دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمزيج $PVA - SiO_2$

فطمة سلمون[1] عبد الرزاق الصوفي[2] ناصر سعد الدين[3]

ملخص :

تم في هذا البحث تحضير أفلام من مزيج بولي ڤينيل الكحول (PVA)و أوكسيد السيلكون (SiO_2) ($(Polyvinyl\ alcohol - Silicon\ dioxide)$وفق طريقة السول جيل -Sol Gel حيث استخدمنا رباعي ايتيل اورتو السيلكات (TEOS) كمصدر للسيلكا والايتانول و الماء المقطر ، تم في النهاية إضافة حمض الخل لضبط(PH) الوسط لتحضير محلول SiO2 ، حيث تمت اضافته بعدة تراكيز إلى محلول (PVA)لتحضير مزائج بتراكيز مختلفة من كلا المحلولين . درست الخصائص البنيوية للأفلام المحضرة باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية(XRD) كما درست بعض الخصائص الضوئية باستخدام المقياس الطيفي السبيكتروفوتومتر $(Spectrophotometer\ JASCO530)$أظهرت النتائج تغيير في الخصائص المدروسة للمزيج بسبب ارتباط مجموعات (Silanol) من (TEOS) مع مجموعات (OH) في (PVA) حيث لوحظ تناقص المجال المحظور بزيادة تركيز SiO_2 في المزيج و زيادة في قيمة الناقلية الضوئية بزيادة تركيز SiO_2 في المزيج .

كلمات مفتاحية : الخصائص الفيزيائية، أوكسيد السيلكون، PVA .

1- /طالبة دكتوراه/ قائم بالأعمال في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة البعث 2- أستاذ في قسم الفيزياء-كلية العلوم قسم الفيزياء 3- أستاذ في قسم الفيزياء-كلية العلوم-قسم الفيزياء

Study some physical properties of PVA-SiO_2composite

Fatma Salamone Dr. Abdul Razak AL-Soufi Dr. Nasser Saad Aldin

Abstract:

In this paper, films of $PVA:SiO_2$composite were prepared using sol-gel method, where we used tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a source of silica and ethanol, and distilled water was finally added to acetic acid to adjust the PH of the medium to prepare SiO_2 solution. Several concentration of this solution were added to PVA solution to prepare composite of those solution at different concentration.

The structural properties of prepared films PVA-SiO_2 were studied using X-ray diffraction technique. Some optical properties of composite were studied using Spectrophotometer JASCO530, the results showed the difference in studied properties at added SiO_2 to the composite due to reaction between silanol group from TEOS and OH group of PVA.the energy band gap(E_g) decrease as a SiO_2 CONCENTRATIONS INCREASE and optical conductivity increase as a SiO_2

Concentrations increase.

Keywords:physicall properties, Silicon Oxide, PVA.

1.مقدمة:

تعتبر المواد العضوية وغير العضوية المهجنة مهمة في مختلف المجالات لأنها تجمع بين الخصائص المرغوبة للطور غير العضوي (الاستقرار الحراري ، الصلابة) مع الطور العضوي (المرونة ، القدرة على المعالجة ، المرونة) [1]، تتكون المادة الهجينة من بوليميرات قابلة للذوبان مع مكونات غير عضوية ذات خصائص ميكانيكية وإلكترونيات ضوئية وعازلة ممتازة بسبب الجمع بين المكونات العضوية وغير العضوية ، ويمكن ترسيبها كطبقة، وتتميز بأنها ذات تكلفة منخفضة ، وخصائص قابلة للضبط بسهولة [2]. في الآونة الأخيرة ، تم تطوير هجائن بوليمر سيليكا مع خصائص حرارية وميكانيكية محسنة (بسبب السيليكا) ومرونة أفضل (بسبب محتوى البوليمر)، والتي وجدت تطبيقات في مجموعة متنوعة من المجالات مثل الحفز و وأجهزة الاستشعار [3] والالكترونيات الضوئية [4] والأجهزة الكهرضغطية [2]. من بين التقنيات المختلفة لتصنيع المواد الهجينة من السيليكا ، أظهرت تقنية سول–جل نتيجة واعدة بسبب فعاليتها من حيث التكلفة ومعالجتها السهلة. وشروط تفاعل معتدلة مثالية لتجنب أي ضرر لطور البوليمر. يتم استخدام مجموعة من البوادىء لتصنيع السيليكا من خلال عملية سول–جيل ، ولكن رباعي ايتيل اورتو سيليكات $(TEOS)$ هو الأكثر استخدامًا حيث أن له معدل تفاعل بطيء نسبيًا ويمكن التحكم فيه ، في حالة وجود محفزات مناسبة ، يخضع مزيج $(TEOS$ ، الماء ، و / أو الإيثانول) لتفاعلات التحلل المائي والتكثيف ، مما ينتج شبكة سيليكا تتكون من روابط($Si - O - Si$) (siloxane) في الكتلة بينما ينتهي السطح في مجموعات من ($Si - OH$) (silanol). هذه الأخيرة مسؤولة في الغالب عن تفاعل السيليكا [3]، تستخدم الجسيمات النانوية السيليكا على نطاق واسع بسبب امتصاصها الضوئي وخصائص الانبعاثات والانعكاس العالي. السيليكا موجودة في كل من الأشكال البلورية وكذلك غير المتبلورة. اجتذبت السيليكا غير المتبلورة مجالات البحث الحالية

بسبب خصائصها الضوئية الاستثنائية [4]. يجعل الاستقرار الحراري العالي والتفاعل المنخفض نسبيًا السيليكا مرشحاً مثالياً لمجموعة متنوعة من التطبيقات [3].من جهة أخرى فإنّ بولي ڤينيل الكحول هو بوليمير مصنّع ذوّاب في الماء [5] وقابل للتحلل البيولوجي وغير سام. هذا البوليمر هو مادة لاصقة ممتازة ، وله مقاومة جيدة للمذيبات العضوية يستخدم على نطاق واسع في صناعة النسيج ، وفي صناعة التغليف وفي التطبيقات الطبية الحيوية[2]، وله قدرة عالية على تشكيل أفلام متميزة بخصائص ميكانيكية جيدة [5]، يتألف بولي ڤينيل الكحول من سلسلة هيكلية من ذرات الكربون مع مجموعات هيدروكسيل مرتبطة مع كربون الميتان، تُشكل مجموعات الهيدروكسيل مصدر للروابط الهيدروجينية [6]، التفاعل البيني بين سلسلة PVA وجسيمات SiO_2 هو العامل الأكثر حسماً الذي يحكم خصائص مركبات $(PVA:SiO_2)$[7].

في هذا البحث تمت إضافة السيلكا من محلول سول –جيل المحضر انطلاقا من $(TEOS)$ بتراكيز مختلفة إلى بوليمير (PVA) وتمت دراسة تأثير السيلكا على بعض الخصائص الضوئية لمزيج $(PVA:SiO_2)$

2.أهداف البحث:

يهدف البحث إلى :

1– تحضير أفلام من مزيج بوليمر(PVA) مع أوكسيد السيلكون(SiO_2) بطريقة سهلة التشكيل و رخيصة الثمن.

2–دراسة الخصائص البنيوية للأفلام المحضرة باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية (PW 1840) .

3– دراسة بعض الخصائص الضوئية للأفلام المحضرة بجهاز السبيكتروفوتومتر $(Spectrophotometer\ JASCO530)$ من المجال الطيفي $(200 - 800)$ nm

3.مواد و طرق البحث :

3-1-الأجهزة و المواد المستخدمة :

1–دورق زجاجي

2–سخانة مع خلاط .

3–جهاز انعراج الأشعة السينية (PW1840) ذو مصعد من الكوبالت Co إنتاج شركة (PHILIPS)مربوط مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيوف الانعراج.

4–جهاز السبيكتروفوتومتر ($Spectrophotometer\ JASCO530$) من المجال الطيفي nm $(800 - 200)$ والموصول مع حاسوب لتسجيل النتائج

5 –مواد كيميائية نقية: رباعي ايتيل اورتو السيلكات (TEOS) 99.8% كبادئ للسيلكا و الايتانول (ethanol) 99.8% ,46gr/mol,0.790gr/ml (Honeywell Lab) (C2H5OH)حمض الخل (Merek) (C2H4o2) 99.8 %, 60.05gr/mol, 1.05gr/ml (Dramstcdi) لضبط (PH) الوسط و ماء مقطر وبولي ڤينيل الكحول (PVA) (Quallkems)115000g/mol.

3-2-تحضير أفلام من مزيج بوليمر(PVA) **– أوكسيد السيلكون** (SiO_2) :

تم تحضير أفلام من مزيج ($PVA{:}SiO_2$) وفق الخطوات التالية:

الخطوة الأولى : تحضير محلول (PVA) :تم تحضير محلول (PVA) بتركيز (5%)) وزناً من (PVA) و ذلك بوزن ($5gr$) من (PVA)و إتمام المزيج ($100\ g$) ماء مقطر مع الخلط عند درجة حرارة ($90°C$) لمدة . ($1h$) بعد ذلك تم رفع مزيج (PVA) عن السخان .

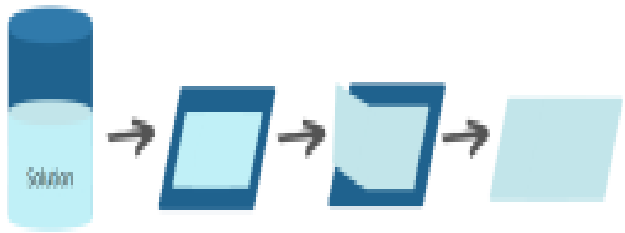
الخطوة الثانية : تحضير محلول الـ ($TEOS$): تم تحضير محلول الـ ($TEOS$) للحصول (SiO_2) باستخدام طريقة ($Sol-gel$) باستخدام ($TEOS$)كبادئ والايتانول كمذيب مع إضافة ماء مقطر وعدة قطرات من حمض الخل كمادة محفزة . تم

خلط المواد بخلاط مغناطيسي بدون تسخين لمدة $(1h)$ بعد انتهاء الخلط تم ترك المحلول لمدة يوم كامل، بعد $(24h)$تم إضافة محلول$(TEOS)$ إلى محلولPVA بعدة تراكيز للحصول على عدة مزائج من $PVA:SiO_2$ ، كما هو موضح بالجدول (1):

رمز العينة	تركيز $PVA:SiO_2$
1	100:0
2	90:10
3	80:20
4	60:40

الجدول (1)

بعد خلط المحلولين بدون تسخين و تحريكهم لمدة $1h$ تم تشكيل الفيلم بطريقة القولبة (casting method) كما هو موضح بالشكل (1).

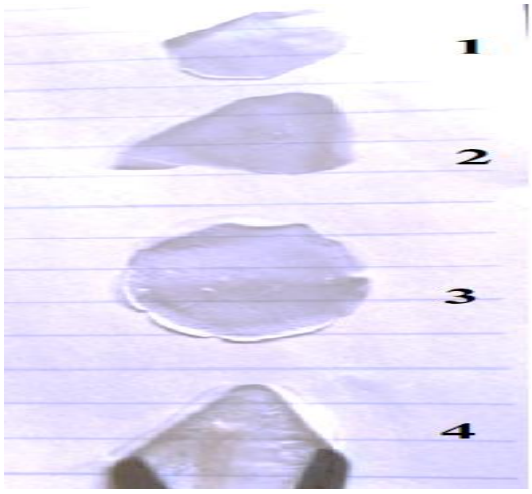


الشكل (1) تشكيل الفيلم بطريقة القولبة

تم ترك الأفلام حتى الجفاف عند درجة حرارة الغرفة بعد ذلك تم حساب سماكة الأفلام باستخدام البياكوليس الرقمي ، يبن الجدول (2) قيم السماكات التي تم الحصول عليها:

رقم العينة	السماكة(mm)
1	0.03
2	0.05
3	0.06
4	0.08
الجدول (2)	

يوضح الشكل (2) الأفلام التي تم الحصول عليها عند نسبة تركيز مختلفة $PVA:SiO_2$

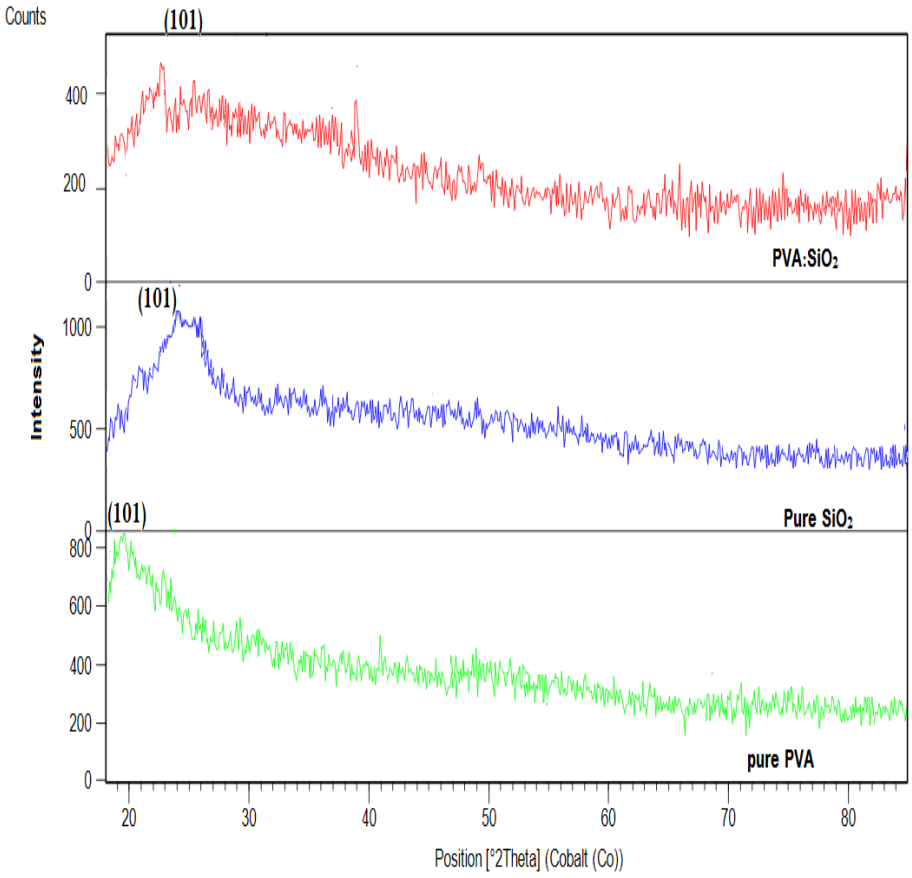


الشكل (2) الأفلام عند نسبة تركيز مختلفة $PVA:SiO_2$

4. النتائج و المناقشة :

الخصائص البنيوية للأفلام المحضرة من $PVA:SiO_2$:

يوضح الشكل (3) أطياف الـXRD للأفلام المحضرة (a) و (b) و (c) و هي على التواليPVA و SiO_2 و $PVA-SiO_2$ باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD. يبين الشكل (3) أطياف الـXRD للأفلام المحضرة .



الشكل (3) أطياف الـXRD للأفلام المحضرة

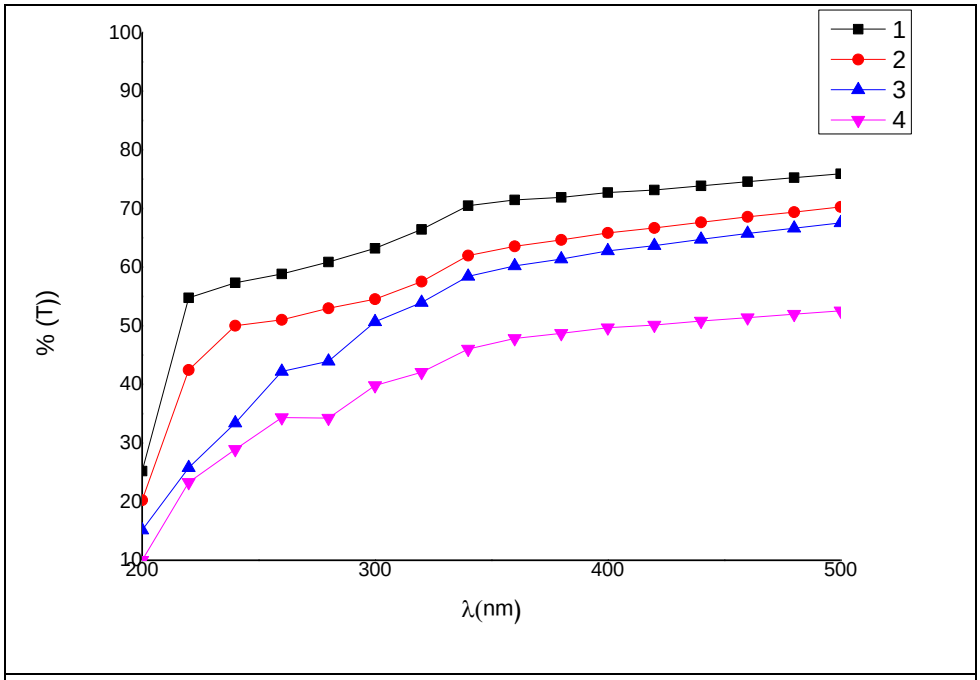
نلاحظ من الشكل قمة قوية لـ PVA النقي عند زاوية انعراج $(2\theta = 19.24°)$ وفق المستوي (101)،وتنخفض شدة هذه القمة في المزيج$PVA - SiO_2$ وذلك يعود لارتباط silanol من TEOS مع مجموعات –OH لـ PVA.تُعزى القمة العريضة التي تظهر بين 20 و 25 (الشكل 3) إلى السيليكا المتبلورة النقية التي تتميز بقمة رئيسية وفق المستوي (101) عند الزاوية $(2\theta = 24.49°)$ علاوة على ذلك ، هناك انحراف بسيط في موقع القمة إلى اليسار في المزيج مقارنةً بعينة السيليكا النقية ، بسبب زيادة تبلور PVA في المزيج $PVA{:}SiO_2$ و هذا يتوافق مع بعض الأعمال العلمية [8,9] .

الخصائص الضوئية للأفلام المحضرة من :$PVA:SiO_2$

تفيد دراسة الخصائص الضوئية في تحديد العديد من العوامل التي تميز العينات المدروسة نذكر منها معامل الامتصاص α (the absorption coefficient) و قرينة الانكسار n (the refractive index) و معامل التخامد k(the extinction coefficient) و المجال المحظور E_g(the band gap)....الخ حيث ترتبط هذه العوامل مع بعضها بعلاقات يمكن بواسطتها حساب قيم الثوابت الضوئية المميزة لهذه العينات.

1-دراسة أطياف النفوذية :

سجلت أطياف النفوذية للأفلام المحضرة باستخدام المقياس الطيفي Spectrophotometer نوع $Jasco\ 570V$ ضمن مجال للأطوال الموجية $(200-800)nm$بتراكيز مختلفة .يبن الشكل (4) أطياف النفوذية للأفلام المحضرة . حيث استخدم PVA النقي المتشكل بشكل فيلم للمعايرة (حيث تعتبر العينة المرجعية المستعملة في القياس).



الشكل(4) أطياف النفوذية للأفلام المحضرة

نلاحظ من الشكل (4) ان قيمة النفوذية تتناقص مع زيادة تركيز SiO_2 في المزيج مقارنةً مع طيف PVA النقي، يعزى هذا التناقص إلى تأثير إضافة السيلكا وهذا يتوافق مع بعض الاعمال العلمية [4].

2-حساب عرض المجال المحظور :

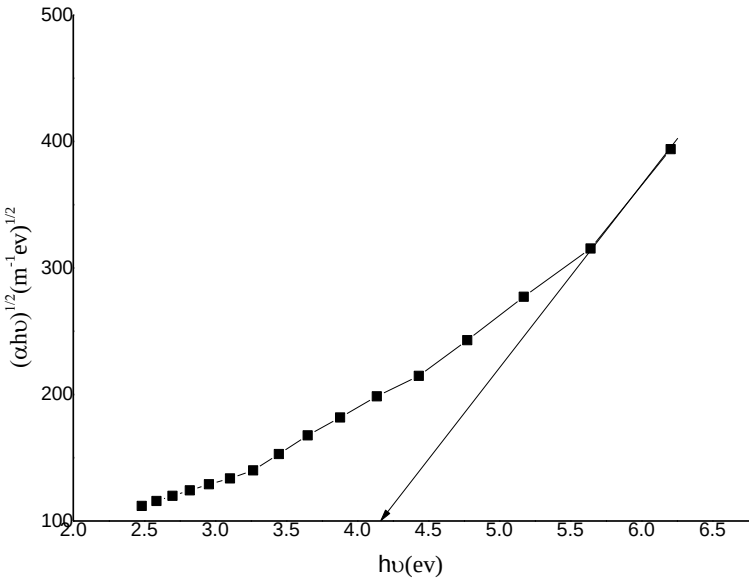
يعطى معامل الامتصاصية بالعلاقة [10]:

$$\alpha = 2.303A/t \dots\dots\dots (1)$$

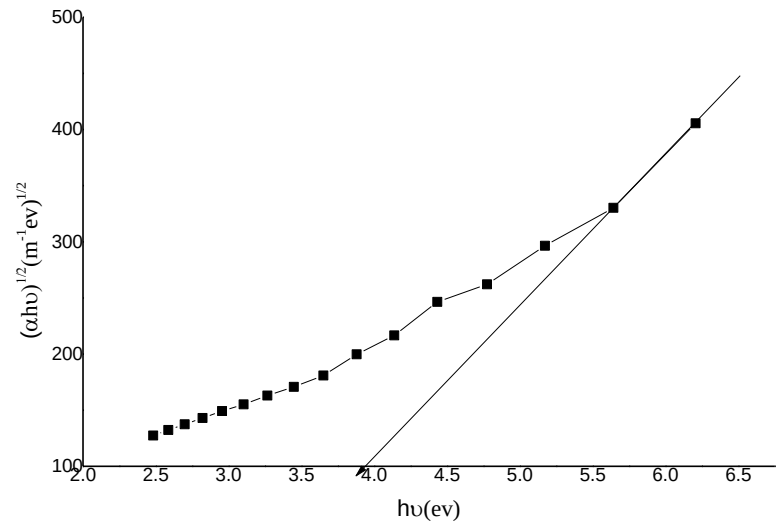
حيث $A = Log(\frac{1}{T})$ و (t)سماكة العينة .وتعطى العلاقة العامة للمجال المحظور غير المباشر بالعلاقة :

$$\alpha h\upsilon = B(h\upsilon - E_g)^r \dots\dots\dots\dots (2)$$

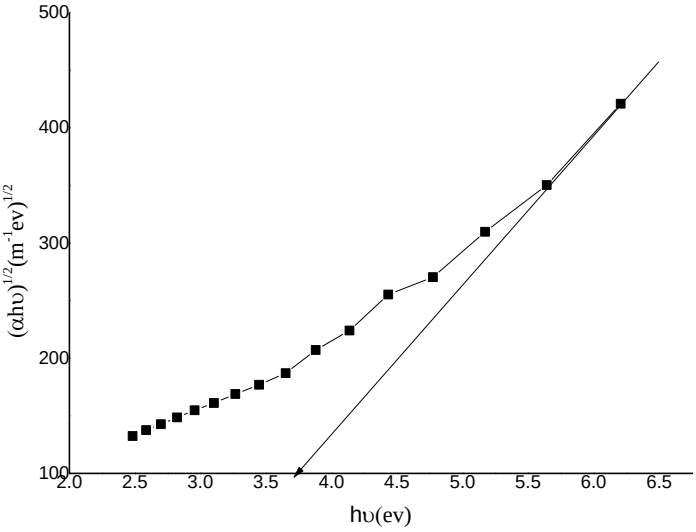
حيث Bهو ثابت و $r = 2, or\ 3$ للانتقال الغير مباشر المسموح و الغير المسموح على التوالي . يبن الشكل (5) قيم المجال المحظور للأفلام المحضرة.


500
400
300
200
100
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
$(\alpha h\upsilon)^{1/2}(m^{-1}ev)^{1/2}$
$h\upsilon(ev)$

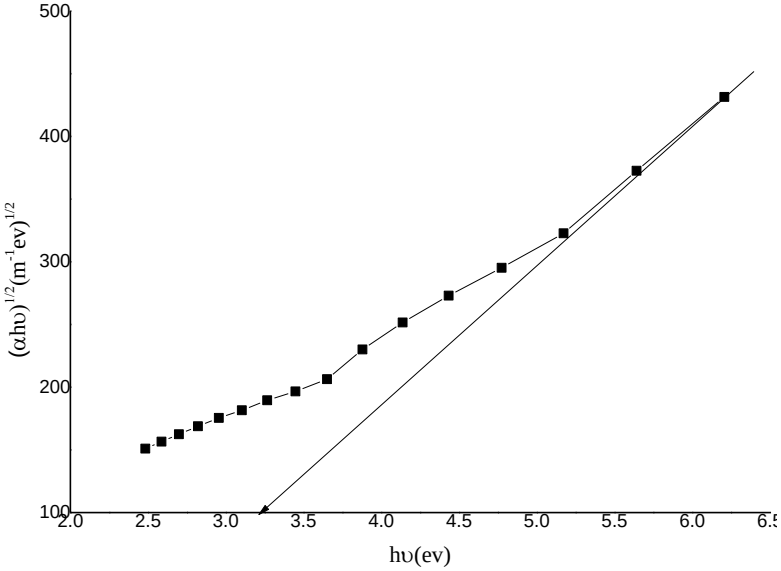
(5-1)


500
400
300
200
100
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
$(\alpha h\upsilon)^{1/2}(m^{-1}ev)^{1/2}$
$h\upsilon(ev)$

(5-2)



(5-3)



(5-4)

الشكل(5) قيم المجال المحظور للأفلام المحضرة

يبن الجدول (3) قيم المجال المحظور للأفلام المحضرة :

الشكل	قيم E_g المحسوبة	السماكة
(5-1)	4.2ev	0.03mm
(5-2)	3.9ev	0.05mm
(5-3)	3.6ev	0.06mm
(5-4)	3.3ev	0.08mm
الجدول (3)		

يبن الشكل (5) و الجدول (3) تغيرات قيمة المجال المحظور عند نسبة تركيز مختلفة من $PVA:SiO_2$ حيث نلاحظ تناقص قيمة المجال المحظور بزيادة تركيز SiO_2 إلى المزيج يعزى هذا زيادة السويات الموضعية في المجال المحظور و العائدة للسيلكا و هذا يتوافق مع بعض الاعمال العلمية [2].

3-حساب قرينة الانكسار و معامل التخامد :

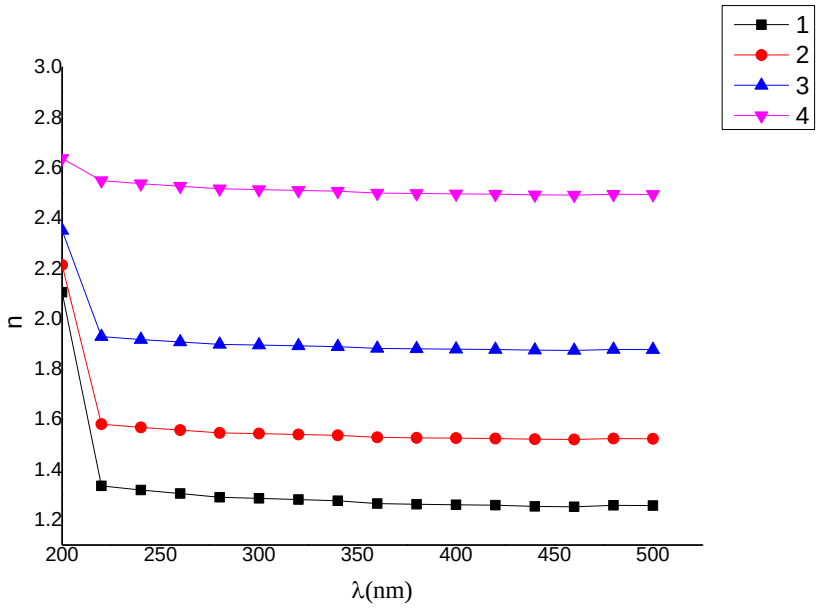
يرتبط معامل الانعكاس R مع قرينة الانكسار n في المجال البنفسجي بالعلاقة [11][2]:

$$n = \frac{(1 + R^{\frac{1}{2}})}{(1 - R^{\frac{1}{2}})} \dots . . (3)$$

و يرتبط K معامل التخامد بشكل أساسي مع معامل الامتصاص $\alpha(cm^{-1})$ بالعلاقة [12]:

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \Leftrightarrow K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots \dots (4)$$

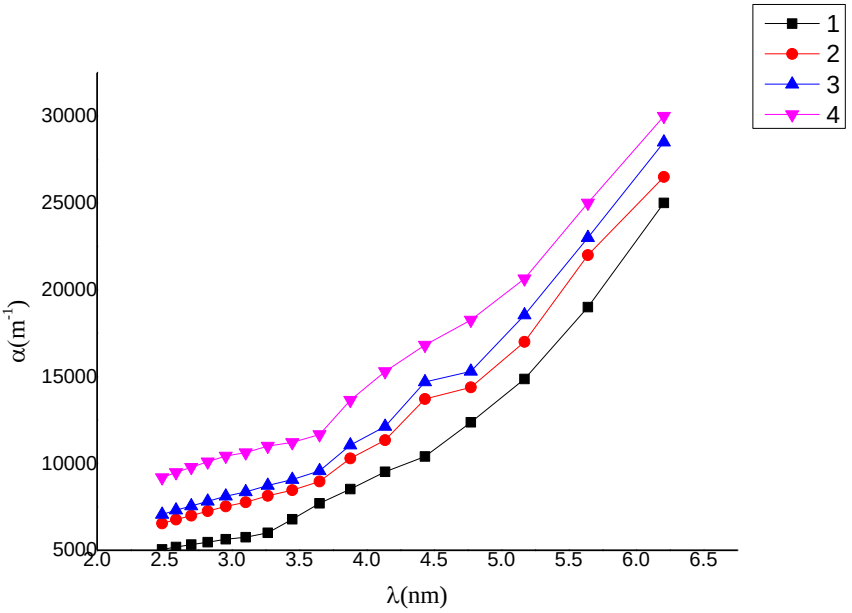
يبين الشكل (6) قرينة الانكسار للأفلام المحضرة



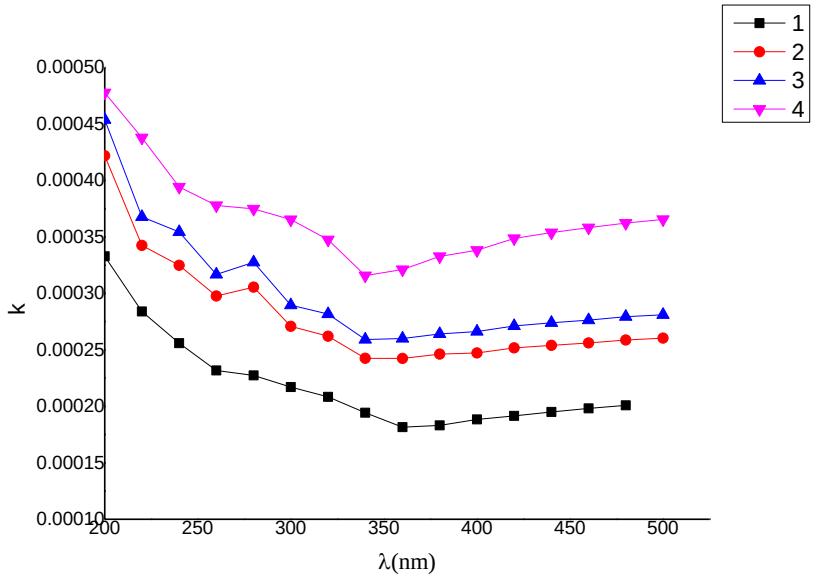
الشكل (6) قرينة الانكسار للأفلام المحضرة

نلاحظ من الشكل ان قيمة قرينة الانكسار تزداد مع تزايد نسبة SiO_2 في المزيج من $PVA:SiO_2$ و هذه النتائج قريبة من بعض الأعمال العلمية [2].

يبين الشكل (7) و (8) معامل الامتصاص و معامل التخامد على التوالي للأفلام المحضرة.



الشكل (7) معامل الامتصاص للأفلام المحضرة



الشكل (8) معامل التخامد للأفلام المحضرة

4-ثوابت العزل الكهربائي :

يعطى ثابت العزل الكهربائي العقدي ε_c بالعلاقة :

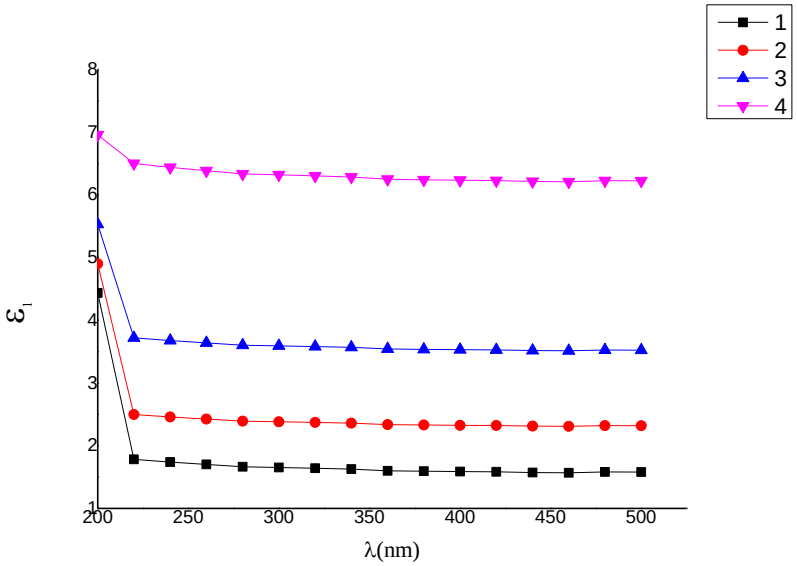
$$\varepsilon_{com} = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2) = n_{com}^2 = (n + ik)^2 \ldots\ldots (5)$$

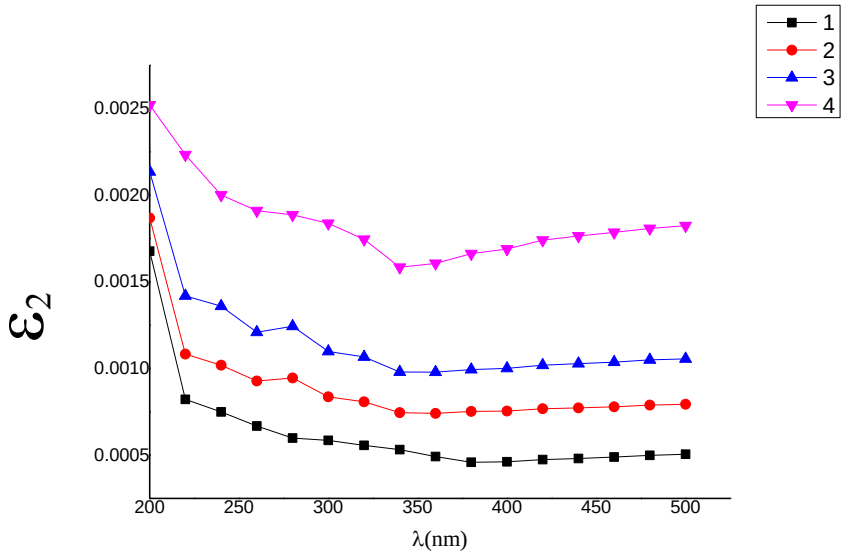
من هذه العلاقة نستنتج قيمتي ثابت العزل الكهربائي الحقيقي و التخيلي :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \ldots. (6)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \ldots\ldots (7)$$

يبن الشكل (9) ثابتي العزل الحقيقي و التخيلي للأفلام المحضرة .



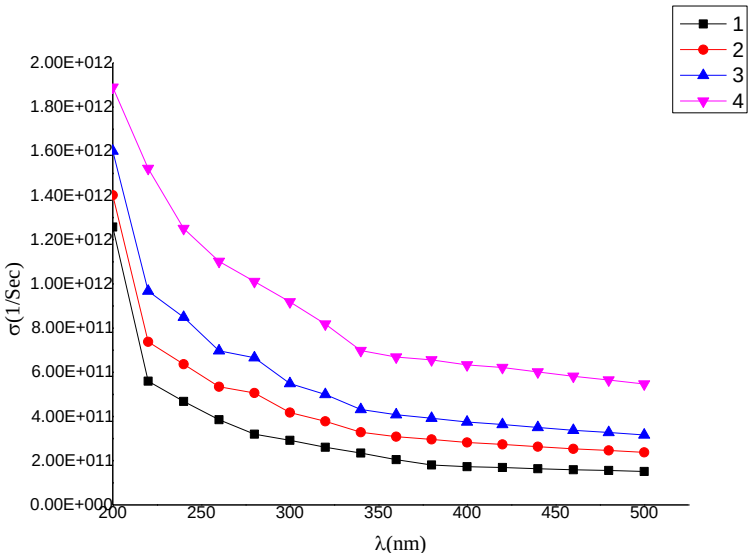


الشكل (9) ثابت العزل الحقيقي و التخيلي للأفلام المحضرة

حساب الناقلية الضوئية :

ترتبط الناقلية الضوئيةσ مع معامل الامتصاص α بالعلاقة [13]:

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{nc} \Rightarrow \sigma = \frac{\alpha nc}{4\pi} \dots\dots\dots (8)$$



الشكل (10) الناقلية الضوئية للأفلام المحضرة

نلاحظ من الشكل السابق ازدياد الناقلية الضوئية بازدياد نسبة تركيز SiO_2 في المزيج .

5.الاستنتاجات و التوصيات:

1 – تم تحضير أفلام رقيقة من مزيج ($PVA:SiO_2$) بطريقة القولبة انطلاقاً من محلول (Sol-gel) للبادىء (TEOS) مع محلول (PVA).

2– لوحظ تناقصاً في عرض المجال المحظور للأفلام المحضرة مع زيادة تركيز (SiO_2) في المزيج ، و زيادة في الناقلية الضوئية مع زيادة تركيز (SiO_2) في المزيج.

نوصي بـ :

1 – تحضير الأفلام عند تراكيز أخرى وبتغيير درجات حرارة عند التحضير.

2 – دراسة تأثير إضافة (SiO_2) إلى المزيج على الخصائص الحرارية والكهربائية والميكانيكية للأفلام المحضرة.

6.المراجع:

1- N.Muhamad et el**, Synthesis of PVA/SiO2 Nanofibers by Electrospinning Method for Supercapacitor Separators**, IPTEK proceedings series No.(6) (2020), ISSN (2345-6026)

2- H.Ahmed et al**, Lower Cost and Higher UV-Absorption of Polyvinyl Alcohol/ Silica Nanocomposites For Potential Applications,** Egyptian Journal of Chemistry, *Egypt. J. Chem.* 63, No. 2 (2020)

3- Tahira Pirzada and Syed Sakhawat Shah**, Water-Resistant Poly(vinyl alcohol)-Silica Hybrids through Sol-Gel Processing**, *Chem. Eng. Technol.* 2014, *37*, No. 4, 620–626

4- B. Karthikeyan, et al, **Optical, vibrational and fluorescence recombination pathway properties of nano SiO2-PVA composite films**, Optical Materials 90 (2019) 139–144

5- M.Edwin et al, **a review of polyvinyl alcohol derivatives: promising material for pharmaceutical and biomedical applications, African journal of pharmacy and pharmacology**, vi.8(24), pp:674-684,2014

6- P. Balaji Bhargav et al, **Investigations on electrical properties of (PVA:NaF) polymer electrolytes for electrochemical cell applications**, Current Applied Physics 9 (2009) 165–171

7- Shobhna Choudharya and R. J. Sengwa, **Anomalous Dielectric Behaviour of Poly(vinyl alcohol)- Silicon Dioxide (PVA-SiO2) Nanocomposites**, International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC 2015), AIP Conf. Proc. 1728, 020420-1–020420-6

8- Zongli Xie el al , **Sol-gel Derived Poly(vinyl alcohol)/Maleic Acid/Silica Hybrid Membrane for Desalination by Pervaporation**, journal of membrance science, 2011, volume 383, issues1-2

9- Hu Pingan el al, **A silica/PVA adhesive hybrid material with high transparency, thermostability and mechanical strength**, RSC Adv., 2017, 7, 2450–2459

10-Ahmed Hashim, Majeed Ali Habeeb,Ghaidaa Abdul Hafidh, Ayad Mohammad, Angham.G.Hadi, Hussein Hakim**, Study of the**

Effect of Berry Paper Mulberry on Optical Properties of Poly Methyl Methacrylate, J.Baghdad for Sci., Vol.11, No.2, (2014).
11-Ibrahim R.Agool, Majeed Ali, AhmedHashim, **Polyvinyl alcohol- Poly-acrylic acid-Titanium Nanoparticles Nanocomposites:Optical Properties**, Advances in Natural and Applied Sciences, Vol.8, No.15, (2014).
12-Majeed Ali Habeeb, Hussein Hakim, Ahmed Hashim, **Studying the Optical Properties of (PVA-PEG-KBr) Composite**, International Journal of Science and Research, Vol.3, No.10, (2014).
13-Ahmed Hashim, Noor Hamid, **UV-Absorption for Biological Application of (Polymer- Carbide) Nanocomposites**, Research Journal of Agriculture and Biological Sciences, Vol.13, No.1, (2018).