت العزل الكهربائي الخيالي بتغير التردد للبوليمر PMTU مع أنابيب ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية

5. Latif. Issam ¹, Tagreed. M. Al-Saadi², Entisar E. AL-Abodi¹, T.A.AL-Dhahir².

"Preparation and stability study of Rutile nanotube From commercial Industrial-grade TiO₂" . Mode Research Scientific Conference VII Page 103 / Seventh Scientific Conference of the Faculty of Education / University of Tikrit / Synthesis and stability, to Rutile nanotubes of anything industrial.

6. "Hand book of Polymer chemistry" Viscoelastic relaxation in polymers , M.shen, Ed., Wiley – Interscience, New Yourk 1971 .Vi +269 pp
7. Yu Chao Li , Robert Kwok Yiu Li, and Sie Chin Tjong - Hindawi publishing Corporation Journal of Nanomaterials Volume 2010 , Article ID 261748, doi: 10.1155/2010/261748 .

Reference

1. The Silicon Valley Toxics Coalition (April, 2008), [Regulating Emerging Technologies in Silicon Valley and Beyond](#)
2. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania nanotubes prepared by chemical processing, Adv. Mater. 11 (1999) 1307–1311.
3. A´ . Kukovecz, M. Hodos, E. Horva´th, G. Radno´czy, Z. Ko´nya, I. Kiricsi, Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 17781–17783.
4. Fujio Izumi, "Rietveld Analysis and Mem-Based Whole-Pattern Fitting Under Partial Profile Relaxation ", The Rigaku Journal, 17, [1], 34 (2000).