الارتقاء بالبحوث العلمية طريقنا لخدمة المجتمع

دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية بولي فينايل الكحول (PVA) قبل وبعد التشعيع بليزر ثاني اوكسيد الكاربون

عواطف صابر جاسم[1] ، خليل ابراهيم محمد[2] ، امير خليل ابراهيم[1]

[1]قسم الفيزياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

[2]قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة كركوك ، كركوك ، العراق

معلومات البحث

الكلمات المفتاحية:

أغشية PVA; الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية PVA; التشعيع بليزر ثاني اوكسيد الكاربون.

الاسم: عواطف صابر جاسم

البريد الاليكتروني:

Awatifjasim88@yahoo.com

رقم الهاتف:

الملخص

يتضمن هذا البحث دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية بولي فينايل الكحول (PVA) المحضرة بطريقة الصب قبل وبعد التشعيع بأشعة ليزر ثاني اوكسيد الكاربون، اذ تمت عملية التشعيع بطاقة (10W) وبأزمنة تشعيع مختلفة (15sec,10sec,5sec) على التوالي، في الخواص التركيبية تم دراسة طبوغرافية السطح باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) وبينت النتائج ان معدل الحجم الحبيبي، معدل خشونة السطح ومتوسط الجذر التربيعي تقل بعد التشعيع، وبتقنية حيود الاشعة السينية وجد ان أغشية (PVA) غير بلورية (Amorphous)، اما بالنسبة للخواص البصرية فقد سجل طيف الامتصاصية والنفاذية لأغشية البوليمر المحضرة في مدى الاطوال الموجية (200-880)nm وتم قياس (معامل الامتصاص، فجوة الطاقة، معامل الخمود ومعامل الانكسار) حيث أظهرت النتائج أن قيم فجوة الطاقة تتناقص بعد التشعيع، وأن جميع الثوابت تأثرت بالتشعيع.

المقدمة

يعد الليزر واحداً من اهم اسهامات القرن الماضي، حيث تمكن العالم (Patel) من اكتشاف ليزر ثاني اوكسيد الكاربون (CO_2) في عام (1964) [1] ويمتاز ليزر ثاني اوكسيد الكاربون بكفاءتة العالية حيث تصل الى (30%) وهو احد الليزرات الغازية وذلك لكون الوسط الفعال هو من جزيئات ثاني اوكسيد الكاربون ونسب معينة من غاز النتروجين والهيدروجين، كما ان ليزر (CO_2) يستطيع العمل بالنمطين النبضي والمستمر [2]، وبما يمتلك من مميزات يمكن استخدامه في كافة مجالات الحياة سوء كانت طبية او صناعية [4,3] اضافة الى عدم ملامسة المادة المطلوب معاملتها[4]. ان بولي فينايل الكحول (PVA) من اكثر المواد اهمية في الوقت الحاضر لتكلفته الواطئة واستخدامه في كافة المجالات وذلك لكونه قابل للتكييف في كافة التطبيقات عند اجراء بعض التعديلات الطفيفة في التركيب [5]، الصيغة الجزيئية لبولي فينايل الكحول [-CH_2CHOH-] وهو مادة بيضاء غير سامة تكون على شكل حبيبات ويمكنها الذوبان بسهولة في الماء الحار اكثر من الماء البارد، ولها القابلية على التحلل البايلوجي الكامل وتكوين محاليل هلامية، ويدخل (PVA) في صناعة الصمغ والورق وفي الدعامات البلاستيكية كما يدخل في الاستخدامات البصرية المتعلقة بالتخلف والاستقطاب وبشكل اوسع في التصوير الفوتوغرافي [6] كما لها اهمية في المجالات الطبية وفي عملية تنقية المياه [7]. زاد اهتمام الباحثين بدراسة هذا البوليمر وبطرق تحضير مختلفة.

اذ تمكنت الباحثة (Ghaidaa) [8] من دراسة خصائص (PVA) المحضرة على هيئة اقراص بطريقة الكبس، وقامت الباحثة (Seham) [9] بدراسة تأثير اشعة كاما على الخصائص البصرية لأغشية بولي فينايل الكحول المشوبة ($CuCl_2$) والمحضرة بطريقة الصب، تمكن الباحثون (Zainab, Ali & Salah) [10] من دراسة الخواص البصرية لأغشية (PVA) المطعمة بصبغة المثيل الحمراء (MR) والمحضرة بطريقة البرم على قواعد زجاجية، كما درس الباحثون (Adak, et al) [11] تحضير (PVA) بطريقة التبخير.

ولكي يتم تحضير غشاء معين فأن اختيار الطريقة المناسبة لتحضيره تعتمد على عوامل متعددة: نواع المادة المستخدمة في التحضير،

وكلفة التحضير، ومجال استخدام الغشاء، والنتائج التي يتم الحصول عليها.

ونهدف في هذا البحث الى معرفة مدى تأثير اشعة ليزر ثاني اوكسيد الكاربون على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية بولي فينايل الكحول الذي يؤدي الى تحسين خواص تلك الاغشية بما يتلائم واستخداماتها المختلفة.

الجزء النظري

أن هذا البحث يتعلق بدراسة خواص الفيزيائية لبولي فينايل الحول PVA قبل التشعيع بأشعة ليزر ثاني اوكسيد الكاربون وبعده، بما يتعلق بدراسة تركيب تلك الاغشية اذ تبين في ما بعد ان تركيبها غير بلوري، بالاضافة الى معرفة كل من الحجم الحبيبي ومعدل خشونة السطح مباشرة بواسطة جهاز (AFM)، وتم دراسة الخواص البصرية ضمن مدى الطول الموجي nm (880-200)، وتم حساب الامتصاصية (A) والنفاذية (T) مباشرة من جهاز المطياف، وتعرف الامتصاصية بأنها النسبة بين شدة الاشعة الممتصة خلال سطح الغشاء الرقيق الى شدة الاشعة الساقطة وهي كمية خالية من الوحدات، بينما تعرف النفاذية بأنها النسبة بين شدة الاشعة النافذة الى شدة الاشعة الساقطة خلال سطح الغشاء.

الانعكاسية (R):هي النسبة بين شدة الاشعة المنعكسة عن سطح الغشاء الى شدة الاشعة الساقطة،

ومن خلال طيف الامتصاصية والنفاذية تم حساب الانعكاسية بموجب قانون حفظ الطاقة حسب العلاقة الآتية [12]:

R+T+A=1--------(1)

A: الامتصاصية T: النفاذية R: الانعكاسية

اما بالنسبة لمعامل الامتصاص (α) يعرف بأنه مقدار التناقص الحاصل في شدة الاشعة المؤثرة بالنسبة الى وحدة المسافة بأتجاه انتشار الموجة في ذلك الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون وعلى طبيعة الوسط. حُسب معامل الامتصاص من طيف الامتصاصية حسب العلاقة الاتية [13]:

$$\alpha = 2.303\frac{A}{t} \text{ ---------- } (2)$$

A : الامتصاصية t : سمك الغشاء

اما فجوة الطاقة تعتبر من اهم الثوابت البصرية ، وتعرف على انها مقدار الطاقة اللازمة لأنتقال الالكترونات من قمة حزمة التكافوء الى قعر حزمة التوصيل، وتم حساب فجوة الطاقة من العلاقة الاتية [14]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - Eg)^m \text{----------(5)}$$

hv: طاقة الفوتون(ev)، Eg: فجوة الطاقة الممنوعة للأنتقال غير المباشر(ev)، (A) ثابت التناسب، m تساوي (3/2,1/2,3,2) وتعتمد على طبيعة الانتقالات.

ويعد معامل الخمود (k) كمية الطاقة الممتصة من الغشاء الرقيق أي يمثل الجزء الخيالي لمعامل الانكسار المعقد وتم حسابه من خلال العلاقة الاتية:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} - - - - - - (6)$$

λ : الطول الموجي α: معامل الامتصاص

معامل الانكسار(n): ويعرف بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ الى سرعة الضوء في المادة.

وتم حساب معامل الانكسار من العلاقة الاتية [15]:

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \text{ -------- } (7)$$

R : الانعكاسية

الجزء العملي

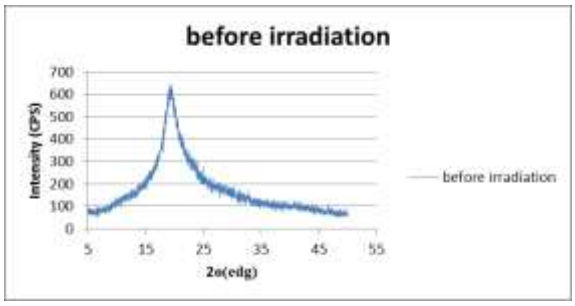
تم تحضير الاغشية الرقيقة لبولي فينايل الكحول بطريقة الصب (Casting Method) لكونها سهلة التحضير ولاتحتاج الى تقنيات متقدمة وسهولة التحضير بالاضافة الى النتائج التي يتم الحصول عليها مقارنتة بالطرق الاخرى، حضرت النماذج على شكل أغشية رقيقة من بولي فينايل الكحول (PVA) المجهز من شركة (HIMEDIA) الهندية عن طريق اذابة (2g) من PVA في (20ml) من الماء المقطر استخدم الخلاط المغناطيسي (Magnetic Sterrir) لغرض تجانس المحلول، عند درجة حرارة (80^oC) ولمدة (60 min) وبتركيز gm/ml (10%)، وصب المحلول على شرائح زجاجية ذات ابعاد cm(2.5 X 7.5)، شععت أغشية بولي فينايل الكحول (PVA) بأشعة ليزر ثاني اوكسيد الكاربون المستمر(CO_2) وبطاقة مقدارها (10W) وبأزمنة تشعيع مختلفة (15sec,10sec,5sec)، لقياس الخواص البصرية تم استخدام جهاز (T 92 +uv Spectrophotometer PG INSTRUMENTS) المجهز من شركة بريطانية تم قياس الامتصاصية والنفاذية في مدى الاطوال الموجي nm (880-200). واستخدم جهاز مجهر القوة الذرية (AFM) لدراسة طبوغرافية السطح للأغشية المحضرة قبل التشعيع بحزمة اشعة الليزر وبعده .

مناقشة النتائج

نتائج الخواص التركيبية

1- حيود الاشعة السينية (XRD)

بينت نتائج الفحوصات التركيبية (XRD) لأغشية بولي فينايل الكحول (PVA) قبل وبعد التشعيع انها ذات تركيب غير بلوري (Amorphous) وان الشدة تزداد بزيادة زمن التشعيع بحزمة اشعة الليزر لكون التشعيع يؤثرفي درجة تبلور المادة وهذا يتفق مع نتائج البحث [16] وأن اعظم شدة (269) ظهرت عند موقع الزاوية ($2\theta=19.521^\circ$) وأن عرض منتصف القمة (FWHM=2.74) كما في الشكل (1)، والجدول (1).

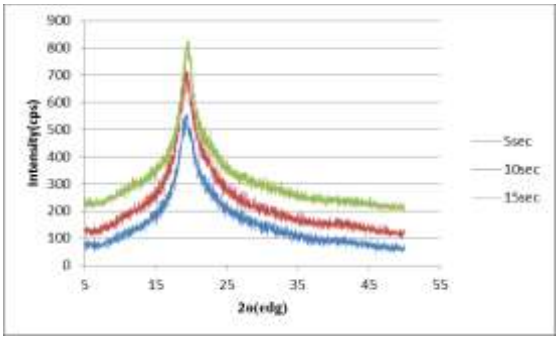


شكل (1) حيود الاشعة السينية

جدول (1) نتائج حيود الاشعة السينية لبولي فينايل الكحول (PVA)

2θ (deg)	d(Å)	FWHM (deg)
19.521 21.438 17.688	4.543 4.141 5.010	2.74

اما في الشكل (2) يتبين من خلال النتائج أن الشدة تزداد تدريجياً كلما زاد زمن التعرض لحزمة ضوء الليزر (15sec,10sec,5sec) على التوالي، وذلك يدل على ان التشعيع يعمل على اعادة تبلور المادة ويحدث زيادة في الشدة مع تغير قليل في موقع الزوايا.



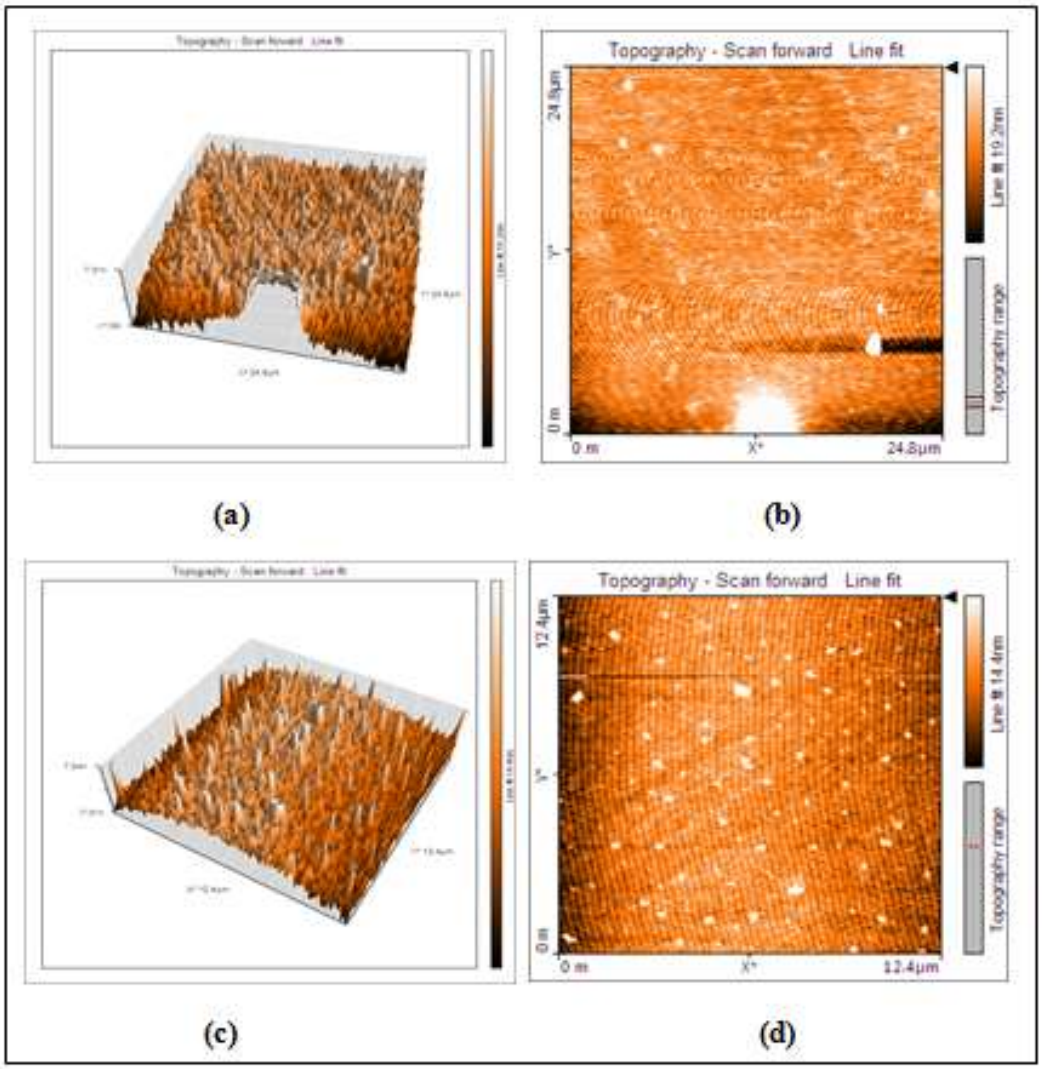
شكل (2) حيود الاشعة السينية بعد التشعيع

2- مجهر القوة الذرية (AFM)

تمت دراسة سطوح الاغشية الرقيقة لأغشية بولي فينايل الكحول (PVA) ومعرفة معدل الحجم الحبيبي (Mean grain size) وخشونة السطح (Surface Roughness) ومتوسط الجذر التربيعي (Root mean square) أظهرت النتائج ان السطوح تكون اكثر خشونة اضافة الى زيادة الحجم الحبيبي كما في الجزء (a,b) من الشكل (3)، وان جميعها تناقصت بعد التشعيع بحزمة اشعة الليزر لزمن (15sec) من ذلك يستنتج ان التشعيع بحزمة اشعة الليزر زاد من تجانس سطوح الاغشية الرقيقة لكونه يعمل على اعادة تبلورها، اما بالنسبة لتناقص قيم معدل الحجم الحبيبي يعزى ذلك لعدم قدرة الذرات على الالتحام مع بعضها البعض لوجود حالة من التوتر بين الحدود البلورية في تلك الاغشية ومن الملاحظ ايضاً ظهور بقع بيضاء بعد التشعيع في الجزء (d) وكما في الجزء (c,d) من الشكل (3). مع ظهور بعض الارتفاعات غير المتساوية في الاشكال الموضحة في الشكل (3)، والجدول (1) يوضح نتائج AFM للأغشية (PVA) قبل وبعد التشعيع لزمن (15 s).

جدول(2) قيم معدل الحجم الحبيبي و ومتوسط الجذر التربيعي وخشونة السطح لغشاء (PVA)

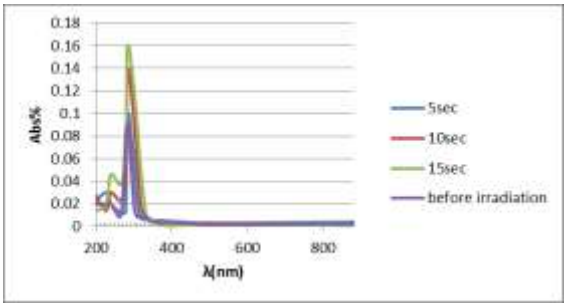
Surface Roughness (nm)	Root mean square (nm)	Mean grain Size (nm)	PVA
2.636	5.5376	109	قبل التشعيع
2.0216	2.7493	50	بعد التشعيع



شكل(3) صورة (AFM) لغشاء بولي فينايل الكحول(PVA) قبل وبعد التشعيع بزمن 15 sec
(a) صورة ثلاثية الابعاد قبل التشعيع (b) صورة ثنائية الابعاد قبل التشعيع،
(c) صورة ثلاثية الابعاد بعد التشعيع (d) صورة ثنائية الابعاد بعد التشعيع

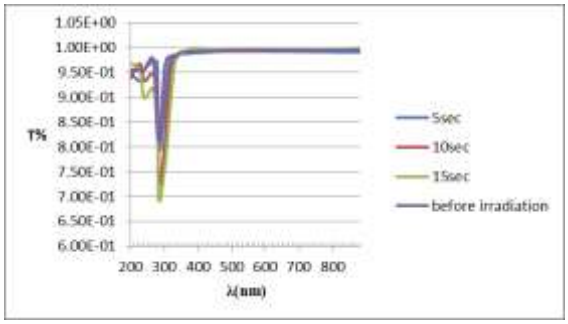
نتائج الخواص البصرية

1- الامتصاصية: تم حساب طيف الامتصاصية مباشرة من جهاز المطياف اذ يبين طيف الامتصاصية لبولي فينايل الكحول (PVA) قبل التشعيع وبعده بحزمة اشعة الليزر في مدى الاطوال الموجية nm (200-880)، حيث نلاحظ زيادة الامتصاصية بعد التشعيع، ويعزى سبب زيادة الامتصاصية بعد التشعيع الى زيادة الخواص البصرية للبوليمر، وذلك لكون التشعيع يعمل على زيادة تشابك السلاسل البوليمرية نتيجة لزيادة ترابط الاواصر [17].



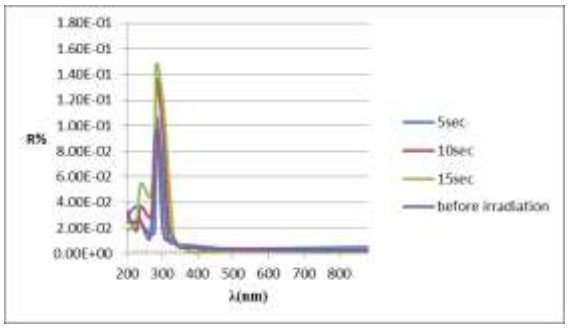
شكل (4) طيف الامتصاصية لأغشية بولي فينايل الكحول (PVA) قبل وبعد التشعيع بالليزر

2- النفاذية : حسبت النفاذية مباشرة من جهاز المطياف اذ تبين بأنها تكون عالية قبل التشعيع وتزداد بزيادة الطول الموجي، ولكنها تنخفض بعد التشعيع ويعزى سبب ذالك نتيجة لزيادة الكثافة بعد التشعيع مما يقلل من عملية نفوذ الاشعة، وكما في الشكل (5) يوضح طيف النفاذية لغشاء (PVA).



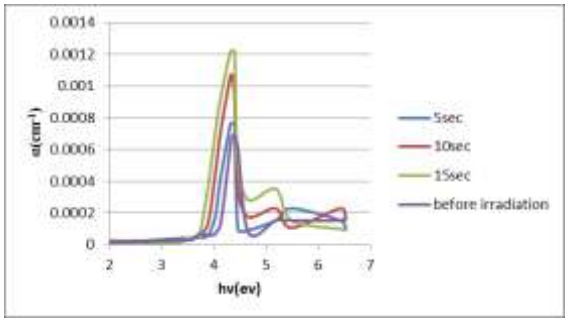
شكل (5) طيف النفاذية لأغشية بولي فينايل الكحول (PVA) قبل وبعد التشعيع بالليزر

3- الانعكاسية أظهرت النتائج زيادة الانعكاسية بزيادة زمن التشعيع بحزمة اشعة الليزر لكون التشعيع يعمل على زيادة ترابط الاواصرمما يؤدي الى زيادة كثافة البوليمر بعد التشعيع والتي تعتمد عليها انعكاسية الاشعة اعتماد كبير كما موضح في الشكل (6).



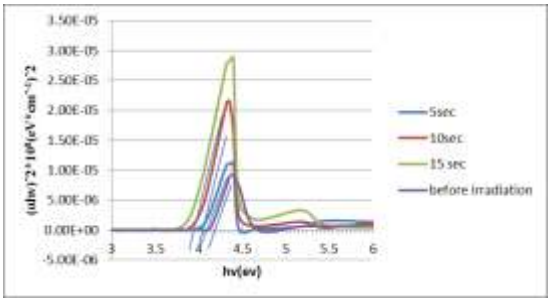
شكل (6) طيف الانعكاسية لأغشية بولي فينايل الكحول (PVA) قبل وبعد التشعيع بالليزر

4- معامل الامتصاص في الشكل (7) يوضح العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون اذ يزداد معامل الامتصاص بزيادة نسبة الامتصاصية بالنسبة للأغشية (PVA) بعد التشعيع ومن خلال معامل الامتصاص يمكن التعرف على طبيعة الانتقالات ($10^4 cm^{-1}$ <α) ومن خلال النتائج تشير على ان الانتقالات الالكترونية الحاصلة هي انتقالات غير مباشرة [8].



شكل (7) طيف معامل الامتصاص لأغشية (PVA) قبل وبعد التشعيع بالليزر

5- فجوة الطاقة: من خلال الشكل (8) يبين منحنى $((\alpha hv)^2)$ كدالة لطاقة الفوتون لحساب فجوة الطاقة المباشرة المسموحة بالتعويض عن قيمة m بـ (1/2) في العلاقة (5) لأغشية (PVA) قبل التشعيع باشعة الليزر وبعده وبأزمنة (15sec,10sec,5sec)، وذالك من خلال امتداد الجزء المستقيم لكل منحني لتحديد نقطة تقاطعه مع محور x الخاص بطاقة الفوتون حيث $(\alpha hv)^2=0$) التي تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية، تبين بشكل واضح أن قيم فجوة الطاقة تقل بعد التشعيع بحزمة اشعة الليزر اذ ان قيمتها قبل التشعيشع (4.15eV) ولكن تتناقص الى (4.05eV) عند زمن (5sec) وتصل قيمتها الى (4eV) عند زمن (10sec) وتتناقص قيمتها لأعلى زمن تشعيع الى (3.9 eV) ويعزى سبب ذالك الى شغل المستويات الموضعية بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل وهذه النتائج تتفق مع الدراسات السابقة [18][19].

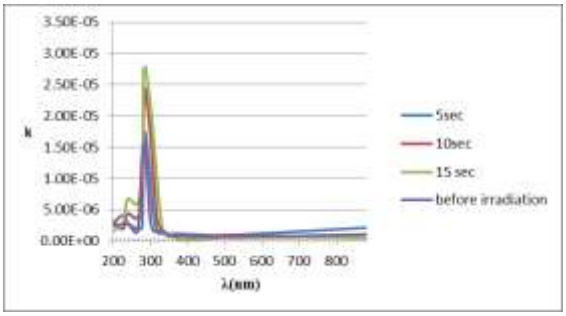


شكل (8) فجوة الطاقة لأغشية بولي فينايل الكحول(PVA) قبل وبعد التشعيع بالليزر

جدول (3) يوضح قيم فجوة الطاقة لأغشية (PVA) قبل وبعد التشعيع

زمن التشعيع	فجوة الطاقة Eg(eV)
before irradiation	4.15
5sec	4.05
10sec	4
15sec	3.9

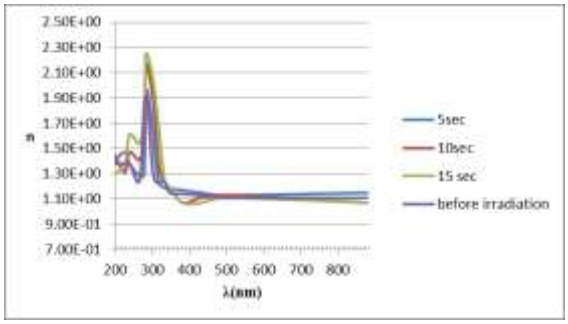
6- معامل الخمود (k) : في الشكل (9) يبن العلاقة بين معامل الخمود والطول الموجي اذ تبين زيادة معامل الخمود بزيادة زمن التشعيع ولكون العلاقة طردية بين معمل الخمود(k) ومعامل الامتصاص (α) وبما ان التشعيع يزيد من امتصاصية البوليمر مما يؤدي ذالك الى زيادة قيم معامل الخمود.



شكل (9) معامل الخمود لأغشية بولي فينايل الكحول (PVA) قبل وبعد التشعيع بالليزر

7- معامل الانكسار: في الشكل (10) يوضح العلاقة بين معامل الانكسار والطول الموجي اذ تبين بأن معامل الانكسار يزداد بزيادة زمن التشعيع ويعزى سبب ذلك ان التشعيع يزيد من كثافة البوليمر

وتعتبر الكثافة من الثوابت المهمة التي يعتمد عليها معامل الانكسار[20].



شكل(10) معامل الانكسار لأغشية بولي فينايل الكحول (PVA) قبل وبعد التشعيع بالليزر

الاستنتاجات

1- تبين من خلال نتائج (X-ray) ان التركيب البلوري لأغشية بولي فينايل الكحول غير بلوري عشوائي (Amorphous).

2- بينت نتائج التشخيص بمجهر القوة الذرية (AFM) ان التشعيع ادى الى تناقص قيم معدل الحجم الحبيبي، معدل خشونة السطح، ومتوسط الجذر التربيعي، لأغشية بولي فينايل الكحول المحضرة.

3- أن التشعيع ادى الى زيادة الامتصاصية للبوليمر نتيجة زيادة ترابط الاواصر وتشابك السلاسل وبالتالي زيادة كثافة البوليمر، وحصول انتقال غير مباشر في جميع الاغشية المحضرة،

4- تناقص قيم فجوة الطاقة بعد التشعيع مما يزيد توصيلية المادة.

المصادر

[1] Hani, H.A. (2004). Interaction of CW CO_2 laser ray with semiconductor materials. M.Sc. thesis, Tikrit University, Tikrit, Iraq: 75 pp.

[2] Anad, S.A. (2008). Operating CW-CO_2 laser system and studying some of its parameters. M.Sc. thesis, Tikrit University, Tikrit , Iraq : 87 pp.

[3] Sahar, N. R.(2016). Comparison study of the effect of thermal annealing and CO_2 laser annealing on structural and optical properties of thin film prepared by Sol- Gel method. M.Sc. thesis, Tikrit University, Tikrit, Iraq: 157 pp.

[4] Rajaa, S.A. (2012). Adiode laser therapy for cancer cells in vitro and in vivo. M.Sc. thesis, institute of laser, University of Bagdad, Bagdad, Iraq: 140 pp.

[5] Cha, W.I.; Ikada, Y. and Hyon, S. H.(1992). Transparent PVA by hydrogel with high water content and high strength. Die Makromolekulare Chemie, 193(8): 1913-1925.

[6] Tauc, J.S. and Menth, A.S.(1972). States in the gap. Journal of non-crystalline. Solids, 8(3): 569-585.

[7] Yamaura, K.B.; Itoh, M.; Tanigami, T. and Matsuzawa, S. R. (1989). Properties of gels obtained by freezing/thawing of poly (vinyl alcohol)/ water/ dimethyl sulfoxide solutions. Journal of applied polymer science, 37(9): 2709- 2718.

[8] Ghaidaa, J.H (2010). Study the effect of Gamma rays on the some thermal and optical properties of amorphous polymers. M.Sc. thesis, Babylon University, Babylon, Iraq: 123 pp.

[9] Seham, H.S.; Esraa, A.; Enas, Y. and Shaimaa, A. A. (2016). Effect of Gamma irradiation on the optical properties of (PVA: $CuCl_2$) films. Iraqi Journal of Science, 27(3): 1968-1974.

[10] Zainab, A.A.; Ali, Q. and salah Sh. (2017). Structural and optical properties of new poly vinyl alcohol grafted methyl red (PVA-g- MR). Journal of Kufa-Physics, 9(2)1-10.

[11] Adak, A.K.; Pathak, A. and Pramanik, P. (1999). Polyvinyl alcohol evaporation method for preparation of submicron chromite powders, British Ceramic Transaction, 98(4) 200-203.

[12] Khaldon, M.R. (2010). The effects of the opticals properties on the (PMMA) puerty. Ibn Al-Haitham J. for Pure and Appl. Sci, 23(3): 1-9.

[13] Sami, S. c.(2011). Effect of thickness on the optical parameters of PVA:Ag. Diyala Journal for Pure Sciences, 7(3): 153-161.

[14] Shawki , K.M.; Muhammad, H. and Widad H. A. (2013). Influences of thickness on optical properties of (PVA-$CoCl_2$) films. J. Thic-Qar Sci, 4(1): 143-146.

[15] Omed, G.A. and Sarkawt A.H. (2011). Evolution of the optical properties of PVA films filled with sodium iodide. Tikrit Journal of Pure Science, 16(4): 195-200.

[16] Strawhecker, K.E. and Manias, E. (2000). Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na^+ montmorillonite Nano composites. Chemistry of materials, 12(10) 2943-2949.

[17] Esraa, A.A.; Enas, Y.; Seham, H. and Shemaa, A. A. (2015). Effect of Gamma radiation the structural and optical properties of PVA:CuO films, 7(5): 343-354.

[18] Ghuzlan, S.A.; Seham, H. and Enase, Y. A. (2016). Study the optical properties of polymer poly vinyl alcohol doped with CuO and Fe_2Cl_2 thin films. Ibn Al-Haitham J. for Pure& Appl. Sc, 29(3): 345-354.

[19] Hadi, A.H. (2014). Effect of kaolin clay concentration and irradiation on the electronic transition of polyvinyl alcohol films. Diyala Journal for Pure Science, 10(4): 14-24.

[20] Ehssan, D.J. (2004). Gamma radiation effect in some physical properties of polymer xanthan cellulose. M.Sc. thesis, Babylon University, Babylon, Iraq: 95 pp.

Study of structural and Optical Properties of Poly Vinyl Alcohol (PVA) Films Before and After CO_2 Laser Irradiation

Awatif Saber Jasim[1] , Khalil Ibrahim Mohammed[2] , Ameer Khalil Ibrahim[1]

[1] *Department of Physics , College of Science , Tikrit University , Tikrit , Iraq*

[2] *Department of Physics , College of Education , Kirkuk University , Kirkuk , Iraq*

Abstract

This research includes study of the structural and optical properties of poly vinyl alcohol (PVA) films which prepared by casting method before and after CO_2 laser irradiation. The irradiation process has been done with (10W) in different irradiation periods (5sec- 10sec- 15sec)

To the structural properties, the Atomic Force Microscopy has been used to study the surfaces of the thin films where the results indicate that the mean grain size, the surface roughness average and root mean square decrease after irradiation process.

By using X-ray technique, the results indicate that the (PVA) films are amorphous. As well the optical properties, the absorbency spectrum of the prepared polymer film has been recorded in the wave length range (200-880nm). Absorption coefficient, energy gap, extinction coefficient and refractive index was measured. The results showed that the energy gap values decrease after irradiation and all the constants were affecting by radiation .