تحسين الخواص البصرية لمتعدد الستايرين باستخدام معقد النيكل الثنائي (Ni-SED)

*أ.م.د. حميد خالد علي **م.م. خالد روكان فليح ***م.م. استبرق وفيق غياض

* جامعة الأنبار-كلية التربية – قسم الكيمياء

** جامعة الأنبار – كلية العلوم – قسم الفيزياء

*** جامعة الأنبار – كلية العلوم – قسم الكيمياء

الخلاصة

في هذا البحث حضرت أغشية متعدد الستايرين (PS) النقية والمشوبة بإضافة معقد (Ni-SED) وبنسب تشويب%(0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3) , وبسمك(65000±500nm) للأغشية جميعا .تمت دراسة الخواص البصرية والثوابت البصرية من خلال طيف النفاذية والامتصاصية لمدى الأطوال الموجية (200-1100)nm . بينت الدراسة أن نفاذية الأغشية قلت من 88% للغشاء النقي إلى 77% عند أعلى نسبة تشويب, كما إن زيادة نسب التشويب أدت إلى زحف حافة الامتصاص البصري من المنطقة فوق البنفسجية عند الطول الموجي 280nmإلى بداية المنطقة المرئية عند الطول الموجي (400)nm , كذلك الزيادة في نسب التشويب أدت إلى زيادة في قيم الثوابت البصرية إذ ازداد معامل الانكسار والجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي عند أعلى نسبة تشويب عند الطول الموجي (700)nm.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة ، متعدد الستايرين ، التشويب ، معقد النيكل الثنائي.

المقدمة : ((Introduction))

البوليمرات (polymers) من المواد المهمة صناعيا ، وتستعمل على نطاق واسع في الصناعة مثل (البناء،العدد، التغليف, أجزاء السيارات،الأثاث،البتر وكيمياويات والالكترونيات). متعدد الستايرين PS (polystyrene) مادة صلبة شفافة في درجة حرارة الغرفة RT(Room Temperatures) ويصنف تكنولوجيا من البوليمرات الثرموبلاست (Thermoplastic) اي البوليمرات التي تتغير صفاتها مع تغير درجة الحرارة، فهي تصبح مرنة عند اقتراب درجة حرارتها من درجة الانتقال الزجاجي لها، وتزداد مرونتها عند ارتفاع درجة الحرارة لذا تكون ذات اهمية صناعية كبيرة [1،2] . يستخدم متعدد الستايرين كمادة دعم لتشكيلة واسعة من المتحسسات البصرية ، ويمتلك العديد من المميزات المرغوبة لأغراض التطبيق مقارنة مع المواد الأخرى. ان دراسة الخواص البصرية للبوليمرات كغشاء ذي سمك 1000- (2000) nm تزودنا بمعلومات هامة عن استخدام هذه المواد في التطبيقات العملية من خلال طيف النفاذية والامتصاصية (Transmittance and Absorption Spectra)لهذه المواد، كما تعطينا فكرة واضحة عن بقية الثوابت البصرية وحزم الطاقة ونوعية الانتقالات الالكترونية و تركيب المادة ونوعية الأواصر[3].

الجزء النظري:((Theoretical part))

في هذا البحث تمت دراسة تأثير إضافة نسب قليلة مختلفة من معقد(Ni-SED) لأغشية PS على الخواص البصرية من خلال تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي (Electromagnetic Radiation) مع هذه المادة عندما تكون على شكل غشاء، والذي يبدأ بعملية امتصاص فوتونات الإشعاع من قبل جزيئات البوليمر. معادلة لامبرت بيير (Lambert & Beer) تعطي العلاقة الكمية لعملية امتصاص فوتونات الإشعاع من قبل جزيئات المادة[4].

$$I = I_{\circ} e^{-\mu x} \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

I. $\mu x = \ln (I/I_{\circ}) \ldots\ldots\ldots (2)$

حيث $I_{\circ}$: شدة الإشعاع الساقط ، I: شدة الإشعاع بعد قطع مسافة X ،μ:معامل الامتصاص

وعند تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة ستحدث ثلاث عمليات هي الامتصاص و الانعكاس والنفاذ للإشعاع، وبذلك تكون الشدة الكلية للإشعاع الساقط ($I_{\circ}$) هي مجموع الشدة النافذة (I_T) *والمنعكسة* (I_R)والممتصة (I_A)حسب المعادلة الاتية[4]:

$$I_{\circ} = I_T + I_R + I_A \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

وان من أهم هذه التفاعلات التي تحدث داخل المادة الصلبة بين الإشعاع الكهرومغناطيسي وذرات أو ايونات او إلكترونات هذه المواد هو الاستقطاب الالكتروني وانتقال الطاقة الى الالكترونات. وفي المواد غير المعدنية والتي تكون شفافة للضوء فمن المفيد دراسة هذا التأثير على شفافية وانعكاسية وامتصاصية هذه المواد ، وكذلك على المعاملات البصرية الأخرى5[,6].

الجزء العملي :((Experimental part))

تنقية المواد الكيميائية:

أستخدم في هذا البحث متعدد الستايرين التجاري (تركي المنشأ) ، وأجريت تنقيته بالإذابة بالكلوروفورم وترسيبه بالإيثانول ، ثم جفف باستخدام مجفف زجاجي تحت ضغط مخلخل ، بدرجة حرارة الغرفة لمدة (24) ساعة ، وتم قياس الوزن الجزيئي (بطريقة اللزوجة) فكان مقداره(1.093×10^6)g/mol. وجميع المواد المستخدمة في هذه الدراسة كانت ذات نقاوة عالية جدا.

تحضير العضيدة N,N - مثنى (ساليسلدين) -1,2- ثنائي امينو ايثان(SED) :

[N,N-Bis(Salicylidene)1,2-[diaminoethane]

حضرت بإذابة 0.025mol(1.15g) من الاثيلين- ثنائي امين في $(30)cm^3$ من الايثانول المطلق وسخن لحين إتمامالإذابة ، ثم أضيف0.05mol.(6.1g) من السلسايل الديهايد وصعد المزيج لمدة ساعة واحدة ، ثم برد المزيج في حمام ثلجي لحين ترسب الناتج ، رشحت البلورات ، وتم إعادة البلورة من الايثانول المطلق ، وجففت تحت ضغط مخلخل بدرجة حرارة الغرفة.وشخص الناتج بطيف الأشعة تحت الحمراء[7] .

تحضير المعقد N,N - مثنى (ساليسلدين) 1,2- ثنائي امينو ايثان نحاس(II).(Ni-SED) :

[N,N-Bis(Salicylidene)1,2-[diaminoethane]Nickel(II)

حضر بإذابة0.001mol(0.23g) من كلوريد النيكل في $(20)cm^3$ من الماء المقطر، ثم أضيف هذا المحلول الى محلول ساخن (مع التحريك المستمر) يحتوي 0.001mol (0.26g) من **N,N - مثنى (ساليسلدين) -2,1- ثنائي امينو ايثان**مذاب في $(30)cm^3$ من الايثانول المطلق (تغير لون المحلول مباشرة عند الإضافة من الأصفرإلىالأحمر). أضيف بعدها محلول من بيكاربونات الصوديوم ، صعد المحلول لمدة ساعتين ، وترك بعدها المحلول يبرد الى درجة حرارة الغرفة ، فصل الراسب الناتج بالترشيح وغسل بالماء المقطر ، ثم أعيدت بلورته بالإيثانول المطلق ، وجفف تحت ضغط مخلخل بدرجة حرارة $(60-70)C^\circ$[8]. وشخصالناتج بطيف الأشعة تحت الحمراء ودرجة الانصهار[9].

النمذجة :

حضرت النماذج (Specimens) على شكل رقائق بإذابة متعدد الستايرين في الكلوروفورم النقي وأضيف أليه المعقد (Ni-SED) كمحفز بنسب وزنيه%(0.025,0.050,0.1,0.2,0.3) ثم تم قولبته بطريقة الصب في شرائح زجاجية بسمك (65000±500)nm، بعدها قطعت النماذج الى شرائط (3X1.5)cm لكي يتناسب مع الإغراض المطلوبة للقياس.

النتائج والمناقشة((Results and Discussion))

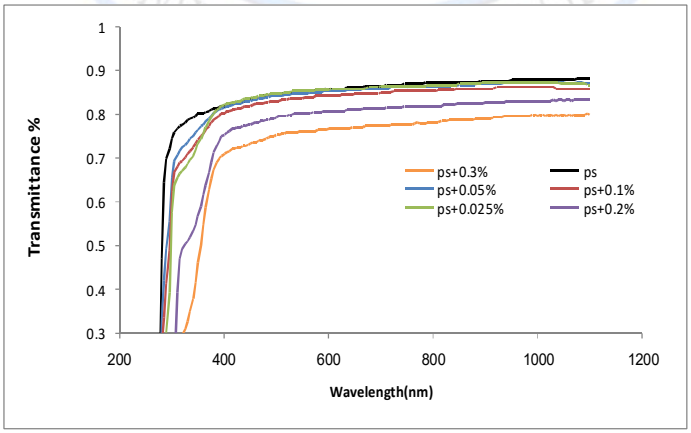
طيف النفاذية والامتصاصية:Transmittance and Absorbance Spectra

تم احتساب النفاذية والامتصاصية لأغشية PS ذات السمك 65000 nm لمدى الأطوال الموجبة (200-1100) nm النقية والمشوبة بنسب %(0.025، 0.050، 0.10، 0.20، 0.30) حسب المعادلات الآتية [10]:

$$T = I / I_o \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

$$A = \text{Log } 1/T \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

يوضح الشكل (1) إن أغشية PS النقية تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية (Visible Light) من طيف الإشعاع الكهرومغناطيسي (Electromagnetic Spectra)، وتقل هذه النفاذية بشكل كبير وتزداد الامتصاصية في المنطقة فوق البنفسجية القريبة (UV Ultraviolet)، وعند الإضافة وزيادة نسب التشويب تقل النفاذية من(77-88) % بسبب زيادة نسب التركيز (Concentrations) وهذا يتفق مع ما وجده الباحث [10]ويستفاد من هذه الخاصية في السيطرة على طيف الامتصاص البصري في الأجهزة التي تكون هذه المادة جزء منها، وبالتمازج مع مواد أخرى يكون ذا كفاءة عالية لأغراض الخلايا الشمسية [11].



الشكل (1) النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية PS النقية والمشوبة

معامل الامتصاص والخمود:Absorption and Extinction coefficient

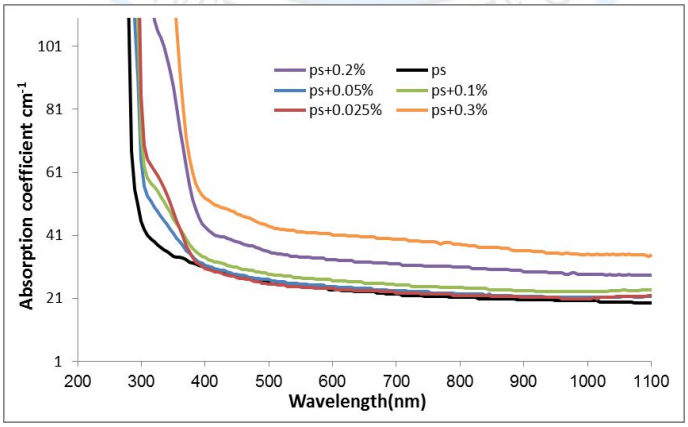
تم احتساب معامل الامتصاص من خلال المعادلة (1) وتم احتساب معامل الخمود من العلاقة التي تربط معامل الامتصاص مع معامل الخمود وفق المعادلة الآتية:

$$K = \mu\lambda / 4\pi \quad \ldots\ldots\ldots (6)$$

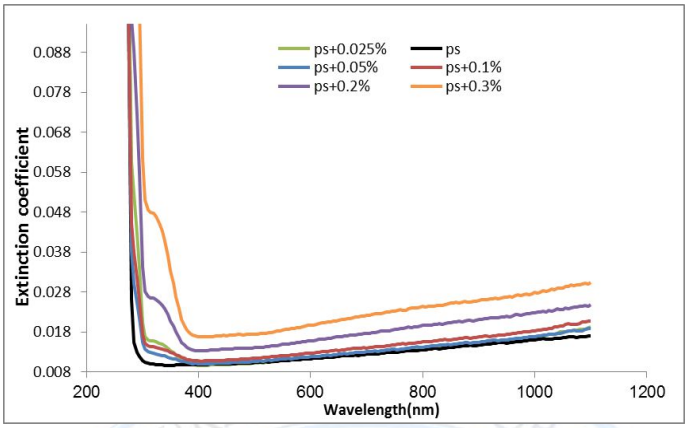
حيث :K معامل الخمود و λ الطول الموجي

ويعرف معامل الخمود انه كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الكهرومغناطيسي الساقط عليها.وعند تفاعل الضوء مع مادة ذات انعكاسية قليلة فستكون هنالك عمليتين أساسيتين مهمتين هما نفاذ الضوء وربما يحدث أو لايحدث امتصاص الضوء من قبل ذرات المادة بوساطة آليتين أساسيتين هما الاستقطاب الالكتروني (electronic polarization) و الإثارة الالكترونية (electronic excitation)[6] , ويعتمد معامل الامتصاص البصري على نوع المادة الماصة للضوء والطول ألموجي ودرجة الحرارة [12] .

الشكل (2) يوضح نقصان معامل الامتصاص (μ) بزيادة الطول ألموجي(λ)لأغشية (PS) النقية والمشوبة , من ناحية أخرى نلحظ زيادة معامل الامتصاص بزيادة نسب التشويب بالمعقد(Ni -SED), فعند الطول الموجيnm (500)ازداد معامل الامتصاص من (26- $45cm^{-1}$)لكون النيكل ذا امتصاصية بحدود 60%[4]، وهذا أدى إلى زحف حافة الامتصاص البصري من نهاية المنطقة فوق البنفسجية عند الطول ألموجيnm (280)لغشاء (PS) النقية الى بداية المنطقة المرئية عند الطول ألموجي(400 nm)عند أعلى نسبة تشويب بالمعقد (Ni-SED). الشكل (3) يوضح نقصان معامل الخمود (K) بزيادة الطول ألموجي إلىان يصل إلى الطول ألموجيnm (400)، ثم بعدها يبدأ بالزيادة التدريجية باتجاه المنطقة تحت الحمراء القريبة, وبزيادة نسب التشويب يزداد معامل الخمود فعند الطول الموجي nm (500)ازداد معامل الخمود من(0.010 الى 0.017) بزيادة نسب التشويب .



الشكل(2) يوضح معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لأغشية (ps) النقية والمشوبة



الشكل(3) يوضح معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية (ps) النقية والمشوبة

معامل الانكسار وثابت العزل الكهربائي : Refractive Index and Dielectricconstant

معامل الانكسار هو نسبة سرعة الضوء في الفراغ Cالى سرعته في الوسط v ويعطى حسب المعادلة الاتية [5]

$$n = c/v \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

تم احتساب معامل الانكسار لجميع أغشية (PS) وفق المعادلة الآتية [13]:

$$n= [\{4R/(R-1)2-K2\}-(R-1)/(R-1)]1/2 \quad \ldots\ldots. \quad (8)$$

حيث : R انعكاسية الأغشية و K معامل الخمود.

ويرتبط معامل الانكسار مع ثابت العزل الكهربائي ε الذي يعرف بأنه الاستقطاب الحاصل لشحنات مادة الوسط نتيجة امتصاص الإشعاع الساقط من قبل شحنات الوسط وفق المعادلتين الآتيتين:

$$\varepsilon_1= n^2- K^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots..(9)$$

$$\varepsilon_2=2NK \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

حيث: ε_1 وε_2 الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي على التوالي،N:معامل الانكسار المعقد

$$N= n - iK \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

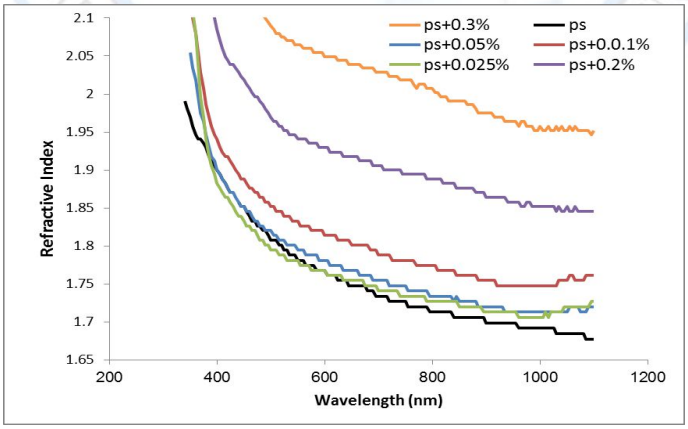
حيث N معامل الانكسار المعقد و n معامل الانكسار

وباستخدام المعادلتين (9) و (10) تم احتساب الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي على التوالي لأغشية (PS) .ويعد معامل الانكسار من الخصائص المهمة للكثير من المواد ومنها البوليمرات عند استخدامها كمواد بصرية كالعدسات ولدراسة التركيب البلوري لاعتماد معامل الانكسار على الاستطارة الحاصلة للموجات الكهرومغناطيسية [9]. إن حساسية البوليمرات للإشعاع الكهرومغناطيسي هي دالة لاختلاف معامل الانكسار وان التغير في هذه الكميات الفيزيائية يؤدي الى تطور في التطبيقات الهندسية [10].

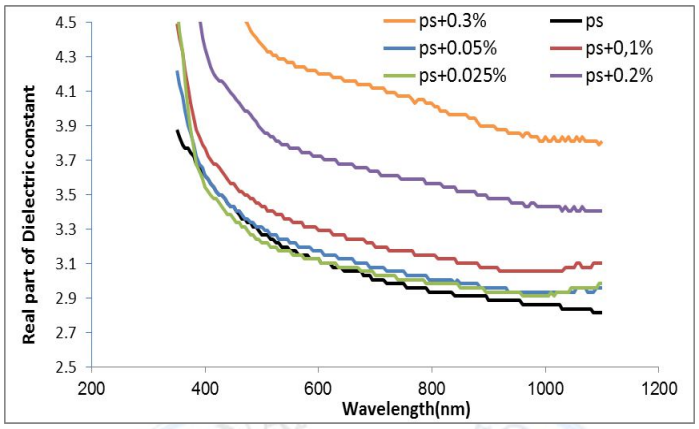
الشكل (4) يوضح تناقص معامل الانكسار مع زيادة الطول ألموجي لا غشيةPSالنقية والمشوبة جميعا , وازدياد معامل الانكسار بزيادة نسب التشويب وتكون الزيادة واضحة التأثير عند النسب %(0.1,0.2,0.3),فعند الطول ألموجي (700 nm) ازداد معامل الانكسار من (1.73) للغشاء النقي الى (2.02) لأعلى نسبة تشويب.

الشكل (5) يوضح تناقص الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي مع ازدياد الطول ألموجي من جهة أخرى نلحظ ازدياد لهذا الثابت بزيادة نسب التركيز للأغشية جميعا وكذلك يكون تأثير نسب التركيز%(0.1, 0.2, 0.3)أكثر من بقية النسب الأخرى كما حدث مع معامل الانكسار لارتباطهما معا.

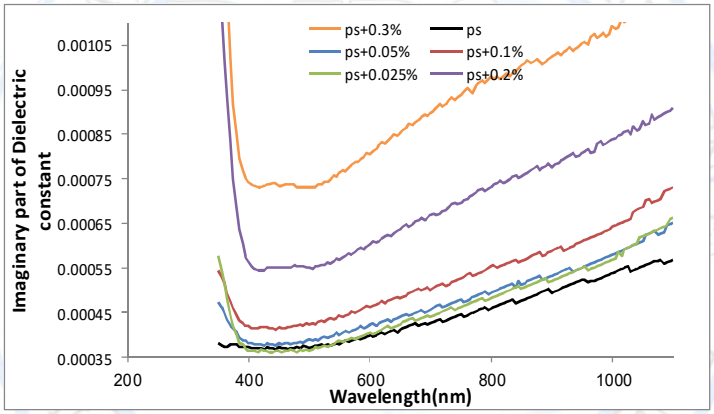
الشكل(6) يوضح تناقص الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي مع ازدياد الطول الموجي للأغشية جميعا , بعدها يبدأ بالاستقرار عند الطول ألموجيnm (400)إلىnm (500) ثم يبدأ بالزيادة التدريجية القليلة للأغشية جميعا إذ ازداد من ($4.2x10^{-4}$) للغشاء النقي إلى($8.9X10^{-4}$)لأعلى نسبة تشويب.



الشكل (4) يوضح معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية (ps) النقية والمشوبة



الشكل (5) يوضح الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي لأغشية (ps) النقية والمشوبة



الشكل (6) يوضح الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي لأغشية (ps) النقية والمشوبة

جدول (1) يوضح قيم بعض الثوابت البصرية عند الطول الموجي nm (700)

الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي (ε)	معامل الانكسار (n)	معامل الامتصاص (cm^{-1})(μ)	T% (النفاذية)	نسب التشويب %
$4.4*10^{-4}$	1.73	17.3	88	PS(pure)
$4.5*10^{-4}$	1.76	19	87	PS+0.025
$4.7*10^{-4}$	1.80	20.4	86.4	PS+0.05
$5.6*10^{-4}$	1.88	24.3	84	PS+0.10
$6.2*10^{-4}$	1.95	29	80	PS+0.20
$8*10^{-4}$	2.02	37	77	PS+0.30

الاستنتاجات:((Conclusions))

إن زيادة نسب التشويب أدت إلى نقصان نفاذية الأغشية جميعا من (77- 88) % وزحف حافة الامتصاص البصريمن المنطقة فوق البنفسجية القريبة عند الطول ألموجي nm (280)إلى بداية المنطقة المرئية , وأدت إلى زيادة بقيم الثوابت البصرية الأخرى لجميع الأطوال الموحية.حيث ازداد معامل الامتصاص البصري(μ) منcm^{-1}(37-17.3) وازداد معامل الانكسار من (2.02-1.73) وازداد الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي من ($8*10^{-4}$–$4.4*10^{-4}$)

References

1. Feng Lin, MSc. Thesis " Preparation and characterization of Polymer Tio_2nanocomposite via In-silu Polymerization" University of Waterloo Ontario, Canada (2006).
2. Dhamiaa .H. Hasen .MSc. Thesis "Study the Attenuation of Electromagnetic Waves of frequency 10 MHz on the Polymer Pigment with Oxide films "University of Mosul, College of Science (2004).
3. David. I. Bower "An Introduction to Polymer Physics" Cambridge University Press, pp304, (2002).
4. Tariq. J. Alwan "Refractive Index Dispersion Optical properties of Dye Doped Polystyrene films" Malaysian Polymer Journal,Vol.5,No.2, P 204- 213 (2010).
5. Arthur W.A "Textbook of Physical Chemistry" University of Southern California.
6. Brian S. Mitchell " An Introduction to Material Engineering and Science " Tulan University, John Wiley & Sons, pp261, (2004).
7. William D. Calliester, Jr "Material Science and Engineering An Introduction" University of Utah. John Wiley & Sons (2007).
8. L.G.Marzilli, P.A.Marzilli and J.HalPerh, "J.AmerChem Soc",93,1374,(1971).
9. M.Pasguol,F.Marchetti and Florinni,"J .Chem. Soc "Datton I (1977).
10. Eames. A. M. and Brjord ,F. E. "Practical Physical Chemistry" Third Edition Oxford press (1986).
11. Reilly P.M. and Van Der B.M "J. Applied Polymer Science" 24 P.101(197).
12. Puol R. Tolley "Optics & Photonics" 2005.
13. C.R.M. Grovenor "Oxford Materials" Research in Progress (2006)

تحسين الخواص البصرية لمتعدد الستايرين باستخدام معقد النيكل الثنائي (Ni-SED)

*أ.م.د. حميد خالد علي ،م.م. خالد روكان فليح ،م.م. استبرق وفيق غياض

Improvement of optical properties of polystyrene by using (Ni-SED)

**Hameed K. Ali **Khalid R. Flyah ***Estabrak W. Gayadh

Abstract

At this work a membrane of pure and impurified of polystyrene by the addition of the complex(Ni-SED) using the doping (0.025,0.05,0.1,0.2,0.3)% at thickness (65000± 500)nm for all membranes ,Optical constant and properties were investigated through Transmitting and Absorption at range (200-1100)nm. The study showed that the Transmitting had been dropped from (88-77)% at the high percent of doping besides . That the increase of doping ratios led to shift of the Absorption edge from Ultraviolet at wavelength 280nm to beginning of visible region at 400nm.The increase of impurification led to an increase at the values of Optical constants in such a way that the refractive index and imaginary part of dielectric constant at high impurificatoin ratio at 700nm. .

Keywords: thin films, polystyrene, doping, complex (Ni-SED)