جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة بابل

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الفيزياء

تحضير ودراسة الخصائص البصرية للمتراكبات البوليمرية (PVA /Bi2O3)

بحث مقدم من قبل الطالبة:

زهراء نزار جبار

إلى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة ـ قسم الفيزياء ـ جامعة بابل

كجزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في الفيزياء

بأشراف:

أ.د علي رزاق عبد الرضا

١٤٤٤هـ ٢٠٢٣

الإهـــداء

إلى من أُفضِّلها على نفسي، ولِمَ لا؛ فلقد ضحَّت من أجلي

ولم تدَّخر جُهدًا في سبيل إسعادي على الدَّوام

(أُمِّي الحبيبة).

نسير في دروب الحياة، ويبقى من يُسيطر على أذهاننا في كل مسلك نسلكه

صاحب الوجه الطيب، والأفعال الحسنة

فلم يبخل عليَّ طيلة حياته.

(والدي العزيز).

إلى زوجي ورفيق الكفاح في مسيرة الحياة.

إلى أصدقائي، وجميع من وقفوا بجواري وساعدوني بكل ما يملكون، وفي أصعدة كثيرة

أُقدِّم لكم هذا البحث، وأتمنَّى أن يحوز على رضاكم.

الخلاصـــة

فـي هـذا العمـل تـم تحضـير المتراكبـات النانويـة ($PVA-Bi_20_3$) بطريقـة صـب المحلول بتراكيز وزنية مختلفة من اوكسيد البزموث (٠ و ١ و ٣ و ٥) wt % مع متوسط قطر الجسيمات النانويه (٢٠)- (٣٠) نـانومتر. وتمت دراسة تـأثير تراكيز الجسيمات النانوية Bi_20_3 على الخصائص البصرية للبوليمر PVA

أظهرت نتائج فحوصات الخصائص البصرية للمتراكب النانوي (PVA/Bi_2O_3) ان قيم كـل مـن معامـل الخمـود والامتصاصـية ومعامـل الامتصـاص ومعامـل الانكسـار والموصـلية البصـرية وثابـت العزل الحقيقـي والخيـالي تـزداد مـع زيـادة تراكيـز مـادة أوكسـيد البزمـوت النانويـة. بينمـا ان قيم النفاذيـة وفجـوات الطاقـة تتنـاقص مـع زيـادة تركيز لوكسيد البزموث النانوي (Bi_2O_3).

المحتويات

المحتويات	الصفحة
الآية القرآنية	أ
الإهداء	ب
شكر و عرفان	ت
إقرار المشرف	ث
خلاصة	ج
قائمة المحتويات	ح-خ
الفصل الأول: المقدمة	١-٨
مقدمة عامة	١
تركيب البوليمر	٢
العوامل المؤثرة في خصائص البوليمر	٣
تركيب البوليمر وحالتة	٣
معدل الوزن الجزئي	٤
الأواصر الكيميائية والقوى الرابطة	٤
تصنيف البوليمرات حرارياً	٤
البوليمرات المطاوعة للحرارة	٤
البوليمرات المتصلدة حرارياً	٥
الدراسات السابقة	٥
هدف البحث	٨
الفصل الثاني: الجزء النظري	٩-١٦
الخواص البصرية	٩
معامل الامتصاص	٩
حافة الامتصاص الأساس	١١
مناطق الامتصاص	١١
الانتقالات المباشرة	١٢

الانتقالات غير المباشرة	١٣
الثوابث البصرية	١٤
معامل الانكسار ومعامل الخمود	١٤
ثابت العزل الكهربائي	١٥
الفصل الثالث	**١٧-٢١**
مقدمة	١٧
المواد المستخدمة	١٧
تحضير المتراكبات	١٩
الفصل الرابع: الخواص البصرية	**٢١-٣٦**
الامتصاصية للمتركبات	٢١
معامل الامتصاص و فجوة الطاقة للمتركبات	٢٢
معامل الانكسار و معامل الخمود	٢٥
ثابت العزل الكهربائي الحقيقي و التخيلي	٢٦
الاستنتاجات	٢٩
العمل المستقبلي	٢٩
المصادر	**٣٠-٣٢**

1-1مقدمة عامة (General Introductoin)

تعتبر المواد البوليمرية من أكثر المواد استخداما في الوقت الحاضر و السبب في ذلك معروف إذ تعد المواد البوليمرية من المواد الرخيصة الثمن والسهلة التصنيع وذات مواصفات جيدة وتصل في الكثير من الأحيان إلى الجيدة جداً، ومن المعروف أن معظم المواد البوليمرية تعد من المواد العازلة وان هذه المواد دخلت في الصناعات الكهربائية والإلكترونية منذ وقت طويل بصفتها مادة مساعدة إلا أن الخواص الجيدة لهذه المواد قادت إلى إدراجها ضمن قائمة المواد المرشحة للدراسة من أجل استخدامها مادة أساسية في الصناعات الكهربائية والإلكترونية، إذ تمتاز هذه المواد بمواصفات عزل كهربائي جيد جداً فضلاً عن أن بعض المواد البوليمرية تمتلك مواصفات عزل حراري لا بأس بها فضلاً عن مواصفات وخواص ميكانيكية وبصرية جيدة لذلك فإن عملية تغير الخواص الكهربائية للمواد البوليمرية العازلة تعد من الأمور المهمة ذات المردود الإيجابي الجيد في مجال الصناعات الكهربائية والإلكترونية[1].

ومن جانب أخر استبدلت بعض المعادن بالبوليمرات في استخدامات عديدة بسبب امتلاك هذه البوليمرات خواص مشابهة للمعادن وبالذات الخواص الكهربائية، حيث وجد أن لبعض البوليمرات العضوية خواص كهربائية عالية فلها قيم توصيلية تمتد من أشباه الموصلات إلى المعادن [2].

كما هو الحال في المواد الطبيعية فان المواد البوليمرية يمكن أن تتغير خواصها الكهربائية باستخدام أربع تقنيات **وهي:-**

١. تقنية الغرس الأيوني.
٢. تقنية خلق العيوب بوساطة استخدام الإشعاعات النووية.
٣. تقنية خلق العيوب بوساطة استخدام سبائك من مواد مختلفة.
٤. تقنية خلق العيوب بوساطة أضافه مواد شائبة، إن لكل تقنية مزايا وعيوباً تختلف عن التقنيات الأخرى، إذ تعد تقنية الغرس الأيوني من التقنيات ذات الجدوى المحدودة وذلك بسبب عجز هذه التقنية عن توفير عيوب (ناقلات للشحنة) بكثافة مناسبة بحيث تغير من الخواص الكهربائية بشكل ملحوظ، أما تقنية تغيير

الخواص الكهربائية بوساطة استخدام الإشعاعات النووية فان المواد البوليمرية أظهرت أن تأثير هذه التقنية يقتصر على تغيير سلوكية ناقلات الشحنة مع زيادة طفيفة في قيمة التوصيلية للمواد البوليمرية (هذه الزيادة في التوصيلية هي اقل من القدر المطلوب لتحويل المادة من مادة عازلة إلى مادة موصلة)[3].

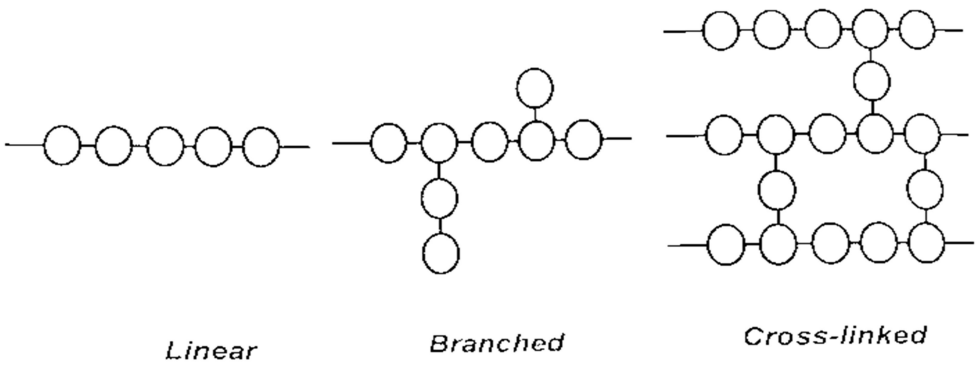
أما تقنية تغير الخواص الكهربائية بوساطة استخدام السبائك البوليمرية، فإن هذه التقنية تؤدي في كثير من الأحيان إلى ظهور مراحل جديدة في الخواص الكهربائية هذه المراحل تؤدي إلى التقليل من كفاءة أداء هذه المواد فضلاً عن أن التغير الذي يحصل في توصيلية هذه المواد يكون في الغالب ضمن مدى التغير غير القادر على تحويل المادة من عازلة إلى موصلة [4]، أما تحويل المادة البوليمرية بوساطة التشويب من مادة عازلة إلى مادة موصلة، فإن هذه الطريقة تعد من أكثر الطرائق التي تمتلك فرصا كبيرة للنجاح وذلك بسبب : قدرة المواد البوليمرية على احتواء مواد التشويب) وذلك بسبب إمكانية تحويل هذه المواد إلى مواد سائلة)، احتمال ارتباط المواد الشائبة مع السلاسل البوليمرية تكون كبيرة وذلك بسبب توافر قدر كبير من مواقع الارتباط مع هذه المركبات العملاقة، توافر العديد من العناصر التي يمكنها التجانس مع المواد البوليمرية في الحالة السائلة.

2-1 تركيب البوليمر Polymer's Structure

البوليمر (polymer) كلمة لاتينية الأصل تتكون من مقطعين المقطع الأول (Poly) ويعني المتعدد والمقطع الثاني (Mer) ويعني الجزء، أي إن كلمة بوليمر تعني المتعدد الأجزاء، وذلك يرجع لكون جزيئة البوليمر هي جزيئة كبيرة تتكون من جزيئات المواد الأساس على شكل سلسلة طويلة مع بعضها بوساطة الأواصر الكيميائية والقوى الثانوية الأخرى لتتشكل في هيئة سلاسل بشكل خطي (Linear) أو متفرع (Branched) أو متشابك (Cross linked) كما هو موضح في مرتبطة الشكل (1-1) [6,5] .

تدعى الجزيئة الأولية أو الابتدائية التي تبنى منها جزيئه البوليمر بالمونمر (Monomer) التي أحادي الجزيئة، وهي مواد كيميائية بسيطة ذات قابلية عالية للتفاعل الكيميائي عند تنشيطها، لتمثل الوحدة المتكررة (Repeating Unit)، ويطلق على عملية ارتباط هذه الجزيئات الابتدائية مع تعني بعضها بعملية البلمرة (Polymerization) ويطلق على عدد الوحدات المتكررة بدرجة البلمرة (Degree of Polymerization) ويرمز لها بالرمز D_P، إذ يدعى البوليمر الذي تتكون جزيئاته من وحدات متكررة متشابهة بالبوليمر المتجانس (Homogenous

polymer)، أما إذا تكونت جزيئاته من وحدات مختلفة فيدعى بالبوليمر المشترك (Copolymer) [7,6].



الشكل (1-1) يبين أنواع السلاسل البوليميرية

3-1 العوامل المؤثرة في خصائص البوليمر

Factors Affecting in The Polymer Properties

تتحدد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبوليمرات بثلاثة عوامل رئيسة هي -: [9,7,5]

1-3-1 تركيب البوليمر وحالته Polymer Structure and Status

إن ترتيب الوحدة المتكررة المكونة للبوليمر وكيفية ارتباطها ونوعية المجاميع المعوضة والأواصر الكيميائية ومن حيث الانتظام الفراغي في حيز ثابت انتظام وحداتها الأساس) أو عشوائيتها تمنح البوليمر هوية خاصة ولتتميز بذلك خواصه الفيزيائية والكيميائية [10].

1-3-2 معدل الوزن الجزيئي Average Molecular Weight

تتميز البوليمرات عن المواد الأخرى بتمتعها بوزن جزيئي كبير نسبياً إذ تعتمد معظم خصائص المواد البوليمرية الفيزيائية على أوزانها الجزيئية إذ إن البوليمر الواحد تتغير خصائصه الفيزيائية بتغير الوزن الجزيئي من القوة والمتانة والصفات الكهربائية وقابلية الذوبان في المذيبات [10].

1-3-3 الأواصر الكيميائية والقوى الرابطة Chemical Bonds and Binding Forces

تتحكم الأواصر الكيميائية والقوى الرابطة في خصائص البوليمر الفيزيائية وتقسم إلى نوعين الأول الأواصر الكيميائية الأساس (تساهمية وأيونية وهيدروجينية وفلزية،.... الخ) والتي تعد مسؤولة عن ارتباط الذرات المكونة لجزيئة البوليمر إذ تغلب الآصرة التساهمية (Covalent Bond) في تكوين البوليمرات خاصة العضوية منها، أما النوع الثاني فهي القوى الثانوية (Secondary Forces) التي تقوم بربط جزيئات البوليمر في السلسلة نفسها أو بين السلاسل المختلفة مؤدية إلى تشابك البوليمر وتماسكه ومن أهم تلك القوى قوى فاندر فالز (Vander Waals Force).

1-4 تصنيف البوليمرات حراريا:-

1-4-1 بوليمرات المطاوعة للحرارة

هي عبارة عن بوليمرات خطية (Linear polymers) قليلة التفرع وتتكون من سلاسل طويلة جدا من الجزيئات التي ترتبط مع بعضها بقوى فاندر فالز (Vander waals Force) الضعيفة نسبيا وهذه البوليمرات تتشوه وتسيل عند ضغط منخفض ودرجة حرارة عالية.

فعند تسخين هذه المواد فان القوى بين الجزيئات (Inter Molecular Force) تضعف من ما يؤدي إلى تلين هذه المواد (Softening) وجعلها مرنة [11].

وعند الوصول إلى درجة حرارة الانصهار أو السيولة فإنها تكون في شكل سائل لزج (Viscous Liquid) قابل للحركة والتنقل، وعند تبريد هذه المواد تتصلب بسهولة في القالب الموجودة فيه إذ تتقيد الحركة الانتقالية للسلاسل البوليمرية وتصبح مقتصرة على الحركة الموضعية (Local Motion) للسلاسل.

يمكن اعادة تشكيل نماذج من المواد المطاوعة للحرارة لمرات عدة من دون التأثير في صفات الجزيئات[12].

إن هذه المواد تشتق قوتها وصلابتها من الخصائص المتأصلة لوحدات المونمر و وزن الجزئية العالي جدا، وهذا يضمن أن هناك تركيزا عاليا من التشابك الجزيئي في المواد الغير بلورية (عشوائية).

وفي المواد البلورية هنالك درجة عالية من الرصف والترتيب الجزيئي في المواد غير البلورية فان الحرارة تعمل على فك التشابك والتغير من الحالة الصلبة إلى سائل لزج وفي المواد البلورية فان الحرارة تؤدي إلى ذوبان المرحلة البلورية لتعطي سائلا لزجا عشوائيا (غير بلوري) [12].

من الأمثلة على هذا النوع من البوليمرات بولي فاينيل الكحول، والبولي أثيلين، والبولي بروبلين، وبولي كلوريد الفاينيل ا والبولي ستايرين وغيرها.

٢-٤-١ البوليمرات المتصلدة حراريا Thermosets Polymers

هي بوليمرات ذات جزيئات متشابكة ويؤدي هذا التشابك إلى إعاقة تبلور الجزيئات وزيادة الطاقة ال لازمة لتحريك مقاطع سلاسل البوليمر، ولهذا السبب فإن هذه البوليمرات تكون عادة غير متبلورة [13].

تمتلك هذه البولميرات درجة عالية من التشابك (Cross Linking) وبذلك فهي مادة ذات لدونه قليلة وتكون هشة ولا يمكن أعادة تشكيلها بفعل الحرارة والضغط [14].

تعتمد الخواص الميكانيكية ل لبوليمرات المتصلدة حراريا على الوحدات المكونة ل لشبيكة وعلى طول الربط التقاطعي وكثافته، إذ كلما كانت هذه الروابط قصيرة وكثيفة كلما ازداد البوليمر قوة وصلابة ويظهر استطالة صغيرة ومعامل مرونة عاليا [15].

ومن الأمثلة على هذا النوع هو راتنج الأيبوكسي، وراتنج البوليستر، وراتنج الفينوليك وغيرها.

6-1 الدراسات السابقة Literature Survey

ازداد الاهتمام في السنوات الأخيرة في حقل البحوث العلمية التي ت تناول تحوير خصائص البوليمرات من خلال الإضافات الكيميائية إلى البوليمرات عموما، ومن هذه الدراسات هي:

١. درس **Mukhopadhyay** عام 1976 [16] تأثير إضافة معادن مختلفة الحديد، والنحاس، والألمنيوم(في التوصيلية الكهربائية لـ (PVA)، إذ ازدادت التوصيلية الكهربائية بزيادة نسبة الإضافة للمعادن.
٢. درس **Zhao and Buck** عام 1988 [17] تأثير إضافة ايون الكلوريد بنسب مختلفة إلى أفلام بولي فاينيل كلورايد (Poly (Vinyl chloride وبينت النتائج أن التوصيلية الكهربائية تزداد بزيادة تركيز الإضافة إلى ثلاث مراتب عشرية.
٣. درس **Bohnke** وجماعته عام 1992 [18] تأثير ايون الليثوم (Li) في الخصائص الكهربائية لـ (PVA) باستخدام خليط هلامي من خلال تحرير أيون الليثوم بإذابة ملح كلورات اللثيوم LICIO مع PMMA في مادة (y-butyrlactone)، إذ وجدوا أن توصيلية الكهربائية المستمرة للخليط تزداد بزيادة نسبة التشويب ودرجة الحرارة.
٤. كما درس **Arnold** عام 2003 [13] التوصيلية الكهربائية السطحية لـ (PVA) باستخدامه قاعدة ترسيب للمادة ZnO، ووجد أن التوصيلية تزداد بزيادة نسبة التشويب لـ ZnO.
٥. ودرست الباحثة **زينب عبد السلام** عام 2003 [20] تأثير إضافة أملاح النيكل وأملاح الفناديوم الكيليتية أيونا مزدوجا بنسب مختلفة في الخصائص الكهربائية والبصرية لـ PVA، ووجدت أن التوصيلية الكهربائية تزداد بزيادة نسبة التشويب.
٦. قامت الباحثة **رنا اسماعيل خليل** عام 2004 [21] بتحوير الخصائص الكهربائية والبصرية للبولي (كلوريد الفاينيل) بوساطة معقدات الاثيل زانثيت الكيليتية للزنك، والنحاس، والنيكل وتوصلت إلى أن التوصيلية الكهربائية المستمرة (D.C) قد ازدادت لعدة مراتب عشرية مع زيادة تركيز المضاف الملحي وزيادة درجة حرارة، وأن قيم طاقة التنشيط تقل مع زيادة التركيز، كذلك وجدت أن التوصيلية الكهربائية المتناوبة تزداد بزيادة التردد من (10^{2}- 10^{-6}) H_z، ان كلاً من ثابت العزل وظل زاوية الفقد يزدادان مع زيادة التركيز، وبينت أن نتائج القياسات البصرية حللت حسب نظرية الانتقالات الإلكترونية ووجدت إنها انتقالات غير مباشرة يرافقها فونون، أما قيم فجوة الطاقة فقد وجدت أنها تقل بزيادة التركيز.

٧. قام الباحث **عبيدة عامر عبد الحسين** سنة 2006 [22] بدراسة تأثير أملاح الصوديوم الهالوجينية ((NaI), (NaBr), (NaCl), (NaF)) في الخصائص الكهربائية للبوليمر العازل اللدائني (PVA) وقد توصل إلى أن التوصيلية الكهربائية المستمرة ($\sigma D.C.$) قد ازدادت لمراتب عدة عشرية مع زيادة تركيز المضاف الملحي وزيادة درجة الحرارة، وأن قيم طاقة التنشيط تقل مع زيادة تركيز المضاف الملحي، وحسب الترتيب الأتي: $\boldsymbol{E_{act}}$ **(NaF)** > $\boldsymbol{E_{act}}$ **((NaCl)** > $\boldsymbol{E_{act}}$ **(NaBr)** > $\boldsymbol{E_{act}}$ **(NaI)**

٨. درس الباحث **M.Abdelaziz** و **E.M.Abdelrazek** 2006 [23] تأثير خليط من الشوائب ($MnCL_2$, $AgNO_3$) في الخصائص التركيبية والبصرية لبوليمر(PVA) وقد وجدوا أن الخصائص التركيبية والكيميائية تتأثر بشدة عند اضافة نسب مختلفة من المضافات وبينوا أن إلية درجة الحرارة وبزيادة التردد (MHz - 20Hz) . التوصيل الكهربائي في المتراكبات المحضرة هي القفز.

٩. قام الباحث **S. Bhattacharya** و جماعته 2008 [24] بدراسة الخواص الكهربائية لمتراكبات (HDPE-Graphite) وبينوا تأثير الكرافيت في البوليمر ووجدوا أن التوصيلية الكهربائية تزداد بمقدار سبع مراتب عشرية عند عتبة التخلل بإضافة نسبة مختلفة من الكرافيت.

١٠. قام الباحث M. H. Harun وجماعته 2008 [25] بدراسة تاثير درجة الحرارة في التوصيلية الكهربائية المتناوبة لمتراكبات(PVA-FeCl_3) وقد توصلوا ألى أن التوصلية تزداد بزيادة التردد (1MHz – 20Hz).

١١. درس **E. Ghapur** وجماعتة 2009 [26] الخصائص التركيبية والفيزيائية لمتراكبات(PVA - TiO_2) وبينوا أن توصيلية البوليمر تزداد مع اضافة نسب مختلفة من المضاف، كذلك درسوا طيف النفاذية للمتراكب وبينوا أن نفاذية البوليمر تقل باضافة نسب مختلفة من اوكسيد التيتانيوم.

١٢. قام الباحث **M. H. Harun** وجماعته 2009 [27] بدراسة الخصائص العزلية لمتراكبات (PVA-PPY) فوجدوا أن ثابت العزل والفقدان العزلي يقلان مع زيادة التردد ويزدادان معا إضافة نسب مختلفة من FeCl_3.

١٣. درس **O. G. Abdullah** وجماعته 2010 [28] بعض الخواص البصرية لبوليمر (PVA) المشوب ب (Al_{2O_3}) وتوصلوا الى أن الانتقالات الكترونية هي مباشرة وغير مباشرة وان فجوة الطاقة تقل مع زيادة تركيز الشائبة ولجميع الانتقالات.

7-1 الهدف من البحث Aim of The Research

نظراً لأهمية البوليمرات في الوقت الحاضر واستخدامها في التطبيقات الكهربائية والبصرية من خلال تحوير خصائصها لتتحول من مواد عازلة إلى مواد شبه موصلة أو موصلة و فائقة التوصيل لتقدم خليطاً متكاملاً يجمع بين الصفات الفيزيائية المختلفة من خفة وزن وصلابة ومرونة وقابلية التحمل للظروف الخارجية وتكمن تطبيقاته في صناعة الخلايا الشمسية والدايودات والمتسعات و كمانعات للأكسدة، وكذلك في صناعة الطائرات والسيارات والأقمار الصناعية وفي البحث الحالي تم دراسة تأثير أضافة في الخصائص البصرية لبوليمر بولي فاينيل الكحول PVA.