دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية للبولي فينيل الكحول المشوب بثلاثي كلوريد الحديد ($FeCl_3$)

الهام طالب حسين

دائرة الاعمار والمشاريع، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، العراق

Email: alhamtalib@gmail.com

بشرى حسن موسى

قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية، العراق

حسن هادي حسين

قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية، العراق

Email: hhh_alkadhimy@yahoo.com

الخلاصة:

تم في هذا البحث تحضير اغشية بوليمر بولي فينيل الكحول (PVA) (polyvinyl alcohol) النقي والمشوب بنسب وزنيه مختلفة من ثلاثي كلوريد الحديد ($FeCl_3$) بطريقة الصب وبدرجة حرارة الغرفة، حيث تمت دراسة التغير في بعض الخصائص البصرية والكهربائية للبولي فينيل الكحول قبل وبعد الاضافة باستخدام جهاز قياس الطيف Spectrophotometer (UV-1800) لتسجيل طيفي الامتصاص والنفذية ولمدى من الاطوال الموجية (190-1100)nm وحساب معامل الامتصاص للانتقال المباشر وغير مباشر. كما تمت دراسة استخدام جهاز المقياس الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) نوع (SHIMADZU) ضمن مدى من الاطوال الموجية (400-4000)cm⁻¹ وتسجيل التغير الحاصل في تركيب الاواصر الجزيئية للبوليمر من خلال معرفة قمم الحزم الطيفية للمجاميع الوظيفية الفعالة للبوليمر قبل وبعد الاضافة. كما تم ايجاد التوصيلية الكهربائية للبوليمر قبل وبعد الاضافة، لقد اظهرت النتائج ان زيادة تركيز المادة المضافة الى البوليمر ادت الى زيادة في جميع الخواص المذكوره ماعدا النفذية فانها تتناقص مع زيادة التركيز المادة المضافة.

الكلمات المفتاحية: بولي فينيل الكحول ، ثلاثي كلوريد الحديد، خصائص بصرية ، خصائص كهربائية

تاريخ استلام البحث: 2017/5/22

تاريخ القبول: 2018/1/25

تاريخ النشر: 2018/12/25

Study of some Optical and Alectrical properties of polyvinyl alcohol adoped with $FeCl_3$

Abstract :

In this study, polyvinyl alcohol (PVA) films were prepared with different percentages of ($FeCl_3$) by casting method at room temperature and with studying the change in some optical and electrical properties of polyvinyl alcohol before and after $FeCl_3$ addition by using the spectrophotometer (UV-1800) to record absorption and permeability spectra within the range of wavelengths (190-1100)nm and calculate the coefficient of absorption for direct and indirect transmission. The use of Fourier transform Infrared (FTIR) spectrometer type (SHIMADZU) was studied within the range of wavelengths (400-4000) cm⁻¹ and recording the change in polymer molecular bonding by identifying the tops of the spectral beams of the active functional group of polymer before and after adding $FeCl_3$. The electrical conductivity of polymer is also studied before and after the addition. The results showed that increasing $FeCl_3$ concentration in PVA Solution resulted in increasing all the pervious properties except the permeability, which decreased with increasing $FeCl_3$ concentration.

كيف تستشهد بهذه المقالة: الهام طالب عبد الحسين، بشرى حسن موسى ، حسن هادي حسين " دراسة بعض الخواص البصرية والكهربائية للبولي فينيل الكحول المشوب بثلاثي كلوريد الحديد ($FeCl_3$)"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 36، العدد الخاص ، 49-56، 2018.

1. المقدمة:

اخذت دراسة البوليمرات العضوية الفلزية في الاونة الاخيرة تتخذ منحى جديد واهتمام كبير من قبل الباحثين لما لها من دور كبير في تحسين خصائص وصفات البوليمر الصناعية [1] حيث يتم اضافة مواد مختارة ذات خصائص معينة حيث تدخل المضافات (Additives) والمساعدات (Auxiliaries) مع البوليمر. اما بشكل مزيج فيزيائي او مذابة في محلول البوليمر او كطبقات سطحية بحيث لا تؤثر في التركيب الكيميائي للبوليمر ولكنها تؤثر على الخصائص الفيزيائية، الميكانيكية، الكهربائية، الضوئية ... الخ عن طريق التأثير في شكل الجزيئات وتركيبها (المتبلور وغير المتبلور) اذ يتم اضافة مادة كيميائية او اكثر

الى البوليمر كأن تكون معدن او ملح بسيط او معقد ... الخ [2] للحصول على الصفات المرغوبة اذ يطلق على المزيج (البوليمر + مواد مضافة) بالنظام البوليمري [polymer system] لتصبح اكثر ملائمة للتطبيقات الصناعية [3].
في هذا البحث اجريت الدراسة على الخصائص الفيزيائية والكهربائية للبولي فينيل الكحول لما يمتلكه من تطبيقات كثيرة وغير مكلفة وشائعة الاستخدام في مجال (التعبئة، التغليف، البناء، صناعة الورق، الاغلفة الكهربائية) [4,5].

ان الصيغة الكيميائية للبولي فينيل الكحول هي $(\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH})_n$ كما انه يمتاز بقابليته على الاذابة ببطئ في درجات الحرارة الاعتيادية للماء ويمكن اذابته بسرعة وسهولة مع ارتفاع درجة حرارة الماء وله قابلية جيدة للاتصاق بالمواد وهو مقاوم لفعل المذيبات الكيميائية والزيوت ومقاوم للتآكل ومقاوم لامتناس الرطوبة وذو متانة وكثافة عالية ويمتلك خصائص بصرية مستقرة وتوصيلية كهربائية ضعيفة ويمكن ان تتغير هذه الخصائص بالاعتماد على نوع المادة المضافة للبوليمر [6,7].
يهدف هذا البحث الى دراسة تأثير اضافة المواد المشابة على تحسين بعض الخواص البصرية والكهربائية وكذلك لدراسة الانتقالات الالكترونية لاجشية بوليمر بولي فينيل الكحول (polyvinyl alcohol) المشاب بمادة FeCl_3 ليصبح اكثر ملائمة للتطبيقات الصناعية.

2- الجزء العلمي:

1. تحضير النماذج

تم تحضير نماذج من بولي فينيل الكحول وبتركيز 0.5gm/ml% عن طريق اذابة حبيبات البوليمر ببضء اللون في حجم (100ml) من الماء المقطر كونه مذيبياً جيداً لهذا البوليمر و تم خلط المحلول بجهاز الهزاز المغناطيسي (Magnetic stirrer) للحصول على تجانس جيد ولمدة زمنية تتراوح بين (60-120min) وبدرجة حرارة بين $(70-80)^\circ\text{C}$ وبعد تبريد البوليمر النقي يتم اضافة اوزان متسلسلة $(0.2, 0.5, 0.8, 1)$ غممن FeCl_3 وخلطت لمدة 20 دقيقة ثم صب الخليط في صحن زجاجية للحصول على اغشية بوليمرية مشوبة بثلاثي كلوريد الحديد وتركها لتجف لمدة اكثر من 24 ساعة وتم حساب التراكيز للنماذج من خلال العلاقة التالية:

$$\text{التركيز} = \frac{\text{الوزن}}{\text{الحجم}} \times 100\% \dots\dots (1)$$

II. الاجهزة المستخدمة:

1. مقياس الطيف Spectrophotometer (UV-1800)

يتم قياس الامتناسية والنفاذية ولمدى من الاطوال الموجية يتراوح بين (1100-190)nm وقد سجلت جميع القياسات في درجة حرارة الغرفة باستخدام الحاسوب لحساب كافة الاطوال الموجية التي يحدث عندها اعلى امتصاص واقل نفاذية.

2. المقياس الطيفي للاشعة تحت الحمراء Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

قياس التركيب الجزيئي للنماذج المحضرة قبل وبعد اضافة شائبة FeCl_3 الذي يعمل بمبدأ تحليل الاواصر الكيميائية للسطح عند انعكاس الاشعة تحت الحمراء اثناء سقوطها على سطح العينة المراد فحصها ضمن مدى من الاطوال الموجية (400- 4000cm^{-1}) وهو يعين موضع وقوة كل الامتناسات في منطقة IR ويرسمها على ورقة ويكون الرسم علاقة ما بين شدة الامتناس والعدد الموجي او طول الموجة.

3. جهاز قياس التيارات الضعيفة:

يتم قياس التيار المستمر (D.C) بوحدرة قياس المايكرو امبير المار عبر النموذج من خلال استخدام جهاز الاميتر والفولتميتر ونسجل قراءة التيارات المارة عبر طرفي الشريحة مع تغير الجهد الكهربائي المسلط للجهاز ومن خلال تطبيق القوانين يمكن الحصول على التوصيلية الكهربائية ويجاد العلاقة بين التوصيلية الكهربائية والتراكيز للبولي فينيل الكحول قبل وبعد الاضافة.

Results and Discussion

3. النتائج والمناقشة

Optical Measurements

I. القياسات البصرية

Absorbance:

1. الامتناسية

اظهرت نتائج قياس الامتناسية لمختلف نماذج (PVA) قبل وبعد اضافة FeCl_3 تغير قيم الامتناسية لمختلف التراكيز مع الطول الموجي الممتص ولمدى من الاطوال الموجية ضمن المدى (1100-190)nm كما موضح في الشكل (1) حيث لوحظ

أن أعلى قيمة للامتصاصية كانت عند الطول الموجي يتراوح بين (190-200)nm وتبلغ ذروتها عند الطول الموجي (200)nm وكلما زادت قيم الأطوال الموجية فيصبح البوليمر نافذاً للضوء وسبب ذلك يرجع إلى أن طاقة الضوء تتناقص مع زيادة قيم الأطوال الموجية الساقطة وبالتالي فإن الامتصاصية تنخفض وفقاً لقانون بلانك [8].

كما أن الشكل (2) يبين تغير قيم الامتصاصية مع نسب التراكيز المختلفة قبل وبعد إضافة $FeCl_3$ حيث تتغير قيم الامتصاصية طردياً لمختلف نسب التراكيز بسبب الزيادة المنتظمة للتركيز حسب قانون لامبرت بير [9].

وسبب ذلك يرجع إلى زيادة الترابط بين جزيئات البوليمر وتماسكها مع بعضها داخل الخليط وبالتالي زيادة الكثافة وزيادة معدل امتصاص الفوتونات القاسفة وهذا يتفق مع ما توصل إليه الباحثون [10].

Absorption Coefficient

2.معامل امتصاص

تم حساب معامل الامتصاص (α) في منطقة الامتصاص الأساسية وفق العلاقة (2) لاغشية بولي فينيل الكحول (PVA) قبل وبعد إضافة $FeCl_3$ والجدول (1) يبين تغير قيم معامل الامتصاص قبل وبعد إضافة $FeCl_3$ وبينت النتائج أن زيادة قيم معامل الامتصاص تزداد مع نسب التراكيز المضافة $FeCl_3$ وذلك لزيادة معدل امتصاص الضوء الساقط استناداً إلى قانون لامبرت بير وهذا يتفق مع ما توصل إليه الباحثون [11].

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad \dots(2)$$

حيث أن A الامتصاصية ، d سمك الغشاء

يساعد الحصول على قيم معامل الامتصاص لمعرفة طبيعة الانتقال الإلكتروني، فعندما تكون قيمة معامل الامتصاص α أكبر من (10^4cm^{-1}) يتوقع حدوث انتقال إلكتروني مباشر وتكون طاقة وزخم الإلكترون والفوتون محفوظتين، أما عندما تكون قيمة معامل الامتصاص α أقل من (10^4cm^{-1}) يتوقع حدوث انتقال إلكتروني غير مباشر وفيه يحفظ زخم الإلكترون والفوتون (12,13) أن النتائج أظهرت أن قيم معامل الامتصاص للبوليمر النقي والمشوب أقل من 10^4cm^{-1} مما يرجح حدوث الانتقال الإلكتروني غير المباشر [12,13].

جدول (1) يوضح تغير قيم معامل الامتصاص (α) لبولي فينيل الكحول قبل وبعد إضافة $FeCl_3$

البوليمر	قيم معامل الامتصاص
PVA	$1.25 \times 10^3 (\text{cm}^{-1})$
PVA+ 0.2 g	$1.38 \times 10^3 (\text{cm}^{-1})$
PVA +0.5 g	$1.49 \times 10^3 (\text{cm}^{-1})$
PVA +0.8 g	$1.64 \times 10^3 (\text{cm}^{-1})$
PVA +1 g	$1.95 \times 10^3 (\text{cm}^{-1})$

3.النفاذية: Transmittance

بينت نتائج القياس زيادة النفاذية لاغشية بولي فينيل الكحول مع زيادة قيم الأطوال الموجية الساقطة ضمن المدى من (900-1100) كما مبين في الشكل (3) لكون قيم الامتصاصية تتناقص مع زيادة الأطوال الموجية ونلاحظ أن قيم النفاذية تتناقص مع زيادة نسب التراكيز المضافة وذلك بسبب أن النفاذية تقل مع زيادة قيم الامتصاصية التي تزداد مع زيادة نسب التركيز المضافة للنموذج.

4.المقياس الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR):

أظهرت النتائج ظهور الحزم الطيفية الفعالة للبولي فينيل الكحول بعد إضافة تراكيز مختلفة من شائبة $FeCl_3$. حيث يوضح الشكل (4) نتائج FTIR لشريحة بولي فينيل الكحول قبل إضافة $FeCl_3$ بينما الشكل (5) يوضح مخطط لشريحة PVA بعد إضافة الشائبة بنسبة (0.2g) حيث نجد إزاحة قمم الحزم الطيفية عن مواقعها مما كانت عليه قبل الإضافة أما الشكل (6) يوضح المخطط بعد إضافة الشائبة $FeCl_3$ بنسبة (0.5g) إلى PVA حيث نلاحظ وجود حزم طيفية جديدة ناتجة عن تشكيل المجاميع الوظيفية الفعالة تتمثل بالحزمة ($815 \text{cm}^{-1}, 688 \text{cm}^{-1}, 655 \text{cm}^{-1}$) والتي تمثل الأصرة C-CL أما الشكل (7) فيوضح مخطط FTIR عند إضافة شائبة بنسبة (0.8g) نلاحظ أيضاً ظهور مجاميع وظيفية جديدة وإزاحة المجاميع الفعالة عن مواقعها والتي تتمثل بالحزم من ($1650 \text{cm}^{-1} - 550 \text{cm}^{-1}$).

اوضحت النتائج اعلاه ان قمة تردد الاصرة (O-H) في مادة PVA النقي تتمثل بالحزم الطيفية من (2400-3400) وعند اضافة مادة FeCl₃ يكون لها تأثير في ازاحة الاواصر (O-H) لتظهر حزم جديدة من (1400-1440) حيث ان هذه المجاميع الوظيفية الفعالة تتؤثر على تغير الخصائص الفيزيائية والكهربائية للبوليمر PVA كما انها تزداد مع زيادة نسبتركيز معينة من الاضافة وهذا يتفق مع ما توصلاليه الباحث [14].

I. نتائج قياس التوصيلية الكهربائية

تم ايجاد قيم التيار المار عبر طرفي الشريحة مع تسليط جهد كهربائي متغير وحساب قيم التوصيلية الكهربائية من خلال العلاقة رقم (3) حيث تم رسم مخطط بياني بين التوصيلية الكهربائية والتراكيز للبولي فينيل الكحول قبل وبعد الاضافة.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA} \dots \dots (3)$$

$$\sigma = \text{الموصلية الكهربائية}^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})$$

$$\rho = \text{المقاومية النوعية} (\Omega \cdot \text{cm})$$

$$R = \text{المقاومة الحجمية} (\Omega)$$

$$A = \text{مساحة المقطع العرضي} (\text{cm}^2)$$

$$L = \text{طول الموصل} (\text{cm})$$

اظهرت النتائج ان زيادة قيم التوصيلية الكهربائية مع زيادة نسب التراكيز المضافة للبوليمر PVA كما في الشكل (8) وهذا بسبب تشكيل المجاميع الوظيفية الفعالة بين الاواصر الجزيئية والتي ظهرت في نتائج قياسات FTIR لتكوين جزيئات مستقطبة بسبب تشكيل الشحنات الجزيئية الضعيفة Partial Charge الناتجة عن اختلاف شحنات CL⁻ مع شحنات CH⁺ والتي تؤدي الى قابلية جذب الالكترونات والايونات وزيادة عددها التي لا ترتبط مع الجزيئات الكبيرة وتكون حرة الحركة مما ينتج عنها زيادة في قابلية التوصيلية الكهربائية [15, 16].

الشكل (1) يوضح تغيير الامتصاصية مع الطول الموجي للبولي فينيل الكحول قبل وبعد الاضافة

الشكل (2) يوضح تغيير الامتصاصية مع التركيز للبولي فينيل الكحول قبل وبعد الاضافة

الشكل (3) يوضح تغير النفاذية مع الطول الموجي للبولي فينيل الكحول قبل وبعد الاضافة

الشكل (4) يمثل مخطط FTIR للبولي فينيل الكحول النقي

الشكل (5) يمثل مخطط FTIR للبولي فينيل الكحول النقي المشوب بنسبة 0.2 من FeCl3

الشكل (6) يمثل مخطط FTIR للبولي فينيل الكحول المشوب بنسبة 0.5mg من FeCl3

الشكل (7) يمثل مخطط FTIR للبولي فينيل الكحول المشوب بنسبة 0.8mg من FeCl₃

الشكل (8) يوضح العلاقة بين التوصيلية الكهربائية والتراكيز للبولي فينيل الكحول قبل وبعد الاضافة

الاستنتاجات :

- 1- أن التشويب أدى إلى زيادة قيم معامل الامتصاص.
- 2- أظهرت النتائج أن قيمة معامل الامتصاص اقل من (10^4 cm^{-1}) وهذا يعني حدوث انتقال الكتروني غير مباشرة.
- 3- اضافة FeCl₃ الى بوليمر PVA ادت الى تشكيل خليط مترابط ومتماسك الجزيئات حيث يتحمل الظروف البيئية .
- 4- لم تغير الاشائبة من طبيعة الانتقال الالكتروني لاغشية بولي فينيل الكحول بل حافظ على طبيعة انتقاله غير المباشرة .
- 5- يمكن استخدام هذا الخليط لأنواع مختلفة من الزجاج لحماية مستوى الإشعاع الشمسي وتقليله لأن نفاذيتها قليلة للأشعة فوق البنفسجية او غطاء واقى من اشعة الشمس.
- 6- تكوين خليط مترابط الجزيئات يتحمل الظروف الخارجية البيئية حيث يمكن استخدامه في طلاء الخلايا الشمسية لكونه يسمح للفوتونات الساقطة من الوصول الى الخلايا لغرض تحفيزها على خزن الطاقة وكذلك حمايتها من ظروف البيئة الخارجية.

المصادر

- 1- G. V. Kumar, R. Chandramani, "Investigations on Fe³⁺ doped polyvinyl alcohol films with and without gamma (γ)-irradiation", *Applied Surface Science* Vol. 255(15), PP(7047-7050), 2009.
- 2- G. Bilan, *J. Appl. Phys.*, Vol. 21, p. (1043), (1988).
- 3- اكرم عزيز محمد، "كيمياء اللدائن"، جامعة الموصل، دار الكتب للطباعة والنشر (1993)
- 4- P.M. Peily., and B.M. Van Der. "J. of Applied Polymer Sci" 24,(10),1977.
- 5- C. M Chan., Ko T. M. and H Hiroka., *Polymer Surface Modification by Plasms And Photons*, Surf Sci, Rep., Vol. 24 (1), p. 12, (1996).
- 6- J. Ballato., "Novel polymeric optical fibers amplifiers and lasers", National textile center research Briefs-Materials competency, (2003).
- 7- S. P Archeic., *Materials Research Society Symp.*, vol. 629, (2002).
- 8- B.A. Hasan, *J. of college of Education*, No.5, P.(449-465), (2005)
- 9- S. Hadi, A. Jewad and A. Hashim "Optical properties of (PVA-LiF) Composites", *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 9(5) (2011) 2192-2195.
- 10- J. H. Ibrahim, "Effect of Gamma Radiation on Physical Properties of Styrene Butadiene Rubber", *Journal of Babylon University*, Vol.17, No.1, pp.(79-85), 2009.
- 11- G. Kumar, R. Chandramani, *Investigation on Fe³⁺ doped PVA polymer films with and without gamma irradiation*, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009).
- 12- Dr.Nahida, G.Hamed&MarawRahem "Study the Silver Concentration Effecton the Optical and Electrical Properties of the Ag/PMMA Composites", *University of Technology, Eng&Tech Journal*, Vol.32, part (B), No.1, 2014.

- 13-محمد سعيد وحيد ،سدير موفق مجيد ،" الخواص الميكانيكية لمتراكب ذات اساس من الالمنيوم"، 13. الجامعة التكنولوجية، مجلة الهندسة والتكنولوجيا ، المجلد 27 العدد 15، 2009
- 14.M. S. Iovu , A. M. Andriesh , S. A. Buzurniuc and V. I. Verlaine, "Optical Properties of $As_2S_3:Pr$ AND $As_2Se_3:Dy$ Amorphous Composites" Digest Journal of Nanomaterial's and Bio structures Vol. 2, No. 2, PP.(201– 206),2007.
- 15-A. Tawansi, A. El-Khodary, M.M. Abdelnaby, "A Study of the physical properties of $FeCl_3$ filled PVA polymer, Curr. Appl. Phys. 5 ,PP.(572-578), 2005.
16. N.A .EL- Shistawi ,M.A.Hamada and E.A.Gomaa , "Opto Mechanical Properties of $FeCl_3$ in Absence and Presence of PVA and 50% (V\|V) Ethanol- Water Mixtures, Chemistry, Vol.18,No.5, PP.(146-151), 2009.
- 17-ذنون محمد عزيز، "كيمياء الجزيئات الكبيرة"، جامعة بغداد، بيت الحكمة للنشر والترجمة 1989. 17. الجامعة التكنولوجية، مجلة الهندسة والتكنولوجيا ، المجلد 27 العدد 15، 2009.