دراسة الخصائص الكهربائية للمتراكبات البوليمرية النانوية (البوليمر اثيلين واطئ الكثافة LDPE المشوب بأوكسيد الخارصين ZnO)

ماهر حسن رشيد سفير عبد الكريم عبد الرحيم عبدالامير خلف عرط

قسم العلوم- فرع الفيزياء /كلية التربية الأساسية / جامعة بابل

محمد هادي شنين فؤاد زهير رزوقي

قسم العلوم- فرع الفيزياء /كلية التربية الأساسية / جامعة بابل

maher-hasan88@yahoo.com

الخلاصة

تضمن هذا البحث دراسة بعض الخصائص الكهربائية المستمرة (D.C) والمتناوبة (A.C) للمتراكبات النانويه البوليمرية المتكونة من إضافة نسب وزنية مئوية مختلفة (٠،١٠،٢٠،٣٠،٤٠،٤٥،٥٠) من (ZnO) النانوية الى البولي اثيلين واطئ الكثافة (LDPE). قياسات الاشعة تحت الحمراء أشارت إلى تغير طفيف في التراكيب الكيميائية، وحيود الأشعة السينية للأغشية البوليمرية ليس لا تظهر فيها قمم (تركيب غير متبلور) وتظهر القمم بعد إضافة المادة النانوية. حيث وجدنا ان التوصيلية المستمرة تزداد بزيادة درجات الحرارة لكل التراكيز المضافة كلها، وطاقة التنشيط تتناقص مع زيادة التراكيز المضافة من (ZnO) النانويه، بينما أشارت الخواص الكهربائية المتناوبة الى أن ثابت العزل الكهربائي والفقدان العزلي الكهربائي كلاهما يتناقصان بزيادة تردد المجال المسلط ولمختلف التراكيز المضافة ويزدادان بزيادة تراكيز الماده المضافة.

الكلمات المفتاحية :- الخصائص الكهربائية، المتراكبات النانوية، الجسيمات النانوية

Study of the Electrical Properties of Nanomatellite Polymers (for Low-Density Polyethylene LDPE ZnO)

Abstract

Some electrical properties have been studied of polymer nanocomposites films prepared by pressure technique. This study includes some (D.C & A.C) electrical test for (LDPE-ZnO) polymer nanocomposities with different concentration as (0,10,20,30,40,45 and 50) wt.% of (ZnO) .The FT-IR measurements refer to that no change on chemical structures except some minor variations. XRD of polymers films without additive have no peaks (amorphous structure) but after adding nanomaterial the peaks are appearing. D.C. conductivity of the nanocomposites have been increased with increasing temperature at different concentrations of (ZnO) nanoparticles. The activation energy decreases with increasing the concentrations of the nanoparticles additives. The A.C electrical properties show that the dielectric constant and dielectric loss decrease with increasing the frequency of applied electrical field and they increase with increasing of the concentration of nanoparticles.

Key words: Electrical properties, nanoelectronics, nanoparticles

١- المقدمة

تمتاز البوليمرات بأنها ذات جزيئات كبيره تتكون من وحدات متكرره اصغر منها تدعى بالمونيمرات، أذ تصطف هذه الجزيئات بشكل خطي أو متفرع أو متشابك [Nicolson, 2006]. تعد البوليمرات ذات اهميه بالغه نظرا لخصائصها المتعدده، حيث تنفرد البوليمرات بمجموعه من الخصائص المميِّزه منها، خصائص ميكانيكية مثل اللدونه والمرونه وغيرها، وكذلك خصائص كهربائية جيده تمكنها من الولوج في العديد من التطبيقات [da Silva *et.al*,2005; Ray *et. al*., 2009]. حيث ان اغلب المواد البوليمريه تمتاز

بخواص عزلية نشطت تطبيقاتها في المجالات الالكترونية والكهربائية بشكل واسع مثل، تغليف الاسلاك الكهربائية وصناعة الأبدان البلاستيكية، ادى التطور العلمي الواسع في تغيير خصائص المواد البوليمرية بطرائق عده منها طريقة التشويب والاضافة. حيث تتم اضافة بعض المواد ذات الخصائص المهمه للمواد البوليمرية بغية تحسين خصائصها سواء أكانت تلك الخصائص كهربائية او ميكانيكية او حرارية او بصرية وغيرها من الخصائص، وينتج عن العمليه بعد الاضافه او التشويب ماده ذات خصائص جديده تدعى تلك الماده بالماده المتراكبه [النعيمي وأسماء، 2005]. في بحثنا الحالي تم اضافة جسيمات نانويه من اوكسيد الخارصين الى البولي اثيلين واطئ الكثافة والهدف من ذلك هو دراسة التغيرات التي تحصل في الخصائص الكهربائيه.

٢- الجزء العملي .

يتضمن هذا الجزء ثلاثة محاور المحور الاول يتضمن وصف المواد المستعملة والمحور الثاني يوضح طريقة تحضير العينات وتهيأتها للاختبار والقياس، اما المحور الثالث يتطرق الى الاجهزة المستعملة في كيفية إجراء الفحوصات وطريقة القياس.

المحور الاول : المواد المستعملة:-

تم تجهيز البولي اثيلين واطئ الكثافة (LDPE) على شكل حبيبات من احدى الشركات الاجنبية المعتمدة حيث ثبت ان الماده صالحة ومطابقة للمواصفات اللازمة لاجراء البحث. وكذلك تم تجهيز اوكسيد الخارصين (ZnO) على شكل جسيمات نانويه بابعاد nm(40-20) من احدى الشركات المعتمدة ايضا، أذا استعملت هذه المادة كمضافات مع البوليمر وبتراكيز مختلفة .

المحور الثاني: طريقة التحضير :-

حُضِّرت العينات بتقنية الكبس الحراري، حيث تم تحضير عينات مختلفة باختلاف التراكيز الوزنيه للشوائب المضافة المتمثلة باوكسيد الخارصين النانوي الى البولي اثيلين واطئ الكثافة الذي يعد المادة الاساس. المرحلة الاولى تتم بخلط حبيبات البولي اثيلين واطئ الكثافه(LDPE) مع الجسيمات النانويه (ZnO) في بوتقة صغيره لغرض الحصول على خليط متجانس قبل الكبس وكل حسب تراكيزه الوزنية. بعد ذلك يوضع الخليط المتجانس في المكبس الحراري تحت ضغط 10 MPa ودرجة حرارة 50^0c ولمدة دقيقتين لكل عينه ويتم إخراج العينة من المكبس بشكل اسطواني بإبعاد R=1cm وبسمك مختلف يتراوح من cm (0.4-0.5) وبحسب التراكيز ألوزنيه المضافة.

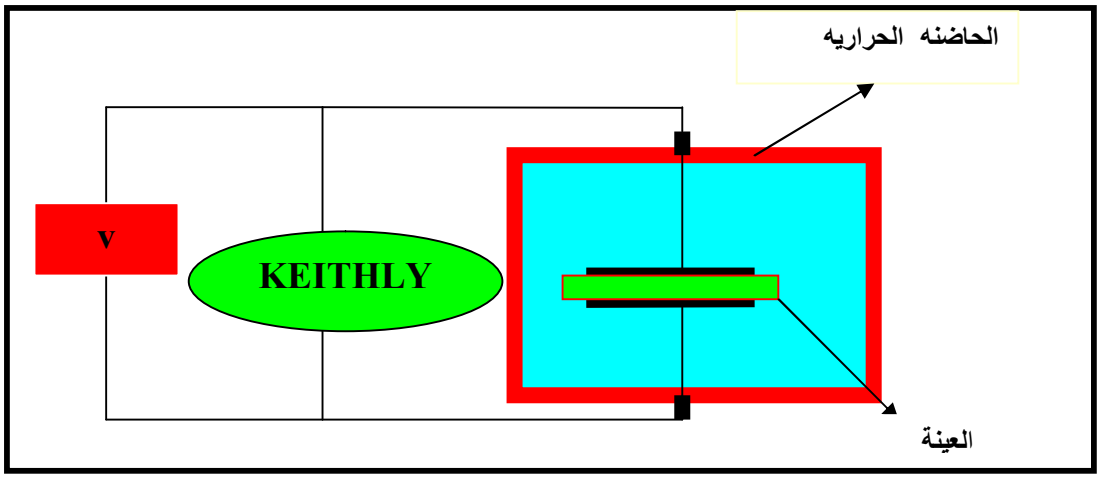
المحور الثالث:-

يتضمن هذا المحور شقين اساسين هما:-

اولاً:- القياسات الكهربائية المستمرة (D.C) :

تم حساب التوصيلية الكهربائية بقياس قيم المقاومة الكهربائية باستعمال جهاز **SOURSEMETER TYPE KEITHLY2400** مع تغير درجات حرارة ضمن مدى c˚(80-30) أذا

يوضع النموذج مع خلية الفحص(الخلية الكهربائية) في حاضنة حرارية كما في المخطط (١) وتسجل قيمة المقاومة الكهربائية بعد مدة (7) دقائق لكل عينة لضمان امتصاص العينة لدرجات الحرارة ثم نسجل القيم ولكل عينة.



مخطط (١) الدائرة الكهربائية المستعملة لقياس الخصائص الكهربائية المستمرة

يمكن حساب التوصيلية الكهربائية ($\sigma_{d.c}$)على وفق المعادلة آلاتية

[Kittel, 1986 ; Kovalchuk *et. al* .,2005]

$$\sigma_{d.c} = (1/\rho) = (L/R_e.S) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

إذ أن :-

ρ: المقاومة النوعية L:المسافة بين القطبين R_e: المقاومة S:مساحة المقطع العرضي

وتتغير قيمة التوصيلية الكهربائية أسياً مع درجة الحرارة المطلقة حسب المعادلة

[YU and Wong, 2007] :

$$\sigma = \sigma_o \exp[-E_a/K_BT] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

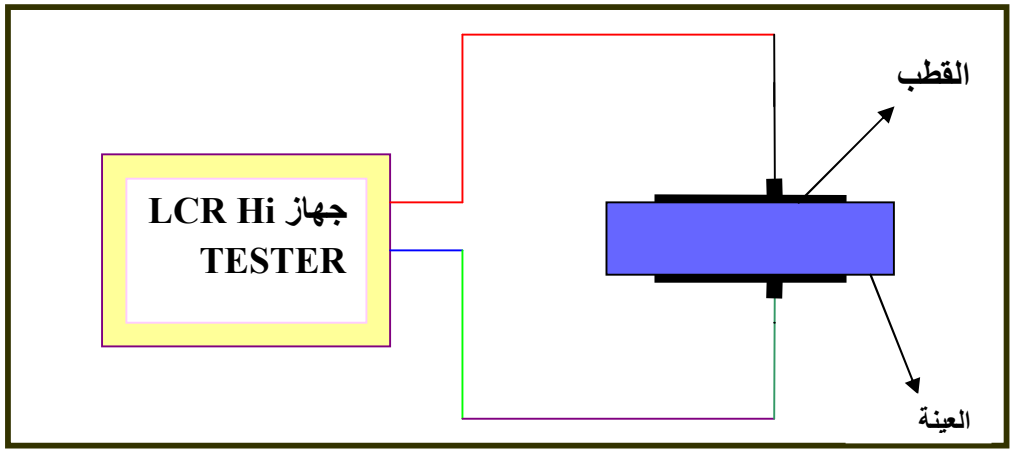
إذ إن:

σ_o: التوصيلية عند درجة حرارة E_a 30 ^{0}c : قيمة طاقة التنشيط T : درجة الحرارة بالكلفن

K_B: ثابت بولتزمان =1.38 *10^{-23} J/K

ثانياً:- القياسات الكهربائية المتناوبة (A.C) :

القياسات الكهربائية المتناوبة تضّمنت قياس السعة (capacitance) والفقدان العزلي كدالة لتردد المجال الكهربائي المتناوب المسلط في درجة حرارة الغرفة باستعمال جهاز **HIOKI 3532-50 LCR Hi TESTER (JAPAN)**، الشكل(٢) مخطط دائرة A.C.



مخطط (٢) الدائرة الكهربائية المستعملة لقياس الخصائص الكهربائية المتناوبة

ويمكن حساب ثابت العزل الكهربائي (ε) باستعمال المعادلة الآتية [الراوي وأخرون، ١٩٨٨]:

$$X = \frac{C_P}{C_0} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

C_P تمثل سعة المادة العازلة، C_0 تمثل سعة المادة في الفراغ وبهذا فإن عامل الفقدان الذي يمثله ظل الزاوية (δ) سيكون

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

وبعد إيجاد الفقدان العزلي يمكن حساب التوصيلية الكهربائية المتناوبة

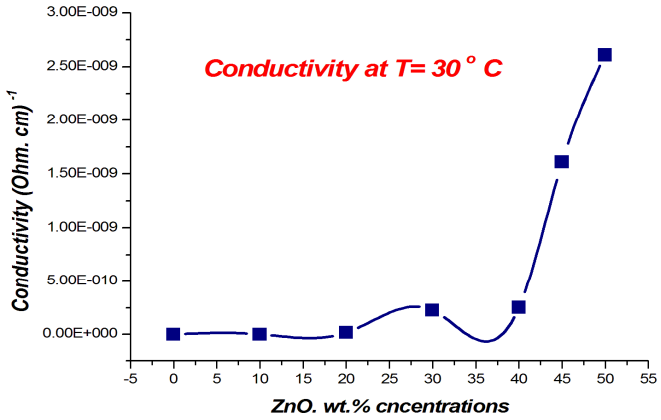
$$\sigma_{a.c} = \omega \varepsilon_o \varepsilon'' \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

$\omega = 2\pi f$ تمثل التردد الزاوي ، ε_o السماحية في الفراغ وتساوي $8.85*10^{-12}$ $C^2/N.m^2$

٣- النتائج والمناقشة

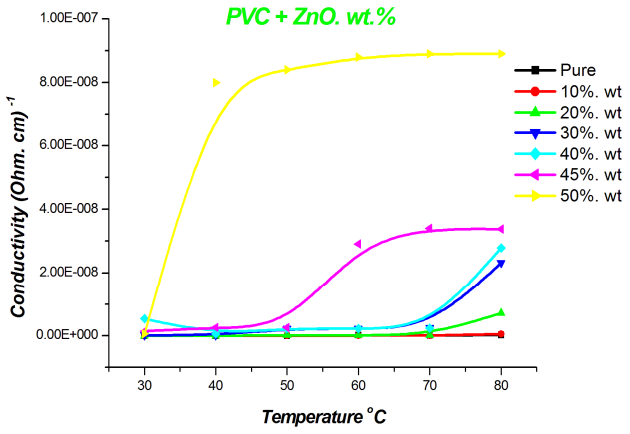
القياسات الكهربائية المستمرة The D.C electrical properties

الشكل(١) يبين تغير التوصيلية الكهربائية لمتراكبات البوليمرية مع الجسيمات النانوية عند درجة حرارة الغرفة، أذ نلاحظ ان التوصيلية الكهربائية للبولمير بولي اثيلين واطئ الكثافه (LDPE) تزداد بزيادة تراكيز اوكسيد الخارصين الوزنية وتفسير هذه الزيادة هو أن الأيونات الموجودة في البوليمر تكون معزولة عن بعضها البعض داخل الوسط المتراكب وعند اضافة تراكيز عالية من الجسيمات النانوية سوف تتكوّن شبكة متصلة داخل المتراكبات تحوي على مسارات تسمح لحاملات الشحنة من المرور خلالها إذ تمر حاملات الشحنة خلال المسارات التي تكون مقاومتها الكهربائية أوطئ-AI ; aksu and aydogdu, 2009]. Bermany *et.al.*, 2013]



الشكل (١) تغير التوصيلية الكهربائية المستمرة للمتراكبات البولميرية النانوية(LDPE-ZnO) كدالة لتركيز المادة المضافة (ZnO) عند درجة حرارة الغرفة .

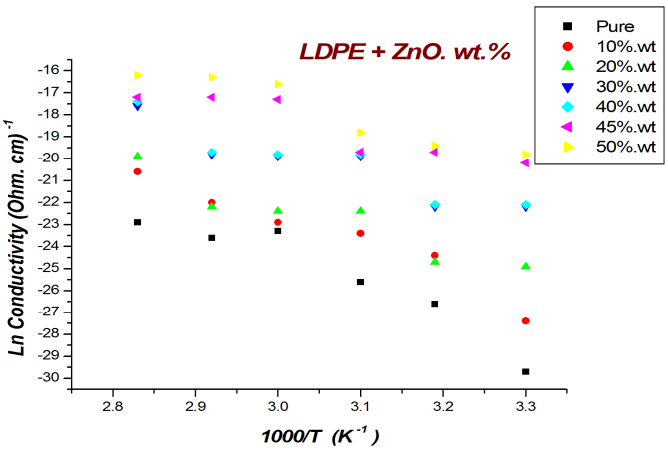
الشكل(٢) تغير التوصيلية الكهربائية للمتراكبات البوليمرية النانوية مع درجة الحرارة أذ نلاحظ إن التوصيلية الكهربائية تزداد للبولمير بولي اثيلين واطئ الكثافة (LDPE) وكذلك تزداد للمتراكبات البوليمرية النانوية (LDPE-ZnO) مع زيادة درجة الحرارة أي إنّ هذه المواد تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب أي تقل مقاومتها مع ارتفاع درجة الحرارة. وتفسير هذا هو ان السلاسل البوليمرية والجسيمات النانوية تعمل مراكز لقنص حاملات الشحنة المنتقلة بعملية الوثب (القفز)، وبارتفاع درجة الحرارة تزداد حركة السلاسل البوليمرية وتتحرك تبعا لها الجسيمات النانوية(ZnO) فينتج عن ذلك تحرير لحاملات الشحنة المقتنصة فتزداد التوصيلية للعينات جميعها نتيجة لزيادة حاملات الشحنة وتحركاتها[Hamzah et. *al*., 2008] .



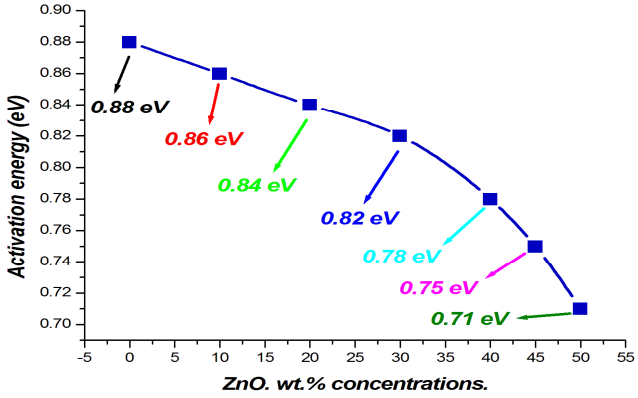
الشكل (٢) تغير التوصيلية الكهربائية المستمرة مع زيادة درجة الحرارة للمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO)

الشكل (٣) يوضح العلاقة بين (ln conductivity) **lnσ** ومقلوب درجة الحرارة المطلقة للمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO) تم حساب طاقة التنشيط باستخدام معادلة (٢) حيث يظهر لنا وجود قيم عالية لطاقة التنشيط في حالة البوليمر النقي وتبدأ هذه القيم بالتناقص عند اضافة النسب الوزنية من الجسيمات النانوية (ZnO) وتفسير هذا ،هو نتيجة تأثيرات الشحنة الفراغية إذ تؤدي إضافة تراكيز قليلة من الجسيمات

النانوية الى توليد مستويات موضعية في فجوة الطاقة الممنوعة والتي تعمل مركزآ لقنص حاملات الشحنة وتنتقل حاملات الشحنة بين هذه المراكز بطريقة القفز او الوثب (Hopping) وكلما ازدادت اضافة النسب الوزنية من الجسيمات النانوية للبوليمر سوف يؤدي زيادة المراكز وبالتالي تنخفض طاقة التنشيط كما هو موضح بالشكل (٤) للمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO) ومن هذا يتضح أن الية التوصيل في العينات هي الوثب (Hopping) وان القيم الواطئة لطاقة التنشيط تعزى الى تكون شبكة متصلة من الجسيمات النانوية(ZnO) تحوي مسارات داخل المادة المتراكبة البولمرية النانوية وتسمح لحاملات الشحنة من المرور خلالها و بذلك تقل طاقة التنشيط [Hamzah *et.al*,2009] .



الشكل(٣) تغير (ln (conductivity مع مقلوب درجة الحرارة المطلقة للمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO)

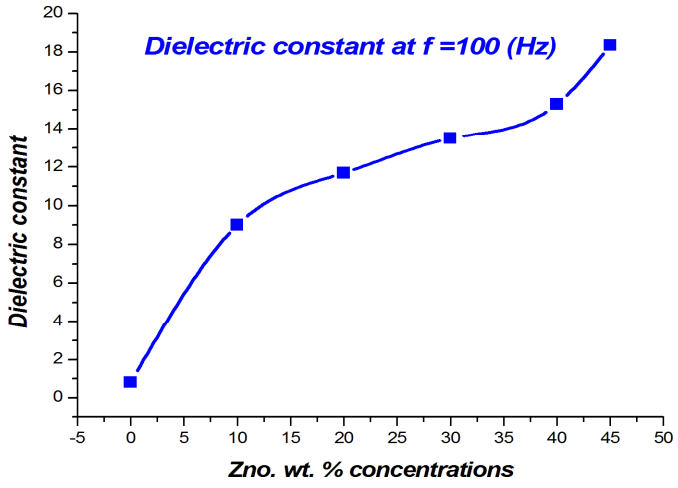


الشكل (٤) يوضح تغير طاقة التنشيط مع التركيز لمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO)

الخصائص الكهربائية المتناوبة The A.C electrical properties

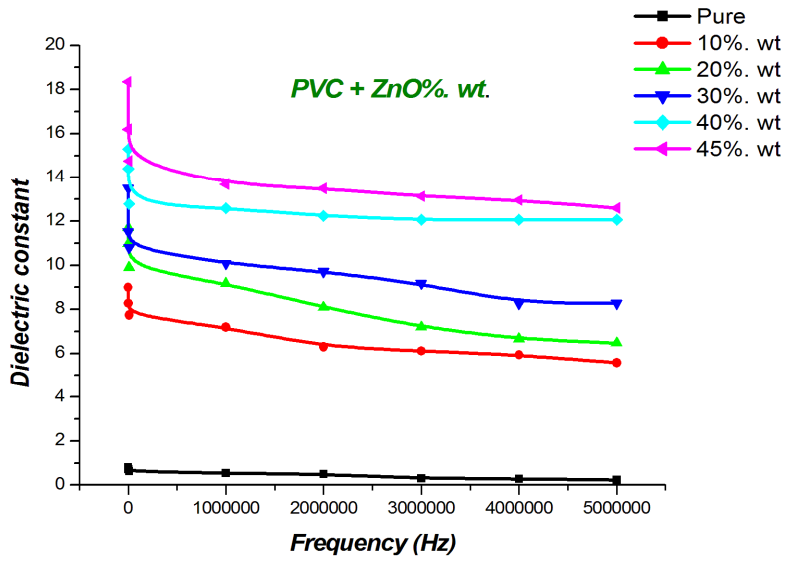
تضمنت هذه الخصائص حساب ثابت العزل والفقدان العزلي اللذان يعدان من اهم خواص A.C المقاسة باستعمال المعادلتين(3)،(4) ضمن مدى تردد (5MHz-100Hz) وحساب التوصيلية الكهربائية المتناوبة $\sigma_{a.c}$ من المعادلة(5) بعد التعويض عن القيمة المقاسة للفقدان العزلي. الشكلان (٥) و(٦) ويوضحان تأثير أضافة الجسيمات النانوية (ZnO) في ثابت العزل لمتراكبات البولمرية النانوية (LDPE -ZnO) ويلاحظ من

الشكلين أن ثابت العزل والفقدان العزلي يزدادان بزيادة النسب الوزنية للجسيمات النانوية وسبب الزيادة في قيمة ثابت العزل والفقدان العزلي يعود الى تكون شبكة متصلة من الجزيئات النانوية داخل المادة المتراكبة. فعند التراكيز الواطئة تكون الجزيئات النانوية بشكل عناقيد أو مجموعات مفصولة عن بعضها بعض الأخر فنلاحظ أن ثابت العزل يزداد زيادة قليلة ولكن عندما يكون تركيز النسب الوزنيه عالياً فان الجزيئات النانوية تكون شبكة متصلة داخل الوسط المتراكب وبذلك تزداد قيمة ثابت العزل بزيادة تركيز المضاف .[Revanasiddappa *et. al*.,2007]



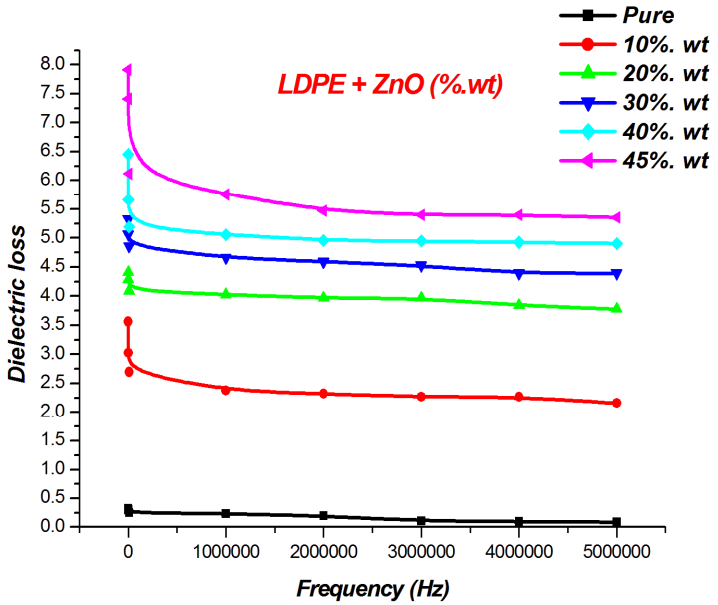
شكل (٥) تغير ثابت العزل للمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO) كدالة لتركيز المادة النانوية المضافة (ZnO)عند درجة حرارة الغرفة و تردد ١٠٠ Hz

ويبين الشكل (٦) تغير ثابت العزل لمتراكبات البوليمرية النانوية(LDPE-ZnO) مع تردد المجال الكهربائي المسلط، ويلاحظ من هذا الشكل انخفاض قيم ثابت العزل مع زيادة تردد المجال المسلط إذ أن زيادة التردد يؤدي إلى نقصان مساهمة الاستقطاب البيني إلى الاستقطاب الكلي أذ يكون أكثر أنواع الاستقطاب إسهاما في الترددات الواطئة ويقل مع زيادة التردد مما يؤدي إلى نقصان قيم ثابت العزل لجميع عينات المتراكبات البوليمرية النانوية(LDPE-ZnO) مع زيادة تردد المجال الكهربائي. وتظهر انواع الاستقطاب الاخر في الترددات اللاحقة و تكون استجابة الاستقطابية الايونية لتغير تردد المجال قليلة مقارنة بالاستقطابية الالكترونية بسبب ان كتلة الايونات اكبر من كتلة الالكترونات إذ تستجيب الالكترونات لتذبذب المجال حتى الترددات العالية بسبب كتلة الإلكترون الصغيرة مما يجعل الاستقطابية الالكترونية هي الوحيدة عند الترددات العالية وكذلك يجعل ثابت العزل يكون ثابتآ تقريبا للعينات جميعها عند الترددات العالية التنشيط .[Hamzah *et. al*.,2009]



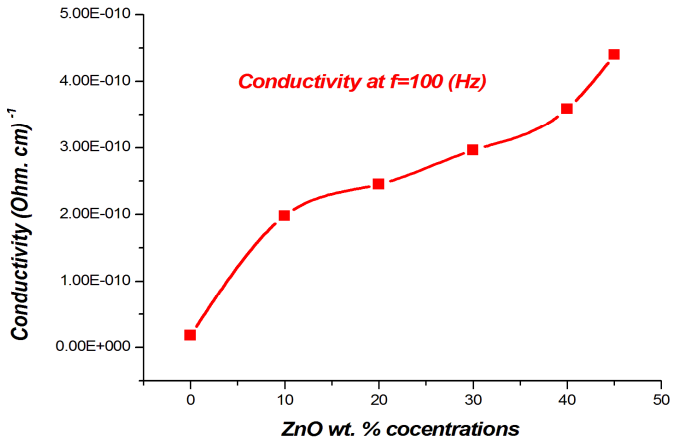
شكل (٦) تغير ثابت العزل للمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO) كدالة للتردد الكهربائي المسلط عند درجة حرارة الغرفة

الشكل(٧) يوّضح الفقدان العزلي كدالة" للتردد الكهربائي المسلط للمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO). أذ نلاحظ عندما يكون تردد المجال المسلط واطئا تكون قيمة الفقدان العزلي عالية وتقل بزيادة التردد وهذا يعزى إلى نقصان مساهمة الاستقطاب البيني عند زيادة التردد الكهربائي المسلط. كما نلاحظ ان قيمة الفقدان العزلي تزداد بزيادة التركيز للمادة النانوية المضافة(ZnO) وهذا يعزى إلى زيادة حاملات الشحنة الأيونية بزيادة تركيز المادة النانوية[Kontos *et. al.*,2007].

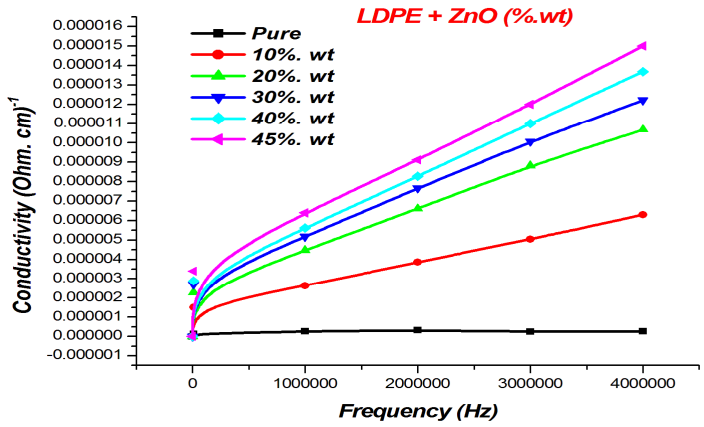


شكل (٧) تغير الفقدان العزلي للمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO) كدالة للتردد الكهربائي المسلط عند درجة حرارة الغرفة

يبين الشكل(٨) تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة لمتراكبات البولميرية النانوية(LDPE-ZnO) عند تردد 100Hz ودرجة حرارة ^{0}C 30 ونلاحظ ان التوصيلية الكهربائية المتناوبة تزداد بزيادة التركيز للمادة النانوية المضافة(ZnO) وهذه الزيادة ناشئة اولاً: عن تأثيرات الشحنة الفراغية وتكون الجسيمات النانوية (ZnO) على شكل مجموعات أو عناقيد مفصولة عن بعضها بعض الأخر وثانياً: تزداد التوصيلية بزيادة تركيز المادة النانوية (ZnO) نتيجة زيادة حاملات الشحنة الأيونية وتكوين شبكة متصلة من الجسيمات النانوية (ZnO) داخل المادة المتراكبة [Vishnuvardhan ,2006]. ويبين الشكل (٩) تغير التوصيلية الكهربائية للمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO) مع التردد ويظهر من الشكل أن التوصيلية الكهربائية المتناوبة تزداد زيادة كبيرة عند زيادة الترددات الواطئة وهذا يعزى إلى الاستقطاب البيني الذي يحدث في الترددات فضلاً عن انتقال حاملات الشحنة بعملية الوثب وتكون زيادة التوصيلية قليلة عند الترددات العالية و تعزى هذه الزيادة حدوث الاستقطاب الالكتروني، وبذلك تزداد التوصيلية بزيادة التردد للنسب المختلفة كلها للمادة النانوية المضافة للمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO) [Vishnuvardhan ,2006].



الشكل (٨) تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة للمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO) كدالة لتركيز المادة النانوية المضافة (ZnO) عند درجة حرارة الغرفة وتردد 100 Hz



الشكل(٩) تغير التوصيلية الكهربائية المتناوبة للمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO) كدالة للتردد الكهربائي المسلط عند درجة الحرارة الغرفة

٤- الاستنتاجات Conclusions

١- تزداد التوصيلية الكهربائية المستمرة لبوليمر بولي اثيلين واطئ الكثافة (LDPE) مع زيادة تراكيز الجسيمات النانويه (ZnO) وتمتلك متراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO) مقاومة ذات معامل حراري سالب (تسلك سلوك أشباه الموصلات).

٢- تقل طاقة التنشيط في للمتراكبات البولميرية النانوية (LDPE-ZnO) بزيادة النسب الوزنية للمادة النانوية المضافة (ZnO) .

٣- يزداد كل من ثابت العزل الكهربائي والفقدان العزلي مع زيادة تركيز للمادة النانوية المضافة (ZnO) ويقلان مع زيادة التردد الكهربائي المسلط وبالتالي يمكن أستعمالها كمتسعات ذات سعة خزن كبيرة وخفيفة الوزن.

المصادر

النعيمي، أسماء عماد، ٢٠٠٥ ،" دراسة الخواص الكهربائية والبصرية للبوليمرات الخطية النقيــة والمــشوبة بالمركبات [$ZnO,CuSO_4$] "،رسالة ماجستير،كلية العلوم،جامعة الموصل.

الراوي، صبحي سعيد، شاكر جابر شاكر، يوسف مولود حسن،١٩٨٨، "فيزيــاء الحالــة الــصلبة"، جامعــة الموصل.

Kovalchuk, A., Dolgov, L., Bugayova, L., Yaroshchuk, O., 2005, *The Peculiarities of Photopolymerization in the Composite ''Pre-polymer-TiO_2 Nanoparticles''*, J. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 427, 191-(503)-200-(512).

AI-Bermany, A. K. J., khalaf, A., and Hussein, J. M. A., 2009," *Prepare and Study Some Mechanical and Electrical Properties of KAI(SO4)$_2$.12H_2O as Aqueous Solutions*" Chem. and Mater. Rese. ISSN 2224-3224, 2225-0956, Vol.3, No.7, (2013) Aksu, C., Canbay, A. Aydogdu, *Micro structure Electrical and Optical Characterizationof Zn0-NiO-SiO_2 Nanocomposite Synthesized by Sol-Gel Technique*Turkish J. Sci. & Techn., 4(2), 121-126.

Kittel, C., 1986, "*Introduction To Solid State Physics",*^{6th} Ed ,John,Wiley And Son Inc.

kontos, G. A., Soulintzis, A.L., and karahaliou, p.k., 2007,*"J. express polymer letters*" Vol .1,No.12, p. 781-789.

Hamzah, M., Saion, E., Kassim, A., and Yousuf, M., 2008, "*Temperature dependence of AC Electrical conductivity of PVA-PPy-$FeCl_3$ composites polymer Films"*, MPJ. Vol. 3, No. 2 ,pp. 24-31.

Hamzah M., Saion E., Kassim A., Mahmud E. and Shahrim I. J., 2009, for the advancement of Sci. Vol. 1, No. 1 ,pp. 9-14.

da Silva, J. E. P., Temperini, M. L. A., de Torresi., S. I. C., Braz. J., Chem. Soc. 16 322. 2005.

Nicolson, J.W., 2006," The Chemistry of Polymer" , the Royal Society of Chemistry, ISBN 978-0-85404-3, pp10.

Revanasiddappa M., Raghavendra S. C., Khasim S. and Vishnuvardhan T. K. J., 2007, of Bull. Korean chem. Soc. Vol. 28 , No.7, pp.1104-1108.

Vishnuvardhan , T. K., 2006, "Brazil Bull. Mater. Sci. ",Vol .29,No.1, p. 77-83.

Ray,S.,Easteal, A.J.,Cooney,R.P., Edmonds, N.R., 2009, Mater Chem. Phys.113 829.

YU, S., Wong, W.M., Juay, Y.K., Yong, M.S., 2007,*The characteristics of carbon nanotube reinforced poly(phenylene sulphide) nanocomposites* J. SIMTech Technical Reports, 8 (2), 71-75.