



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الفيزياء

السلوك التركيبي و البصري للمترابك النانوي لبولي اكرليك أmaid – بولي فاينيل الكحول المشوب بصفائح أوكسيد الغرافين النانوي

بحث مقدم

إلى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة في جامعة بابل
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الدبلوم العالي تربية
فيزياء المواد وتطبيقاتها

من قبل الطالب

عقيل نعمه سرهيد جبر

بكالوريوس علوم فيزياء

(جامعة بابل 2001 م)

بأشراف

أ.د. أحسان ضياء البيرماني

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الفيزياء



بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

﴿ یَرْفَعُ اللّٰهُ الَّذِیْنَ ءَامَنُوا مِنْكُمْ وَ الَّذِیْنَ

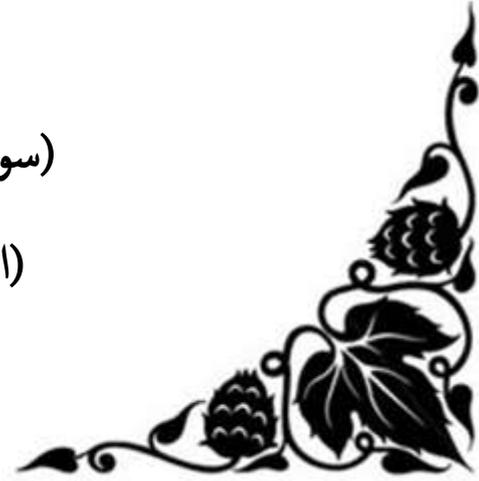
اٰتَوْا الْعِلْمَ دَرَجٰتٍ وَ اللّٰهُ بِمَا تَعْمَلُوْنَ

خَبِیْرٌ ﴿﴾

صَدَقَ اللّٰهُ الْعَلِیُّ الْعَظِیْمُ

(سورة المجادلة)

(الآية 11)



الأهداء

الى من غرسا الايمان والحق وحب الخير في اعماق نفسي

يامن تعجز عن وصفهم الكلمات وكل الكلمات

امي وابي (رحمه الله) حبا وتقديرا والى اخوتي محبتا واعتزازا .

الى كل من قدم لي النصيح والعون عرفانا واحتراما .

 عقل

الشكر و التقدير

الطيبين الحمد لله رب العالمين على نعمه التي من بها علي والصلاة والسلام على سيدنا

محمد وعلى اله ومن دعا بدعوته الى يوم الدين .

يسرني ان اتقدم بالشكر والتقدير الى الاستاذ الدكتور (احسان ضياء جواد البيروماني)

لتفضله بالأشراف على البحث ومتابعته المستمرة التي ساعدت بإخراجه بشكله

الحالي ولا يفوتني ان اتقدم بالشكر الى اساتذتي في كلية التربية للعلوم الصرفة لما قدموه

لي من معرفه علمية واخيرا شكري وتقديري الى جميع من ساعدني في اعداد هذا

البحث وفاتني ذكر اسمه.

الخلاصة

جذب التشويب بصفائح الجرافين النانوية اهتماماً كبيراً من قبل الباحثين لتحسين التركيب والخصائص للمواد النانوية في العقدين الاخيرين لما له من خصائص فريدة وتطبيقات واسعة ومهمه. تهدف الدراسة لتحضير مترابك نانوي جديد مكون من بولي (الأكريلاميد) (PAAm) مع بولي (فاينيل الكحول) (PVA) قبل وبعد تطعيمها باوكسيد الجرافين النانوي (GO) بعد إذابتها في الماء المقطر (DW) و دراسته خصائصها التركيبية و البصرية. تم استخدام طريقة مطوره (الاذابه بالماء و الصوتته و الخلط ثم الصب) و التي اظهرت نجاحاً في تصنيع هذا المترابك النانوية الجديد من خلط هذه المواد مع بعضها و لأول مرة بنسبة (49.5 : 49.5 : 1) كنسب مئوية (PAAm: PVA: GO).

تناول الفصل الاول في هذه الدراسة مقدمه عامه و اهم الدراسات السابقه و من ثم تناول الفصل الثاني اهم المفاهيم الاساسية للمواد النانوية و تطوراتها و بعض تطبيقاتها بالاضافه للمفاهيم الفيزيائية الخاصة بالخصائص البصرية. و تناول الفصل الثالث الجزء العملي و المواد و طريقة التصنيع و الاجهزة المستخدمه. اما الفصل الرابع فاهتم بعرض النتائج التي توصلت اليها دراسته مع مناقشتها و اختتم البحث باهم الاستنتاجات و الدراسات المستقبلية المقترحة كفصل رابع واخير.

تم دراسته العديد من الخصائص لتوصيف المركبات النانوية الجديدة ، والتي أظهرت مجموعات متجانسة لخلائط البوليمر مع بعضها ومن ثم تشتت ممتاز لصفائح اوكسيد الجرافين النانوية في مترابك البوليمرات النانوية الجديد كما هو واضح في الفحص المجهرى البصرى (OM) وتأثير المسح المجهرى الإلكتروني (FESEM). أظهر نتائج فحوصات فوربييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) والتفاعل البيني القوي بين البوليمرات في الخليط البوليمري مع الجسيمات النانوية GO كمركبات نانوية. كذلك أظهر حيود الأشعة السينية (XRD) زجفا في بعض القمم وزيادة في التبلور.

اظهرت المترابكات تحسن كبير في الخصائص البصرية نتيجة للتطعيم الخليط البوليمري باوكسيد الجرافين النانوي GO بالمقارنة مع الخليط البوليمري. و بينت النتائج تحسناً ملحوظاً في الخواص امتصاصية المترابك النانوي بنسبة 130%. كذلك قلت فجوة الطاقة بشكل ملحوظ بعد مساهمه اوكسيد الجرافين بنسبة وصلت إلى 136% و 900% للانتقالات المباشرة المسموحة و المحظورة على التوالي. أظهرت هذه النتائج بان هذه المواد واعدة لتطبيقات و على نطاق واسع.

المحتويات

الصفحة	الموضوع	البند
IV	قائمة الأشكال	
V	قائمة الجداول	
VI	قائمة المختصرات و الرموز	
الفصل الاول : المقدمة و الدراسات السابقة		
1	المقدمة	1.1
2	الدراسات السابقة	2.1
4	هدف البحث	3.1
الفصل الثاني: الجزء النظري		
5	المفهوم العلمي للبوليمرات	1.2
5	اصناف البوليمرات	1.1.2
5	تركيب البوليمرات	2.1.2
6	المواد النانوية	2.2
7	متراكبات البوليمر النانوية القائمة على الجرافين	3.2
8	المواد المستخدمة	4.2
8	بولي فاينيل الكحول	1.4.2
9	بولي أكريل أميد (PAAm)	2.4.2
9	أوكسيد الجرافين (GO)	3.4.2
11	الخواص البصرية	5.2
11	الإمتصاصية	1.5.2
12	معامل الامتصاص	2.5.2
12	الانتقالات الإلكترونية	3.5.2
14	النفاذية (T)	4.5.2

14	معامل الإنكسار	5.5.2
14	معامل الخمود	6.2
15	التوصيلية البصرية	7.2
15	ثابت العزل	8.2
الفصل الثالث : الجزء العملي		
16	المقدمة	1.3
16	المواد المستخدمة	2.3
16	بولي (فاينيل الكحول) (PVA)	1.2.3
16	بولي أكرليك اميد (PAAm)	2.2.3
16	أوكسيد الجرافين (GO)	3.2.3
16	تحضير المواد المترابكة النانوية	3.3
17	الاجهزة والقياسات المختبرية	4.3
17	جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء	1.4.3
17	المجهر الضوئي	2.4.3
18	مجهر المسح الإلكتروني	3.4.3
19	حيود الأشعة السينية	4.4.3
20	جهاز قياس الخواص البصرية	5.4.3
الفصل الرابع : النتائج و المناقشة و الإستنتاجات		
21	المقدمة	1.4
21	الخصائص التركيبية	2.4
21	قياس الاشعة تحت الحمراء	1.2.4
23	قياس حيود الأشعة السينية	2.2.4
24	المجهر الضوئي	3.2.4
25	مجهر المسح الإلكتروني	4.2.4

26	الخصائص البصرية	3.4
26	الامتصاصية	1.3.4
27	معامل الامتصاص	2.3.4
28	معامل الخمود	3.3.4
29	ثابت العزل الحقيقي و الخيالي	4.3.4
31	النفذية (T)	5.3.4
31	فجوة الطاقة البصرية	6.3.4
34	معامل الانكسار	7.3.4
35	الاستنتاجات	4.4
35	الاعمال المقترحة	5.4
36	المصادر	

قائمة الأشكال

الرقم	الموضوع	الصفحة
1.2	سلاسل البوليمر	6
2.2	متراكب نانوي	7
3.2	تحضير بوليمر بولي فاينيل الكحول	9
4.2	الصيغة الكيميائية لبولي أكرليك أميد (PAAm)	10
5.2	يوضح شبكة اوكسيد الغرافين	11
6.2	أنواع التحولات الإلكترونية لكل من: (a) السماح المباشر ، (b) الانتقال المباشر المحظور ، (c) التحولات غير المباشرة المسموح بها ، (d) التحولات غير المباشرة المحظورة	14
1.3	مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR)	17
2.3	المجهر البصري	18
3.3	مخطط شعاع لنظام	19
4.3	نظام حيود الأشعة السينية	20
5.3	مقياس الطيف الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية	20
1.4	أطياف FTIR للبوليمرات المخلوطة والمتراكب النانوي	22
2.4	أنماط XRD للخليط البوليمري و المتراكب النانوي	23
3.4	صور OM (a) و PAAM-PVA و (b) PAAM-PVA / GO و بتكبير 100X	24
4.4	صور FSEM (a and b) للخليط البوليمري و (c and d) للمتراكب النانوي	26
5.4	أطياف الامتصاص للخليط البوليمري و المتراكب النانوي مع الطول الموجي	27

28	معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون للخليط البوليمري و المتراكب النانوي	6.4
29	عامل الانقراض (K) للخليط البوليمري و المتراكب النانوي مع الطول الموجي	7.4
30	ثابت العزل الحقيقي للخليط البوليمري و المتراكب النانوي مع الطول الموجي	8.4
30	ثابت العزل التخيلي للخليط البوليمري و المتراكب النانوي مع الطول الموجي	9.4
31	طيف النفاذية للخليط البوليمري و المتراكب النانوي مع الطول الموجي	10.4
32	فجوة الطاقة الضوئية للانتقال المباشر المسموح به $(\alpha h\nu)^{1/2}$ كدالة لطاقة الفوتون الساقط للخليط البوليمري و المتراكب النانوي مع الطول الموجي	11.4
33	فجوة الطاقة الضوئية للانتقال المباشر الممنوع تغير $(\alpha h\nu)^{1/3}$ كدالة لطاقة الفوتون الساقط للخليط البوليمري و المتراكب النانوي مع الطول الموجي.	12.4
34	تغير معامل الانكسار (n) للخليط البوليمري و المتراكب النانوي مع الطول الموجي	13.4

قائمة الجداول

الرقم	الموضوع	الصفحة
1.4	يلخص متوسط الحجم البلوري للخليط البوليمري و المتراكب النانوي	24
2.4	يوضح فجوة الطاقة للخليط البوليمري و المتراكب النانوي	33

قائمة المختصرات و الرموز

الرمز او المختصر	المعنى
A	الأمصاصية
A _{Am}	بولي اكريلك امايد
AC	التيار المتناوب
α	معامل الامتصاص
CB	نطاق التوصيل
DC	التيار المستمر
DW	الماء المقطر
FESEM	المسح المجهرى الإلكتروني
FTIR	فورييه للأشعة تحت الحمراء
GO	أوكسيد الجرافين
GONS	صفائح أكسيد الجرافين النانوية
h ν	طاقة الفوتون الساقط
I	شدة الضوء الممتص
I _o	شدة الضوء الساقطة
K	معامل الانقراض
MWNT	الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران
N	معامل الانكسار المعقد
n	معامل الانكسار

المجهر البصري	OM
بولي أكريل أميد	PAAm
بولي أثيلين كلايكول	PEG
بولي فاينيل كحول	PVA
الانعكاسية	R
سمك مادة غشاء	t
النفاذية	T
درجة التحول الزجاجي	Tg
بولي يوريثين	TPU
التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية	UV
نطاق التكافؤ	VB
حيود الأشعة السينية	XRD

الفصل الأول

المقدمة و الدراسات السابقة

1.1 المقدمة

Introduction

المواد المتراكبة عرفها الانسان منذ عهود سحيقة ,فقد استخدمت الياف القصب لتقوية طبقات البناء وكذلك لتثبيت طبقات البناء الضخمة فيعتبر أول من عرف المواد المتراكبة من قبل هم سكان وادي الرافدين ,أما السومريون فقد استخدموا القصب والبردي مع مادة القير في بناء القوارب التي مازالت تستخدم حتى الوقت الحاضر في مناطق الاهوار والتي تعتبر الجيل الأول للزوارق [1] .

كما استخدموا الخشب الرقائقي عام 3400 ق.م [2] حيث ان الخشب الممزوج بمادة الغراء اللاصقة يعطي خصائص أفضل من الخشب الطبيعي [3] ، أما قدماء المصريين فقد كانوا اول من استخدم القرמיד لصناعة لوحات القبور [4] .

كما استخدموا طبقات من الياف القطن او الكتان أو البردي المنقوع في الجص (الراتنجات الطبيعية) [5] كما وتنتج النباتات الخشبية، سواء الخشب الحقيقي من الأشجار أو النباتات مثل النخيل والخيزران، مركبات طبيعية استخدمتها البشرية في عصور ما قبل التاريخ وما زالت تستخدم على نطاق واسع في البناء الى الآن. الخرسانة هي أيضا مادة متراكبة وصفها فيتروفيوس في عام(25 ق.م) في كتابه Architecture [6]، وتتكون من الاسمنت والرمل والماء وانواع متميزة من الركام الملائم حيث تعتمد قوة ومتانة واستقرارية الخرسانة على نوع الركام المستخدم وتدرج حجم حبيباته [7] ، وتستخدم أكثر من أي مواد أخرى من صنع الإنسان في العالم [8] .

حصل الباحثان Thomas و Slayter في عام (1930) على براءة اختراع في ألياف الزجاج والتي استخدمت لتقوية راتنج البولي أسترغيرالمشبع [9] في الاعوام الاخيرة ظهرت استخدامات صناعية للمواد المتراكبة بشكل واسع وسريع,فبدأ الاهتمام المتزايد بالمواد المتراكبة منذ الحرب العالمية الثانية لتحل محل المواد التقليدية التي في سبيلها الى النفاذ مثل البلاستيك والمعادن خاصة بعد استنفاد الكثير منها في صناعة الاسلحة والمعدات الحربية [10] .

اما في عام 1960 تم تصنيع متراكب من السليلوز وبوليمر الفينيل باستخدام الأشعة فوق البنفسجية [11] وتم في عام 1974 صنع نوعين من المتراكبات من ألياف الكربون والألياف الزجاجية في راتنجات الايبوكسي وامكانية استخدامها في انتاج مواد هندسية خفيفة وقوية وبتكلفة منخفضة. [12] وفي عام 1981 تم فحص تآكل المادة المركبة من زجاج إيبوكسي باستخدام الرمل من البحر الأبيض المتوسط ولوحظ حدوث تآكل أقل من المركب الذي لا يحتوي على الرمل [13] .

ثم بعد ظهور ما يسمى بالألياف المقواة Fiber Reinforced التي تقوى بالزجاج او الكربون او غيرها من البوليمرات. حيث كان اكثر البوليمرات الشائعة الاستعمال انذاك هو بولي كلوريد الفنايل PVCلما يتميز من مواصفات صناعية وكذلك رخص تكلفته الانتاجية كما يمكن استخدامه بحالته الفيزيائية القاسية Hard او الطرية Soft ولكثير من الصناعات الكهربائية والنسجية والانشائية والطبية

وتغليف الاطعمة Varshny , 1994 ان عدم امتلاك البوليمر بولي كلوريد الفايثيل PVC الى الاستقرار الحرارية الاقل من درجة التحول الزجاجي Tg لذا اجريت الكثير من البحوث لتحسين اداءه الحراري بواسطة اضافة مالئات عضوية وغير عضوية اذ يمتلك درجة حرارة تحول الزجاجي بحدود 80°C والتي تتغير قيمتها حسب المسلك الصناعي لإنتاج البوليمر [1].

Pervious work

2.1 الدراسات السابقة

في عام (2010) قام Zhao وآخرون [14] بتحسين الخواص الميكانيكية والاستقرار الحراري لـ PVA باستخدام أكسيد الجرافين. تمت إضافة (10 مل) من محلول GO المقشر إلى مسحوق PVA معين وخلطه باستخدام التقليب عند 85 درجة مئوية لمدة 6 ساعات تقريبًا. تم استخدام فرن بدرجة 60 درجة مئوية لتجفيف العينات لمدة 24 ساعة بعد وضعها على شريحة زجاجية. أظهرت الخصائص الميكانيكية للعينات تحسينات مهمة تصل إلى 150% و 10 مرات من مقاومة الشد ومعامل يونغ على التوالي ، مع نسبة تحميل حجم 1.8% من أكسيد الجرافين.

في عام 2011 قام الباحث Zhang وآخرون [15] باقتراح هيدروجيل كحول البولي فينيل (PVA) لاستخدامه كمادة حيوية واحدة في الطب الحيوي وهندسة الأنسجة ، لكن خواصها الميكانيكية واحتباس الماء الضعيفة أعاقت تطورها. تمت إضافة أكسيد الجرافين (GO) ، وهو مادة نانوية ممتازة ، إلى PVA لصنع الهلاميات المائية المركبة GO / PVA بطريقة التجميد / الذوبان. تم تحسين الخواص الميكانيكية للهلاميات المائية GO / PVA بشكل ملحوظ. بالمقارنة مع الهلاميات المائية PVA النقية ، تم تحقيق زيادة بنسبة 132 % في مقاومة الشد وتحسين قوة الانضغاط بنسبة 36 % مع إضافة 0.8 % بالوزن من GO ، مما يشير إلى نقل ممتاز للحمل بين مصفوفة GO و PVA. لا يؤثر دمج كمية معينة من GO في الهلاميات المائية المركبة على سمية PVA لخلايا بانايات العظم.

في عام 2012 قام الباحث Evingür و Pekcan [16] بتحضير مركبات البولي أكريلاميد (PAAm) - الأنابيب النانوية الكربونية متعددة الجدران (MWNT) عبر البلمرة المشتركة المتقاطعة الجذور الحرة بكميات مختلفة من MWNTs متفاوتة في النطاق بين 0.1 و 50% بالوزن. تميزت الخواص الميكانيكية لمركبات PAAm-MWNT المنتقخة بتقنية اختبار الشد. يغير محتوى صغير من الأنابيب النانوية المدمجة بشكل كبير معامل مرونة الانضغاط للمركبات. يزيد معامل المرونة الانضغاطي بشكل كبير حتى 1% بالوزن من MWNT عند زيادة محتوى الأنابيب النانوية ، ثم يتناقص ، مقدمًا قيمة MWNT الحرجة ، مما يشير إلى حدوث تغير مفاجئ في مرونة المادة. تم العثور على الأس الحرج ، y للمرونة ، أقل من محتوى MWNT الحرج ، 1% بالوزن ، 0.58 ، وهو ما يتوافق مع اقتراحات الترشيح في شبكة الترشيح فائقة المرونة لمركب PAAm-MWNT.

في عام 2015 قام الباحث Changpeng [17] بتخليق وتوصيف هيدروجيل جديد ، متوافق مع الدم من خلال بلمرة الأكريلاميد (AAm) في تعليق مختلط يحتوي على اللابونيت والجيلاتين. تم فحص التوافق ، التركيب ، الثبات الحراري ، والخصائص الميكانيكية للمواد الهلامية الناتجة عن NC مع التراكيب الهلامية المتنوعة. تظهر نتائجنا أن الهلاميات المائية المركبة النانوية المحضرة تُظهر ثباتاً حرارياً جيداً وخصائص ميكانيكية. لم يغير إدخال البوليمر المتوافق حيويًا ، الجيلاتين ، في مصفوفة البوليمر من شفافية وتجانس الهلاميات المائية المركبة النانوية الناتجة ، ولكنه قلل بشكل كبير من خصائص استجابة الهيدروجيل لدرجة الحموضة. الأهم من ذلك ، أن الجيلاتين التي تم دمجها في شبكة PAAm قاومت امتصاص البروتين غير المحدد ، وحسنت درجة انحلال الدم ، وأطالت في نهاية المطاف وقت التخثر ، مما يشير إلى أن التوافق الدموي في المختبر مع الهلاميات المائية المركبة النانوية الناتجة قد تعزز بشكل كبير. لذلك ، توفر هذه الهلاميات المائية متناهية الصغر فرصاً للاستخدام المحتمل في مختلف التطبيقات الطبية الحيوية.

عام 2017 قام الباحث Bera عام [18] بدراسة اضافة مادة اوكسيد الجرافين النانوية الى بولي يوريثين TPU حيث قام بخلط المحاليل وتم فحص الخواص الميكانيكية وجد ان الخصائص تحسنت كثيرا بعد الاضافة بقوة شد 48.9 MPa اي زيادة بمقدار 280 % عن قوة الشد في البوليمر قبل اضافة ال GO واجهاد شد يزداد بمقدار 140 % مقارنة مع TPU النقي وهذا التحسن بالخواص حصل بسبب التشتت المتجانس لـ GO في محلول TPU.

في عام 2018 قام الباحثان Evingür و Pekcan [19] باستخدام أكسيد الجرافين (GO) كمتقبل للإلكترون للبوليمرات. يرتبط توليد الإكسيتون في مثل هذه المواد ارتباطاً وثيقاً بفجوة النطاق البصري. تم تحضير بولي أكريلاميد (PAAm) - مركبات أكسيد الجرافين (GO) عبر البلمرة المشتركة للربط المتشابك للجذور الحرة مع محتوى GO متفاوتاً في النطاق بين 5 و 40 ميكرو لتر من GO. يتميز تأثير محتوى GO على الخصائص البصرية للمركبات بمقياس الطيف المرئي فوق البنفسجي. تم حساب فجوة النطاق البصري للمركب باستخدام نموذج Tauc. تم حساب عرض الذيل للحالات المحلية باستخدام علاقة Urbach ، وتم العثور على قيم طاقة Urbach مع تباين GO من 2,89 إلى 2,96 eV. أظهرت النتائج أن GO يمكن أن تكون مشتتة جيداً في مركبات PAAm-GO ، وبالتالي فإن فجوة النطاق البصري مرتبطة بكميات مختلفة من GO.

وفي عام 2019 قام الباحث احمد فليح العارضي [20] من جامعة بابل كلية التربية للعلوم الصرفة بدراسة إضافة اوكسيد الجرافين النانوي GO بتركيز 0,01wt الى خليط بولي فاينيل الكحول وبولي اثيلين كلايكول فأظهرت النتائج ان ثابت العزل الكهربائي والفقدان العزلي للمترابكات البوليمرية

(PVA-PEG-) يقلان مع زيادة تردد المجال الكهربائي المسلط والفقدان العزلي يزداد مع زيادة تركيز المضاف (PEG) .

قام الباحث محمد عبد الكاظم في عام 2020 [21] بتحضير المركب النانوي (PAAM-PVA / GO) بطريقة الصب بنسب حجم مختلفة من صفائح أكسيد الجرافين النانوية (GONS) وهي كالتالي (0.09% ، 0.18% و 0.27%). حيث تم دراسة الخواص (المورفولوجية والبصرية والكهربائية) للمركب النانوي. شملت الخصائص التركيبية حيود الأشعة تحت الحمراء والأشعة السينية (XRD). و تضمنت الخصائص المورفولوجية الصور المجهرية الضوئية (OM) ومسح صور المجهر الإلكتروني (SEM). شملت الخصائص البصرية التحليل الطيفي (UV)، وكذلك الخصائص الكهربائية ومنها (AC و DC). أظهرت نتائج طيف FTIR للبنية النانوية أن جميع القمم ، وليس معظم روابط الامتصاص ، تظل في نفس موقع الأطوال الموجية ، مما يعني أنه لم يحدث أي تفاعل كيميائي بالإضافة إلى ظهور قمم جديدة وزيادة في شدة القمم الأخرى. تم تأكيد هذه النتائج من خلال التحول في القمم (XRD) أيضاً.

Aim of Research

3.1 هدف البحث

تهدف الدراسة لتحضير متراكب نانوي جديد مكون من بولي (الأكريلاميد) (PAAm) مع بولي (فاينيل الكحول) (PVA) و صفائح اوكسيد الكرافين النانوية ودراسة تأثير إضافة هذه الصفائح على السلوك التركيبي و الامتصاصي للمتراكب النانوية لبولي اكرليك أمايد – بولي فاينيل الكحول و دراسة أهمية الخليط الناتج من الناحية العلمية و بعض التطبيقات.

الفصل الثاني

الجزء النظري

Scientific concept of polymers

1.2 المفهوم العلمي للبوليمرات

ظهرت البوليمرات في عشرينات القرن الماضي وسط جدل طويل وقبولها مرتبط ارتباطاً وثيقاً باسم H. Staudinger الذي حصل على جائزة نوبل في عام 1953. يمكن ذكر العديد من الأمثلة على البوليمرات الصناعية ، بعضها يستخدم يومياً ، مثل البوليستر ، والبعض الآخر أقل شهرة ، مثل تلك المستخدمة في التطبيقات الطبية للأعضاء والخيوط القابلة للتحلل ، إلخ. [22].

كلمة بوليمر مشتقة من الكلمات اليونانية ، بولي (متعدد) ومر (أجزاء) أو وحدات ذات الكتلة الجزيئية العالية لكل جزيء والتي تتكون من عدد كبير جداً من الوحدات الهيكلية المفردة. بعبارة أخرى ، البوليمرات عبارة عن جزيئات عملاقة ذات وزن جزيئي مرتفع ، تسمى الجزيئات الكبيرة ، والتي تتراكم عن طريق ربط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة معاً ، تسمى المونومرات. يتحد تفاعل المونومرات لتكوين البوليمر المعروف باسم البلمرة. البلمرة هي تفاعل كيميائي لمادتين أو أكثر تتحد مع أو بدون تطور أي شيء مثل الماء أو الحرارة أو أي مذيبات أخرى لتكوين جزيء ذي وزن جزيئي مرتفع [23].

Preparation of Polymers

1.1.2 اصناف البوليمرات

يمكن أيضاً تصنيف البوليمرات على أساس طريقة البلمرة إلى مجموعتين فرعيتين:

1. بلمرة الإضافة: تتكون عن طريق الإضافة المتكررة لجزيئات المونومر التي تمتلك روابط مزدوجة أو ثلاثية ، وتسمى البوليمرات المتكونة عن طريق إضافة المونومرات بشكل متكرر دون إزالة المنتجات الثانوية بوليمرات الإضافة. على سبيل المثال ، تكوين البولي إيثيلين من الإيثان والبولي بروبين من البروبان.

2. بلمرة التكثيف: تتكون من مزيج من مونومرين بإزالة جزيئات صغيرة مثل الماء أو الكحول أو NH₃.ex. نايلون 6 6 ، نايلون 6 ، إلخ. على سبيل المثال ، يتكون النايلون 6.6 بتكثيف هيكساميثيلين ديامين بحمض الأديبيك [24].

Polymer structure

2.1.2 تركيب البوليمرات

لا تعتمد الخصائص الفيزيائية لمواد البوليمر على الوزن الجزيئي والشكل فحسب ، بل تعتمد

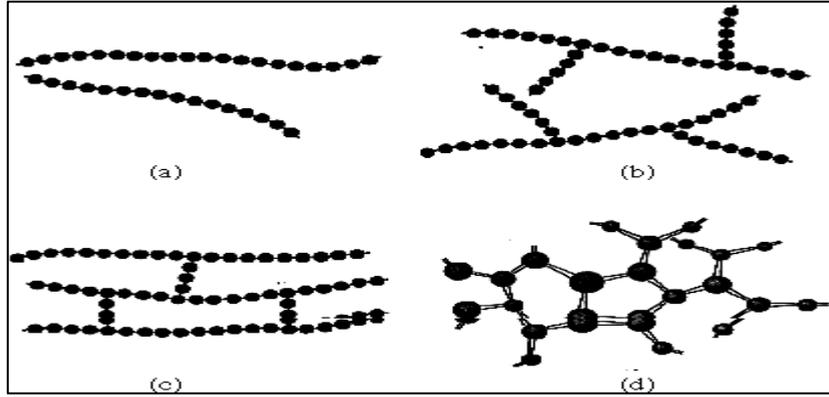
أيضاً على التركيب الجزيئي. الأنواع المختلفة لسلاسل البوليمر الموضحة في شكل (1.2):

1. البوليمرات الخطية: رابطة فان دير فالس بين السلاسل. أمثلة: البولي إيثيلين والنايلون.

2. البوليمرات المتفرعة: يتم تقليل كفاءة تعبئة السلسلة مقارنة بالبوليمرات الخطية - كثافة أقل.

3. البوليمرات المتشاكهه: السلسلة متصلة بواسطة روابط تساهمية. في كثير من الأحيان ، يتم تحقيق ذلك عن طريق إضافة ذرات أو جزيئات تشكل روابط تساهمية بين السلاسل. العديد من المطاط لديها هذا الهيكل.

4. البوليمرات الشبكية: شبكات ثلاثية الأبعاد مصنوعة من طبقات ثلاثية الوظائف. أمثلة: الإيبوكسيات والفينول فورمالدهيد [25].



شكل (1.2): سلاسل البوليمر [25]

(a) البوليمرات الخطية (b) البوليمرات المتفرعة
(c) متشاكه (d) شبكة البوليمرات

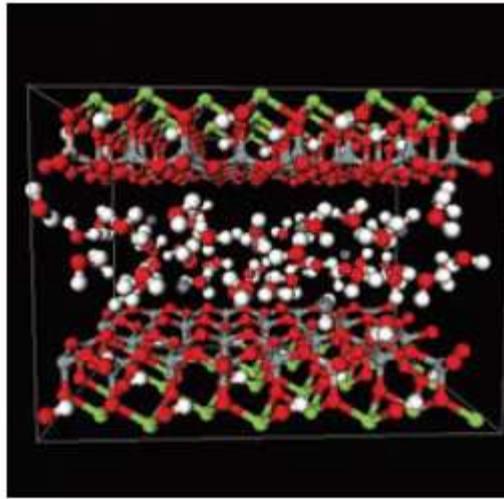
Nanocomposites

2.2 المواد النانوية

هي مادة صلبة متعددة الأطوار حيث يكون احد المكونات بأبعاد أقل من (100) نانومتر، ان استخدام (Nanocomposite) ذات الأبعاد النانومترية لتكوين مواد جديدة ذات مرونة غير مسبوقة وتحسين خصائصها الفيزيائية [26].

توجد متراكبات نانوية في الطبيعة مثل العظام. [27] التحقيق في أصل عمق اللون ومقاومة الأحماض والتآكل الحيوي للطلاء الأزرق، ويعزو ذلك إلى آلية جسيمات متناهية الصغر. منذ منتصف خمسينيات القرن العشرين ، تم استخدام الأواني العضوية النانوية للتحكم في تدفق محاليل البوليمر (على سبيل المثال ، كمرشحات طلاء) [28] . يمكن أن تتكون مادة التقوية النانوية من جزيئات (مثل المعادن)، أو ألياف (مثل أنابيب الكربون النانوية أو الألياف الكهربية) [29]. عندما تكون المادة المضافة بالمقياس النانوي يمكن أن يكون لها تأثير ملحوظ على الخواص المجهريية للمركب، مثل إضافة أنابيب الكربون النانوية يحسن التوصيل الكهربائي والحراري، قد تؤدي أنواع أخرى من الجسيمات النانوية إلى تحسين الخصائص البصرية ، وخواص العزل الكهربائي ، ومقاومة الحرارة أو الخصائص الميكانيكية

مثل الصلابة ، والقوة ، وتكون المتراكبات النانوية على عدة انواع حسب نوع مادة التقوية والتي هي المتراكبات النانوية السيراميكية، والمتراكبات النانوية المعدنية، والمتراكبات النانوية البوليمرية [30]. تصنع المواد النانوية بعدة اشكال هي: (Nanoparticles، Nanoballs، Fullerene quantum dots) Graphen ,Nanofibres ,Nanowires, [31] . يمكن أن يشمل هذا التعريف الوسائط المسامية والغرويات والمواد الهلامية والبوليمرات المشتركة ، ولكن ما يكون الجمع بين خليط صلب وطور نانوي الأبعاد، سنلاحظ اختلاف في الخصائص الميكانيكية والكهربائية والحرارية والبصرية والكهروكيميائية والحفزية للمركب النانوي عن المواد المكونة لها [32]. الشكل (2.2) يوضح متراكبات نانوي.



الشكل (2.2) متراكبات نانوي [33].

3.2 متراكبات البوليمر النانوية القائمة على الجرافين

Graphene-based polymer nanocomposites

تكون مادة الاساس في هذا المتراكبات بوليمرية ويتم تقويتها باستخدام مادة نانوية ممكن ان تكون انابيب نانوية او تكون مادة الجرافين ثنائية الابعاد، يوجد تباين في التركيب والتفاعل والخصائص بين المكونات غير المتشابهة في المركبات النانوية ،حيث تؤثر العديد من العوامل الرئيسية على الدور الذي تلعبه الجسيمات النانوية كمواد حشو تقويمية في خليط البوليمر حيث ان محاذاة الحشو في المزيج تزيد من المعيار والقوة وتجعل الخواص غير المتجانسة ملائمة لبعضها.

ان سبب استخدام المادة النانوية بالتقوية هو لزيادة سطوح التلامس (interface) مع خليط البوليمر، حيث ان التفاعل البيني بين مادة التقوية النانوية وخليط البوليمر يمكن ان يحدد الاداء والخصائص الميكانيكية للمتراكبات بوليمر- نانو حيث ان مادة التقوية النانوية يجب ان تتوفر فيها خصائص ميكانيكية

ممتازة ، ان تحسين خصائص المترابك (Polymer nanocomposites) يعتمد الى حد كبير على القدرة على تشتيت المادة النانوية بشكل متجانس في خليط البوليمر و حدوث التصاق قوي بين خليط البوليمر والمادة النانوية تساعد زيادة التشتت على تحقيق نقل جيد للأحمال مما يؤدي إلى توزيع الضغط بشكل أكثر تجانساً ليتم نقل الحمل [35,34].

Materials used

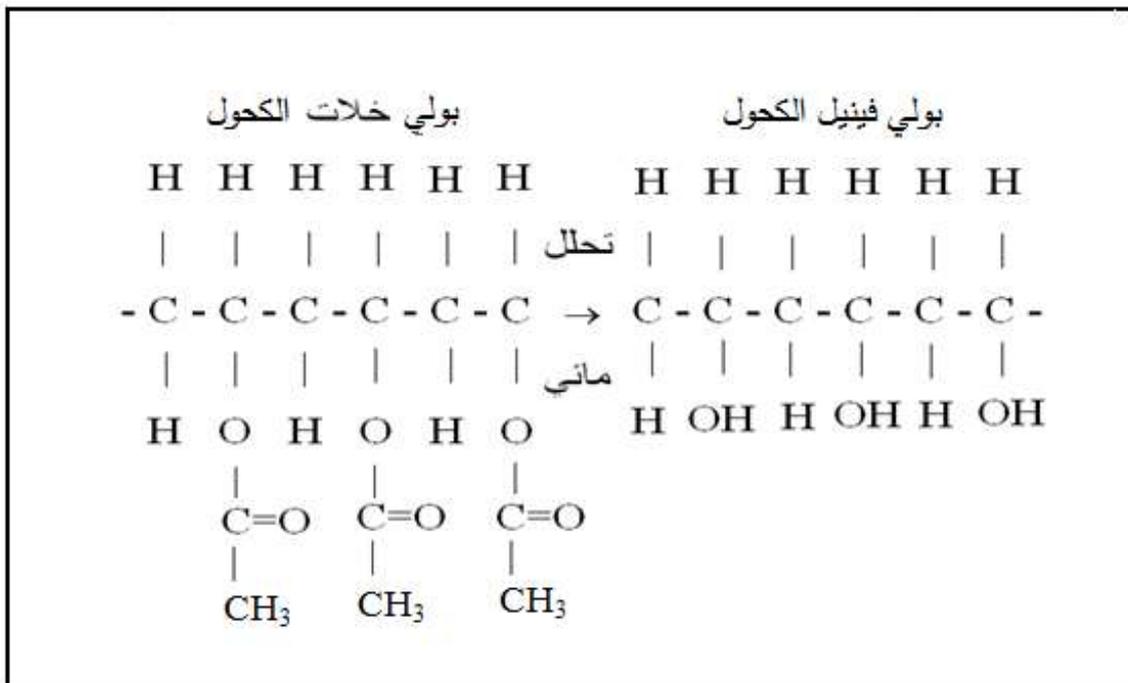
4.2 المواد المستخدمة

Polyvinyl alcohol

1.4.2 بولي فاينيل الكحول

هو بوليمر اصطناعي منحل في الماء, وله الصيغة الكيميائية $[CH_2CH]_n$ ويستخدم في صناعة الورق, وصناعة النسيج والتغطية وهي مادة بيضاء لا رائحة لها. تباع بشكل حبيبات او بشكل محاليل مائية إن مادة بولي فاينيل الكحول [36], وهو مقاوم لفعل يكون على شكل حبيبات لونها أبيض المذيبات والزيوت، وله قابلية إستثنائية للإلتصاق بالمواد السليلوزية لذلك له استخدامات واسعة فهو يدخل في صناعة الورق وفي الصناعات النسيجية وفي صناعة أغشية مقاومة للأوكسجين وفي طلاء الأفلام الفوتوغرافية وكذلك في التطبيقات ذات الجهد العالي وذلك لإملاكه مقاومة شد وسعة خزن عاليتين , وخصائص كهربائية وبصرية معتمدة على نوع الشوائب المضافة [37].

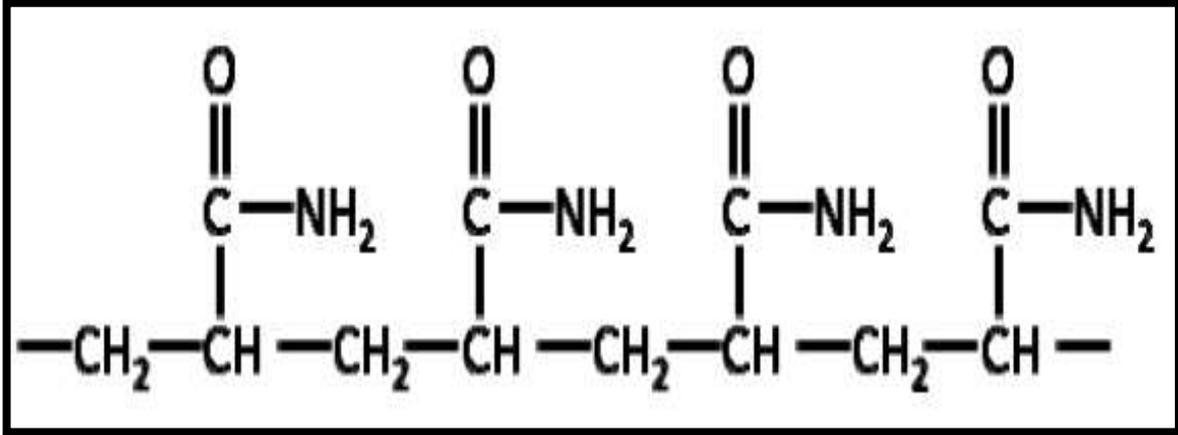
يمكن تحضير بولي فاينيل الكحول من خلات الفينيل لتكوين (بولي خلات الفينيل) ثم يجري للبوليمر تحلل مائي لتكوين بولي فاينيل الكحول كما هو موضح بالشكل (3.2). [35].



الشكل (3.2) تحضير بوليمر بولي فاينيل الكحول. [38]

Poly Acryl Amide (PAAm)**2.4.2 بولي أكريل أميد (PAAm)**

بولي أكريل أميد (PAAm) هو بوليمر قابل للذوبان في الماء ووزنه الجزيئي $(3-5 \times 10^6 \text{ جم / مول})$. يتميز هذا البوليمر بأنه لا يشبه المونومر ، وغير سام لأن نسبة النيتروجين 19.7% ، ونسبة مجموعات الهيدروكسيل 3.6%. إنه مركب كيميائي يمتص الماء بدرجة عالية ويكون على شكل هلام. يستخدم عادة لزيادة لزوجة الماء (أي جعل المحلول أكثر سمكًا) ، في صناعة العدسات اللاصقة اللينة نظرًا لامتصاصها العالي للماء (1). يمكن استخدام هذا البوليمر في مجموعة متنوعة من التطبيقات ، بما في ذلك معالجة المياه ، والتعدين ، واستعادة النفط ، وقد تم استخدامه مؤخرًا في بلمرة التطعيم السطحي. أيضًا ، يتم استخدام PAAm كعامل تثخين للمواد وكمواد ندف. في مجال الأنسجة الرخوة والقرنيات الاصطناعية وفي صناعة أنسجة تغطية الحروق(8)(52) يوضح الشكل الصيغة الكيميائية لبولي أكريل أميد (4.2).



شكل (4.2) الصيغة الكيميائية لبولي أكريليك أميد (PAAm) (1).

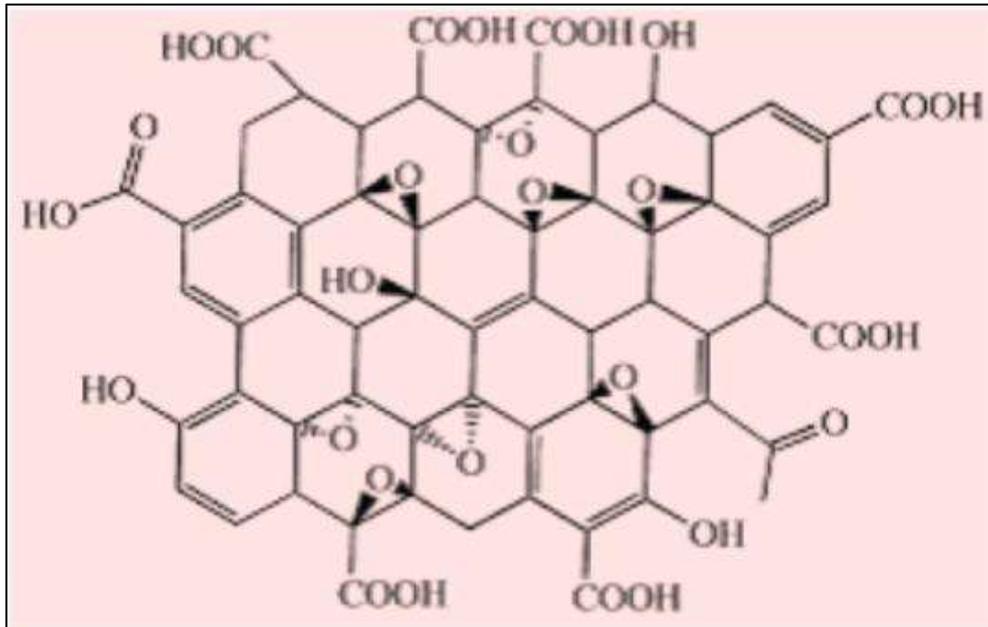
Graphene oxide (GO)**3.4.2 أكسيد الجرافين (GO)**

أثار الجرافين فضول العلماء والمهندسين كثيرًا، بسبب خواصه الفريدة من نوعها. أما أكسيد الجرافين فقد اعتبره الباحثين مركبًا مؤكسدًا مشتقًا من الجرافين وأقل قوة. حيث يقول المهندس Jiaxing (Huang) من جامعة نورث ويسترن الهندسية: "إن الجرافين مثالي للغاية"، وأكسيد الجرافين هو مشوبٌ بشكلٍ أكثر بكثير، لذلك فإنه الأضعف، وهو نموذجٌ أقل قوة من الجرافين. لكن فريقٌ من جامعة نورث ويسترن وجد أن العيوب في أكسيد الجرافين ربما تعطي خصائص ميكانيكيةً مثيرة، أول من فحص واختبر ميكانيكا هذه المادة المهملة مسبقًا على المقياس الذري الباحثون في مدرسة ما كرونيك للهندسة التابعة لجامعة نورث ويسترن من خلال تجربة فريدة حيث اكتشفوا أن أكسيد الجرافين يُظهر خاصية اللدونة (plastic deformation) (حيث انه ينشوه قبل أن ينكسر ،بينما الجرافين قويٌّ للغاية. إن

الاكتشاف الذي توصلوا إليه أدى الى تحسين أكسيد الغرافين وتوسيع نطاق استخدامه الذي كان محدوداً في السابق لأن لبناته الأساسية لم تكن مفهومةً بشكلٍ جيد. [39]

وبما ان الغرافين غالي الثمن وصعب الإنتاج نسبياً تبذل جهود كبيرة لإيجاد طرق فعالة وغير مكلفة لتصنيع حيث تم استخدام مشتقات الغرافين والتي منها أكسيد الغرافين (GO) (وهي عبارة عن مادة ذرية أحادية الطبقة مصنوعة من أكسدة الغرافين القوية الرخيصة والوفيرة .ويعد أكسيد الغرافين موصل غير جيد ولكن توجد عمليات لزيادة خصائصه. [39]

حيث يتكون أكسيد الغرافين من ذرتي كربون وذرة أوكسجين واحدة، وهذا التشكيل يُعرف باسم (ايبوكسيد) الشكل (5.2) يوضح شبكة أكسيد الغرافين , يمكن تخيل ذلك على شكل مثلثٍ يحوي ذرتي كربون على أطراف قاعدته، وذرة أوكسجين على الرأس الثالث في الأعلى .عندما تتفكك روابط الإيبوكسيد كيميائياً، فإن الرابطة بين الكربون والأوكسجين، تتفكك تاركةً الرابطة بين ذرتي الكربون دون تفكك.لكن عند تطبيق قوة كيميائية على أكسيد الغرافين، فإن الرابطة بين ذرتي الكربون تتفكك أولاً، بينما تبقى الرابطة بين ذرتي الكربون والأوكسجين على حالها ويعتبر هذا السلوك خاصية استثنائية بالنسبة إلى صفائح اوكسيد الغرافين , وهذا يختلف كلياً عما يحدث في المواد الأخرى.حيث لوحظ أنه عند درجة منخفضة من الأكسدة لاوكسيد الغرافين يكون من أشباه الموصلات ، وعند اكسدته بشكل كامل يكون مادة عازلة وهذا يمكن أن يساهم في فهم اللونة وخصائص ليونة أكسيد الغرافين [39].



الشكل (5.2) : يوضح شبكة اوكسيد الغرافين [40] .

5.2 الخواص البصرية

Optical properties

يمكن تعريف الخصائص البصرية على أنها التفاعل بين الضوء أو الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة التي تشمل انعكاس وتأثيرات التشتت. الامتصاص والاستقطاب ، إلخ. [41]. تهدف دراسة الخصائص البصرية للمواد البوليمرية إلى زيادة المعرفة بجودة البنية الداخلية للبوليمر وطبيعة الروابط ، وكذلك توسيع أفق مجالات التطبيق الممكنة. يتم وصف الخصائص البصرية بشكل شائع باستخدام تقنيات التحليل الطيفي بما في ذلك التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية والتألق الضوئي ، وكلاهما يعطي معلومات حول التركيب الإلكتروني للجسيمات النانوية. توفر التقنيات البصرية ذات الصلة ، مثل Raman (NIR) ، معلومات حول التركيب البلوري مثل الفونون أو الترددات الاهتزازية والمراحل البلورية [42]. تمثل الخواص البصرية أحد العوامل الرئيسية في نتائجه ، والتي استندت إلى الكثير من التحليلات حول طبيعة التركيب الذري للمادة أو تأثير مادة امتصاص فوتونات الضوء في حدوث انتقال إلكتروني. ضمن حزم التثبيت. يوضح هذا تركيب حزم الطاقة وكذلك فجوة الطاقة سواء بشكل مباشر أو غير مباشر. أن يتم تزويدها بمعلومات عن طبيعة ثوابت التغيير المرئية مثل معامل الامتصاص ومعامل الانكسار ومعامل الخمود وغيرها [43]. وبالتالي يتم حجب الخصائص البصرية للبوليمر الأساسي. من ناحية أخرى ، وضوح النقل البصري للعديد من البوليمرات وحقيقة أنها عديمة اللون تقريبًا ، إلى جانب كثافتها المنخفضة وخصائصها الميكانيكية الممتازة. هذه هي أسباب استخدامها لاستبدال الزجاج في العديد من التطبيقات [44]. توفر البوليمرات مزايا ملحوظة في التطبيقات البصرية مقارنة بالزجاج غير العضوي الشائع ، خاصة فيما يتعلق بخفة وزنها وتأثيرها ومقاومتها للكسر. على سبيل المثال ، تؤدي المواد البوليمرية إلى ظهور تصميمات بصرية مفيدة مثل المرشحات ، والموجهات الموجية للطلاء المضاد للانعكاس ، وعواكس Bragg (أي المرايا عالية الجودة). معظم البوليمرات متناحية الخواص بسبب هيكلها غير المتبلورة. لذلك ، لا تُظهر معظم البوليمرات مؤشرات انكسار تعتمد على الزاوية. ومع ذلك ، فإن القليل من البوليمرات تكون متبلورة وتظهر خصائص ثنائية الانكسار مثل بولي (إيثيلين) ، بولي (كلوريد فينيلدين) ، بولي (أميد) ، سليولوز وبعض مشتقاته ، مطاط بلوري وبولي (رباعي فلورو إيثيلين) [45].

1.5.2 الامتصاصية

Absorption

تُعرَّف الامتصاصية شدة الضوء الممتص بواسطة المادة إلى شدة الضوء الساقطة (Io) كنسبة على أنها امتصاص يعطي في المعادلة التالية [46]:

$$A = \frac{I_a}{I_o} \dots \dots \dots (1-2)$$

2.5.2 معامل الامتصاص

Absorption coefficient

يُعرَّف معامل الامتصاص على أنه تناقص نسبة في تدفق طاقة الأشعة الساقطة بالنسبة لوحدة المسافة في اتجاه انتشار الموجة الساقطة.

معامل الامتصاص (α) يعتمد على طاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) ، خصائص المواد ، حيث التحولات الإلكترونية من النوع (n) أو (p) وفجوة الطاقة المحرمة ، تعطي طاقة الفوتون المعادلة التالية [47].

$$E = h\nu \dots\dots\dots (2-2)$$

عندما تكون طاقة الفوتون الساقط أقل من فجوة الطاقة المحرمة ، فسيتم نقل الفوتون ويعطي النفاذية المعادلة التالية.

$$T_r = (1 - R)^2 \cdot e^{-at} \dots\dots\dots (3-2)$$

إذا كانت شدة الشعاع الساقط (I_0) الذي وقع على مادة غشاء مخلوطة بسمك (t) ، فإن شدة شعاع النفاذية (I) يعطيها قانون لامبرت للبيرة [45].

$$I = I_0 e^{(-at)} \dots\dots\dots (4-2)$$

a تمثل معامل الامتصاص (cm^{-1}).

$$at = 2.303 \log \frac{I}{I_0} \dots\dots\dots (5-2)$$

حيث يمثل مقدار السجل (I / I_0) الامتصاصية. يتم استخدام المعادلة التالية للنظر في معامل الامتصاص [49,48].

$$a = 2.303 \left(\frac{A}{t}\right) \dots\dots\dots(6-2)$$

3.5.2 الانتقالات الإلكترونية

Electronic transformations

يمكن تصنيف التحولات الإلكترونية أساساً إلى نوعين:

1. **الانتقال المباشر** : يحدث هذا النوع من الانتقال في أشباه الموصلات عندما يصبح قاع نطاق التوصيل (CB) فوق قمة نطاق التكافؤ (V.B). تماماً. هذا يعني أن لها نفس قيمة متجه الموجة مثل $\Delta K = 0$ ، حيث ظهر الامتصاص في هذه الحالة عندما يساوي $h\nu$ Egopt. مطلوب حفظ القانون في الطاقة والزخم لهذا النوع من الانتقال. هناك نوعان من التحولات المباشرة [50].

أ. الانتقال المباشر المسموح به : يحدث الانتقال المباشر المسموح به بين المستويات العليا من (V.B) إلى المستويات السفلية من (CB) ، كما هو موضح في الشكل (a 6.2).
 ب. الانتقالات المحظورة مباشرة : الانتقال الممنوع المباشر المعروض بين أعلى المستويات القريبة من حزمة التكافؤ (VB) مع المستويات الدنيا من حزمة التوصيل (CB) ، كما في الشكل (b 6.2). معامل الامتصاص لهذا النوع الانتقالي الوارد في المعادلة (7-2) [48]:

$$ah\nu = B(h\nu - E_{g}^{opt})^r \dots\dots\dots(7-2)$$

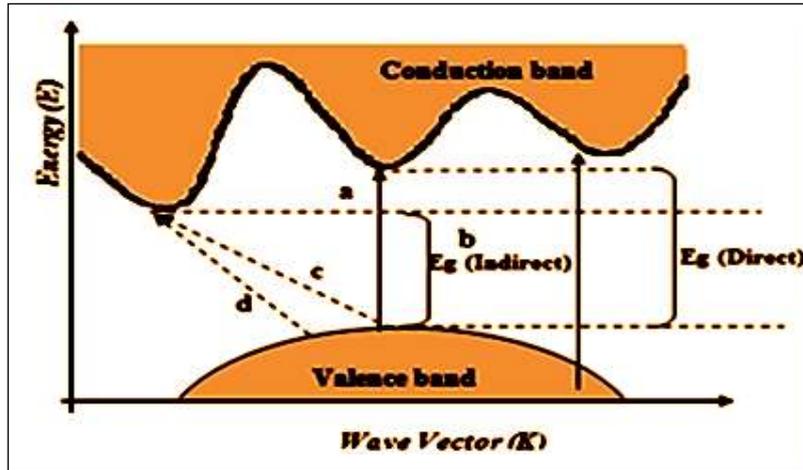
حيث: B ثابت اعتماداً على نوع المادة ، هو تردد الفوتون الساقط و r ثابت أسّي ، حيث يحدد نوع الانتقال قيم r ، التي تساوي 2/1 و 2/3 للانتقال المباشر المسموح به ول انتقال مباشر ممنوع ، على التوالي.

2. الانتقالات غير المباشرة : ينتقل الإلكترون من حزمة التكافؤ (VB) إلى حزمة التوصيل (CB) / قيمة متجه موجة الإلكترون قبل وبعد انتقال الإلكترون غير متساوية ($\Delta K \neq 0$) ، حيث يتم مساعدة الفونون في الحفاظ على الطاقة وقانون الزخم. التحولات غير المباشرة لها نوعان [48]:

أ. التحولات غير المباشرة المسموح بها: يحدث هذا النوع من الانتقال في منطقة مختلفة من الفضاء K وهي الإلكترونات المنقولة بين V.B. أعلى وأسفل CB ، كما هو موضح في الشكل (c 6.2).
 ب. التحولات غير المباشرة المحظورة: تحدث الانتقالات غير المباشرة المحظورة بين أقرب النقاط في أعلى وأسفل حزم التوصيل والتكافؤ على التوالي ، كما هو موضح في الشكل (d 6.2).
 المعادلة (8-2) التي تعطي معامل الامتصاص الانتقالي وامتصاص الفونون [51]:

$$ah\nu = B(h\nu - E_{g}^{opt} \pm E_{ph})^r \dots\dots\dots(8-2)$$

E_{ph} هي طاقة الفونون ، حيث تكون الإشارة (-) عند امتصاص الفونون ، في حين الإشارة (+) يستخدم عند نفوذ فوتون. يتم تمثيل الثابت الأسّي ك r في المعادلة ، حيث يتم تحديد قيمته من خلال الانتقال $r = 2$ و $r = 3$ للتحولات غير المباشرة المسموح بها والممنوعة ، على التوالي.



شكل (6.2) : أنواع التحولات الإلكترونية لكل من: (a) السماح المباشر ، (b) الانتقال المباشر المحظور ، (c) التحولات غير المباشرة المسموح بها ، (d) التحولات غير المباشرة المحظورة [51].

4.5.2 النفاذية (T) Transmition (T)

أن حاصل قسمة شدة الأشعة المنبعثة من الفيلم (IT) على شدة الأشعة الساقطة عليه (I_0) يسمى النفاذية (T_r) ويعطى في المعادلة (9-2) [48]:

$$T_r = \frac{I_T}{I_0} \dots\dots\dots (9-2)$$

5.5.2 معامل الانكسار (n) Refractive index (n)

تُعرّف النسبة بين سرعات الضوء (c) في الفراغ إلى سرعته داخل المادة على أنها معامل انكسار. يمكن تحديد معامل الانكسار (n) باستخدام العلاقة التالية [52]:

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \dots\dots\dots (10-2)$$

يتم الحصول على انعكاس R_r للمادة مع النفاذية (T_r) والامتصاص (A) من خلال العلاقة [52]:

$$R_r = 1 - A - T_r \dots\dots\dots (11-2)$$

6.2 معامل الخمود Extinction coefficient

معامل الانقراض (K) هو الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد (N) الذي تعطى بالعلاقة التالية:

$$N = n - iK \dots\dots\dots (12-2)$$

حيث (n) هو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار. يمكن حساب معامل الخمود باستخدام المعادلة التالية [54،53]:

$$K = \frac{a\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(13-2)$$

حيث (λ) هو الطول الموجي للشعاع الساقط.

Optical conductivity

7.2 التوصيلية البصرية

يتم تحديد الموصلية الضوئية (σ_{op}) من المعادلة التالية [55]:

$$\sigma_{op} = \alpha_{op} \frac{nc}{4\pi} \dots\dots\dots (14-2)$$

حيث ، c هي سرعة الضوء و α_{op} هي معامل الامتصاص.

Dielectric constant

8.2 ثابت العزل

يتم تمثيل قدرة المادة على الاستقطاب بواسطة ثابت العزل الكهربائي. ينعكس الأمر في ترددات مختلفة بطريقة معقدة. في الترددات الضوئية ، تتميز بموجات الضوء ، حيث يعتبر الاستقطاب الإلكتروني هو المسيطر فوق جميع أنواع الاستقطاب المتبقية. تُستخدم المعادلة (2-15) لتوصيف ثابت كل من العازل الحقيقي والخيالي [55]:

$$\epsilon = \epsilon_r - i\epsilon_i \dots\dots\dots (15-2)$$

ε و ε_r و ε_i تمثل ثابت العازل المعقد ، الجزء الحقيقي من ثابت العزل الكهربائي والجزء التخيلي من ثابت العزل الكهربائي ، على التوالي. يستخدم معامل الانكسار لحساب ثابت العزل. ما ورد في المعادلة (16-2):

$$\epsilon = N^2 \dots\dots\dots(16-2)$$

يمكن التعبير عن المعادلة (2-15) و (2-16) ، ثابت العزل المعقد الحقيقي والخيالي باستخدام المعادلتين [2-17،2-18].

$$\epsilon_r = n^2 - K^2 \dots\dots\dots(17-2)$$

$$\epsilon_i = 2nK \dots\dots\dots (18-2)$$

K: معامل الخمود ، n: معامل الانكسار.

الفصل الثالث

الجزء العملي

Introduction

1.3 المقدمة

يتضمن هذا الفصل شرح مرحلة تحضير نماذج المتراكبات النانوية مع وصف عام للمواد المستخدمة في تحضير النماذج PAAm- PVA- GO ومراحل إجراء القياسات من أجل معرفة مدى تأثير إضافة اوكسيد الكرفين في الخصائص البصرية مع وصف عام للأجهزة المستخدمة في مرحلتي التحضير والقياس.

The Utilized Materials

2.3 المواد المستخدمة

Poly(vinyl alcohol)(PVA)

1.2.3 بولي فاينيل الكحول (PVA)

بولي فاينيل الكحول المستخدم كشكل حبيبي درجة انصهاره تبلغ 230°C بوزن جزيئي $(160000 \text{ g mol}^{-1})$. وقد جهز من قبل شركة (Dindori,Nashik,India) ويعتبر الماء المقطر مذيباً جيداً لهذه المادة .

Poly(acryl amide)(PAAm)

2.2.3 بولي أكرليك اميد (PAAm)

بولي (أكرليك اميد) (PAAm) بوزن جزيئي $(5-30 \text{ million g mol}^{-1})$ (cas no- 9003) (05-8) ،نقاوه اكبر او تساوي 90%، لون (أبيض) ، مظهر (حبيبي بلوري). معدل الانكسار (1.460) ، الكثافة (1.13 g/cm^3) . مقدمة من شركة (Shenzhen sendi Biotechnology) (China)

Graphene Oxide (GO)

3.2.3أوكسيد الجرافين (GO)

تم تصنيع أكسيد الجرافين (GO) من قبل مجموعتنا البحثية باتباع إجراءات المنشورة من قبل (4,5) E. Al-Bermany.

Synthesis of nanocomposites

3.3 تحضيرالمواد المتراكبة النانوية

تم تشتيت أكسيد الجرافين (GO) ، في الماء المقطر بنسبة 1 % بالوزن باستخدام محرك مغناطيسي بمساعدة حمام الصوتنة حتى الحصول على تشتت كامل وماء مقطر GO متجانس. تم إذابة PAAm و PVA بشكل منفصل في الماء المقطر باستخدام محرك مغناطيسي. تم خلط PAAm مع PVA بشكل منفصل بنسبة 1 : 1 لتحضير البوليمر المخلوط PAAm-PVA. طريقة التطبيق تم تصنيعها بنجاح المركبات النانوية الجديدة من خلط هذه المواد لأول مرة بعد إضافة GO بنسبة 49.5:

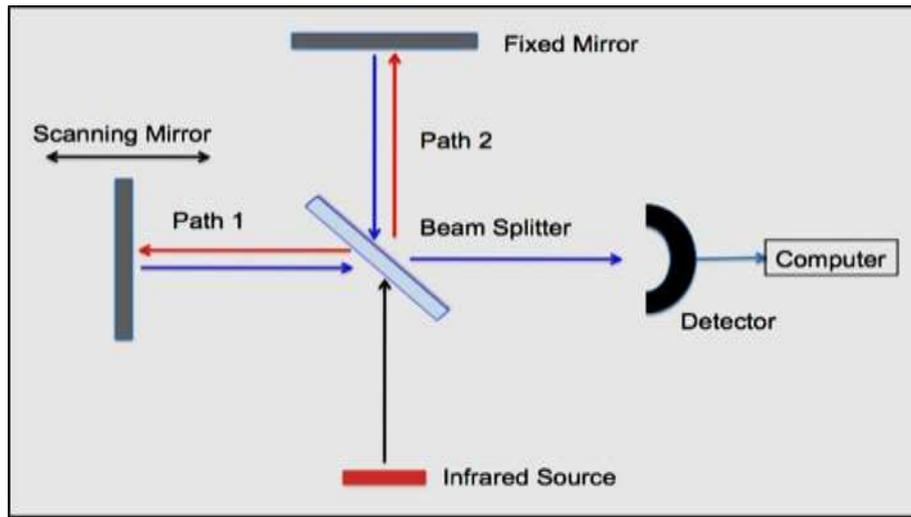
1:49.5 بالوزن. PAAm: PVA: GO % ، حيث تم إضافة محلول GO إلى PAAm-PVA ، تم خلط العينات بمحرك مغناطيسي لمدة 30 دقيقة ثم صوتتة لمدة 15 دقيقة ، متبوعة بهذه الطريقة بشكل متكرر لمدة أسبوعين. من أجل تحقيق تجانس GO قوي وتشنت في مصفوفة البوليمر. أخيرًا ، تم وضع هذه العينات في طبق بتري باستخدام طبق طرق الصب تحت الهواء لتجفيفها والحصول على عينات دقيقة.

4.3 الاجهزة والقياسات المختبرية

Infrared spectrophotometer FTIR

1.4.3 جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء

تم تسجيل أطياف FTIR باستخدام جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء مقدمة من شركة (Bruker, German origin, type vertex 70) تم تنفيذ FTIR في جامعة بابل / كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الفيزياء. في هذه الدراسة ، الطول الموجي المدروس هو $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ، كما هو موضح في الشكل (1-3).

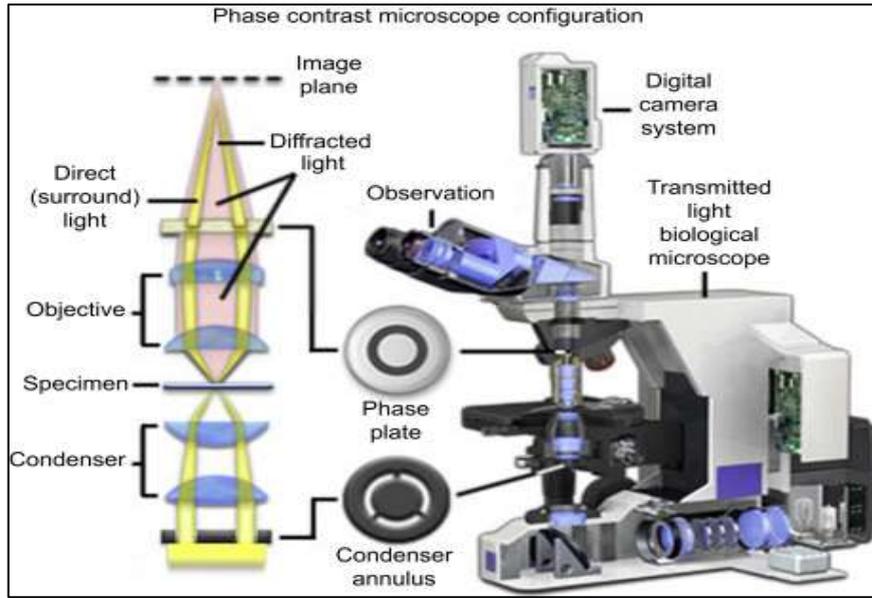


شكل (1-3). مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR). [6]

Optical Microscope

2.4.3 المجهر الضوئي

من أجل معرفة مقدار تجانس الخلائط البوليميرية (PVA-PAAm) ومقدار انتشار المادة النانوية GO تم إجراء اختبار للعينات بتراكيز مختلفة من المادة المضافة باستخدام المجهر الضوئي الذي جهز من قبل (Olympus) من نوع Nikon-73346 كما مبين في الشكل (3-4)، والذي يحتوي على آلة تصوير ذات شدة خفيفة مسيطر عليها ألياً. تحت قوة تكبير (X100 أو X10) والموجود في جامعة بابل/ كلية التربية للعلوم الصرفة- قسم الفيزياء.

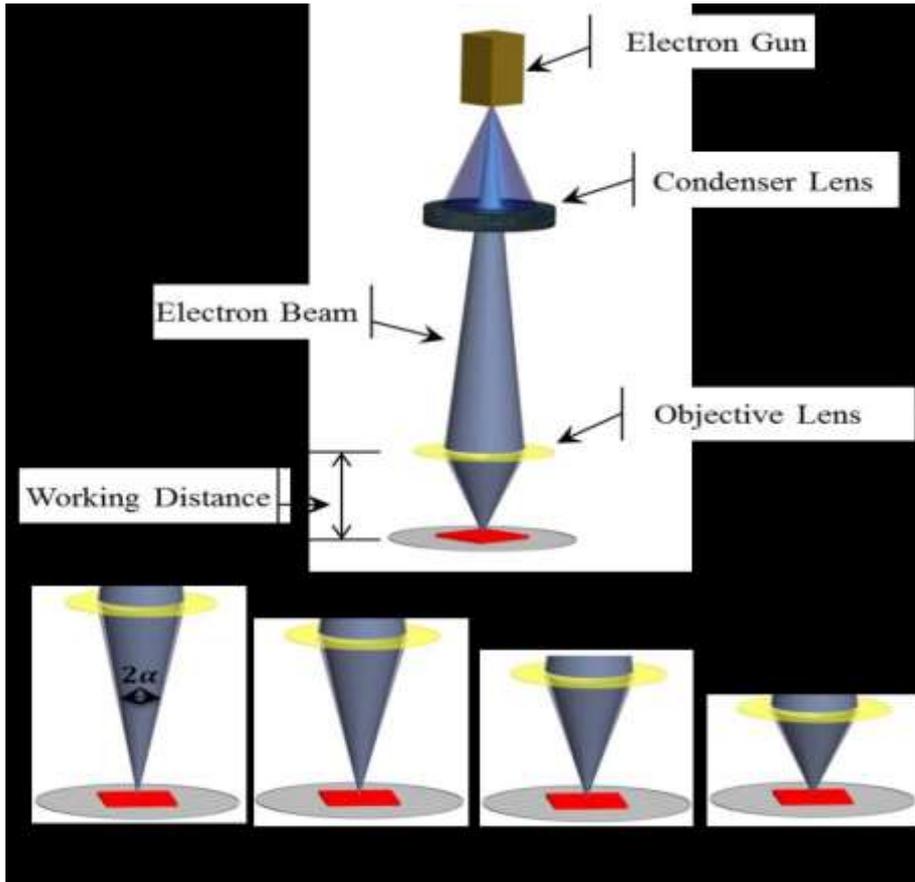


شكل (2-3). مجهر بصري [7].

Scanning Electron Microscope (SEM)

3.4.3 مجهر المسح الإلكتروني

هو مجهر إلكتروني يستخدم شعاع إلكتروني عالي الطاقة لتصوير سطح عينة بنمط مسح ضوئي نقطي. بعد تحضير العينة ، تم قطع جزء كل عينة بأبعاد (5 mm × 10 mm) وإدخالها في حامل عينة SEM للفحص. لوحظ التشكل السطحي للبوليمر المخلوط (PAAm-PVA) والمتراكب النانوي (PAAm-PVA / GO) لوحظ باستخدام الموديل / Mira-3 - التفاصيل / 1.2 نانومتر عند 30 كيلو فولت ؛ 2.3 نانومتر عند 3 كيلو فولت - التصنيع والبلد / تيسكان ، فرنسا ، كما هو موضح في الشكل (3-3).

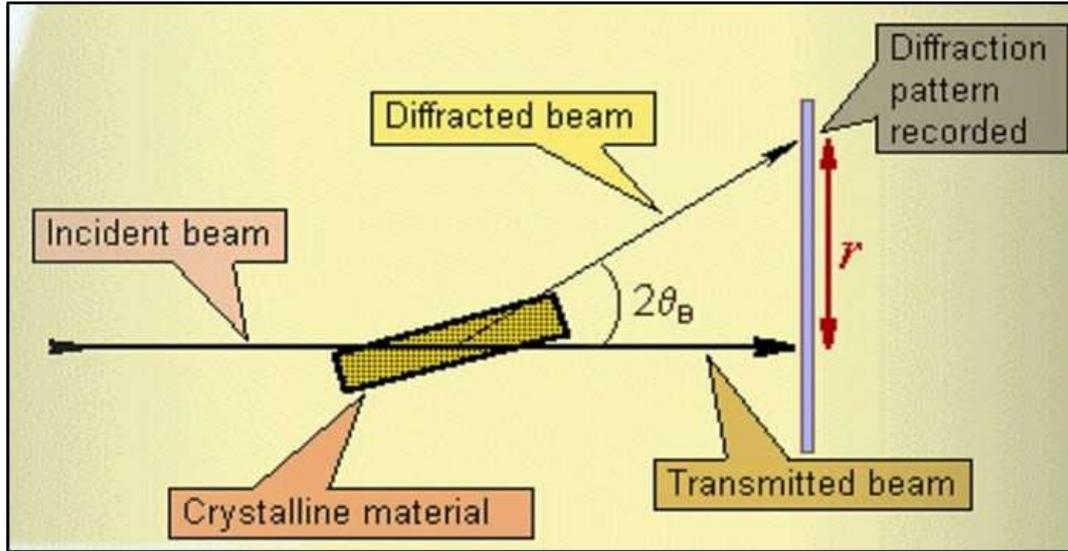


شكل (3-3). مخطط شعاع لنظام SEM [8].

X-Ray Diffraction (XRD)

4.4.3 حيود الأشعة السينية

تم تمييز جميع التركيبات البلورية للمستحضرات البوليمرية باستخدام جهاز حيود XRD 6000. التصنيع والبلد / تيسكان ، فرنسا - موديل / Xpert. تم استخدام أداة حيود الأشعة السينية لفحص الهياكل البلورية للمركبات النانوية. تم جمع بيانات حيود الأشعة السينية (XRD) من (2θ) من $(0^\circ - 80^\circ)$. لها الخصائص التالية ، الطول الموجي: 0.154 m ، الجهد: 40.0 (كيلو فولت) ، التيار: 30.0 (مللي أمبير) ، الطاقة العالية: 3 (كيلو فولت) ، الهدف: النحاس ، درجة حرارة القياس: 25 درجة مئوية ونوع الأشعة السينية (نحاسي ، $B\alpha$) ، كما هو موضح بالشكل (3-4).

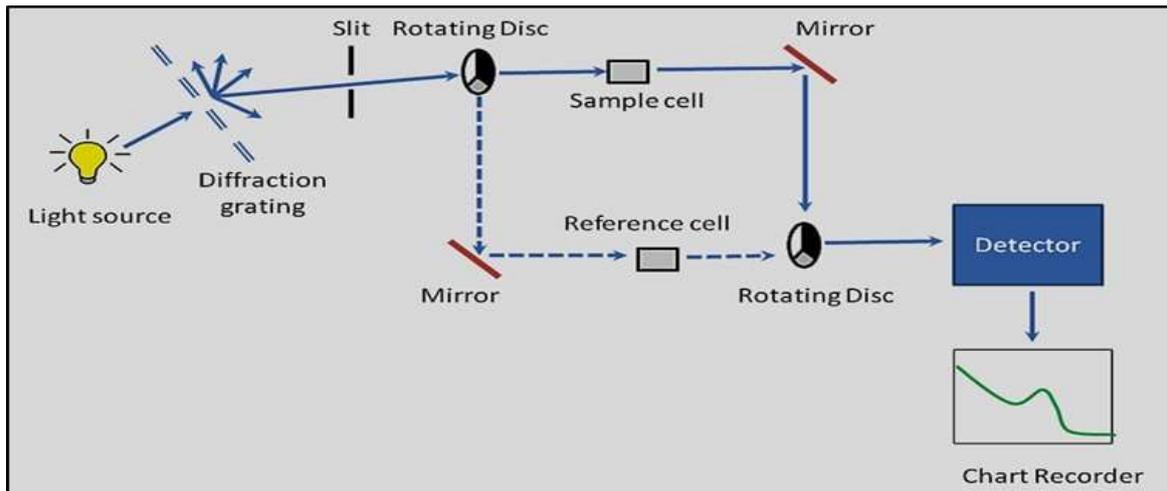


شكل (3-4). نظام حيود الأشعة السينية [9]

Spectrophotometer

5.4.3 جهاز قياس الخواص البصرية

تم تسجيل طيف الامتصاصية للمتراكبات البوليميرية (PAAm- PVA-GO) المحضرة باستخدام جهاز (Spectrophotometer model UV-UV-1800) والمصنع من قبل شركة (Shimadzo) عند درجة حرارة الغرفة ولمدى من الأطوال الموجية (1100-190) nm كما هو مبين في الشكل (3-5)، ومن نتائج طيف الامتصاصية تم حساب النفاذية وفجوة الطاقة ومعامل الامتصاص وبقية الثوابت البصرية، وقد أجريت القياسات في (كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة بابل).



شكل (3.5): مقياس الطيف الضوئي بالأشعة فوق البنفسجية. [10]

الفصل الرابع

النتائج و المناقشة و الإستنتاجات

1.4 المقدمة

Introduction

يتضمن هذا الفصل نتائج القياسات التركيبية و البصرية للخليط البوليمري و المترابك النانوي (PVA-PAAm-GO) المحضرة بطريقة الصب ومناقشة نتائج تأثير إضافة اوكسيد الكرافين النانوي على البوليمرات المخلوطة .

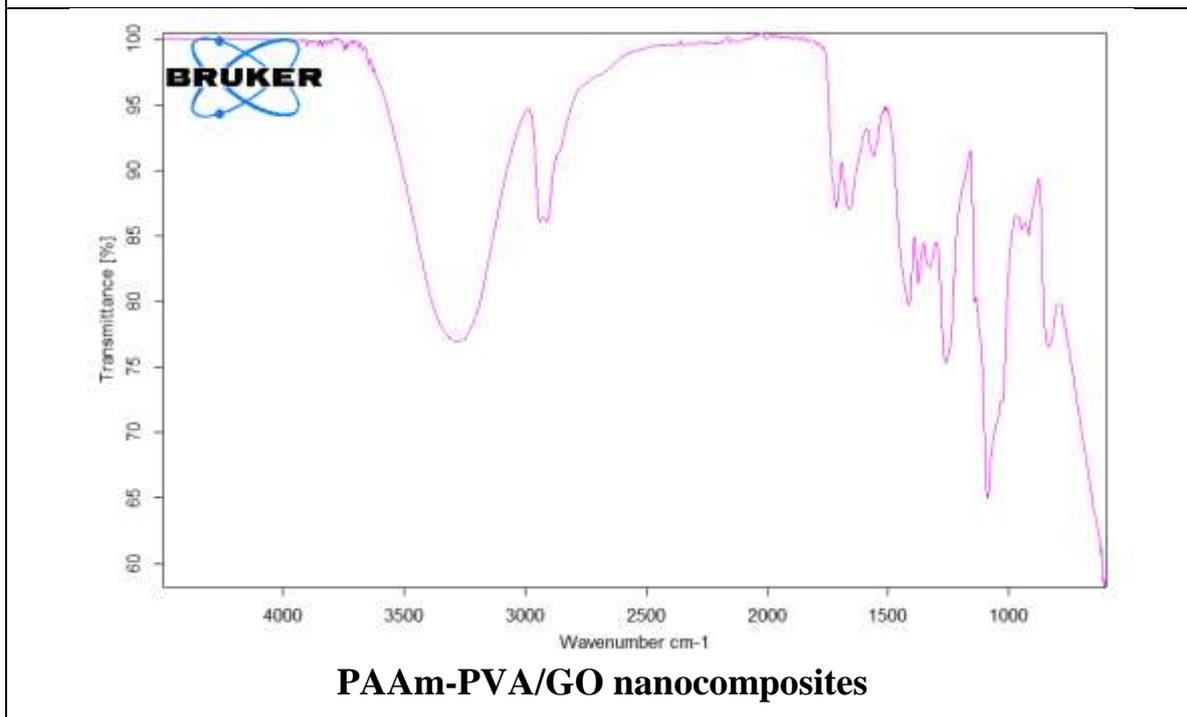
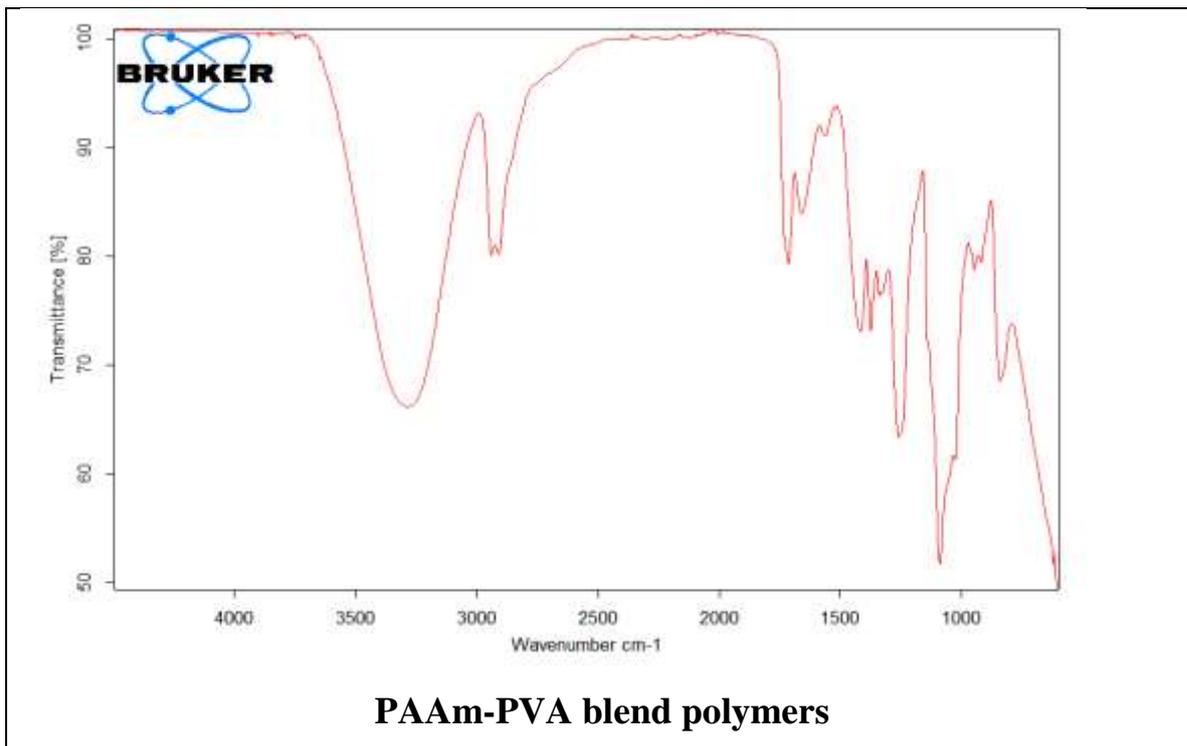
2.4 الخصائص التركيبية

Structural properties

1.2.4 قياس الأشعة تحت الحمراء

FT-IR Measurement

تم قياس أطياف FT-IR للخليط البوليمري PAAm-PVA والمترابك النانوي PAAm-PAAm / GO في منطقة RT (500-4000 سم⁻¹) ، كما هو موضح في الشكل (1-4). أظهرت نتائج نمط الاهتزاز الجزيئي لطيف PAAm-PVA بذروة النطاق العريض عند 3285 و 2940 و 1715 و 1644 و 1258 و 1087 سم⁻¹ المرتبطة بتذبذبات التمدد لمجموعة الهيدروكسيل (O-H) والميثيلين (CH) و تمتد حمض الكربوكسيل (C = O) ، مجموعة الأميد ، مجموعة الهيدروكسيل ، (O-H) ومجموعة الايبوكسي (C-O-C). أظهرت نتائج نمط الاهتزاز الجزيئي لـ PAAm-PVA / GO نفس قمم البوليمر مع التحول في قمم الموضع مثل 2946 إلى 2940 ، 1715 إلى 1706 ، 1660 إلى 1650 و 1266 إلى 1258 سم⁻¹ على التوالي ، مقارنة بـ بوليمر مخلوط PAAm-PVA. يمكن أن يرتبط هذا بصياغة التفاعل البيني للهيدروجين القوي بين مجموعة البوليمر الوظيفية ومجموعات الوظيفية لـ GO ، وهي تتفق مع بعض نتائج الباحثين [11-12]

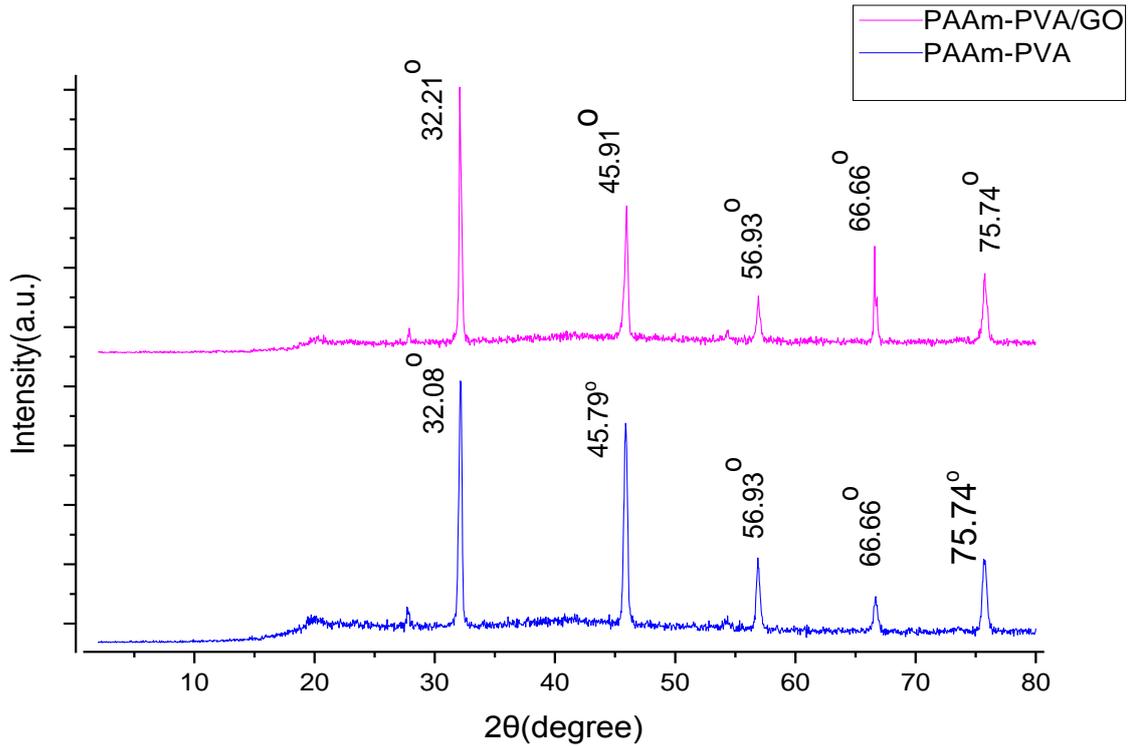


شكل (1-4) : أطياف FTIR للبوليمرات المخلوطة والمترابك النانوي .

2.2.4 قياس حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction Measurement

يوضح الشكل (2-4) أنماط XRD للخليط البوليمري والمترابك النانوي. ومن المثير للاهتمام أن هذه البوليمرات الممزوجة أظهرت بنية مختلفة. حيث أظهرت أطياف PAAm-PVA قممًا عند 32.08° و 45.79° و 56.93° و 66.66° و 75.74° و $2\theta = 75.74^\circ$ المتعلقة بـ PAAm بالاتفاق مع الابحاث (13,14). تعرض العينات أيضًا الميزة الصغيرة لذروة PVA عند $2\theta = 19.92^\circ$ مع الاتفاق مع الابحاث (15). أظهرت إضافة GO في PAAm-PVA / GO تحولًا طفيفًا إلى قيم أعلى في مواقع الذروة، مثل 32.21° إلى 32.08° ومن 45.79° إلى 45.91° على التوالي، مقارنةً بالخليط البوليمري PAAm-PVA.

علاوة على ذلك، تغيرت شدة القمم بعد إضافة GO ولكنها لم تؤثر على بنية البوليمر في المترابك النانوي. تم دعم نتائج XRD بواسطة أطياف FTIR، والتي كشفت عن وجود علاقة قوية بين الصفائح النانوية والمصفوفة.



شكل (2-4) : أنماط XRD للخليط البوليمري و المترابك النانوي.

باستخدام معادلة براك ($2 d \sin \theta = n \lambda$)، تم تقدير التباعد بين الصفائح d من موضع الذروة (16). كشفت نتائج زيادة في التبلور المترابك النانوي كنتيجة لمساهمة الصفائح النانوية GO بالمقارنة مع الخليط البوليمري كما هو موضح في الجدول (1-4).

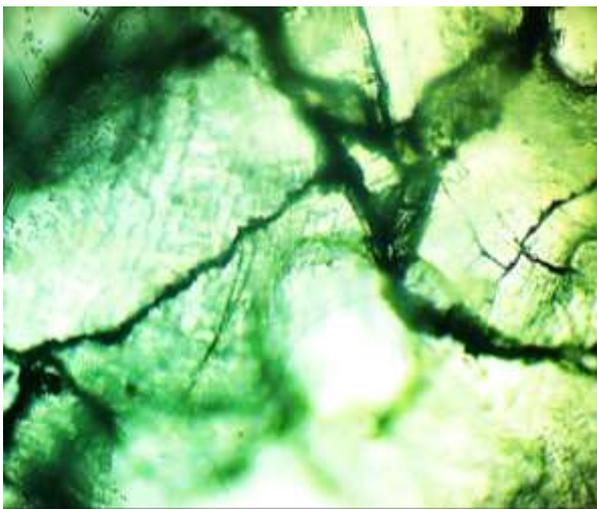
الجدول (1-4). يلخص متوسط الحجم الحبيبي للخليط البوليمري و المترابك النانوي.

Samples	D %				
	Peaks	1	2	3	4
PAAm-PVA		4.5097	3.675	3.887	4.048
PAAm-PVA/GO		6.017	4.564	3.943	8.546

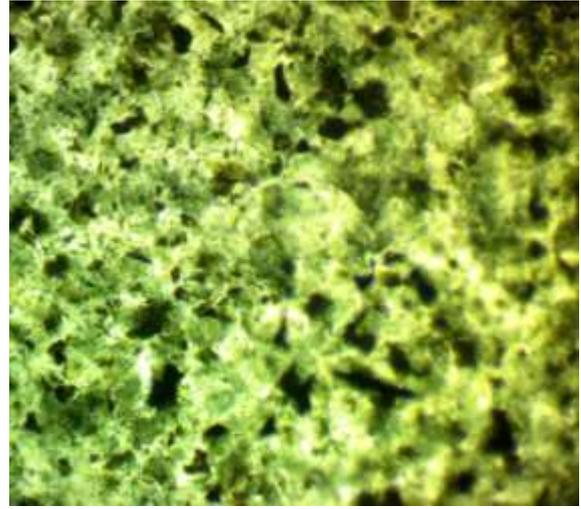
The Optical Microscope (OM)

3.2.4 المجهر الضوئي

يوضح الشكل (3-4) صور المجهر الضوئي لاغشية البوليمر المخلوطة PAAm-PVA ، و المترابك النانوي PAAm-PVA / GO. اوضحت هذه الصور التجانس بين البوليمر المخلوط كما هو موضح في الشكل (3-4) (a) PAAm-PVA ، وفي الوقت نفسه ، عرضت هذه الصور الإعداد الناجح لاغشية المركبات النانوية دون أي تجميع للمواد النانوية في المترابك النانوي PAAm-PVA / GO. بالإضافة إلى ذلك ، من الواضح أنه تم عرض التوزيع الدقيق لـ GO الذي تم استخدامه لتعزيز البوليمرات المخلوطة ، كما هو موضح في الشكل (3-4) (b).



(a)



(b)

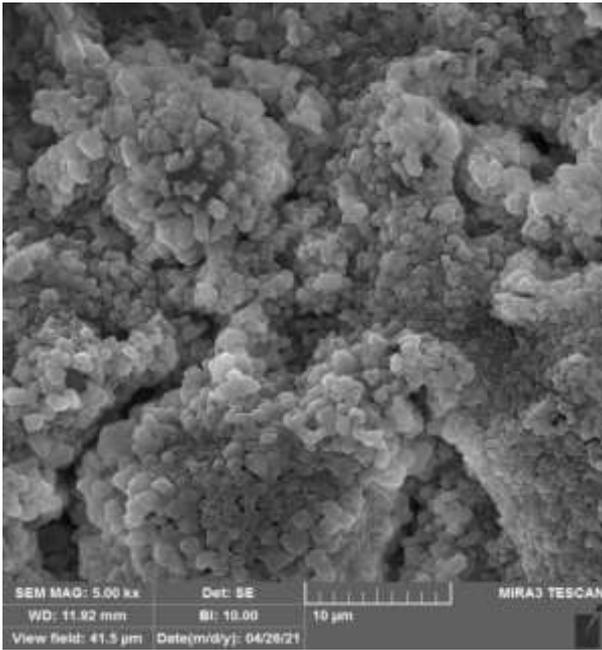
شكل (3-4) صور OM (a) PAAm-PVA و (b) PAAm-PVA / GO و بتكبير 100X

Scanning Electron Microscope (SEM)

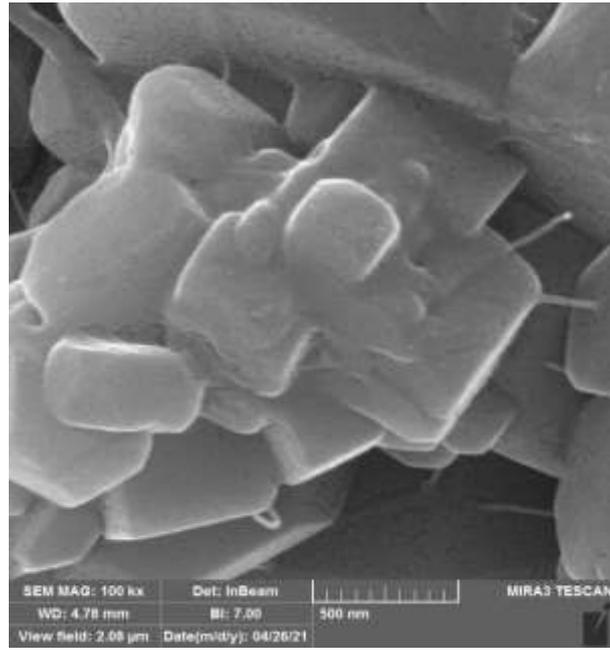
4.2.4 مجهر المسح الإلكتروني

تم فحص التشكل السطحي للعينات ونشتت GO في مصفوفة البوليمر باستخدام مجهر إلكتروني مسح. يوضح الشكل (4-4) صور SEM لـ (a , b) لسطح خليط البوليمرات PAAm-PVA و (c , d) من PAAm -PVA / GO - واغشية المركبة النانوية بتكبيرات مختلفة.

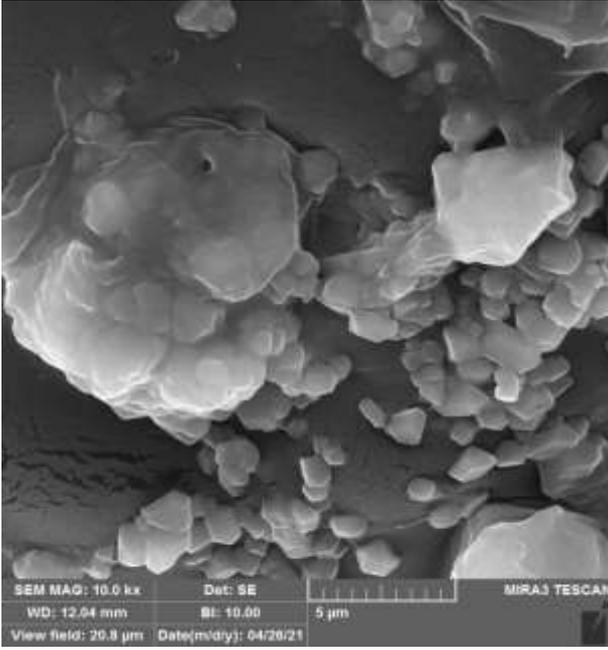
يوضح الشكل (4-4) صور SEM لخليط البوليمرات PAAm-PVA و تظهر بشكل مشابه لمكعبات الثلج. لكن بعد تطعيم الخليط البوليمري بالصفائح النانوية لأوكسيد الجرافين النانوية -PAAm- PVA / GO كشفت عن تغيرات ملحوظة في شكل السطح و التركيب. حيث تم تفريق الصفائح النانوية بشكل جيد بدون تكتلات توزيع موزعة جيداً قد تبين حدوث آلية نمو متجانسة. بالإضافة إلى ذلك ، تغير هذا الأمر فيما يتعلق بالتفاعل البيئي القوي للمجموعات الوظيفية في سطح الصفائح النانوية GO التي أظهرت تغيراً كبيراً في مورفولوجيا المركب النانوي بالمقارنه مع الخليط بالوليمري. و تتوافق هذه النتائج مع نتائج FTIR و XRD و صور OM.



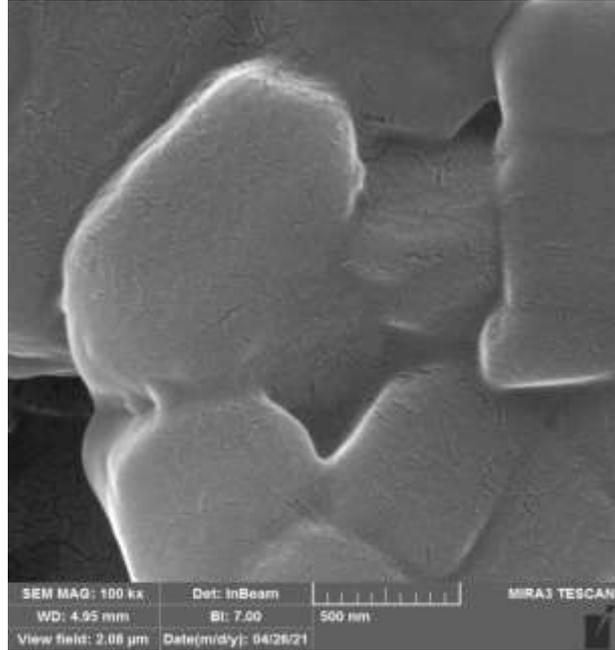
(a)



(b)



(c)



(d)

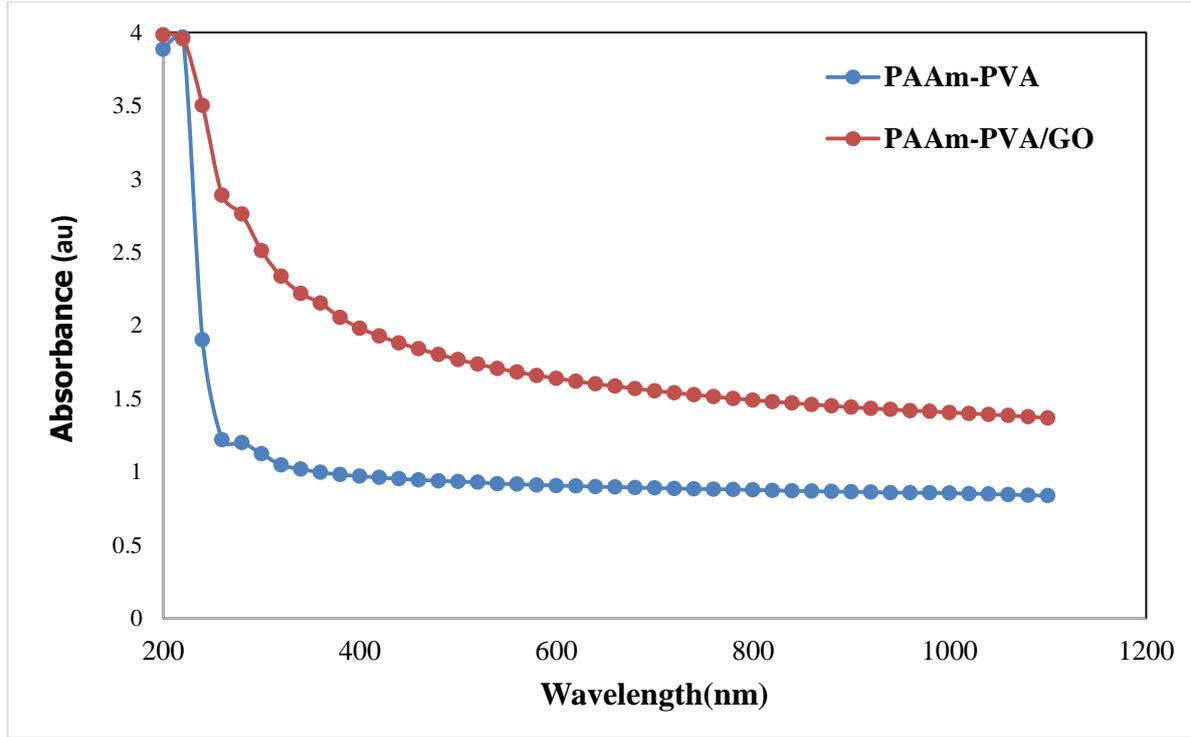
شكل (4-4) صور FSEM (a and b) للخليط البوليمري و (c and d) للمترابك النانوي.

3.4 الخصائص البصرية

1.3.4 الامتصاصية

Absorption

يتم عرض أطياف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية للخليط البوليمري PAAm-PVA والمترابك النانوي PAAm-PVA /GO في منطقة الطول الموجي (220-1200) نانومتر في الشكل (4-5). أظهرت البوليمرات المخلوطة قمم امتصاص ثم أوضحت سلوك دراسة بطيء. ومن المثير للاهتمام بين الشكل ان البوليمر المخلوط PAAm-PVA يكون اقل امتصاصية من المترابك النانوي PAAm-PVA/GO (17). حيث ان مساهمه تطعيم الخليط البوليمري باوكسيد الغرافين ادى الى تفاعلات بينية , ادت الى زيادة الامتصاصية بالاضافة الى قابلية العالية المادة النانوية المضافة لتسحين الامتصاصية . حيث تبين الانتقالات في منطقة الطول الموجي 220 نانومتر و كذلك عند ال 280 نانومتر والنتجة من انتقالات باي-باي لاوكسيد الغرافين النانوية . حيث انها سببت بتحسين امتصاصية الماد بنسبة 130% عند هذا الطول الموجي (280) نانومتر بالمقارنة مع الخليط البوليمري.



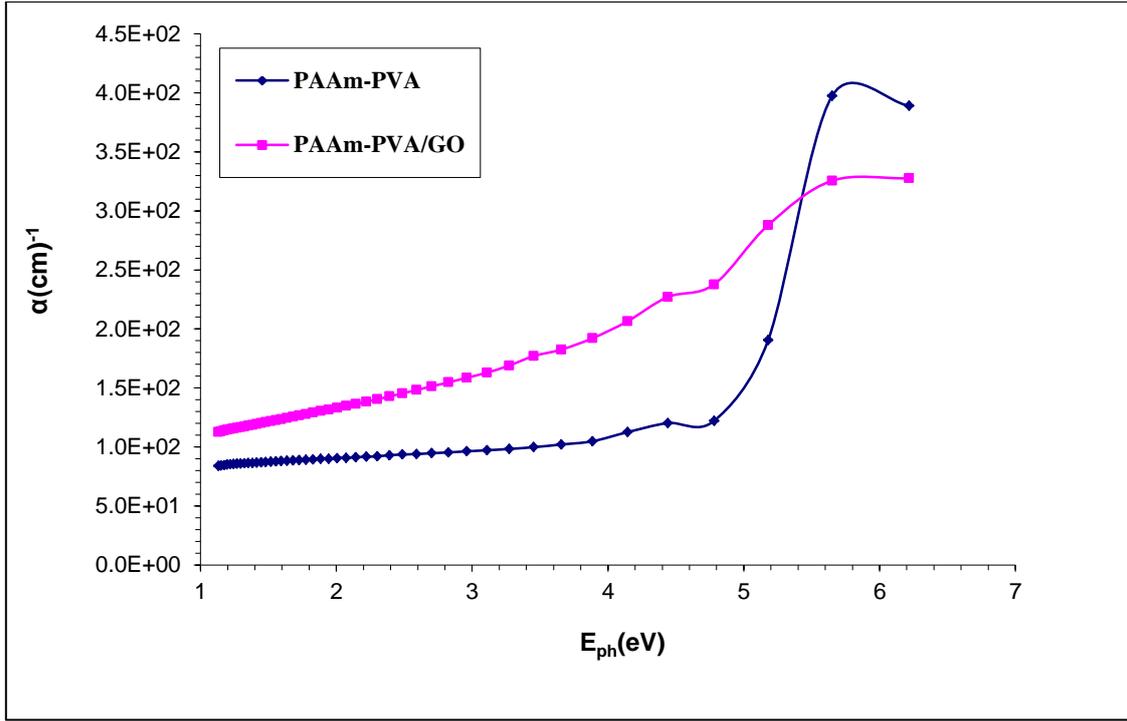
الشكل (4-5): أطيف الامتصاص للخليط البوليمري و المترابك النانوي مع الطول الموجي.

Absorption coefficient

2.3.4 معامل الامتصاص

يعرض الشكل (6.4) معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون للخليط البوليمري PAAm-PVA ومزيج المركب النانوي PAAm-PVA-GO. عندما يكون مستوى الطاقة منخفضًا ، يميل الامتصاص إلى الانخفاض ، مما يشير إلى أن انتقالات الإلكترون كانت منخفضة. بشكل عام ، تم تغيير هذا الأداء مع زيادة طاقة الفوتون ، وهذا يشير إلى وجود إمكانية عالية لنقل الإلكترون. ومن المثير للاهتمام ، أن البوليمرات المخلوطة PAAm-PVA قدمت سلوك معامل امتصاص اعلى من المترابك النانوي . وفي الوقت نفسه ، يرتبط دمج الصفائح النانوية لأكسيد الجرافين بزيادة ملحوظة في معامل الامتصاص مقارنة بالبوليمرات المخلوطة. علاوة على ذلك ، أظهر PAAm-PVA-GO اقل معامل امتصاص مقارنة بالبوليمر المخلوط PAAm-PVA .

يمكن أن تستخدم هذه النتيجة PAAm-PVA-GO لاستنتاج أن طبيعة النقل المباشر للإلكترون لنقل الإلكترون هي موصلية المركبات النانوية (PAAm-PVA / GO) عند تردد الطاقة المتوقع عندما تكون قيمة معامل الامتصاص منخفضة ، ويمكن للإلكترونات والفوتونات الحفاظ على الطاقة و قوة الدفع. تشير النتائج إلى أن معامل الامتصاص للمركبات النانوية (PAAm-PVA / GO) له قيم أصغر من 104 Cm^{-1} مما يعني أنه فجوة غير مباشرة ، وفقًا للابحاث [57].

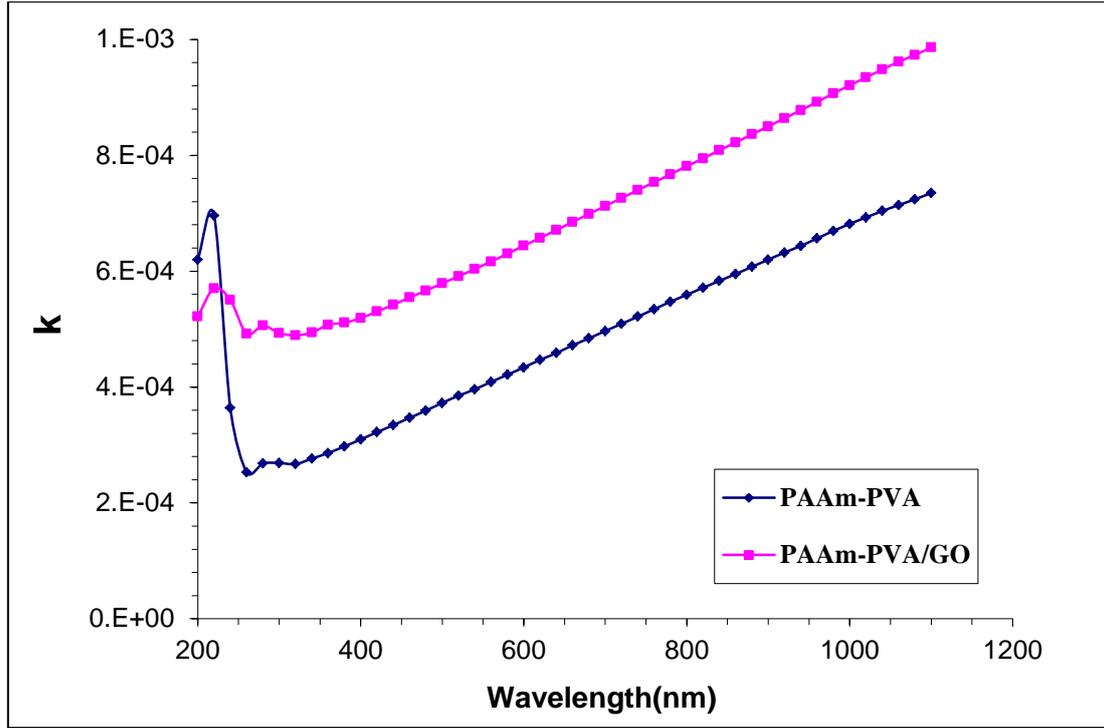


الشكل (4-6): معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون للخليط البوليمري و المترابك النانوي.

Extinction coefficient

3.3.4 معامل الخمود

يوضح الشكل (7.4) كيف يتغير معامل الانقراض للبوليمر المخروط (PAAm-PVA) مع الطول الموجي. مع إضافة جزيئات أكسيد الجرافين النانوية إلى الخليط (PAAm-PVA/GO)، تحسن معامل الانقراض للمترابك النانوي مقارنة بالبوليمر المخروط. علاوة على ذلك، يمكن للصفائح النانوية لأكسيد الجرافين تغيير تكوين الخليط المضيف (PAAm-PVA). بالإضافة إلى ذلك، زاد GO بشكل كبير من الامتصاص، وبالتالي يزداد معامل الانقراض. وذلك لأن معامل الامتصاص ومعامل الانقراض لهما علاقة وثيقة كما هو موضح في المعادلة (2-13). وهذا السلوك متفق عليه مع الأبحاث [58،59].

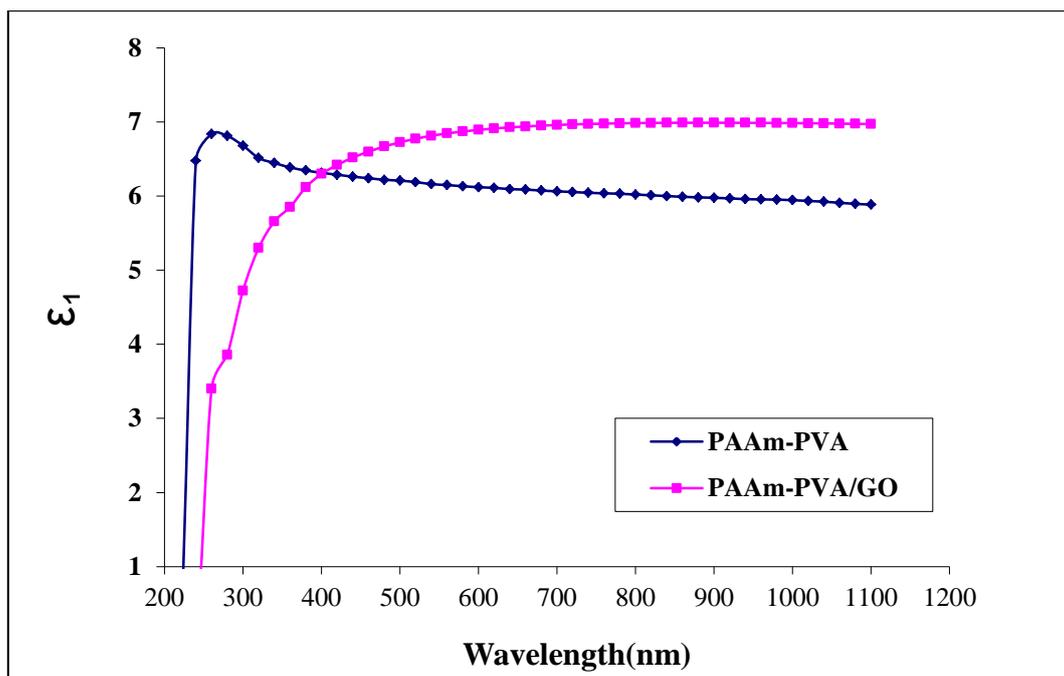


الشكل (7-4): عامل الخمود (K) للخليط البوليمري و المترابك النانوي مع الطول الموجي.

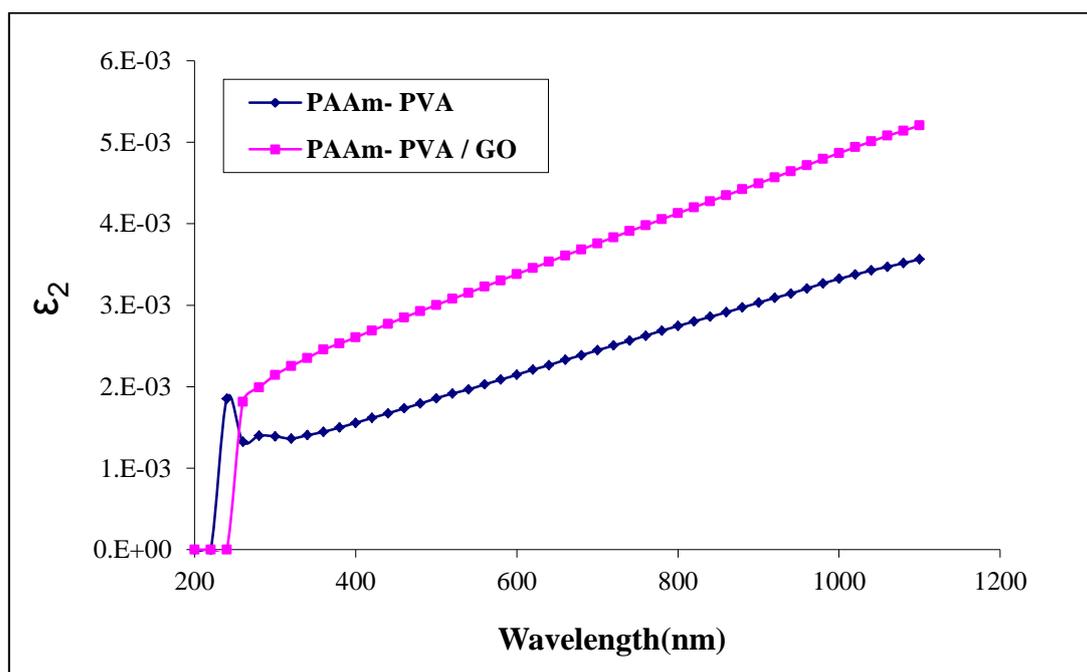
4.3.4 ثابت العزل الحقيقي و الخيالي Real and Imaginary part of Dielectric constant

لقد تم حساب ثابت العزل بجزئيه (الحقيقي والخيالي) للمترابكات البوليمرية باستخدام المعادلتين (2-17) و(2-18). وان الشكل (4-8) يوضح العلاقة بين ثابت العزل الحقيقي (ϵ_1) والطول الموجي للبوليمر المخلوط والمترابك النانوي (PAAm-PVA)، (PAAm-PVA/GO). والشكل (4-5) يوضح العلاقة بين ثابت العزل الخيالي (ϵ_2) والطول الموجي للبوليمر المخلوط والمترابك النانوي (PAAm-PVA)، (PAAm-PVA/GO). نلاحظ من الشكل ان (ϵ_2) يزداد كلما زادت نسبة التركيز للمادة المضافة لان قيم ثابت العزل الخيالي تعتمد على قيمة معامل الخمود (k_0)، التي تتغير كلما تغير معامل الامتصاص (α cm⁻¹) [73].

يوضح الشكل (4-9) التغييرات في ثابت العزل الحقيقي مع الطول الموجي لأغشية PAAm-PVA والمترابك النانوي PAAm-PVA / GO. تم تحسينها. أظهرت أفضل النتائج أن PAAm-PVA كشفت عن نتائج أفضل. وفي الوقت نفسه، يجب أن تؤدي إضافة صفائح اوكسيد الكرافين النانوية إلى تحسين جميع النتائج بشكل كبير وتم الحصول على أفضل النتائج للمترابك النانوي PAAm-PVA / GO. ويرجع ذلك إلى زيادة الاستقطاب الكهربائي للمركبات النانوية بعد إضافة الهياكل النانوية لأوكسيد الجرافين، مما أدى أيضًا إلى تحسين ثوابت العزل، الحقيقية والنظرية على حد سواء، بما يتفق مع الأدبيات [51].



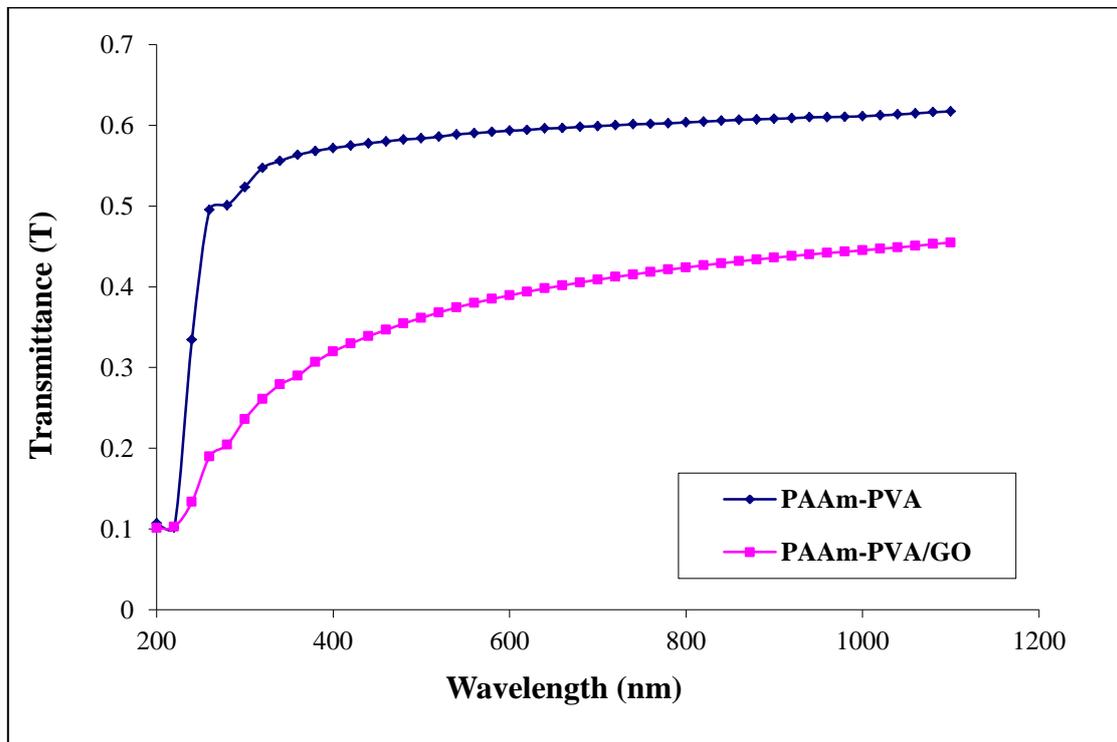
الشكل (8-4): ثابت العزل الحقيقي للخليط البوليمري و المترابك النانوي مع الطول الموجي.



الشكل (9-4): ثابت العزل التخيلي للخليط البوليمري و المترابك النانوي مع الطول الموجي.

Transmittance (T)**5.3.4 النفاذية (T)**

يعرض الشكل (10-4) أطياف النفاذية (T) للمركبات النانوية PVA- PAAm و PVA- PAAm / GO كدالة لطول الموجة ، مما يدل على أن نفاذية جميع العينات زادت بسرعة مع زيادة الطول الموجي إلى حوالي 240 نانومتر ، ثم بقيت ثابتة تقريبًا بعد 260 نانومتر. تم عرض أفضل نتائج امتصاص لمزيج (PAAm- PVA) و المتراكب النانوي (PAAm- PVA / GO) . أظهرت النتائج بوضوح أن GO يؤثر على تقليل نفاذية الضوء ولكنه لا يؤثر على شفافية المركبات [61,60] ، وهذا السلوك يتوافق مع الأدبيات [62].

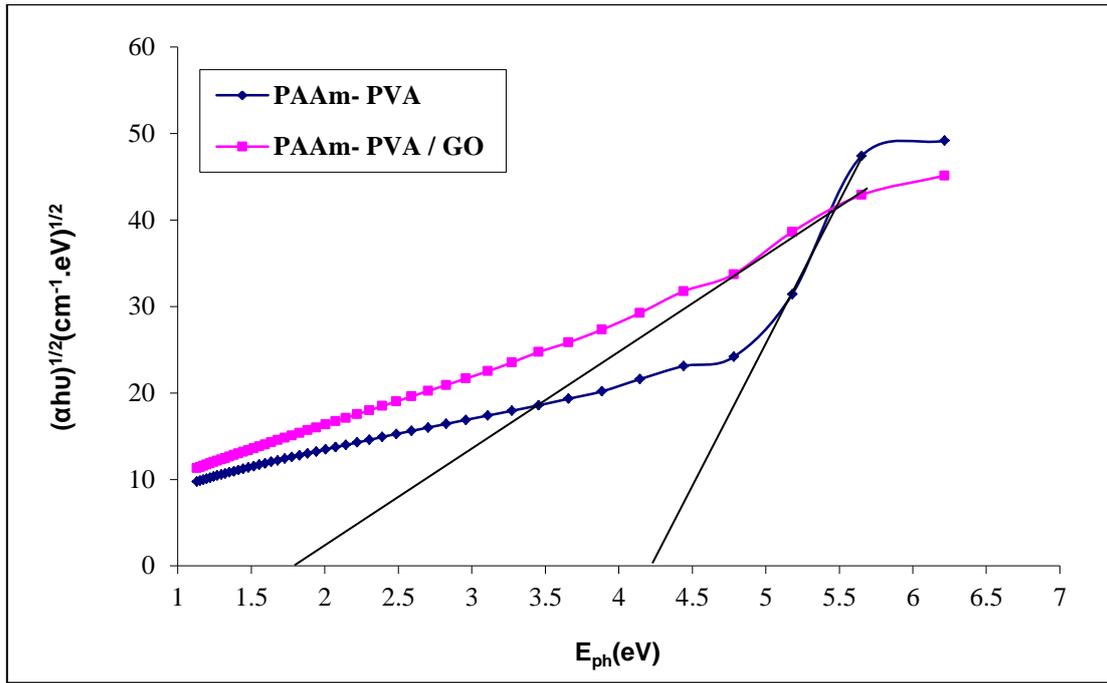


الشكل (10-4) : طيف النفاذية للخليط البوليمري و المتراكب النانوي مع الطول الموجي.

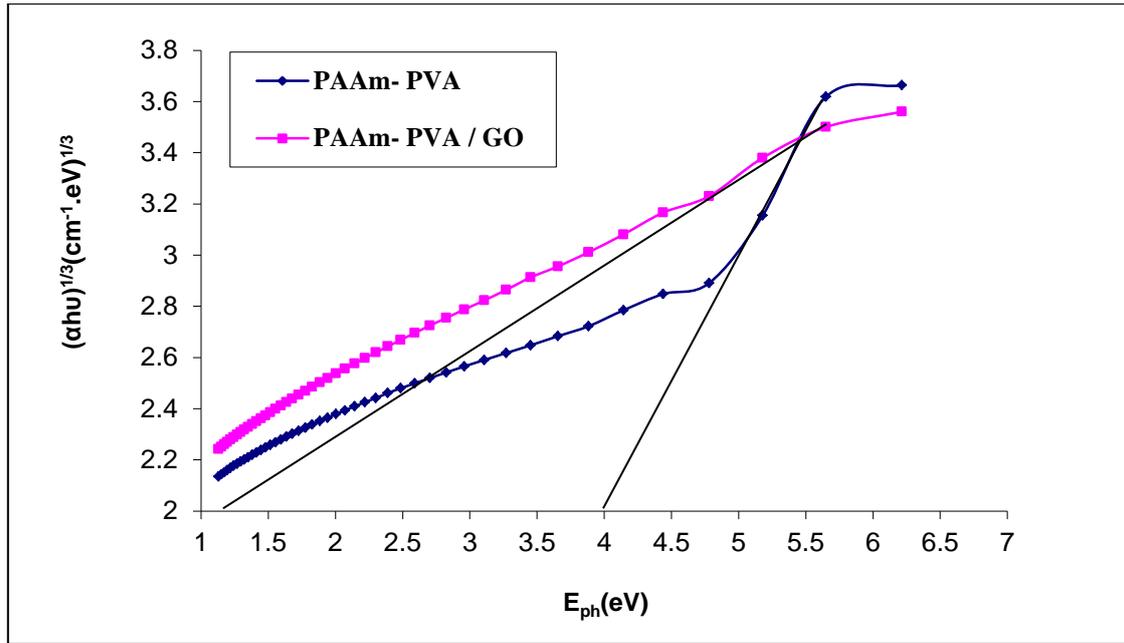
Optical energy gap**6.3.4 فجوة الطاقة البصرية**

تعرف فجوة الطاقة البصرية بانها اقل طاقة لازمة لنقل الالكترتون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل وتعد من الثوابت المهمة اذ انها تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري. ومن العوامل التي تؤثر في فجوة الطاقة هي نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة ترسيبه وهي تتأثر بشكل كبير بعملية التشويب ودرجة حرارة الترسيب، الى جانب ذلك تتأثر فجوة الطاقة البصرية بظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية للأغشية المحضرة [72].

تم حساب قيمة فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح والممنوع من خلال رسم العلاقة البيانية بين $(\alpha h\nu)^{1/2}$ كدالة لطاقة الفوتون $(h\nu)$ كما في الشكل (4-11) و الشكل (4-12) على التوالي. اذ ان تقاطع المماس الخارجي مع المنحني مع محور طاقة الفوتون $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ يمثل قيمة فجوة الطاقة غير المباشرة، حيث كانت قيم فجوة الطاقة في حالة تناقص مع زيادة نسب التشويب وهذا يعني ان زيادة التشويب ادى الى ازاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطئة، اذ يدل التناقص الحاصل في فجوة الطاقة على نشوء مستويات موضعية جديدة اسفل واعلى حزم التوصيل والتكافؤ على التوالي داخل الفجوة الممنوعة.



شكل (11.4) : فجوة الطاقة الضوئية للانتقال المباشر المسموح به $(\alpha h\nu)^{1/2}$ كدالة لطاقة الفوتون الساقط للخليط البوليمري و المتركب النانوي مع الطول الموجي.



شكل (12.4) : فجوة الطاقة الضوئية للانتقال المباشر الممنوع تغير $(\alpha h\nu)^{1/3}$ كدالة لطاقة الفوتون الساقط للخليط البوليمري و المترابك النانوي مع الطول الموجي.

إذا يلاحظ تحسن بشكل كبير هذا السلوك بعد إضافة صفائح اوكسيد الغرافين النانوي GO ، حيث قلت فجوة الطاقة للمركبات النانوية إلى قيم معروضة أقل من 2 فولت من فجوة الطاقة مقارنة بالخليط البوليمري. كما هو موضح في الجدول (2-4). حيث ساعد ال GO لتحسين قيم فجوة الطاقة بشكل المتميز و نتيجة لذلك تحول الخليط البوليمري إلى مواد شبه موصلة للمركبات النانوية. أظهرت فجوة النطاق تحسن كبيراً وصل إلى 136% للانتقال المسموح و 900% للانتقال المحضور بالمقارنه مع الخليط البوليمري.

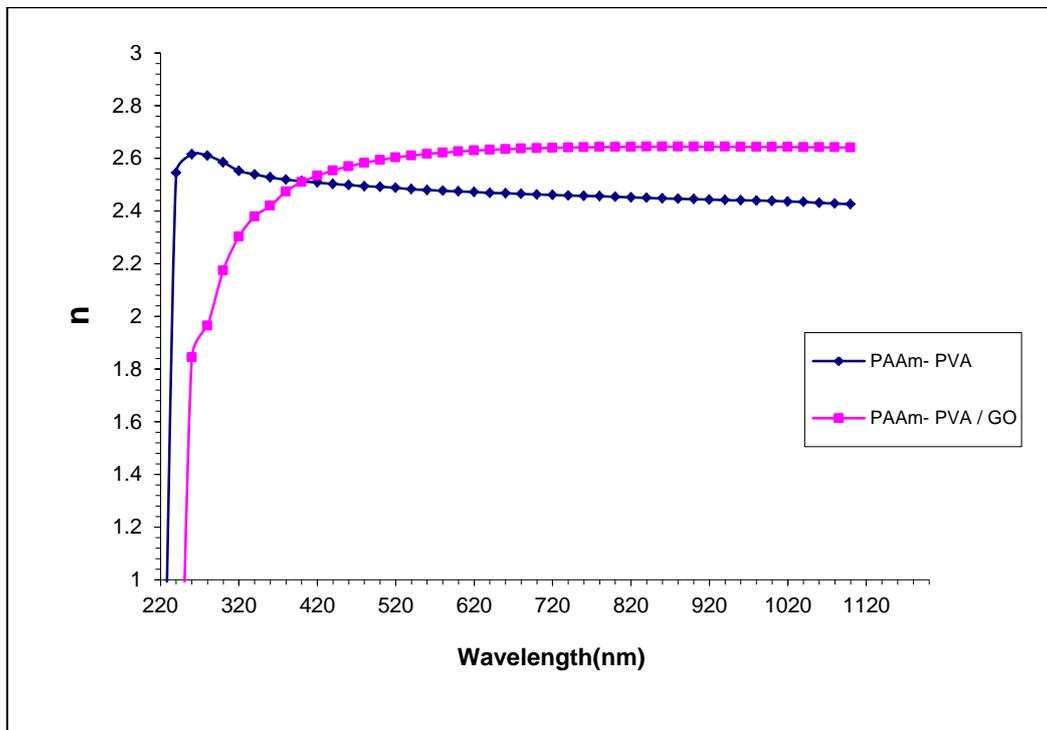
جدول (2-4) يوضح فجوة الطاقة للخليط البوليمري و المترابك النانوي.

النموذج	الانتقالات المباشرة (E _v)	
	المسموح	المحضور
PAAm-PVA	4.25	4
PAAm-PVA/GO	1.8	0.4

Refractive Index

7.3.4 معامل الانكسار

تم إيجاد معامل الانكسار من العلاقة (2-10)، يتوضح في الشكل (4-13) تغير معامل الانكسار للخليط البوليمري المخلوط والمتراكب النانوي (PAAm-PVA) و (PAAm-PVA/GO) كدالة للطول الموجي، ونلاحظ من الشكل زيادة معامل الانكسار مع اضافة اوكسيد الكرافين ، في المنطقة فوق البنفسجية نلاحظ قيماً أكبر لمعامل الانكسار، وذلك للنفاذية القليلة في هذه المنطقة، ولكن في المنطقة المرئية نلاحظ قيماً أقل وذلك للنفاذية العالية في هذه المنطقة [69].



الشكل (4-13) : تغير معامل الانكسار (n) للخليط البوليمري و المتراكب النانوي مع الطول الموجي.

4-4 الاستنتاجات

- 1- نجحت الطريقة في تصنيع مركبات نانوية جديدة متجانسة وذات تشتت جيد كما هو موضح بواسطة FTIR والصور المجهرية البصري و SEM.
- 2- يظهر FTIR تفاعلاً بينياً قوياً بين البوليمرات الممزوجة والبوليمرات مع صفائح GO النانوية. بالإضافة إلى صور OM و SEM ، عرضت عينات متجانسة وتشتت دقيق للصفائح النانوية GO دون أي تجميع.
- 3- أظهرت مساهمة GO تحسناً ملحوظاً في الخصائص التركيبية و البصرية بالمقارنة مع الخليط البوليمري.
- 4- إن اضافة اوكسيد الغرافين شكّل عاملاً مهماً أظهر تحسناً ملحوظاً في الخواص امتصاصية المواد البوليمرية . حيث زاد معامل الحجم بنسبة تصل إلى 130%.
- 5- تحسنت فجوة الطاقة بشكل ملحوظ بعد مساهمه اوكسيد الغرافين حيث قلت بنسبة تصل إلى 136% و 900% للانتقالات المباشرة المسموحة و المحصورة على التوالي.

4-5 الاعمال المقترحة

- 1- دراسة الخواص الريولوجية للمترابك النانوية (PAAm-PVA / GO).
- 2- دراسة الخواص الكهربائية للمترابك النانوية (PAAm-PVA / GO).
- 3- استخدام RGO لتحضير للمترابك النانوية (PAA-PVA / RGO ، PAAm-PVA / RGO) والتحقق من خصائصها الفيزيائية.
- 4- دراسة بعض التطبيقات كالأخلايا الشمسية و الاجهزة الالكترونية للمترابك النانوية (PAAm-PVA / GO).

المصادر

- [1] Mohamed H. Almamori, Ali I Almoswi, "Polymer technology" 1st edition, 2015.
- [2] www.ma.r-bal.com/language/en/applications/history,of/composites.
- [3] <http://www.answers.com/topic/plywood>.
- [4] Shaffer, Gary D. "An archaeomagnetic study of a wattle and daub building collapse." *Journal of Field Archaeology* 20.1 (1993): 59-75.
- [5] Vinson, Jack R., and Sierakowski, Robert L., "The Behavior of Structures Composed of Composite Materials", 2nd Edition, Kluwer Academic Publishers 2002.
- [6] Heather Lechtman and Linn Hobbs "Roman Concrete and the Roman Architectural Revolution", *Ceramics and Civilization Volume 3*, (1987): 81-128.
- [7] "Quality Protocol for Aggregates". Aggregain.org.uk.
- [8] US United States Geological Survey, "Minerals commodity summary – cement – 2007", 1 June 2007. Archived. <https://www.compositespress.com/wikicomposites/composite-material/>
- [9] Donald F Adams, Leif A Carlsson and R. Byron Pipes "Experimental Characterization of Advanced Composite Materials", 3rd Edition, CRC Press, October 2002.
- [10] Al-Rahman Hibat Ahmed, ((Technology of composite materials, scientific background and Egyptian vision)) Academic Library, First Edition, 2008.
- [11] Geacintov, N., et al. "Grafting onto cellulose and cellulose derivatives using ultraviolet irradiation." *Journal of Applied Polymer Science* 3.7 (1960): 54-60.

- [12] Bunsell, A. R., and B. Harris. "Hybrid carbon and glass fibre composites." *Composites* 5.4 (1974): 157-164.
- [13] Zahavi, Joseph, and George F. Schmitt Jr. "Solid particle erosion of reinforced composite materials." *Wear* 71.2 (1981): 179-190.
- [14] X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen, and P. Lu, "Enhanced mechanical properties of graphene-based polyvinyl alcohol composites," *Macromolecules*, vol. 43, no. 5, pp. 2357–2363, 2010.
- [15] Zhang, L., Wang, Z., Xu, C., Li, Y., Gao, J., Wang, W., & Liu, Y. (2011). High strength graphene oxide/polyvinyl alcohol composite hydrogels. *Journal of Materials Chemistry*, 21(28), 10399-10406.
- [16] Evingür, G. A., & Pekcan, Ö. (2012). Elastic percolation of swollen polyacrylamide (PAAm)–multiwall carbon nanotubes composite. *Phase Transitions*, 85(6), 553-564.
- [17] Li, C., Mu, C., Lin, W., & Ngai, T. (2015). Gelatin Effects on the Physicochemical and hemocompatible properties of gelatin/pAAm/laponite nanocomposite hydrogels. *ACS applied materials & interfaces*, 7(33), 18732-18741.
- [18] Bera, M.; Maji, P. K. "Effect of structural disparity of graphene-based materials on thermo-mechanical and surface properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Polymer*" 2017, 119, 118– 133, DOI: 10.1016/j.polymer.2017.05.019.
- [19] Evingür, G. A., & Pekcan, Ö. (2018). Optical energy band gap of PAAm-GO composites. *Composite Structures*, 183, 212-215.
- [20] A. Falih, E. Al-Bermany "The effect of nanoscale graphene oxide on the electrical properties of the mixture (PVA-PEG) "Higher Diploma Research submitted University of Babylon College of Education for Pure Sciences 2019.

- [21] M. A. Mohammed, "Study Some of the Morphology, Optical and Electrical Properties of (PVA-PAAM /Graphene oxide) Nanocomposites", M.Sc. Thesis, University of Babylon, (2020).
- [22] D. Feldman, "Polymer history," *Des. Monomers Polym.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–15, 2008.
- [23] T. Dalgleish, J. M. G. Williams, A. M. J. Golden, N. Perkins, L. F. Barrett, P. J. Barnard, C. Au Yeung, V. Murphy, R. Elward, and E. Watkins, "Polymers," *J. Exp. Psychol. Gen*, vol. 136, no. 1, pp. 23–42, 2007.
- [24] B. I. Khalil, "Introduction of Polymers," p. 7, 2011.
- [25] J. Schultz, "Polymer materials science," Prentice-Hall Englewood Cliffs, NJ, 1974.
- [26] د. محمد حمزة المعموري و م. علي ابراهيم الموسوي (تكنولوجيا البوليمرات) الطبعة الاولى، 2015.
- [27] José-Yacamán, Miguel, et al. "Maya blue paint: an ancient nanostructured material." *Science* 273.5272 (1996): 223-225.
- [28] B.K.G. Theng "Formation and Properties of Clay Polymer Complexes", Elsevier, NY 1979; ISBN 978-0-444-41706-0.
- [29] P.M. Ajayan; L.S. Schadler; P.V. Braun (2003). *Nanocomposite science and technology*. Wiley. ISBN 3-527-30359-6.
- [30] Tian, Zhiting; Hu, Han; Sun, Ying (2013). "A molecular dynamics study of effective thermal conductivity in nanocomposites". *Int. J. Heat Mass Transfer*. 61: 577–582. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.02.023.
- [31] Mayama, H., et al. "Self-oscillating polymer chain." *Chemical Physics Letters* 330.3-4: 361-367, (2000).
- [32] Kamigaito, Osami. "What can be improved by nanometer composites?." *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 38.3 (1991): 315-321.
- [33] <https://www.sigmaaldrich.com/technicaldocuments/articles/material-matters/polymer-clay-nanocomposites.html>.

- [34] Nielsen, L.E.; Landel, R.F. "Mechanical Properties of Polymers and Composites"; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 1994.
- [35] Ward, I.M.; Sweeney, J. An "Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers"; John Wiley: Sussex, UK, 2004.
- [36] Cao, N. and Zhang, Y., Study of reduced graphene oxide preparation by Hummers' method and related characterization Journal of Nanomaterials, 1-5, 2015.
- [37] "A smarter way to grow graphene". PhysOrg.com. May 2008.
- [38] Study of the electrical properties of PAAM at different frequencies and temperatures. Yahya Nuri al-Jamal Rana Ziyad al-Fuleih Zahraa Badi al-Dabbagh Physics Department / College of Science / University of Mosul Volume 23 Issue 3 year 2010.
- [39] Amanda Morris, Northwestern University Graphene oxide's secret properties revealed at atomic level August 21, 2015.
- [40] Cao, Y., Xu, C., Wu, X., Wang, X., Xing, L. and Scott, K., A poly(ethylene oxide)/graphene oxide electrolyte membrane for low temperature polymer fuel cells. Journal of Power Sources, 196, 8377-8382, 2011.
- [41] J. I. Kroschwitz, Electrical and electronic properties of polymers: A state-of-the-art compendium. Wiley-Interscience, 1988.
- [42] C. Guozhong and B. C. Jeffrey, Annual review of nano research, vol. 1. World Scientific, 2006.
- [43] R. T. Kivaisi, "Optical properties of obliquely evaporated aluminium films," Thin Solid Films, vol. 97, no. 2, pp. 153-163, 1982.
- [44] D. I. Bower, "An introduction to polymer physics." American Association of Physics Teachers, 2003.
- [45] A. N. Alias, Z. M. Zabid, A. M. M. Ali, M. K. Harun, and M. Z. A. Yahya, "Optical Characterization and Properties of Polymeric Materials for

- Optoelectronic and Photonic Applications,” *Int. J. Appl. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 5, pp. 11–38, 2013.
- [46] M. A. Omar, *Elementary solid state physics: principles and applications*. Pearson Education India, 1975.
- [47] K. W. Böer, *Survey of semiconductor physics*. Springer, 1992.
- [48] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1976.
- [49] X. Jiang, Y. Zhao, and L. Hou, “The effect of glycerol on properties of chitosan/poly (vinyl alcohol) films with $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution as the solvent for chitosan,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 135, pp. 191–198, 2016.
- [50] <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm010337f>, Optical processes in semiconductors. Courier Corporation, 1975.
- [51] J. I. Pankove, “Optical processes on semiconductors Dover publication,” Inc. New york, 1971.
- [52] V. N. Suryawanshi, A. S. Varpe, and M. D. Deshpande, “Band gap engineering in PbO nanostructured thin films by Mn doping,” *Elsevier*, vol. 645, pp. 87–92, 2018.
- [53] A. V Vannikov, V. K. Matveev, V. P. Sichkar, and A. P. Tiutnev, “Radiation effects in polymers. Electrical properties,” Moscow Izd. Nauk., 1982.
- [54] X. L. Ji, J. K. Jing, W. Jiang, and B. Z. Jiang, “Tensile modulus of polymer nanocomposites,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, no. 5, pp. 983–993, 2002.
- [55] R. Tintu, K. Saurav, K. Sulakshna, V. P. N. Nampoori, P. Radhakrishnan, and S. Thomas, “Ge₂₈Se₆₀Sb₁₂/PVA composite films for photonic applications,” *J. Non-Oxide Glas.*, vol. 2, no. 4, pp. 167–174, 2010.
- [56] A. Szabo, “Theory of fluorescence depolarization in macromolecules and membranes,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 150–167, 1984.

- [57] M.M. Abutalib, Effect of additive concentration and X-ray irradiation on the thermal and color properties of Polyvinyl alcohol, *Life Sci. J.* 11 (2014) 512–517.
- [58] M.A. Kadhim, E. Al-Bermany, New fabricated PAAM-PVA/graphene oxide nanocomposites: Structure, optical properties and application, *J. Compos. Mater.* 50 (2021) 2793–2806.
- [59] J.L.H. Chau, Y.M. Lin, A.K. Li, W.F. Su, K.S. Chang, S.L.C. Hsu, T.L. Li, Transparent high refractive index nanocomposite thin films, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2908–2910.
- [60] C.B. Roth, K.L. McNerny, W.F. Jager, J.M. Torkelson, Nanocomposites: Model interfaces, *Nat. Mater.* 6 (2007) 257–258.
- [61] A.I. Abdelamir, E. Al-Bermany, F.S. Hashim, Enhance the Optical Properties of the Synthesis PEG/Graphene- Based Nanocomposite films using GO nanosheets, *J. Phys. Conf. Ser.* 1294 (2019) 1–13.
- [62] E. Fortunati, F. Luzi, D. Puglia, R. Petrucci, J.M. Kenny, L. Torre, Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceanica* waste : Innovative reuse of coastal plant, *Ind. Crop. Prod.* 6. 67 (2015) 439–447.
- 69- طيف نبيل خضير، "دراسة الخصائص البصرية والكهربائية لمركب بولي ستايرين- أوكسيد اليوتيريوم (PS - Y₂O₃)"، رسالة ماجستير، جامعة بابل، كلية التربية، (2016).
- 72- علي عبد الحسين رخيص، "خصائص أغشت هيدروكلورايد بولي الأنلين النقية والمشوبة كمتحسس للغاز"، رسالة ماجستير، جامعة القادسية، كلية التربية، (2017).
- 73- احمد رعد دعيم، "دراسة تأثير شائبة النحاس (Cu) على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO) الرقيقة والمحضرة بطريقة التبخير الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ذي قار، كلية العلوم، (2016).

Abstract

Doping with graphene nanosheets has attracted great interest by researchers to improve the structure and properties of nanomaterials in the last two decades due to its unique properties and wide and important applications. The study aims to prepare a new nanocomposite consisting of poly (acrylamide) (PAAm) with poly (vinyl alcohol) (PVA) before and after the addition of graphene oxide nanosheets (GO) after dissolving it in distilled water (DW) and studying its structural and optical properties. Developed method (dissolving with water, mixing, sonication, and casting) showed success in the preparation of new nanocomposite by mixing these materials together for the first time with a ratio of 4.5: 4.5: 1 as percentages (PAAm: PVA: GO).

The first chapter of this study discussed the a general introduction and the most important previous studies, and the second chapter describe the most important basic concepts of nanomaterials, their developments and some of their applications, in addition to the physical concepts of the optical properties. Whereas, the third chapter explain the experiment part, the materials, the method of preparation and characterizations used. The fourth chapter presented the results and discussion the important finding in addition to concludes the most important conclusions and the future studies.

Many characterizations were studied to characterize the new nanocomposites, which showed homogeneous of the polymer mixtures with each other and the excellent dispersion of graphene oxide nanosheets in the new polymer nanocomposite as exhibited by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The spectra of the Fourier infrared (FTIR) spectroscopy showed the strong interfacial interaction of the two polymers in the polymeric mixture with GO nanoparticles as nanocomposites. Also, X-ray diffraction (XRD) showed shifting in some peaks position and an increase in crystallization of the polymers in the nanocomposites.

The nanocomposites showed a notable improvement in the optical properties as a result of doping the polymeric mixture with graphene oxide (GO) in comparison with their polymeric mixture. The results showed a significant improvement in the absorbent properties of the nanocomposite by 130%. The energy gap also significantly decreased after the contribution of graphene oxide up to 136% and 900% for the permitted and prohibited direct transfers, respectively. These results showed promising materials for widespread applications.

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education & Scientific Research
University of Babylon
College of education for pure sciences
Department of Physics



Morphology and Optical Behaviour of PAAm-PVA based Nanocomposites Tainted using Graphene

Submitted to the Council of the College of Education for Pure Sciences of
University of Babylon in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree
of Higher Diploma in Education / Physics of Materials and its Applications

By

Aqeel Neamah Sarheed Jaber

B. Sc. in Physics
(University of Babylon, 2001)

Supervised by

Prof. Dr. Ehssan Dhiaa Jawad Al-Bermayy

2021 A.D.

1443 A.H.