تاثير التشويب على الثوابت البصرية لأغشية البولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) المشوبة بمادة الفينول فثالين(phph)

علي حسن رسن العزاوي

جامعة الكوفة/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة تأثير التشويب على الثوابت البصرية لبولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) المشوبة بمادة الفينول فثالين(phph) بنسبة(8%) والمحضرة بطريقة الصب، و بسمك(20) مايكرون حيث درست الخصائص البصرية لهذه الأغشية من خلال تسجيل طيفي الامتصاصية والنفاذية لمدى الأطوال الموجيةnm(1100-190) . ومنها تم حساب ودراسة الامتصاصية ,النفاذية,الانعكاسية ,معامل الخمود، معامل الانكساروثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي والخيالي. النتائج اظهرت ان جميع الخصائص التي تمت دراستها تزداد بزيادة نسبة التشويب ماعدا النفاذية التي تقل عند التشويب.

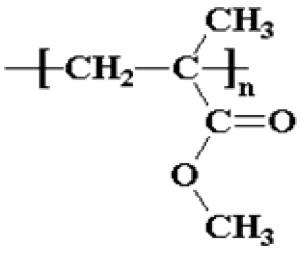
Dopping effect on optical constant of polymethylacrelate (PMMA) dopping with phenolphthalein

Abstract

In this research, The effect of dopping on the optical constants of (PMMA) dopping with phenolphthalein(8%)was studied. films were prepared by using casting technique with thickness(20μm), Optical properties for this films were studied by recording the Absorption and Transmission spectra in the wavelength rang (190-1100)nm. And then the absorption, Transmission، the reflectivity, extinction coefficient, refractive index, and real and imaginary parts of dielectric constant were studied. The results were shown that all properties that were studied increases by the ratio of dopping except transmission which decreased at dopping.

المقدمة :

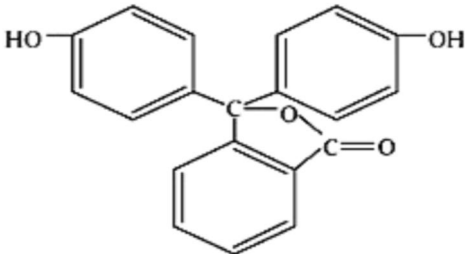
بوليمر البولي مثيل ميثااكريلايت (PMMA)هو مادة بلاستيكية شفافة ذو صلابة ومتانة ومرونة عالية واظهرت تحاليل الاشعة السينية (X-ray) بانه غير بلوري (Amorphous) بسبب وجود المجاميع الجانبية، وخطي التركيب.ويسمى بعدة أسماء منها بيرسبكس (Perspex) واوروكلاس (Oroglas) وبلكسكلاس (Plexiglas) واكري-ايس (Acre-ace) وليوسايت (Lucite) [J. Rydson, (1988)].والصيغة الكيميائية لبوليمر البولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) هي[Bushra A. Hasan., (2005)]:



يتميز PMMA بكونه من البوليمرات اللدنة حراريا اي اذا سخن الى درجة حرارة الانتقال الزجاجي التي هي اقل من درجة حرارة الانصهار وبرد الى درجة حرارته السابقة، فانه يبقى محتفظاً بمعظم خواصه واهمها الشفافية وتكوينه الجزيئي لذا يدعى هذا النوع من البوليمرات بالبلاستيكات الحرارية (Thermoplastic) ويكون ذا مقاومة عالية للتفكك مقارنة مع البلاستيكات الحرارية الاخرى، كذلك يتميز بصفة شفافية عالية مع معامل انكسار عالي، ويقع امتصاصه في المنطقة الفوق البنفجسية. ويتميز أيضاً بانه بوليمر صلد قاسي مقاوم جيد للتغيرات الجوية بحيث لا تتغير خواصه البصرية وانه صافي كالزجاج حيث يعتبر من البوليمرات الزجاجية ذوتركيب عشوائي[3].وبالنظر للخواص الفيزيائية والكيميائية الفريدة لـ (PMMA) فقد وجدت له استخدامات مهمة حيث استخدم مع الصبغات العضوية لتحسين ليزرات الصبغة اذ يمكن استخدام تراكيز الصبغة العالية بدون تشكيل دايمرات او التجمعات الجزيئية العالية[3].كذلك فان بوليمر البولي مثيل ميثاكريلات PMMA يعتبر مادة بوليمرية بصرية اذ تبلغ نفاذية الضوء العملية خلاله (92%) مقارنة بالقيمة النظرية والتي تبلغ (92.3 %) عند الأطوال الموجية (360 nm −1000 nm) عند سمك (2.54cm) ويكون شفاف بالنسبة للضوء المرئي ليوفر بديلاً عن الزجاج ليستخدم كألواح شفافة واقية في الطائرات والمصانع والبيوت الزجاجية والمختبرات وفي التقنيات البصرية المعقدة كالعدسات والمواشير لسهولة تصنيعه وتشكيله إضافة لرخص ثمنه[J. Rydson, (1988)،4]. كما انه يمتلك تضمين كبير في معامل الانكسار ويكون سهل التصنيع ويستخدم في تطبيقات تسجيل الصور المجسمة [(2005) H. Ano ,(2006)Mahilny] ، كما ويستخدم ايضا في الصور المايكروالكترونية والتي تتضمن مقاومة الصور للكتابة المباشرة لحزمة الالكترونات، عمليات الطبع الحجرية المايكروية، وكذلك فان هذا البوليمر يستخدم في تكنولوجيا النانو البصرية وذلك بسبب المعاملة البصرية المنتظمة [(2006) Nakajima] ، كذلك استخدم في معدات الاضاءة (Lighting fittings) كأشارات الانارة وأغطية مصابيح السيارة الخلفية، وفي صناعة قوالب الاسنان، وكاصباغ، وفي الالياف البصرية واللواصق، وفي صناعة علب حفظ المواد الغذائية وفي المكائن.وفي التراكبات الاصطناعية التي تستخدم في طب الاسنان بسبب قوة التصاقه وتوافقه الحيوي [(1997) Ciofi(2003),Jacobsen] ، واستخدامه الكبير في المنتجات الاستهلاكية بسبب خصائصه الميكانيكة العالية وادائه الممتاز في مختلف الظروف [(2003) Deng]ومؤخراً أستخدم في حقل الكواشف الذكية لما يتمتع به من خصائص، كما يعد من الراتنجات الصناعية التي يمكن تلوينها بسهولة بألوان مختلفة ليستخدم في أعمال الديكور والأثاث [2003 Ballato].لتحسين صفات البوليمر الصناعية يتم إضافة مواد مختارة ذات خصائص معينة حيث تدخل المضافات Additives والمساعدات Auxiliariesمع البوليمر أما بشكل مزيج فيزيائي أو مذابة في محلول البوليمر أو كطبقات سطحية بحيث لا تؤثر في التركيب الكيميائي للبوليمر ولكنها تؤثر في الخصائص الفيزيائية (الميكانيكية، الكهربائية، الضوئية ،البصرية ....الخ) عن طريق التأثير في شكل الجزيئات وتركيبها (المتبلور وغير المتبلور)، اذ يتم إضافة مادة كيميائية أو أكثر إلى البوليمر– كأن تكون معدن أو ملح بسيط أو معقد ... الخ – للحصول على الصفات المرغوبة، اذ يطلق على المزيج (البوليمر + مواد مضافة) بالنظام البوليمري Polymer System [13].حيث استخدمت صبغات المثيل الملونة ومواد مركبة مثل $FeCl_2$ وغيرها كشوائب مع البوليمر لتحسين خصائصه البصرية [د.نادر ٢٠١٠][ومشتاق ٢٠٠٩].

خواص مادة الفينول فثالين (phph)

الفينول فثالين وهو من الدلائل التي اكتشفت من قبل Adolfvon Baeyer عام 1871 ويكتب اختصارا (PhPh) و يرمز له بالصيغة الجزيئية $C_{20}H_{14}O_4$ كتلته $318.32g\text{-}mol^{-1}$ و كثافته $1.277g.cm^{-3}$ وهو مسحوق عديم اللون ينحل في الكحول و الايثر و ذات درجة انصهار 262.5°c و يكون عديم اللون في الوسط الحمضي ووردي في الوسط المتعادل وأحمر في الوسط القاعدي ، لذا يستخدم كدليل حامضي او قاعدي. ولقد استخدم في مجالات مختلفة حيث استخدم كملين و في اختبارات الدم الافتراضية (اختبار Kastele-Meyer) و في الدمى كعنصر اساسي في احبار الاختفاء و غيرها[Tice1998 1996 june Spiller2003]. والصيغة الكيميائية لمادة الفينول فثالين هي[Tice1998] :



الجزء العملي

لقد استخدمت طريقة الصب لتحضير مادة البولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) وذلك لعدم احتياجها إلى تقنيات متقدمة وأجهزة معقدة، ويمكن بواسطتها تحضير نماذج ذات مساحة كبيرة نسبيا وذات سمك متساوي تقريبا. تم تحضير النماذج على شكل أفلام نقية ومشوبة مكونة من خليط من البوليمر النقي المجهز من قبل شركة (Dentaurum) الالمانية و مادة الفينول فثالين(phph) بنسبة(8%) المجهزه من شركة (General Purpose reagent BDH-Limited Poole England) وبنقاوة (99%) عن طريق إذابة PMMA في الكلوروفورم ثم صب الخليط في أحواض زجاجية للحصول على أغشية بوليمرية بسمك (4±20) مايكرون نقية ومشوبة وبنسبة 8% .قيس سمك النماذج المحضرة باستخدام جهاز indicating micrometer 0.25nm ذي المدى (0-100µm) .

سجل طيفي النفاذية والامتصاصية باستخدام مطيـاف من نوع (UV-160AUV-VIS Recording Spectrophotometer) المصنع من قبل شركة شيمادزو اليابانية ولمدى من الأطوال الموجية يتراوح بين nm (190-1100) وقد سجلت جميع القياسات في درجة حرارة الغرفة.

النتائج والمناقشة

1- الامتصاصية (A):

يمثل الشكل(1) طيف الامتصاص لبولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) قبل وبعد التشويب ونلاحظ زيادة في الامتصاصية للبوليمر المشوب عن البوليمر غير المشوب ونلاحظ من المنحني انزياح طيف الامتصاصية نحو الطوال الموجية المرئية مع زيادة في الامتصاصية ضمن المدى nm(240– 1100) وذلك بسبب اضافة مادة الفينول فثالين .

2- النفاذية (T):

النفاذية (T) هي النسبة بين شدة الضوء النافذ إلى شدة الضوء الساقط [20] . يمثل الشكل (2) تغير منحني النفاذية مع الطول الموجي للبوليمر النقي والمشوب ونلاحظ بان النفاذية للبوليمر المشوب اقل من

البوليمر النقي اي الحالة معاكسة للامتصاصية وذلك للعلاقة اللوغارتمية التي تربط الامتصاصية بالنفاذية وكما موضح بالعلاقة[مشتاق ٢٠٠٩]:-

$A=\log_{10}1/T$ ---------- (1)

3- الانعكاسية(R) :-

تم حساب الانعكاسية باستخدام العلاقة الآتية مشتاق [2009]:

$R+T+A=1$ ---------- (2)

حيث ان: (R) الانعكاسية، (T) النفاذية،(A) الامتصاصية

و يمثل الشكل (3) العلاقة البيانية بين الانعكاسية والطول الموجي للبوليمر (PMMA) قبل وبعد التشويب ، ونلاحظ من الشكل بان الانعكاسية (R) تزداد باضافة مادة الفينول فثالين .

4- معامل الخمود:-

يمكن حساب قيم معامل الخمود من المعادلة الآتية [Ahmad 2007]:

$$K_o = \frac{a\lambda}{4\pi} \qquad \text{---------- (3)}$$

حيث ان: (ko) معامل الخمود، (α) معامل الامتصاص، (λ) الطول الموجي.

يمثل الشكل (4) تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون للبوليمر (PMMA) قبل وبعد التشويب ونلاحظ من الشكل بان معامل الخمود(قبل وبعد التشويب) ثابت تقريبا عند الطاقات الواطئة ثم يزداد عند الطاقات العالية . وان هذه الزيادة في قيم معاملات الخمود هي نتيجة للزيادة في قيم معاملات الامتصاص وذلك في ضوء العلاقة الطردية بين معامل الخمود ومعامل الامتصاص و يلاحظ ان معامل الخمود يقل عند اضافة مادة الفينول فثالين.

5- معامل الانكسار :-

معامل الانكسار(no) يمكن حسابه من المعادلة الآتية [Arthur 1973]:

$$n_0 = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - \left(K_0{}^2 + 1\right)\right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \qquad \text{----------(4)}$$

الشكل (5) فيمثل تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون للبوليمر(PMMA) قبل وبعد التشويب وان طبيعة منحني معامل الانكسار مشابهة تقريبا لطبيعة منحني الانعكاسية وذلك لاعتماد معامل الانكسار على الانعكاسية ، ونلاحظ من الشكل ان معامل الانكسار يزداد سريعا بزيادة طاقة الفوتون للبوليمر قبل وبعد التشويب لكن قيم معامل الانكسار للبوليمر المشوب تصل الى ذروتها عند القيمة (4.49) في الطاقة eV (4.2) ثم تقل سريعا ، اما قبل التشويب فتصل الى ذروتها عند القيمة (5) عند الطاقة eV(5).

6- ثابت العزل الحقيقي والخيالي:-

تم حساب ثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي(ϵ_r) والخيالي (ϵ_i) من خلال العلاقتين الآتيتين [Ahmad :2007]

$$\epsilon_r = n_o^2 - K_o^2 \quad \text{---------- (5)}$$
$$\epsilon_i = 2n_oK_o \quad \text{---------- (6)}$$

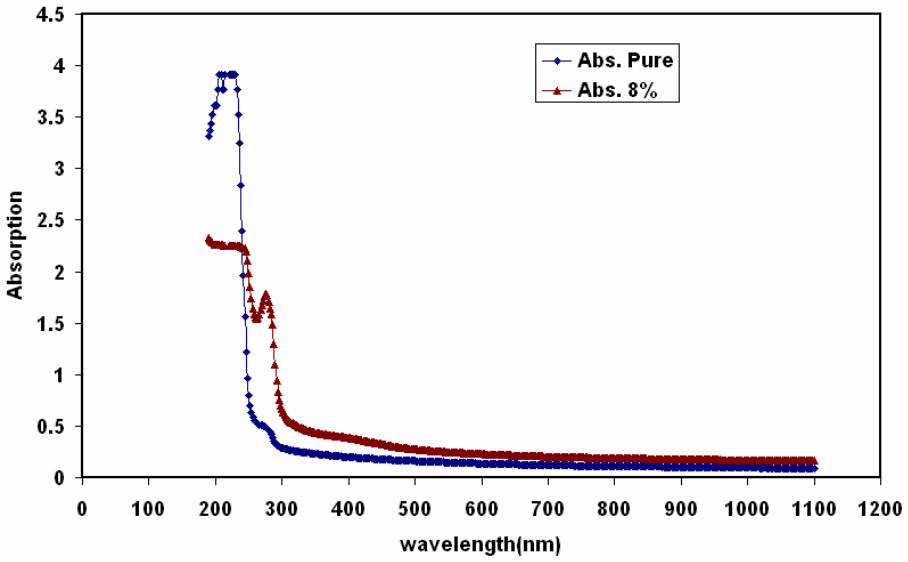
يمثل الشكل (6) تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون الساقطة ، ونلاحظ من الشكل أن ثابت العزل الحقيقي يزداد بزيادة طاقة الفوتون الساقط كما يلاحظ ان منحني ثابت العزل الحقيقي يتصرف مثل تصرف منحني الانكسار وان التشويب ادى الى زيادة ثابت العزل الحقيقي. أما الشكل (7) فيمثل العلاقة بين ثابت العزل الكهربائي الخيالي وطاقة الفوتون الساقط لأغشية البوليمر (PMMA) قبل وبعد التشويب ويلاحظ من الشكل ان طبيعة تغير منحني الجزء الخيالي لثابت العزل مشابهة لطبيعة منحني معامل الخمود وان التشويب ادى الى زيادة ثابت العزل الخيالي.

الاستنتاجات

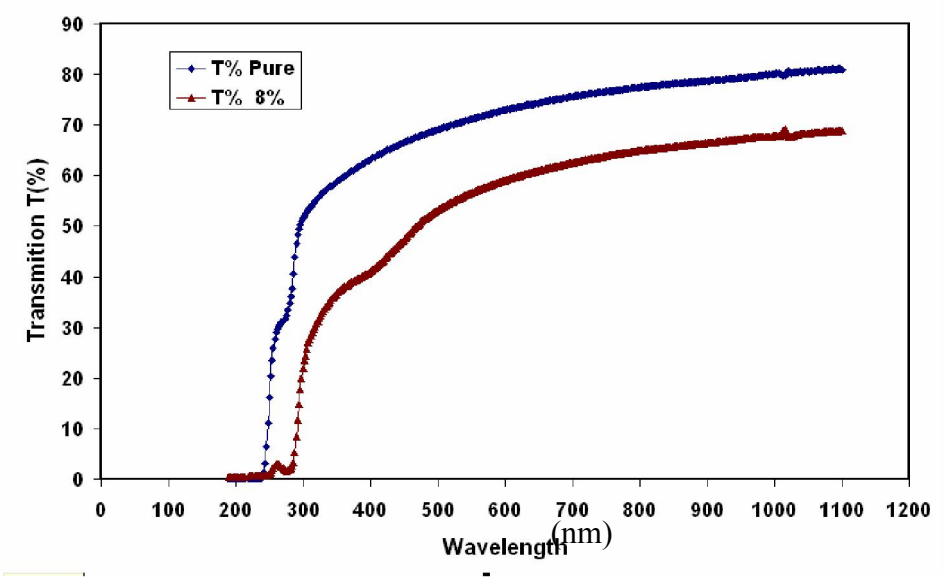
١- النفاذية تقل مع التشويب.و قيم k_0 ، n_o، ε_r ، تزداد بزيادة طاقة الفوتون بالنسبة للبوليمر النقي و المشوب ، ولكن هذه القيم تبدأ بالنقصان بعد قيمة معينة لطاقة الفوتون مقدارها 5.0 eV تقريبا.

٢- ان تشويب البولي مثيل ميثاكريلات PMMA بمادةphph ادى الى زيادة الثوابت البصرية مع زيادة طاقة الفوتون الساقطة.

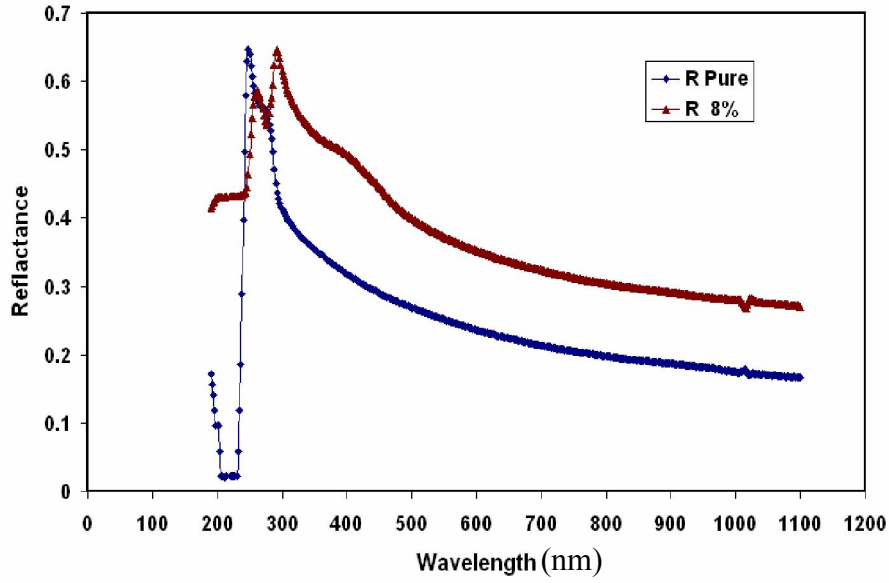
٣- لون الغشاء بعد التشويب يبقى شفافا ولم يتغير.



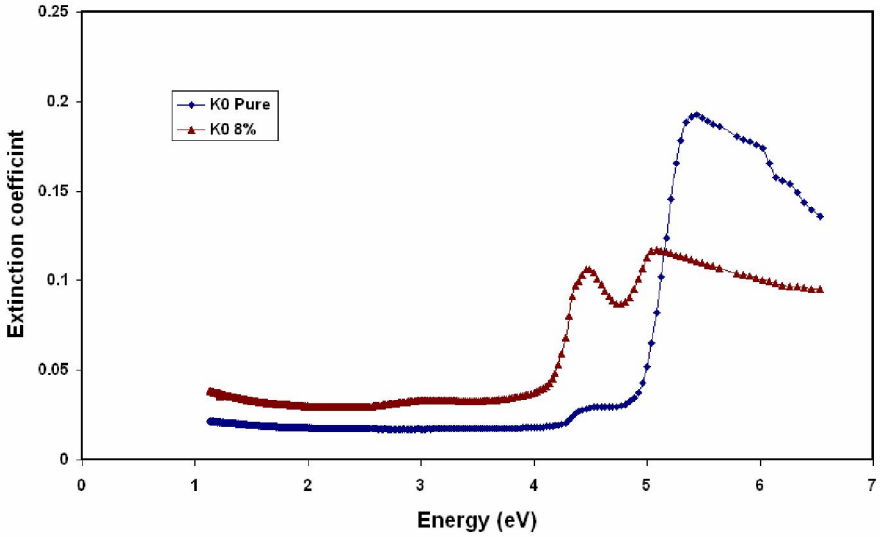
الشكل (١) العلاقة بين الامتصاصية والطول الموجي للبوليمر(PMMA) النقي والبوليمر المشوب بـ فينول فثالين



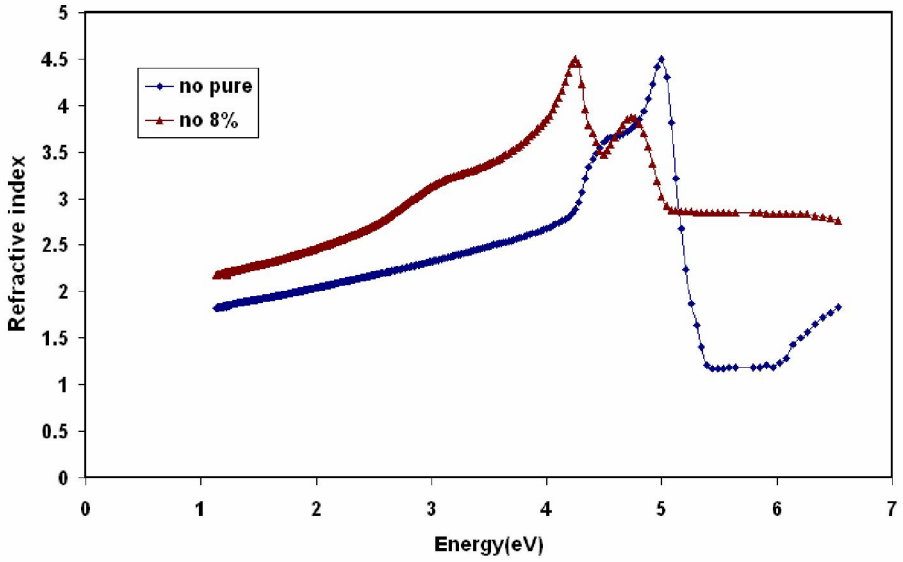
الشكل (٢) العلاقة بين النفاذية والطول الموجي للبوليمر(PMMA) النقي والمشوب بـ (فينول فثالين)



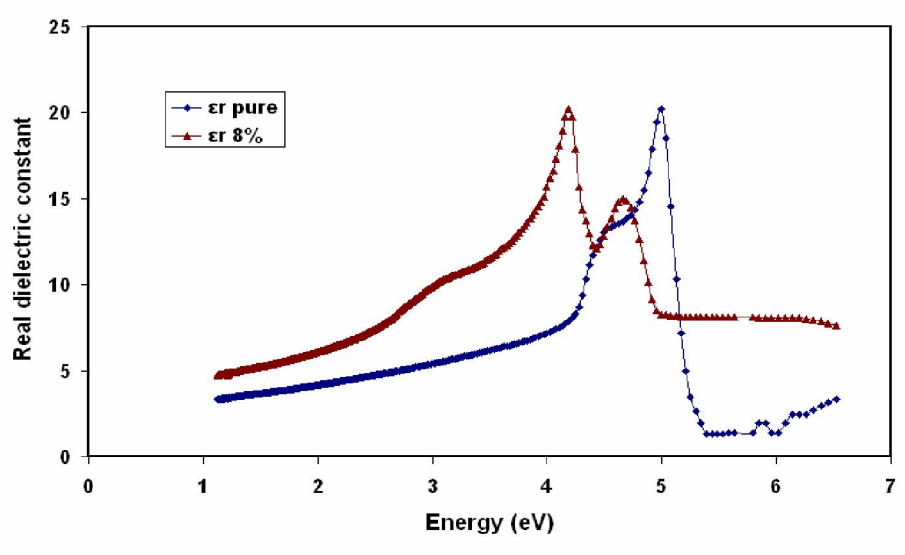
الشكل(٣) العلاقة بين الانعكاسية والطول الموجي للبوليمر(PMMA) النقي والمشوب ب(فينول فثالين)



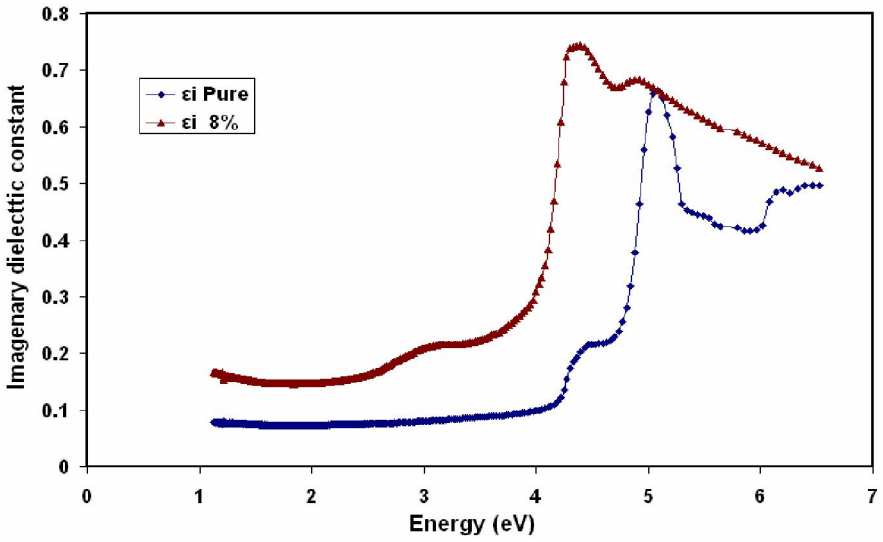
الشكل (٤) العلاقة بين معامل الخمود وطاقة الفوتون للبوليمر(PMMA) النقي والمشوبـ (فينول فثالين)



الشكل (٥) العلاقة بين معامل الانكسار وطاقة الفوتون للبوليمر(PMMA) النقي والمشوب بـ (فينول فثالين)



الشكل (٦) العلاقة بين ثابت العزل الكهربائي الحقيقي وطاقة الفوتون للبوليمر(PMMA) النقي والمشوب بـ (فينول فثالين)



الشكل (٧) العلاقة بين ثابت العزل الكهربائي الخيالي وطاقة الفوتون للبوليمر(PMMA) النقي والبوليمر المشوب بـ (فينول فثالين)

المصادر

J. Rydson, (1988), "Fifth edition plastics materials", Brent Eleigh, Suffolk, PP: 376-386.

Bushra A. Hasan., (2005)," Effects of Dopping With(Methylene Blue And Methyl Red) On Optical Prpoerties Of (PMMA)", J. Of College of Education, Vol. 5,pp.٤٤٩

Properties of polymethyl methacrylate (PMMA)
http://www.Newton.dep.anl.gov/askasci/chem99/chem99345.htm .

Polymethyl Methacrylate from Wikipedia, encyclopedia
http://en.wikipedia.Org/wiki/polymmethylmethylmethacrylate .

H. Ano, T. Tamoto, A. Emoto,and N. Kawatsuki, (2005), J. Appl. Phys., Vol. 44, pp. 1783.

U. V. Mahilny, D. N. Marmysh, A. I. Stankevich, A. L. Tolstik, V. Matusevich, and R. Kowarschik, (2006), Appl. Phys. B, Vol. 82 (2), pp. 299.

M. Nakajima, T. Yoshikawa, K. Sogo,and Y. Hirai, (2006),Micoelectron Eng. ,Vol. 83, pp. 876.

N. L. Jacobsen, D. L. Mitchell, D. L. Johnson,and R. A. Holt, (1997),
J. Prosthet. Dent. ,Vol. 78, pp. 153.

M. O. H. Cioffi, H. J. C. Vorwald,and R. P. Mota, Mater, (2003), Charact. ,Vol. 50, pp. 209.

b. l. Deng, y. s. Hu, y. Chiu, l. W. Chen,and Y. S. Chiu, (2003), polym. Degrade. stab ,Vol. 57, pp. 269,.

Ballato J., (2003),"Novelpolymric optical fibers amplifiers and lasers ", National textile center research Briefs- Materials competency.

د.نادر حبوبي ، علي طاهر، رشدي ابراهيم،(٢٠١٠) ،"دراسة فجوة الطاقة للبولي مثيل ميثاكريلات (PMMA) المشوب بثاني كلوريد الحديد ($FeCl_2$)".مجلة كلية التربية،المستنصرية،العدد الأول..ص١٢٥-١٣٦.

مشتاق عبد المحسن جبار، محسن عطية خضير ، اسراء حسن هادي ، (٢٠٠٩)، " دراسة الثوابت البصرية لبولي مثيل ميثاكريلايت(PMMA) المشوب بثاني كلوريد الحديد($FeCl_2$) وبنسب شائبة 1% و3%.مجلة كلية التربية الاساسية،الجامعة المستنصريةالمستنصرية،. المجلد(١٥)العدد:60.154.

"phenolphthalein",(1989)," Oxford English Dictionary", Oxford University Press. 2nd ed..

Spiller, Ha; Winter, Ml; Weber, Ja; Krenzelok, Ep; Anderson,and Dl; Ryan, Ml (May 2003), "Skin breakdown and blisters from senna-containing laxatives in young children", The Annals of pharmacotherapy37 (5): 636–9

June K. Dunnick and James R. Hailey, (November 1, (1996), "Phenolphthalein Exposure Causes Multiple Carcinogenic Effects in Experimental Model Systems", Cancer Research 56 (21): 4922–4926,

Tice, Rr; Furedi-Machacek, M; Satterfield, D; Udumudi, A; Vasquez,and M; Dunnick, Jk, (1998), "Measurement of micronucleated erythrocytes and DNA damage during chronic ingestion of phenolphthalein in transgenic female mice heterozygous for the p53 gene." Environmental and molecular mutagenesis 31 (2): 113–240.

R.Y. Hong, , J.H. Li, L.L. Chen, D.Q. Liu, H.Z. Li, Y. Zheng, J. Ding , (2009), "Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles" Powder Technology 189 426–432

Arthur, W.A., (1973), Textbook of physical chemistry, University of Southern California.

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