



ISSN 2075-2954 (Print)

Journal of Yarmouk available online at
<https://www.iasj.net/iasj/journal/239/issues>

مجلة اليرموك تصدرها كلية اليرموك الجامعة



دراسة فجوة الطاقة البصرية ومعامل الامتصاص لخلائط (PVA/PVP)

المطعم بلميثيل الاحمر

نورا جاسر محمد^١

, طارق جعفر علوان^٢

^١ وزارة التربية: مديرية تربية الرصافة الثالثة بغداد العراق

^٢ قسم الفيزياء كلية التربية الجامعة المستنصرية بغداد العراق

nooraphysics@gmail.com

الخلاصة

لدراسة تأثير التلطيح بالميثيل الاحمر على الخصائص البصرية وبالتحديد معامل الامتصاص و فجوة الطاقة البصرية لاغشية خلائط (بولي فينيل الكحول/ بولي فاينيل بيروليدون) فقد تم تحضير هذا الاغشية بطريقة الصب و تطعيمها بنسب مختلفة من الميثيل الاحمر (١٪، ٢٪، ٣٪)، تعتبر طريقة الصب من ابسط واسهل طرق تحضير الاغشية البوليمرية. بعدها تم قياس طيف الامتصاصية للاغشية المحضرة في مدى ٣٠٠-٩٠٠ نانومتر وباستخدام مطيف (UV-VIS) و بالاعتماد عليه تم حساب معامل الامتصاص و تحديد نوع الانتقال البصرية وقيمة فجوة الطاقة البصرية و التي كانت بحدود 3.75 الكترون-فولت للاغشية النقية تناقصت الى 3.55 الكترون-فولت للاغشية المطعمة بنسبة 3%Wt. **الكلمات المفتاحية:** - بولي فينيل الكحول/ بولي فاينيل بيروليدون, الميثيل الاحمر MR , طريقة الصب.

المقدمة :

اجتذبت البوليمرات اهتماماً كبيراً من الكيميائيين والفيزيائيين في جميع أنحاء العالم ، بسبب انتشار تطبيقاتها في المجالات التكنولوجية والأبحاث العلمية على سبيل المثال تطبيقات تحويل الطاقة الشمسية والطلاء والمواد اللاصقة ، الطباعة الحجرية والصمامات الثنائية الباعثة للضوء وأجهزة الاستشعار وتطوير الليزر والعديد من التطبيقات الأخرى. يعتبر مزج البوليمرات إحدى الطرق الواعدة التي تستخدم في مجموعة متنوعة من التطبيقات مثل الطاقة أجهزة التخزين والخلايا الكهروكيميائية وخلايا الوقود وأجهزة الاستشعار وواستشعار الرطوبة، خصائص متفوقة ومرغوبة يمكن تحقيقها البوليمرات عن طريق المزج او التطعيم بالانواع المختلفه من المواد [1]. في السنوات الاخيرة تمتعت البوليمرات المطعمه بلصبغات باهتمام خاص بسبب ما لها من خصائص كهرباء وبصرية ، والتي يمكن تعديلها لمتطلبات محددة عن طريق عملية التطعيم [2]. الطبيعة المعقدة لخلائط البوليمرات هي متشابهة فيزيائيا ولكنها مختلفة تركيبيا ولها ارتباط مع الاواصر الهيدروجينية والتفاعلات الأيونية وثنائية الأقطاب. عن طريق الخلط اثنين من البوليمرات يمكن زيادة الموصلية الأيونية بسهولة. علاوة على الخصائص الفيزيائية والميكانيكية لها، في هذا البحث تم مزج البوليمرين البولي فينيل كحول PVA وبولي فينيل بيروليدون PVP لما لها من خصائص فيزيائية ، ميكانيكية ، و الكهروكيميائية. من بين جميع البوليمرات PVA هو الأكثر دراسة على نطاق واسع لأنه ينطوي على إمكانات متعددة التطبيقات. يتم استخدامه كمواد قطب كهربائي في المرحلة الثانوية للبطاريات والإلكترونيات الدقيقة وأيضاً في شاشات العرض [3,4]. اما

بوليمر PVP فيتكون عدة فروع من المونومرات وهي معروفة أيضًا باسم Nvinylpyrrolidone وله قابل للذوبان بسهولة في الماء المتأين وله خصائص ترطيب ممتازة ، ويشكل أغشية بسهولة [5,6]. البولي فينيل كحول هو بوليمر استثنائي ذو خصائص كهربائية والبصرية والميكانيكية مميزة. لـ PVA نسبة عالية من قوة الشد ، سعة تخزين شحن جيدة ، و طبيعة تشكيل اغشية ممتازة. بوليمرات PVA و PVP هي بوليمرات صديقة للبيئة وقابلة للتحلل. بسبب مجموعاتهم القطبية، فهي قابلة للذوبان في الماء بسهولة وكذلك في المذيبات العضوية المناسبة [7]. الميثيل الأحمر (N-dimethyl-4-aminophenyl) azobenzenecarboxylic acid ، ويسمى أيضًا C.I. Acid Red 2 هو صبغة مؤشر يتحول إلى اللون الأحمر في المحاليل الحمضية ، وهي مسحوق بلوري أحمر غامق له استخدامات واسعة في علم الاحياء. والذي تم استخدامه كتطعيم كونه ذوي ذو امتزاج جيد مع البوليمرات التي استخدمت وكذلك امتصاصيته العالية للضوء المرئي في مدى الاطوال الموجية الحمراء [8] . على الرغم من وجود الكثير من الدراسات حول خلائط اغشية PVA/PVP، الا انه تتوفر نتائج تجريبية قليلة جدًا حول PVA/PVP المطعم بالميثيل الاحمر في الدراسات السابقة، في هذا العمل، نسعى لتحضير اغشية من PVA/PVP ودراسة تاثير التطعيم بالميثيل الاحمر على خصائصها البصرية و المعلمات الضوئية لهذا الاغشية .

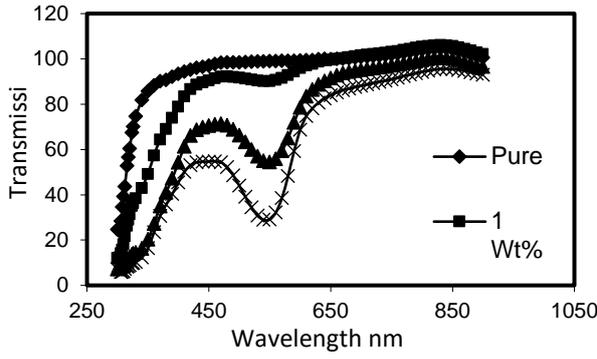
الجانب العملي: تم إذابة PVA و PVP بنسب خلط وزنية (٣:١) في ماء مقطر عند درجة حرارة ٥٠ درجة مئوية مع التقليب المستمر حتى الذوبان الكامل. تمت إضافة صبغة الميثيل الاحمر وبنسب وزنية مختلفة (٠٪, ١٪, ٢٪ , ٣٪) إلى المحلول البوليمري ذي اللزوجة المناسبة وتم التقليب لمدة ساعتين لضمان التفاعل التام والتجانس. ثم تم صب المحاليل المختلفة في أطباق زجاجية. تم تجفيف العينات المحضرة في حاضنة عند ٥٠ درجة مئوية لمدة يومين. تمت فحص الخصائص البصرية للعينات بواسطة الأشعة فوق البنفسجية -المرئية باستخدام التحليل الطيفي SHIMADZU MODEL UV 1800 ، الياباني، في مدى طول موجي بين ٣٠٠ و ٩٠٠ نانومتر. ايضا تم قياس سمك العينات باستخدام ميكرومتر رقمي وكان السمك (٣٠ ميكرومتر).

النتائج والمناقشة:

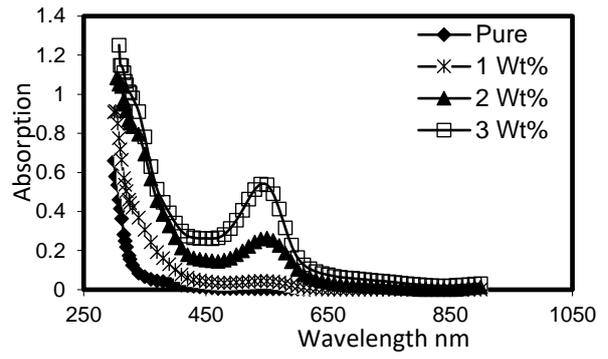
يظهر الشكل (١) تباين الامتصاصية لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة بنسب مختلفة من الميثيل الاحمر مع الطول الموجي للضوء الساقط على التوالي. يشير الشكل إلى أن زيادة الامتصاصية لجميع الاغشية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية وخصوصا الاغشية النقية. في المناطق المرئية والقريبة من الأشعة تحت الحمراء يكون الامتصاص لجميع الاغشية ذو قيم منخفضة، وهذا السلوك يُعزى إلى طاقة الفوتونات الساقطة لا تكفي للتفاعل مع الذرات، وبالتالي ستنقل الفوتونات عندما يزداد الطول الموجي، كذلك نلاحظ ظهور قمم للامتصاصية عند الطول ٥٥٠ نانومتر تعزى الى تاثير الميثيل الاحمر على طيف الامتصاصية حيث تزداد شدة هذه القمة كلما ازدادت نسبة التطعيم. الشكل (٢) والذي يوضح تباين النفاذية لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة بنسب مختلفة من بالميثيل الاحمر مع الطول الموجي للضوء الساقط على التوالي. حيث نلاحظ تناقص قيم النفاذية مع زيادة تركيز الميثيل الاحمر. يتم حساب معامل الامتصاص للاغشية المحضرة باستخدام المعادلة التالية [9]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (1)$$

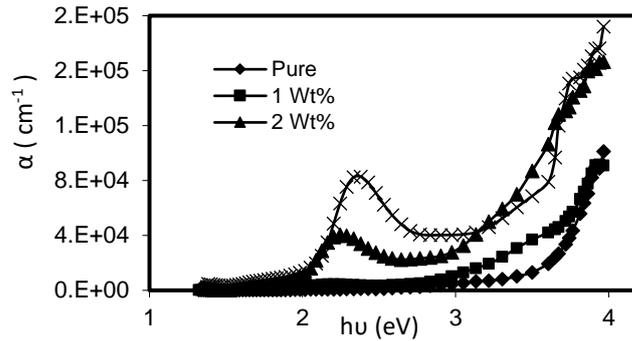
حيث أن: (A) الامتصاصية , (d) سمك الغشاء.



شكل (٢). طيف النفاذية لاغشية PVA/PVP النقية



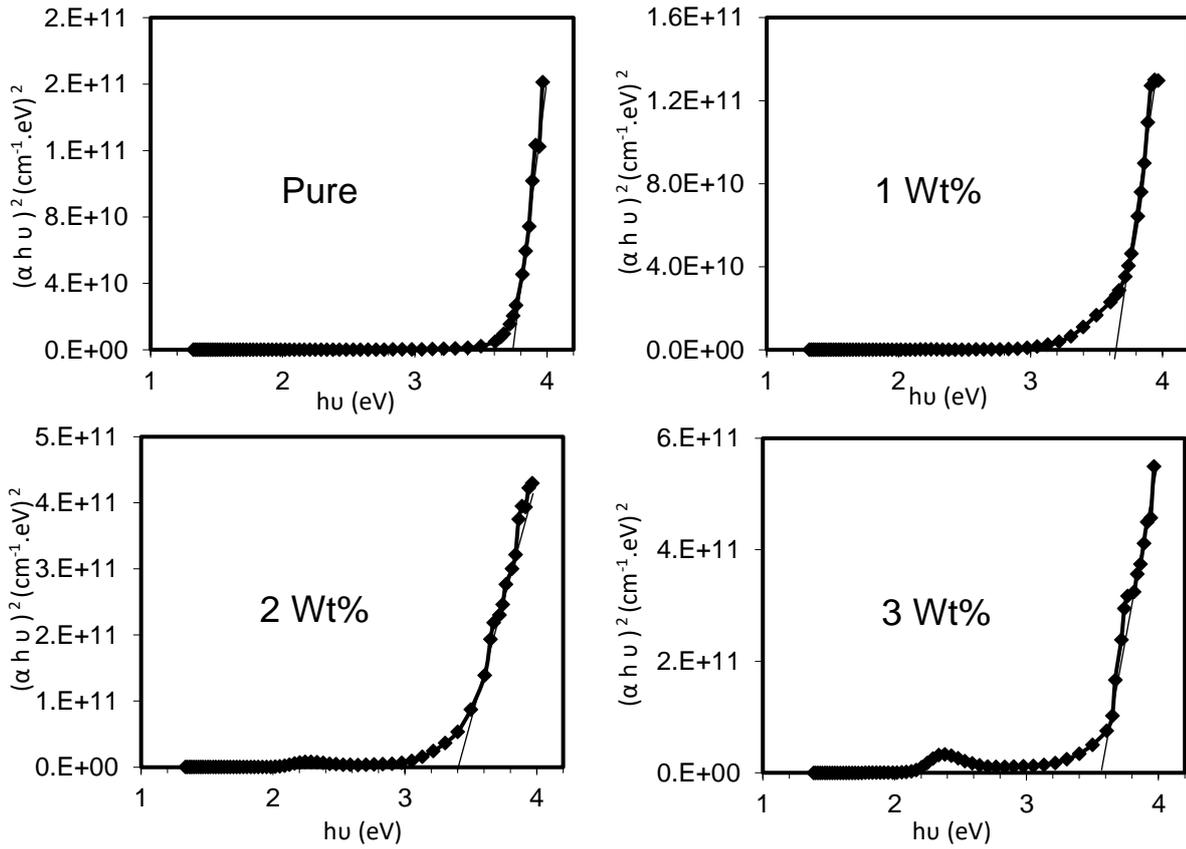
شكل (١). طيف الامتصاص لاغشية PVA/PVP



شكل (٣). العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون الساقط لاغشية

الشكل (٣) يوضح تباين معامل الامتصاص لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة بنسب مختلفة من الميثيل الاحمر. مع زيادة طاقة الفوتون الساقط للغشاء النقي لكن الاغشية المطعم لها زياده واضحه عند طاقة الفوتون ٢.٣ الالكترون- فولت بعدها تعود للتناقص مع زيادة الطاقة. يساعد معامل الامتصاص في معرفة طبيعة انتقال الإلكترون [10]. عندما تكون قيم معامل الامتصاص للمادة عالية $\alpha > 10^4$ سم^{-١}، فمن المتوقع أن يتم الانتقال المباشر للإلكترون. بينما عندما تكون قيم معامل الامتصاص للمادة منخفضة $\alpha < 10^4$ سم^{-١}، فمن المتوقع حدوث انتقال غير مباشر للإلكترون. قيم معامل الامتصاص للاغشية المحضرة كانت بحدود $\alpha > 10^4$ سم^{-١}؛ اي انتقال الإلكترون مباشر. يتم حساب فجوة نطاق الطاقة للاغشية المحضرة باستخدام المعادلة [11]: $\alpha \cdot hv = A(hv - E_g)^m$ (2)

حيث أن: (hv) : طاقة الفوتون (eV), (A) : ثابت التناسب, (E_g) : فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر. فاذا كانت قيمة $(m = 1/2)$ فالانتقال مباشر مسموح. الشكل (٤) هو الذي تم من خلاله تحديد قيم فجوة الطاقة حيث الرسم بين $(\alpha hv)^2$ كدالة لطاقة الفوتون الساقط لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة بنسب مختلفة من الميثيل الاحمر كما هو موضح في الأشكال، ونلاحظ تناقص قيم فجوة الطاقة للاغشية المحضرة مع زيادة تركيز التطعيم بالميثيل الاحمر من 3.75 الكترون - فولت للاغشية النقية الى 3.55 الكترون - فولت للاغشية المطعمة بنسبة 3%Wt، ويرجع هذا السلوك إلى إنشاء مستويات في فجوة الطاقة بعد عملية التطعيم [12].



شكل (٤). العلاقة بين $(\alpha hu)^2$ وطاقة الفوتون الساقط لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة بنسب تم حساب معامل الخمود باستخدام المعادلة [13] مختلفة من الميثيل الاحمر.

$$(3)k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$$

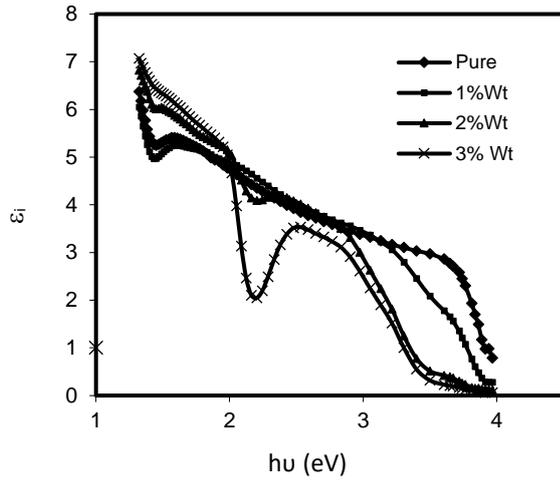
يوضح الشكل (٥) تباين معامل الخمود لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة بنسب مختلفة من الميثيل الاحمر كدالة لطاقة الفوتون للضوء الساقط على التوالي. يوضح الشكل أن معامل الخمود للاغشية المحضرة يتناقص مع زيادة طاقة الفوتون الساقط ومن ناحية اخرى نلاحظ تناقص قيم معامل الخمود مع زيادة نسبة التطعيم بالميثيل الاحمر، ويرجع ذلك إلى زيادة الامتصاص البصري وتشتت الفوتونات في مصفوفة بوليمر [14]. تم حساب معامل الانكسار باستخدام المعادلة [15]:-

$$\dots(4)_n = \left[\frac{4R}{(R-1)^2} - k^2 \right]^{1/2} - \frac{(R+1)}{(R-1)}$$

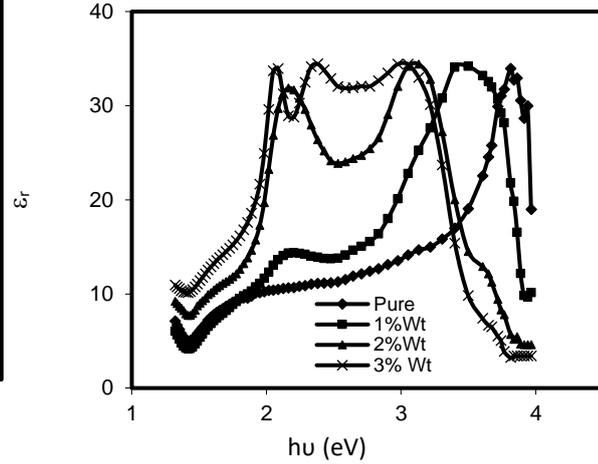
يظهر الشكل (٦) معامل الانكسار لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة بنسب مختلفة من الميثيل الاحمر كدالة لطاقة الفوتون للضوء الساقط على التوالي، حيث السلوك غير المنتظم لمعامل الانكسار للعينات المحضرة مع زيادة طاقة الفوتون الساقط. الشكل يبين ايضا ان زيادة نسبة التطعيم تؤدي بصورة عامة الى زيادة في قيمة معامل الانكسار ولكن بصورة معتمده على طاقة الفوتون الساقط. وذلك بسبب ان زيادة تركيز التطعيم يؤدي الى تفاعل الضوء الساقط مع العينة يكون له انكسارية عالية [16] يتم حساب الجزئين الحقيقي والخيالي لثابت العزل باستخدام المعادلتين على التوالي [13]:-

$$\epsilon_i = 2nk \quad (6) \quad \epsilon_r = n^2 - k^2 \quad (5)$$

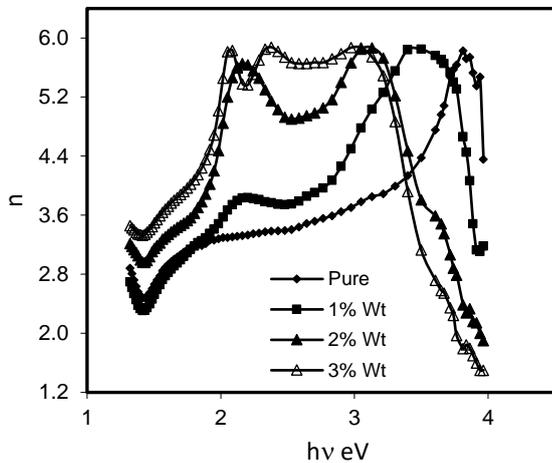
تُظهر الأشكال (٧) و (٨) تباين ثابت العزل الحقيقي والخيالي مع طاقة الفوتون الساقط لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة بنسب مختلفة من الميثيل الاحمر. كذلك تظهر الاشكال تأثير زيادة نسب التطعيم على ثابت العزل كما هو موضح فيها، ان سلوك الأجزاء الحقيقية والخيالية لثابت العزل الكهربائي لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة مشابه لسلوك معامل الخمود ومعامل الانكسار لكونهما وحسب المعادلتين اعلاه معتمدين عليهما .



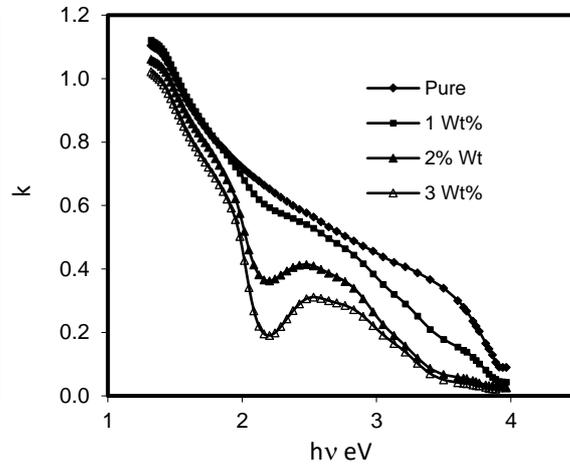
شكل (٨). ثابت العزل الخيالي كدالة لطاقة الفوتون الساقطة لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة بنسب مختلفة من الميثيل الاحمر.



شكل (٧). ثابت العزل الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون الساقطة لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة بنسب مختلفة من الميثيل الاحمر.



شكل (٦). معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون الساقطة لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة بنسب مختلفة من الميثيل الاحمر.



شكل (٥). معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون الساقطة لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة بنسب مختلفة من الميثيل الاحمر.

الاستنتاجات

تم تحضير اغشية بوليمرية بنجاح باستخدام طريقة الصب حيث استخدم البوليمر PVA/PVP/MR وبنسب تطعيم مختلفة لصبغة الميثيل الاحمر حيث التأثير الواضح لهذه الصبغة على الخصائص البصرية لمصفوفة البوليمر, بينت دراسه الخواص البصريه لاغشية PVA/PVP النقية والمطعمة بنسب وزنية مختلفة من الميثيل الاحمر (٠, ١, ٢, ٣) % ضمن مدى الاطوال الموجيه (٣٠٠-٩٠٠) نانومتر, ان للتطعيم تأثير واضح على زيادة الامتصاصية و تناقص النفاذية وخصوصا عند الطوال الموجي ٥٥٠ نانومتر وكذلك تبين ان فجوة الطاقه للانتقالات هي من النوع المباشرة (المسموحه) والتي كانت تقل بزيادة نسبة التطعيم في الاغشية.

المصادر

References

1. H. M. Zidan, A. El-Khodary, I. A. El-Sayed, H. I. El-Bohy, Journal of Applied Polymer Science, Vol . 117, p1416, 2010.
2. H. M. Zidan, N. A. El-Ghamaz, A.M. Abdelghany, A. Lotfy” Photodegradation of methylene blue with PVA/PVP blend under UV light irradiation”, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol. 199, pp. 220-227, 2018.

3. Q. Cheng, Z.Cui, J. Li, S. Qin, F. Yan, and J. Li, "Preparation and performance of polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride)/polysulfone blend membrane via thermally induced phase separation process for lithium ion battery," Journal of Power Sources, vol. 266, pp. 401–413, 2014.
4. J. Qiao, J. Fu, R. Lin, J. Ma, and J. Liu, "Alkaline solid polymer electrolyte membranes based on structurally modified PVA/PVPwith improved alkali stability," Polymer Journal, Vol. 51, No.21, pp. 4850–4859, 2010.
5. T. J. Benedict, S. Banumathi, A. Veluchamy, R. Gangadharan, A. Z. Ahamad, and S. Rajendran, "Characterization of plasticized solid polymer electrolyte by XRD and AC impedancemethods," Journal of Power Sources, Vol. 75, No. 1, pp. 171–174, 1998.
6. J. Y. Cherng, M. Z. A. Munshi, B. B. Owens, and W. H. Smyrl, "Applications of multivalent ionic conductors to polymeric electrolyte batteries," Solid State Ionics, Vol. 28-30, No. 1, pp. 857–861, 1988.
7. Sk. Shahenoor Basha, M. C. Rao "Spectroscopic and Electrochemical Properties of (1-x)[PVA/PVP]:x[MgCl₂{6H₂O}] Blend Polymer Electrolyte Films" International Journal of Polymer Science Vol. 2018, Article ID 2926167, pp.11, 2018.
8. Kumar Das Diganta, Goswami Priyanka, Barman Champa, Das Biva "Methyl Red: A Fluorescent Sensor for Hg₂⁺ over Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, and Cd²⁺" Environmental Engineering Research. Korean Society of Environmental Engineering, Vol. 17(S1), pp. S75-S78, 2012.
9. S. D. Hutagalwng, B. Y. Lee. Proceeding of the 2nd International conference, "Nano/Micro engineered and molecular systems", January Bangkok , Thailand, 2007.
10. B. Thangaraju, P. Kalianna," Polycrystalline Lead Tin Chalcogenide Thin Film Grown by Spray Pyrolysis", Crystal Research and Technology, Vol. 35, No. 1, pp.71-75, 2000.
11. A. Kathalingam, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraya," Optical and structural study of electrodeposited zinc selenide thin films", Materials Chemistry and Physics, Vol. 106, No.2-3, pp. 215-221, 2007.
12. Hossein Esfahani, Z., Ghanipour, M. & Dorrnian, D. "Effect of dye concentration on the optical properties of red-BS dye-doped PVA film. J. Theor Appl. Phys., Vol. 8, pp. 117–121, 2014.
13. Lamis Faaz Nassier, Mohammed Hadi Shinen, "Study of the optical properties of poly (methyl methacrylate) (PMMA) by using spin coating method", Materials Today: Proceedings, 2022.
14. Hawra H. Obeed, Rajaa K. Mohammad, Hayder H. Al-aaraji, Khawla J. Tahir, , Basheer M. Hussein, Noor J. Ridha, Firas K. Mohamed Alosfur, Rajaa A.Madloul ," Study of the Optical Properties of Crystal Violet Doped PVA" , The 9th International Conference on Applied Science and Technology (ICAST 2021) AIP Conf. Proc. 2547, 030021-1–030021-8, 2022.
15. M. A. Green, "Solar Cells", Prince-Hall Inc, England, 1982.
16. Alsaad A., Ahmad, A., Al Dairy A.R., Qattan I.A., Al Fawares S., Al-Bataineh Q., "Characterization of As-Prepared (PMMA-PVA)/CuO-NPs Hybrid Nanocomposite Thin Films", Preprints, Vol. 21010607, pp. 1-22, 2021