A study of some optical properties of polymer Carboxy methyl Cellulose (CMC) By exposure to radiation and then Gamma

دراسة بعض الخصائص البصرية لبوليمر كاربوكسي مثيل السليلوز (CMC) قبل تعريضة لأشعة كاما وبعدها

غيداء جبار هبي / قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة كربلاء

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة بعض الخصائص البصرية لبوليمر كاربوكسي مثيل السليلوز (CMC) في مدى الاطوال الموجية (300-1100 nm) قبل وبعد تعرضه لأشعة كاما ولفترتين زمنيتين 5 min و 15 min باستخدام المصدر المشع السيزيوم (C_S^{137}) وفي درجة حرارة الغرفة .

حيث تم ايجاد الامتصاصية والنفاذية للبوليمر وحساب معاملي الامتصاص والخمود وفجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح والممنوع .

اظهرت النتائج تأثير واضح لأشعة كاما على الخصائص البصرية لبوليمر (CMC) حيث لوحظ ان قيم معاملي الامتصاص والخمود تزداد بزيادة مدة التشعيع في حين تقل قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح والممنوع مع زيادة فترة تعريض البوليمر لأشعة كاما .

Abstract

This work was carried out to study some the optical properties of polymer Carboxy methyl Cellulose (CMC) in the range of wave lengths (300 – 1100 nm) before and after exposure to gamma rays and two time periods 5 min and 15 min by using radiation source (C_S^{137}) at room temperature .

We found where the absorbance and transmittance of the polymer and the calculation of Absorption and the Extinction coefficients and the optical energy gap of allowed and forbidden indirect electronic transition .

The results showed a clear impact of the Gamma ray on the optical properties of the polymer (CMC)Where it was noted that the absorption coefficients lethargy values increased with increasing duration of irradiation While less optical energy gap values of allowed and forbidden indirect electronic transition with increasing the gamma ray doses .

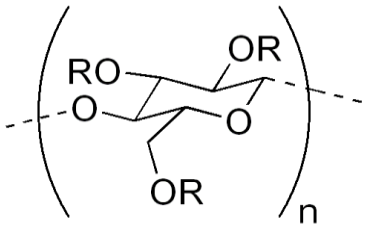
1. المقدمة Introduction

يعتبر علم البوليمرات أحد العلوم الكيميائية الحديثة حيث أن تركيب الجزيئات العملاقة والتي سميت بالبوليمرات لم يعرف بالتحديد الا بعد عام 1920م حيث استخدم الأنسان القديم البوليمرات الطبيعية قبل مئات القرون .

وتعرف البوليمرات بانها جزيئات ضخمة مكونة من ارتباط عدد كبير من الجزيئات الصغيرة مع بعضها البعض وتسمى هذه الجزيئات الصغيرة (مونومرات) ، إن كلمة (بوليمر) لاتينية الأصل وهي مركبة من مقطعين هما بولي (poly) وتعني متعدد ومير (mer) وتعني جزء أو وحدة ، لذلك فأن كلمة (polymer) تعني متعدد الأجزاء أو متعدد الوحدات [1] .

يعتبر بوليمر كاربوكسي مثيل السليلوز عالي اللزوجة High Viscosity Carboxy methyl Cellulose (H.V CMC) من البوليمرات الخطية الايونية وهو احد مشتقات السليلوز الذائبة في الماء [2] . ان درجة الانصهار البلورية لهذا البوليمر هي (500 K) والصيغة الكيميائية لهذا البوليمر هي (-CH_2-COOH-) ويتم تصنيع كربوكسي ميثيل السليلوز عن طريق تفاعل القلويات المحفزة من السليلوز مع حمض الكلورو أسيتيك . المجموعات القطبية (حامض عضوي) الكربوكسيل يجعل السليلوز القابلية على الذوبان والتفاعل كيميائيا [3].

يستخدم كاربوكسي ميثيل السليلوز في علوم الغذاء باعتباره معدل اللزوجة أو مثخن ، وتحقيق الاستقرار في المستحلبات في مختلف المنتجات بما في ذلك الآيس كريم حيث يستخدم كمادة مضافة للغذاء بسبب كونه غير سام وغير مسبب للحساسية هو أيضا يضاف الى المنتجات غير الغذائية مثل معجون الأسنان، الملينات، حبوب الحمية ، والمنظفات والمنتجات الورقية المختلفة والشكل رقم (1) يوضح تركيب المونومير لبوليمر (CMC) [4,5] .



$R = H \text{ or } CH_2CO_2H$

الشكل رقم (1) تركيب المونومير لبوليمر (CMC) .

2. الجزء النظري Theoretical Part

الخصائص البصرية Optical Properties

نتيجة لسقوط الضوء على المادة تحدث عدة تفاعلات منها عملية الامتصاص حيث ان جزء من الضوء الساقط على المادة يمتص من قبلها اما الجزء الاخر فيمر من خلال المادة فيدعى بالضوء النافذ والجزء المتبقي ينعكس عن سطح المادة فيدعى بالضوء المنعكس وحسب معادلة بير لامبرت (Beer - Lambert law) [6]:

$$R+A+T=1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

حيث ان R هي الانعكاسية ، A الامتصاصية و T النفاذية .

أما معامل الامتصاص (Absorption Coefficient) والذي هو التناقص في فيض طاقة الاشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المساحة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ويرمز له (α) فقد تم حسابة من العلاقة التالية [7]:

$$\alpha = 2.303 \ \frac{A}{d} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

اذ ان (d) هو سمك العينة المستخدمة وكان (1cm) لذلك فان وحدة معامل الامتصاص هي (cm^{-1}) . اما النفاذية (Transmittance) والتي يرمز لها بالرمز (T) تعرف بانها النسبة بين طاقة الضوء النافذ من السطح الى طاقة الضوء الساقط على السطح وتعطى بالعلاقة التالية [8,9] :

$$T = e^{-2.303 * A} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

وقد تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح والممنوع من العلاقة التالية :

$$(\alpha h\upsilon) = A\ (h\upsilon - E_g)^m \quad \ldots\ldots\ldots(4)$$

اذ ان ($h\upsilon$) هي طاقة الفوتون الساقط و (E_g) فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر و (m) هو معامل اسي يعتمد على نوع الانتقالات فاذا كانت قيمة (m=2) فان الانتقالات تكون من النوع غير المباشر المسموح اما اذا كانت قيمة (m=3) فان الانتقالات تكون من النوع غير المباشر الممنوع [10].

اما معامل الخمود (Extinction Coefficient) الذي يرمز له (K) وهو الجزء المفقود من طاقة الضوء الساقط نتيجة تفاعل الضوء الساقط مع جسيمات الوسط فقد تم حسابه من المعادلة التالية :

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4 \pi} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

حيث ان λ هو الطول الموجي بوحدة (nm) و(α) معامل الامتصاص بوحدة (cm^{-1}) وعليه فان معامل الخمود يكون مجرد من الوحدات [11].

3. الجزء العملي Experimental part

تحضير العينات Specimens parathion

في هذا البحث تم تحضير محلول من بوليمر بولي كاربوكسي مثيل السليلوز عالي اللزوجة بتركيز (1gm/ml) من خلال اذابة حوالي (1gm) من البوليمر في حجم (100 ml) من الماء المقطر باعتباره مذيب جيد لهذا البوليمر ، وعدم خطورته على الاجهزة . حيث تم اذابته من خلال التحريك المستمر وتعريضه الى درجة حرارة تصل الى(60 $^{\circ}C$) لغرض الحصول على محلول متجانس وبعد ذلك ترك المحلول ليبرد لغرض حساب خصائصه البصرية وتم حساب التركيز لهذا المحلول من العلاقة التالية :

$$\text{التركيز} = \frac{\text{الوزن}}{\text{الحجم}} * 100\% \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(6)$$

الاجهزة المستخدمة

جهاز قياس الطيف

تم قياس الامتصاصية والنفاذية للعينات باستخدام جهاز قياس الطيف (UV-Visible) والمصنع من قبل شركة (Shimadzu) وهو مبرمج حاسوبيا للقيام بعملية المسح لكافة الاطوال الموجية حيث تم قياس الامتصاصية والنفاذية في مدى الاطوال الموجية من (300 – 1100 nm).

المصدر المشع Radiation Source

من اجل تشعيع العينات استخدم المصدر المشع السيزيوم (Cs^{137}) وهذا المصدر له عمر نصف ($T_{½}$= 30 year) وبفعالية اشعاعية (10^{-10} µci) عند تصنيعه في (11/2005) .

وقد تم حساب الفعالية الاشعاعية للمصدر المستخدم من المعادلة :

$$Á = A_{\circ} e^{-\lambda^{\circ} t} \quad \text{.....(7)}$$

حيث ان:

Á: الفعالية الاشعاعية بعد مرور فترة زمنية مقدارها (t)

$A_{\circ}$: الفعالية الاشعاعية عند التصنيع.

$\lambda_{\circ}$: ثابت الانحلال الاشعاعي ويعطى بالعلاقة التالية :

$$\lambda_{\circ} = \frac{0.693}{T_{½}} \quad \text{.....(8)}$$

حيث كانت الفعالية الاشعاعية للمصدر المشع (Cs^{137}) عند استخدامه هي ($0.99 * 10^{-10}$ µci) . ان مصدر السيزيوم باعث لفوتونات اشعة كاما بطاقة (0.662Mev) وقد وضع مباشرة تحت العينة قيد الدراسة لفترتين زمنيتين هما (5 min , 15 min) [12,13].

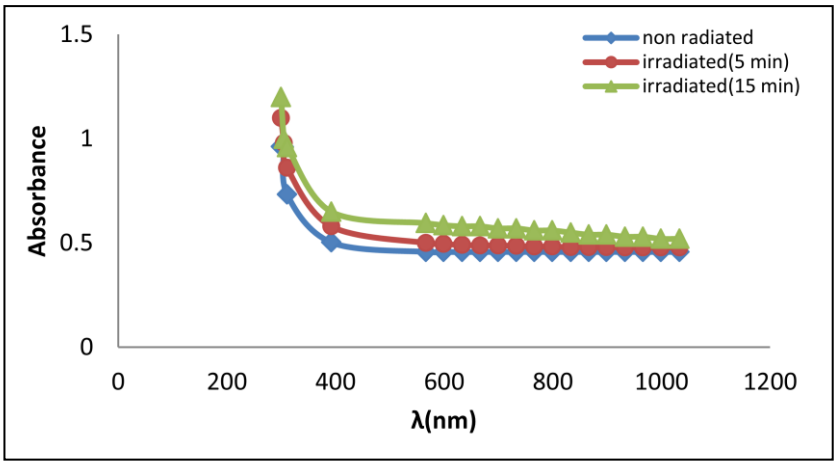
4. النتائج والمناقشة Results and Discussion

القياسات البصرية Optical Measurements

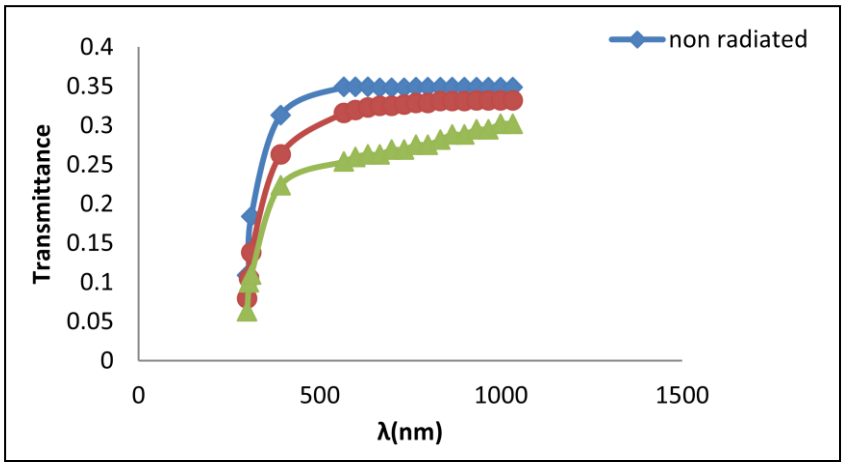
تم في هذا البحث ايجاد الخصائص البصرية لبوليمر (CMC) قبل وبعد تعريضها لأشعة كاما لفترتين زمنيتين (5 min ,15 min) حيث تم دراسة الامتصاصية ، النفاذية ، معامل الامتصاص ، معامل الخمود وفجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح والممنوع .

الامتصاصية Absorbance

تم قياس الامتصاصية والنفاذية لعينات من محلول بوليمر (CMC) قبل وبعد التشعيع حيث تم رسم منحني بياني بين قيم الامتصاصية والطول الموجي ضمن المدى من (300-1100 nm) للبوليمر قبل وبعد التشعيع كما موضح في الشكل رقم (2) ويلاحظ من الشكل ان اعلى قيمة للامتصاصية تحصل عند الطول الموجي (300 nm) اما عند الاطوال الموجية التي تكون اعلى من ذلك يصبح البوليمر نافذا للضوء وسبب ذلك هو انه بزيادة الطول الموجي للضوء الساقط يحدث نقصان في طاقة الضوء وبذلك فان الامتصاصية تنخفض وفقا لقانون بلانك كما ان قيم الامتصاصية بعد التشعيع تكون اكبر بقليل من قيمها قبل التشعيع. بينما خاصية النفاذية تسلك سلوك معاكس كما في الشكل رقم(3)يلاحظ ان قيم النفاذية بعد التشعيع تكون اقل من قيمها قبل التشعيع[14] .



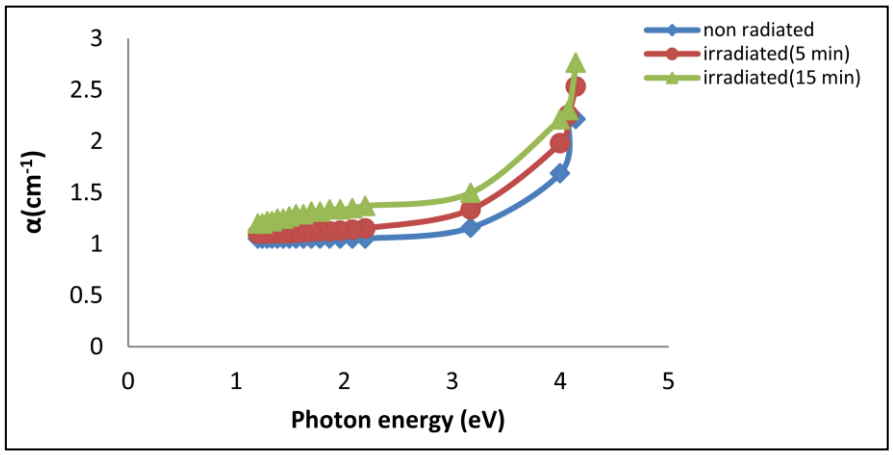
شكل رقم (2) العلاقة بين الامتصاصية والطول الموجي لبوليمر (CMC) قبل وبعد التشعيع .



شكل رقم (3) العلاقة بين النفاذية والطول الموجي لبوليمر (CMC) قبل وبعد التشعيع .

معامل الامتصاص Absorption coefficient

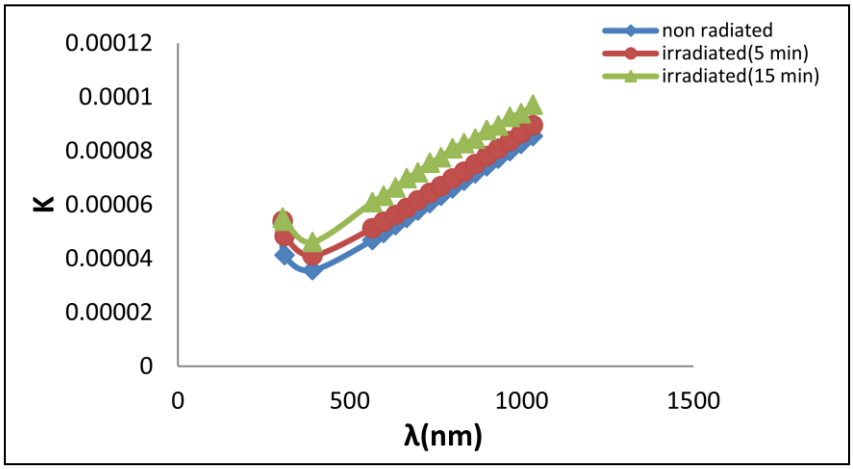
يوضح الشكل (4) العلاقة بين معامل الامتصاص (α) وطاقة الفوتون الساقط لبوليمر (CMC) قبل التشعيع وبعده حيث نلاحظ ان التغير في قيم معامل الامتصاص يكون صغير جدا عند الطاقات الواطئة وهذا يعني ان احتمالية الانتقالات الالكترونية تكون قليلة ، بينما عند الطاقات العالية يحدث تغير كبير في قيم معامل الامتصاص وهذا يدل على ان هنالك احتمالية كبيرة لحدوث الانتقالات الالكترونية . كما ان قيم معامل الامتصاص سوف تزداد بتأثير التشعيع .



شكل رقم (4) العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون لبوليمر (CMC) قبل وبعد التشعيع .

معامل الخمود Extinction coefficient

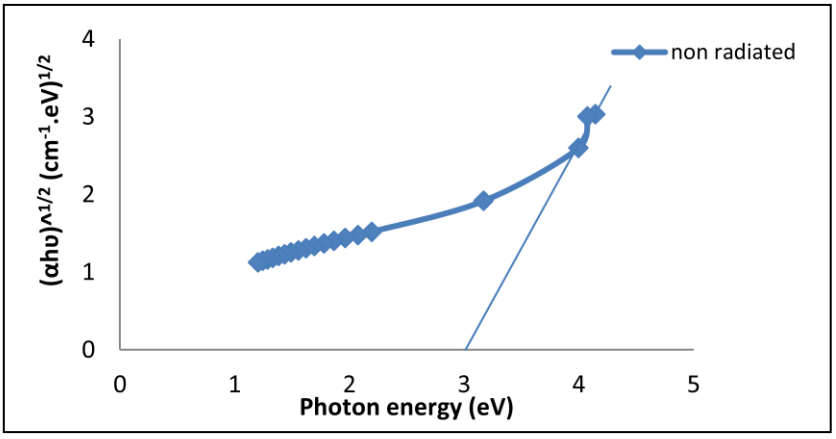
الشكل رقم (5) يوضح تغير قيم معامل الخمود (K) مع الطول الموجي للعينة قبل التشعيع وبعده حيث نلاحظ ان هنالك زيادة واضحة في قيم معامل الخمود مع زيادة الطول الموجي ، كما ان قيم معامل الخمود سوف تزداد بعد التشعيع بشكل واضح .



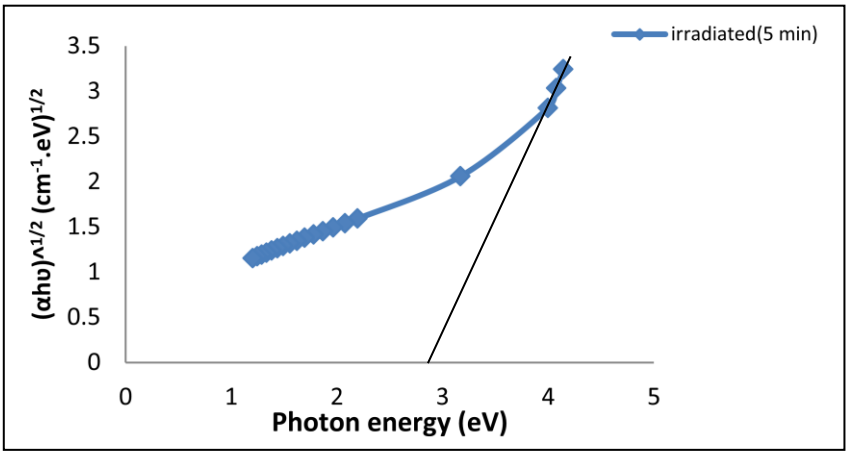
شكل رقم (5) العلاقة بين معامل الخمود والطول الموجي لبوليمر (CMC) قبل وبعد التشعيع .

فجوة الطاقة البصرية Optical energy gab

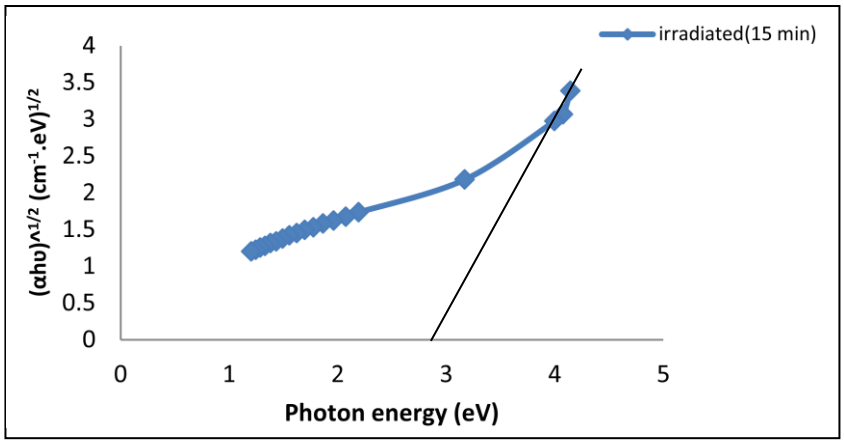
الاشكال رقم (6,7,8) توضح العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ وطاقة الفوتون الساقط لعينات من بوليمر (CMC) قبل وبعد تشعيعة حيث نلاحظ من الشكل (6) ان قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح لبوليمر (CMC) قبل التشعيع كانت تساوي (3 eV) اما قيمتها بعد التشعيع لمدة (5 min) تساوي (2.9 eV) كما في الشكل رقم (7) ، في حين ان قيمتها بعد التشعيع لمدة (15 min) تساوي (2.8 eV) كما في الشكل رقم (8) .



شكل رقم (6) العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ وطاقة الفوتون الساقط لبوليمر (CMC) قبل التشعيع .

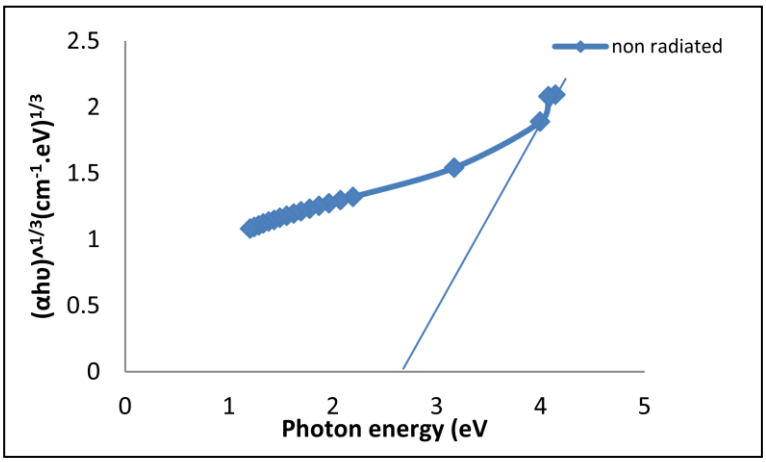


شكل رقم (7) العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ وطاقة الفوتون الساقط لبوليمر (CMC) بعد التشعيع لمدة (5 min).

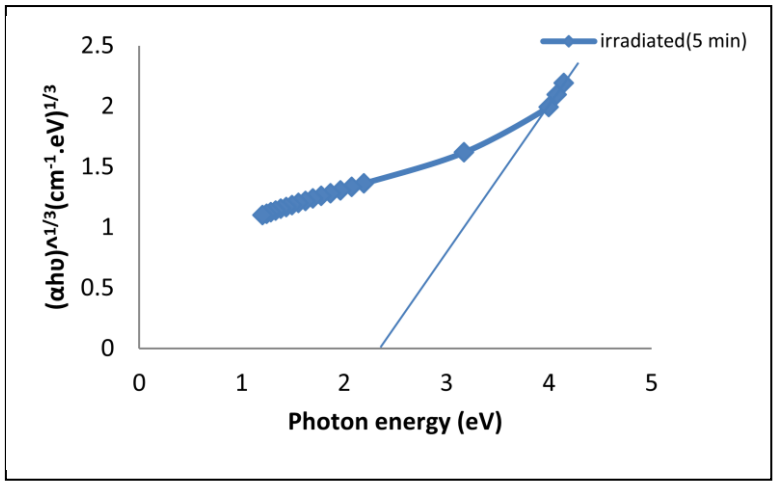


شكل رقم (8) العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ وطاقة الفوتون الساقط لبوليمر (CMC) بعد التشعيع لمدة (15 min).

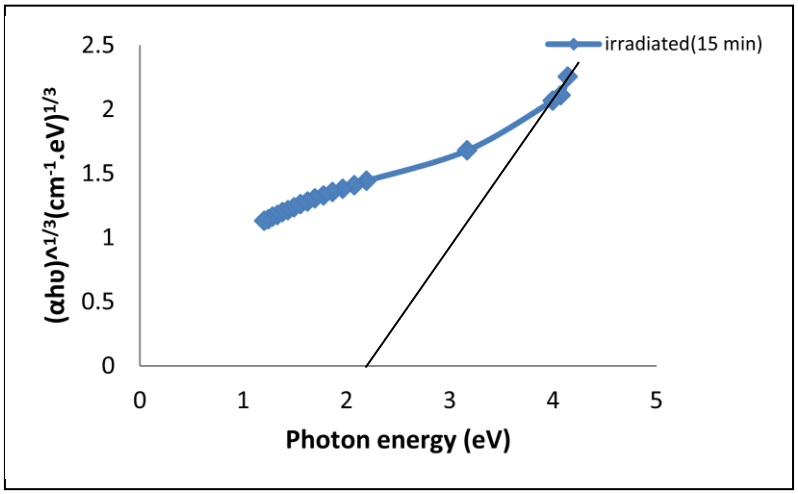
كما تم رسم العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^{1/3}$ وطاقة الفوتون الساقط لعينات من بوليمر (CMC) قبل وبعد تشعيعة كما موضح في الاشكال رقم (9,10,11) ، حيث نلاحظ من الشكل رقم (9) ان قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر الممنوع لبوليمر (CMC) قبل التشعيع كانت تساوي (2.7eV) اما قيمتها بعد التشعيع لمدة (5 min) تساوي (2.4eV) كما في الشكل رقم (10) ، في حين ان قيمتها بعد التشعيع لمدة (15 min) تساوي (2.2eV) كما في الشكل رقم (11) .



شكل رقم (9) العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^{1/3}$ وطاقة الفوتون الساقط لبوليمر (CMC) قبل التشعيع .



شكل رقم (10) العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^{1/3}$ وطاقة الفوتون الساقط لبوليمر (CMC) بعد التشعيع لمدة (5 min).



شكل رقم (11) العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^{1/3}$ وطاقة الفوتون الساقط لبوليمر (CMC) بعد التشعيع لمدة (15 min).

المصادر References

[1] ذنون محمد عزيز ، كوركيس عبد ال ادم ، " كيمياء الجزيئات الكبيرة المحدث " ، جامعة البصرة ، كلية العلوم ، 1989م .
[2] S. H. Hadi ,"Gamma Radiation Effect on Some Physical Properties of High and Low Viscosity Carboxy methyl Cellulose", M. Sc Thesis , College of Science, Babylon University,1998.
[3] Zhou, Jiang yu , Guang , LI Ling li , Jiang, Jian ming ," Preparation and Characterization of PVA- CMC Blend Films", Journal of Functional polymers ، Vol. 3 , No. 2 , 2009 .
[4] Al-Bermany ،A.K.J."A Study of the Physical Properties of some Cellulose Derivative Polymers", Ph. D. Thesis, Al-Mustansiryah University ,1995.
[5] Norbet T.M.,Leon s,"cellulose and cellulose Derivative",Journal of polymer,Vol.11, No1 , 2005.
[6] G.R. fowels ," introduction to modern optics ", Holt Rinehart and Winston , Inc., 2nd Edition, pp. 70-160,1975.
[7] Kathalingam A., "Materials Chemistry and physics", cambridye university press , 2002 .
[8] N. M. Saeed and A.M. Suhail." Enhancement the Optical Properties of Zinc Sulfide Thin Films for Solar Cell Applications", Iraqi Journal of Science , Vol.53, No.1, PP. 2012.
[9] J. H. Nahida ," Spectrophotometric Analysis for the UV-Irradiated (PMMA)", International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS, Vol. 12, No, 2 ,PP.58-67,2012.
[10] J. H. Nahida ," Spectrophotometric Analysis for the UV-Irradiated (PMMA)", International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS, Vol. 12, No, 2 ,PP.58-67,2012.
[11] David I. Bower ,"An introduction to Polymer Physics ", Cambridge University Press , 2002 .
[12] محمد فاروق احمد، محمد بن محمد السريع، "مبادئ الاشعاعات المؤينة والوقاية منها"، اللجنة الدائمة للوقاية من الاشعاعات ، المملكة العربية السعودية ، جامعة الملك سعود ، 2007 م .
[13] د. علي عبد الحسين سعيد ، "الكيمياء الاشعاعية وتأثيراتها" ، جامعة البصرة ، كلية العلوم ، قسم الكيمياء ، 1983م .
[14] عبد الكريم جواد رشيد البيرماني ، صفا احمد جبار ، " دراسة بعض الخواص البصرية لبوليمر كاربوكسي مثيل السليلوز (CMC) بإضافة بولي فينيل الكحول (PVA) "، مجلة جامعة بابل / العلوم الصرفة والتطبيقية العدد(1) / المجلد (22) ، 2012م .