تحضير ودراسة خصائص اغشية $PEG/Zn(ext)_2$ الرقيقة المحضرة بطريقة الطلاء البرمي

فاطمة صالح جالي[1] , نورا جاسم محمد[1] , طارق جعفر علوان[2]

Received: 20/2/2022 Accepted: 16/3/2022 Published: 2022

تحضير ودراسة خصائص اغشية $PEG/Zn(ext)_2$ الرقيقة المحضرة بطريقة الطلاء البرمي

فاطمة صالح جالي[1] , نورا جاسم محمد[1] , طارق جعفر علوان[2]

وزارة التربية: مديرية تربية الرصافة الثالثة

قسم الفيزياء – كلية التربية – الجامعة المستنصرية – بغداد – العراق

مستخلص البحث:

تم تحضير اغشية $PEG/Zn(ext)_2$ عند ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06$) بطريقة الطلاء البرمي تم استقصاء تاثير التطعيم بمعقد الزنك على اغشية $PEG/Zn(ext)_2$ الرقيقة باستخدام جهاز حيود الاشعة السينية (XRD) ,مجهر القوى الذري (AFM) والتوصيلية الكهربائية المستمرة . فحوصات الـ FT-IR كانت ضروري للتعرف على المجاميع الفعالة في العينات المحضرة ، وكذلك للكشف عن التشويب الذي اجري على هذه العينات . بينت دراسة التوصيلة الكهربائية المستمرة ان قيم التوصيلية للاغشية زادت ($1.33x10^{-7}$ S/cm) الى ($3.42x10^{-9}$ S/cm) بزيادة تركيز $Zn\ (ext)_2$.

الكلمات المفتاحية :- $PEG/Zn(ext)_2$, التشويب , الطلاء الدوار.

المقدمة :

تعد الدراسات حول أغشية البوليمر الرقيقة عملية مستمرة ، للوصول الى افضل الشروط الأساسية حول تحضير الطلاء (الغشاء) او التفاعلات المعقدة بين الركيزة والطلاء والتي تعتبر من اهم العوامل الرئيسية لإنتاج منتج عالي الجودة و وذات عمر طويل. يتم استخدام أغشية البوليمر الرقيقة حاليًا في كل جانب من جوانب الحياة الحديثة تقريبًا، نظرًا لكفاءتها ,وقلة تكلفتها وخفتها ومرونتها وخصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة. السبب في تركيز البحث على أغشية البوليمر الرقيقة هو فهم الآليات الديناميكية الحرارية والحركية ، مثل التفاعلات البينية ، وتشكيل الغشاء الرقيق، والعلاقات بين معلمات عملية الترسيب وهيكل الغشاء الرقيق، وغيرها من الخصائص الوظيفية المتقدمة [1]. تُستخدم أغشية البوليمر الرقيقة كطلاءات تعمل على تعديل أو زيادة وظائف السطح أو الركيزة، توجد العديد من التقنيات لترسيب أغشية البوليمر الرقيقة، بما في ذلك الترسيب الفيزيائي والكيميائي والليزر إلخ. يجري تطوير عمليات ترسيب جديدة لتحقيق تركيبات وخصائص فيزيائية جديدة. تركز الأبحاث حول أغشية البوليمر الرقيقة على العديد من التطبيقات الصناعية ، مثل تقنيات الطاقة ، والبصريات ، وأجهزة الاستشعار ، والإلكترونيات الدقيقة ، والطب ، والتكنولوجيا الحيوية ، إلخ [2]. البولي إيثيلين جلايكول (PEG) هو مركب بولي إيثر مشتق من البترول وله العديد من التطبيقات بدءا من التصنيع الصناعي إلى الطب. يُعرف PEG أيضًا باسم أكسيد البولي إيثيلين (PEO) أو بولي أوكسي إيثيلين (POE) اعتمادًا على وزنه الجزيئي. يتم التعبير عن بنية PEG بشكل شائع كـ $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ [3]. يمكن استخدام (PEG) لتوفير مجمعات ملح PEO التي تعمل كإلكتروليتات بوليمرية لاستخدامها في البطاريات المعدنية القلوية القابلة لإعادة الشحن. كذلك تم استخدام PEO-polyester لتوصيل الأدوية وترشيح الدم. ويمكن الحصول على العدد من التطبيقات له من خلال تطعيه مع مواد اخرى [4]. تركز الكثير من الدراسات على تحقيق إمكانات واسعة النطاق للمركبات للبوليمر المطعمة من خلال تشتيت او حشو مواد غير عضويه فيها بشكل متجانس داخل مصفوفة البوليمر. علاوة على ذلك ، فإن التحكم في التفاعلات

البينية أمر بالغ الأهمية، بحيث تظل الأطوار البلورية مستقرة داخل المركب[5] . الطلاء البرمي هو طريقة تستخدم لانتاج أغشية رقيقة موحدة على ركائز مسطحة. عادةً ما يتم وضع كمية صغيرة من مادة الطلاء على مركز الركيزة ، والتي إما تدور بسرعة منخفضة أو لا تدور على الإطلاق، ثم يتم تدوير الركيزة بسرعة تصل إلى 10000 دورة في الدقيقة لنشر مادة الطلاء بواسطة قوة الطرد المركزي. تسمى الآلة المستخدمة في الطلاء بالدوران بـ (a spin coater, or simply spinner) [6] . من خلال استمرار الدوران يدور السائل متجه نحو حواف الركيزة ، حتى يتم تحقيق السماكة المطلوبة للفيلم. عادة ما يكون المذيب المستخدم متطايرًا و يتبخر في نفس الوقت. كلما زادت السرعة الزاوية للدوران، كلما كان الفيلم أرق. يعتمد سمك الفيلم أيضًا على لزوجة المحلول وتركيزه والمذيب [7] . تم إجراء دراسات نظرية و عملية للطلاء الدوار بواسطة العديد من الباحثين مثل Wilson et al. 2000 [8] الذين درسوا معدل الانتشار في طلاء و Danglad-Flores et al. 2018 [9] الذي اوجد وصفًا عالميًا للتنبؤ بسمك الفيلم المترسب.

يقدم هذا البحث دراسة الأغشية PEG/Zn(ext)$_2$ المحضرة عن طريق دمج Zn(ext)$_2$ في مصفوفة البوليمر PEG، باستخدام طريقة الطلاء البرمي والتي تعتبر من الطرق البسيطة والغير مكلفه في انتاج الاغشية البوليمرية. تم توضيح نهج بسيط وعملي لإعداد الاغشية من خلال نشر Zn(ext)$_2$ في مصفوفة البولي إيثيلين جلايكول. تمت دراسة تأثير نسب Zn(ext)$_2$ على الخصائص التركيبية و المورفولوجيا و المجاميع الفعالة والتوصيية الكهربائية المستمرة للاغشية المحضرة باستخدام حيود الأشعة السينية ، ومجهر القوى الذري و مطياف الاشعة تحت الحمراء .

الجانب العملي:

استخدم في هذا البحث مسحوق بوليمر بولي إيثيلين جلايكول (PEG) المجهز من شركة Alpha chemika وذات الوزن الجزيئي 200,000 غم/ مول , الكلوروفورم ($ChCl_3$) بنقاوة 99.98% أستخدم كمذيب جهز من قبل شركة (BDH) Company Chemical (Ltd.Poole.England, وللتطعيم استخدم معقد الزنك Zn(etx)$_2$ والذي حضر بواسطة الخطوات التالية :- تحضير 25 مل من محلول ايثانولي لـ $ZnCl_{2.6}H_2O$ بمولاري 0.01 مول, ووضع المحلول تحت التحريك المستمر, من جهة اخرى تم اضافة 0.02 مول من زنتات إيثيل البوتاسيوم (Potassium ethyl xanthate) الى 25 مل من الماء المقطر و اضافتها الى المحلول السابق وتركها تحت التحريك المستمر الى ان يبدا المحلول بالتحول الى اللون الابيض و التبلور والتكتل, المنتج الذي نحصل عليه يتم اعادة بلورته وتكتله من خلال خلطه تحت التحريك المستمر مع اثير البترول والأسيتون لإنتاج بلورات بيضاء من معقد الزنك Zn(etx)$_2$, طريقة تحضير المعقد اعتمدت من قبل الدراستين [10, 11] يمكن الاطلاع على هذاين المصدرين للمزيد من التفاصيل. حضر محلول من PEG وبنسبة تركيز وزني 1.36% wt/wt من خلال اذابته في الكلورفورم ومن ثم اخذ 5 مل من المحلول واضافة الـ Zn(etx)$_2$ له وبنسبه وزنية (0, 0.02, 0.04, 0.06) وترك المحلول تحت التحريك المستمر لمدة ساعة. بعد ذلك تم تحضير الاغشية بطريقة الطلاء الدوار من خلال تدوير المحلول على ركيزة من زجاجية عند 2500 دوره في الدقيقة و لمدة 30 ثانية للحصول على الاغشية المطلوبة . الاغشية المحضرة تم فحصها باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) لدراسة تضاريس العينات. وتم اعتماد أطياف حيود الأشعة السينية (X-rays Diffraction Measurement) للاغشية المحضرة لغرض معرفة التركيب البلوري، باستعمال جهاز الأشعة السينية من نوع (Philips). اجرية التحليل الطيفي FTIR باستخدام مطياف Shimadzu FTIR-

8400S لدراسة المجاميع الفعالة والاواصر الموجوده في المادة. تضمنت القياسات الكهربائية في دراستنا الحالية قياس التوصيلية الكهربائية المستمرة(σ) لجميع العينات المحضرة، .

النتائج والمناقشة:

استخدم المجهر القوى الذري لأخذ صور لغرض دراسة مورفولوجيا اغشية PEG المحضرة ودراسة تاثير التطعيم بمعقد الزنك عليها ,الشكل (1) يبين صور مجهر القوى الذري (AFM) لاغشيه الـ PEG و PEG/Zn(ext)$_2$ عند نسب تطعيم مختلفة . اظهرت الصور ان العينات النقية ذات سطح متجانس وخالي نسبيا من النتواءات والتلال وهذا يشر الى ان طريقة الطلاء البرمي طريقة ناجحة لتحضير اغشية من الـ PEG, هذا التجانس يبداء بالتغير تدريجيا مع اضافة و زيادة نسبة معقد الزنك حيث تظهر الكثير من النتواءات والتلال في سطح العينة المحضره بعد التطعيم كما وجد ان الحجم الحبيبي يزداد من 61.9 نانومتر الى 205 نانومتر وهذه اشاره واضحه لتاثير التطعيم على الخواص المورفولوجي لاغشية PEG . يمثل الشكل (2) نمط حيود الأشعة السينية لاغشيه PEG المحضرة وتاثير التطعيم بمعقد الزنك عليها. نمط الحيود قبل وبعد التطعيم يظهر عدد من القمم وهذا يشير ان الاغشية المحضرة هي ذات طبيعة متعددة التبلور.حيث نلاحظ وجود قمة واضحة لاغشية PEG النقية عند الزاويا 19^o بعد ذلك نلاحظ اختفاء هذه القمة بعد التطعيم وظهور قمم جديده عند الزاويا 25^o و 32^o و 42^o كذلك نلاحظ ان شدة هذا القمم تزداد مع زيادة نسبة التطعيم وهذا يشير الى تحسن التركيب البلوري و زيادة تبلور اغشيه PEG بزيادة نسبة التطعيم . من جهه اخرى, ان ما يدعم مسألة تحسن التركيب البلوري بعد التطعيم هو نتائج حساب متوسط الحجم البلوري, والتي حصلنا عليها بتطبيق علاقة شيرار (Scherer's Formula) [12] .

$$g = \frac{0.94 \times \lambda}{\Delta \cos(\theta)} \qquad \ldots\ldots\ldots (1)$$

حيث:λ :الطول ألموجي للأشعة السينية الساقطة, Δ :عرض الخط عند منتصف منحنى الشدة (FWHM) , θ : زاوية تشتت براك .

الجدول (1) يبين تغير متوسط الحجم البلوري مع التطعيم ، والجدول يظهر الزيادة الواضحة في قيم كل من الخشونه ومعدل الجذر التربيعي ومتوسط الحجم البلوري بعد عملية التطعيم وهذا يعني حصول تحسن في الخصائص التركيبية وزيادة في التبلور الاغشية المحضرة.

الشكل (3) يبين طيف الاشعة تحت الحمراء لاغشيه الـ PEG و PEG/Zn(ext)$_2$, حيث يظهر طيف الاشعة تحت الحمراء للبولي إيثيلين جلايكول (PEG) يظهر وجود قمة عند العدد الموجي3501 cm-1 تعود O-H و قمة عند العدد الموجي 2888.57 cm-1 تعود الى C-H aliphatic و قمة عند العدد الموجي cm^{-1} 1466.14 تعود الى C-H Bend و قمم عند العدد الموجي cm^{-1} 1109.48 وcm^{-1} 1343.20 تعود الى C-O و قمة عند العدد الموجي 1062.82 cm^{-1} تعود الى الاصرة C-O-C و قمة عند العدد الموجي cm^{-1} 961.96 تعوداهتزاز اصرة C-O [16-13]. من الواضح في الطيف تحت الحمراء عند اضافة معقد الزنك ظهرو قمم جديده تعود للمجاميع الفعاله لمعقد الزنك والتي تظهر عندهcm^{-1} 797 و 1722 والتي تشير الى اصرة ν_{C-Cl} و مجموعة الكربوكسيل لمعقد الزنك [17].

يمثل الشكل(4) طيف الامتصاصية للأشعة فوق البنفسجية UV والضوء المرئي VIS لاغشيه الـ PEG و PEG/Zn(ext)$_2$عند نسب تطعيم مختلفة اذ نلاحظ زيادة في الامتصاصية للاغشية المطعمة عن الاغشية النقية وهذا الزيادة تشمل جميع الاطوال الموجية وقد يعزى الامر الى كون معقد الزنك ذات لون ابيض حيث مع زيادة نسبته يصغي اللون الابيض على الشفاف في

العينات المحضره. اما الشكل (5) فيمثل طيف النفاذية لاغشيه الـ PEG و PEG/Zn(ext)$_2$ عند نسب تطعيم مختلفة ونلاحظ بان طيف النفاذية للاغشية المطعمة اقل من الاغشية غير المطعمة. ان الزيادة في طيف الامتصاصية والنقصان في طيف النفاذية بعد التطعيم بنسب مختلفة من معقد الزنك قد يعزى الى انتشار و دخول جزيئات مقعد الزنك بين السلاسل البوليمرية والذي يؤدي الى زيادة الكثافة والوزن الجزيئي للبوليمر والذي يقلل من عملية تشتت الضوء [18].

ان قيم التوصيلية الكهربائيـــــة التي تم الحصول عليها موضحة في الجدول (1) حيث تبين ان التطعيم يحسن من الخصائص الكهربائية للاغشية من خلال زيادة قيمة التوصيلة الكهربائية من $3.42x10^{-8}$ S.cm^{-1} قبل التطعيم الى $1.33x10^{-7}$ S.cm^{-1} بعد التطعيم بنسبة 0.06 من معقد الزنك, وهذا يتفق مع ما اوجده Supriوجماعته 2016 [19] وHawzhin وجماعته 2019 [20] والذين اشارو الى ان التطعيم يزيد من التوصيله الكهربائية للبوليمر.

الاستنتاجات

نستنتج من اعلاه انه يمكن بنجاح تحضير اغشية ذات تجانس جيد من بوليمر البولي إيثيلين جلايكول المطعم بمعقد الزنك بطريقة الطلاء البرمي. وان عملية التطعيم بنسب مختلفة من معقد الزنك كانت ذات تاثير واضح على مورفووجيا الاغشية المحضرة والتي بدورها تؤدي الى تحسن الخواص التركيبية والبصرية و الكهربائية من حيث ازدياد متوسط الحجم البلوري و ازدياد طيف الامتصاص البصري بالاضافة الى ازدياة التوصيلية الكهربائية للاغشية المحضرة.

المصادر

1- Cristina Riggio, Gianni Ciofani, Vittoria Raffa, Silvia Bossi, Silvestro Micera and Alfred Cuschieri. Polymeric Thin Film Technology for Neural Interfaces: Review and Perspectives(Chapter 13) , Polymer Thin Films, Abbass A Hashim, IntechOpen,.p.290, 2010.
2- Laurence W. McKeen, “Film Properties of Plastics and Elastomers”, (Fourth Edition),William Andrew Publishing, 2017
3- Bailey F.E., Koleske J. V., "Polyoxyalkylenes", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
4- Yi Huang, Motoyoshi Kobayashi, “Direct Observation of Relaxation of Aqueous ShakeGel Consisting of Silica Nanoparticles and Polyethylene Oxide”, Polymers, Vol. 12, No. 5:1141, P1.1-13 ,2020.
5- Jesús Fabian Jurado, Carlos Vargas Hernández, Rubén Antonio Vargas, “Preparation of Zinc Oxide and Poly-Ethylene Oxide Composite Membranes and Their Phase Relationship”, Dyna Rev.Fac.Nac.Minas, Vol.79, No.174, P.79-85. 2012.
6- Edward Cohen, E. J. Lightfoot, "Coating Processes", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York: John Wiley, 2011.
7- L. E. Scriven, "Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating". MRS Proceedings. Cambridge University Press (CUP), Vol. 121, P. 717–729, 1988.

8- S. K. Wilson, R. Hunt, B. R. Duffy, "The rate of spreading in spin coating". J. Fluid Mech. Vol. 413, No. 1, P. 65–88, 2000.
9- José Danglad-Flores, Stephan Eickelmann, Hans Riegler, "Deposition of polymer films by spin casting: A quantitative analysis". Chem. Eng. Sci., Vol. 179, P. 257–264, 2018.
10- Yousif.E.A,"Aphotochemical study of xanthate and Dithiocarbomate cobalt(III) Complexes", MS.c Thesis, Al-Nahrian University, 1998.
11- Rana I. K., "Electrical and Optical Properties Modification of Pol(vinyl chloride) by Zinc, Copper and Nickel Ethyl Xanthate Chelate Complexes",MS.c., Thesis, Al-Mustansyria University. 2004.
12- B. D. Cullity and S.R. Stock, Elements of X – Ray Diffraction, 3th edition,
Prentice-Hall in the United States of America, 2001.
13- Manoratne C.H., Rajapakse R.M.G., Dissanayake M.A.K.L., "Ionic conductivity of Poly (Ethylene Oxide) (PEO)-Montmorillonite (MMT) Nanocomposites Prepared by Intercalation from Aqueous Medium". International Journal of Electrochemical Science, Vol.1, P. 32-46, 2006.
14- Kunteppa H., Roy A.S., Koppalkar A.R., Prasad, M.V., "Synthesis and Morphological Change in Poly (Ethyleneoxide)–Sodium Chlorate Based Polymer Electrolyte Complex with Polyaniline". Physica B, Vol. 406, P. 3997-4000, 2011.
15- Gondaliya N., Kanchan D.K., Sharma P., Joge, P., "Structural and Conductivity Studies of Poly (Ethylene Oxide-Silver Triflate Polymer Electrolyte System". Materials Sciences and Applications, Vol. 2, P. 1639-1643, 2011.
16- Subrahmanyama A. R., Geethaa V., kumar A., Alakanandana A., Kumar, J. S., "Mechanical and Electrical Conductivity Studies of PAni-PVA and PAni-PEO Blends". International Journal of Material Science, Vol. 2, No. 1, P.27-30, 2012.
17- D. A. Köse, G. Gökçe, S. Gökçe, I. Uzun, "Bis(N,N-DIETHYLNICOTINAMIDE) p-CHLOROBENZOATE COMPLEXES OF Ni(II), Zn(II) AND Cd(II) Synthesis and characterization", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 95, No. 1, P. 247–251, 2009.
18- Rana I. Khleel and Tariq J. Alwan, "Effect of doping Ni(etx)$_2$ on Optical Properties of Polystyrene", Al-Mustansiriyah Journal of Science, Special Edition Researchs of The 6th Conference College of Science Al-Mustansiriyah University From 9-10 February, Vol. 22, No. 6, P. 129-136, Iraq. 2011.

19- Supri A. Ghani, Siti Hajar Mohd Din, S.J. Tan," Characterizations and Electrical Conductivity of (Poly[vinyl chloride])/(Poly[ethylene oxide]) Conductive Films: The Effect of Carbon Black Loading and Poly(ethylene glycol)Diglycidyl Ether", Journal of Vinyl and Additive Technology, Vol. 24, No.2, P. 139-146, 2016.

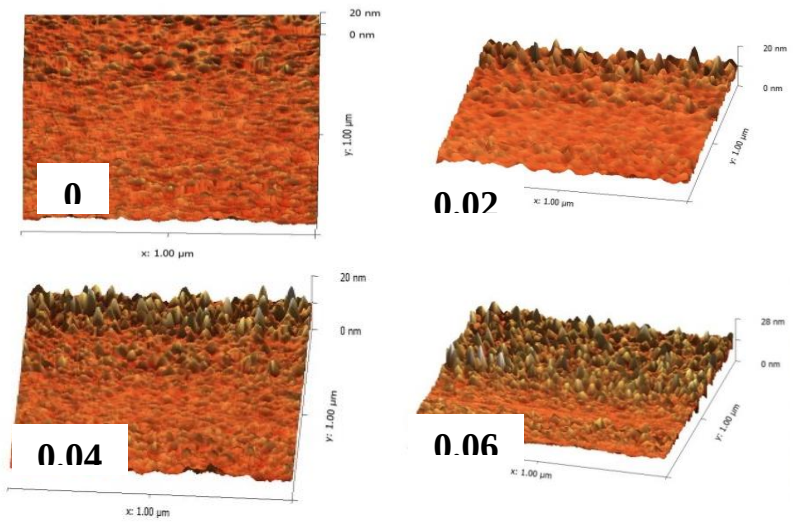
20- Ahmed, H. Hawzhin, Jalal, V.J., Tahir, D.A., Mohamad, A.H., Gh. Abdullah, O., Effect of PEG as a plasticizer on the electrical and optical properties of polymer blend electrolyte MC-CH-LiBF4 based films" , Results in Physics, Vol. 15, P. 102735- 102744, (2019).

جدول(1): تغير الحجم الحبيبي ومعدل الجذر التربيعي والخشونة والتوصيلية الكهربائية المستمرة لاغشية
PEG/Zn(ext)2 عند نسب تطعيم مختلفة

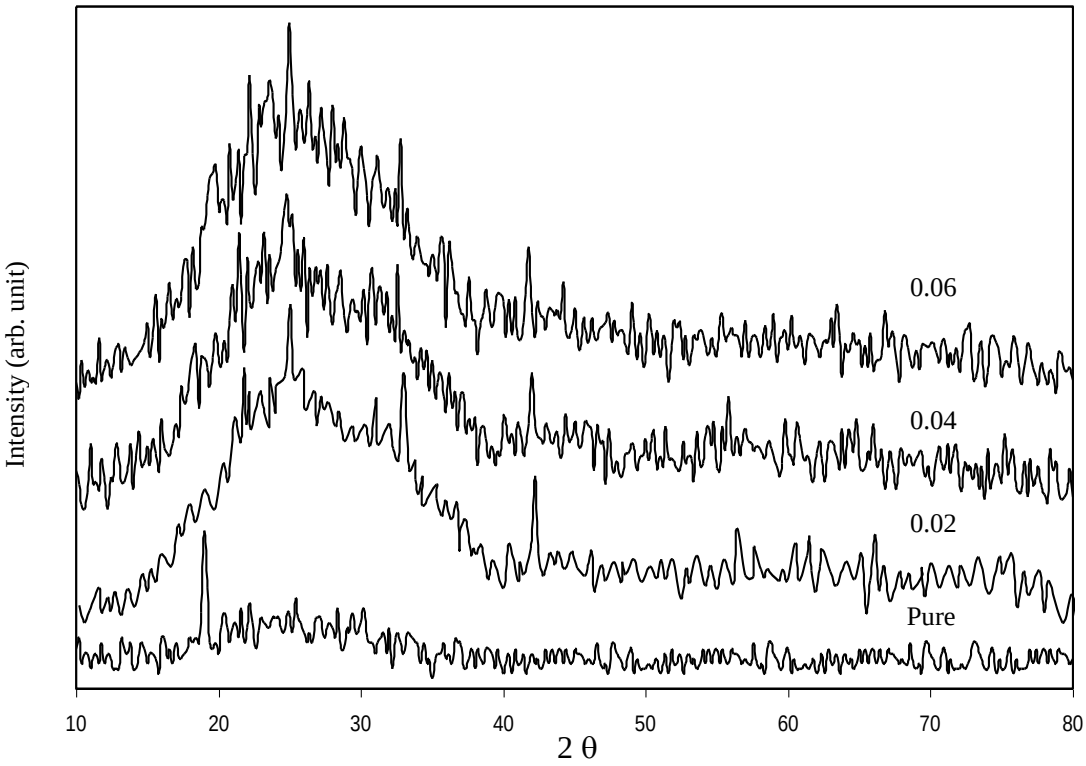
.

Zn(ext)2 wt/wt	Grain size (nm)	RMS (nm)	RS (nm)	σ S.cm^{-1}
0	19.03	42.65	36.35	3.42E-09
0.02	23.25	51.52	46.8	3.53E-07
0.04	14.79	68.31	52.9	7.00E-07
0.06	27.12	87.08	74.22	1.33E-07

فاطمة صالح جالي[1] , نورا جاسم محمد[1] , طارق جعفر علوان[2]

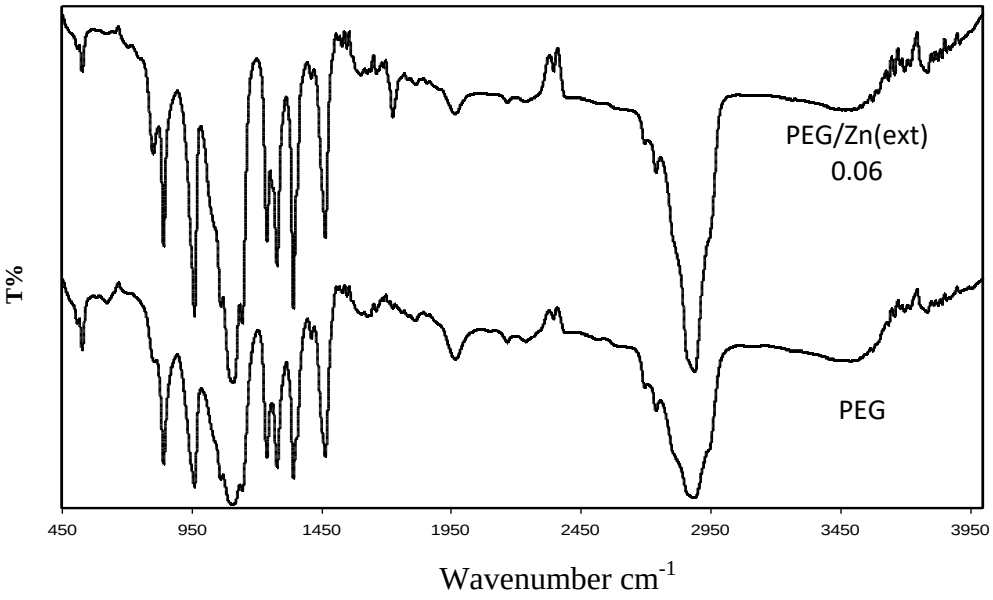


شكل (1). صور مجهر القوى الذرى لاغشية PEG و $PEG/Zn(ext)_2$ عند نسب تطعيم مختلفة.

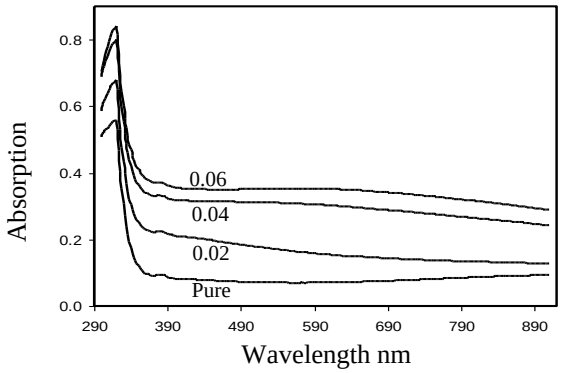


شكل (2). نمط حيود الاشعة السينية لاغشية الـ PEG و
$PEG/Zn(ext)_2$ عند نسب تطعيم مختلفة.

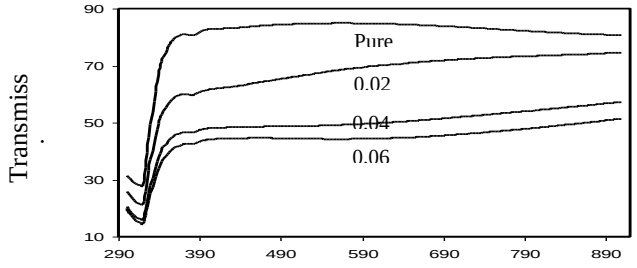
فاطمة صالح جالي[1] , نورا جاسم محمد[1] , طارق جعفر علوان[2]



شكل (3): اطياف الاشعة تحت الحمراء لاغشية PEG و PEG/Zn(ext)2



شكل (4). طيف الامتصاص لاغشية لاغشية PEG و $PEG/Zn(ext)_2$ تحت تاثير نسب تطعيم مختلفة.



شكل (5). طيف النفاذية لاغشية لاغشية PEG و $PEG/Zn(ext)_2$ تحت تاثير نسب تطعيم مختلفة.

تحضير ودراسة خصائص اغشية PEG/Zn(ext)$_2$ الرقيقة المحضرة بطريقة الطلاء البرمي

فاطمة صالح جالي[1] , نورا جاسم محمد[1] , طارق جعفر علوان[2]

Preparation and study the properties of PEG/Zn(ext)$_2$ thin films prepared by a spin coating method

Fatima .S. Jalli[1], Noora Jassim Mohmmed[1], Tariq J. Alwan[3]
[1]Ministry of Education: Al-Rusafa Third Directorate of Education, Baghdad, Iraq
[3]Mustansiriyah University, College of Education, Physics Department, Baghdad, Iraq
, Phone +964 7702536082fsjzrw6@gmail.com
, Phone +964 7704542152nooraphysics@gmail.com
tariq@uomustansiriyah.edu.iq, Phone +964 7705351515

Abstract

PEG/Zn(ext)2 with (x= 0, 0.2, 0.4, 0.6) thin films have been prepared by spin coating method. The influence of zinc complex on PEG/Zn(ext)2 thin films have been investigated by the X-ray diffraction (XRD), Atomic Force Microscope (AFM) and DC electrical conductivity. , the FT-IR test were necessary to identify the functional groups in the prepared samples, As well as to detect the doped that added to the samples. The study of electrical conductivity show the pure sample .The DC electrical conductivity studies show that conductivity values of the films increase from (1.33x10-9) S/cm to(3.42x10-7)S/cm as the Zn(ext)2 concentration increases.