جامعة الفيوم

كلية العلوم

قسم الفيزياء

الخواص الكهربية والرنين المغناطيسي النووي للبلمرات الخطية

مقدمة من

عزة محرم حسن أبو الفضل

للحصول على

درجة دكتوراه الفلسفة في الفيزياء

(تخصص فيزياء الجوامد)

قسم الفيزياء

كلية العلوم

جامعة الفيوم

٢٠١٠

الملخص العربي

تتناول الرسالة الدراسة الديناميكية الجزيئية للبوليمرات الخطية مثل البولي ايزوبرين (Cis-PI) و بولي أكسيد البروبيلين عن طريق دراسة عمليات الاسترخاء المختلفة باستخدام تقنية المطياف العزلي الواسع النطاق و تقنية الرنين المغناطيسي النووي ذو المجال المتغير السريع (Fast field cycling nuclear magnetic resonance).

و تتكون الديناميكية الجزيئية من الديناميكية الزجاجية (glassy dynamics) التي تتواجد في جميع الجزيئات و الديناميكية البوليمرية (polymer dynamics) والواقعة فقط في جزيئات البوليمر. و تفسر الديناميكية البوليمرية بواسطة نظريات متعددة تبعاً للوزن الجزيئي و من أهمها نموذج (Rouse model) للجزيئات القصيرة أي ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة أما الجزيئات ذات الوزن جزيئي أكبر من القيمة الحرجة ((critical molecular weight (M_c)) ، تختلف باختلاف البوليمر، فتعالج بنظرية (pure tube/reptation model).

و قد أجريت القياسات العزلية على عدة عينات من بولي أيزوبرين (PI) ذات أوزان جزيئية مختلفة تتراوح فيما بين ٦٥٢ و ٤٣٦٠٠٠ جرام / مول و كذلك على البولي أكسيد بروبلين (PPO) ذو الوزن الجزيئي ١٨٢٠٠ جرام / مول. و عند دراسة طيف معامل الفقد أمكن ملاحظة قمتين للاسترخاء أحدهما تعتمد بقوة على الوزن الجزيئي وتتواجد عند تردد أقل من القمة الأخرى التي تعتمد قليلا على الوزن الجزيئي. لذا تعزى القمة الأولى إلى استرخاء الأنماط التوافقية (normal mode relaxation) الناشئة عن حركة المتجه الرابط بين طرفي كل الجزئ. بينما تعزى القمة الأخرى إلى التحول الزجاجي (glass transition).

وقد تم تحديد مساهمة استرخاء الأنماط التوافقية عن طريق طرح مساهمة استرخاء التحول الزجاجي من الطيف الكلي وبذلك ظهر الطيف الكامل لاسترخاء الأنماط التوافقية متضمنا تردد القطع (cut-off). و فيما يتعلق بالعينات ذات الأوزان الجزيئية التي تتراوح بين ١٠٤٠ و ٩٩١٠ أي (Rouse regime) ($1040 < M < 9910 \cong M_c \cong 2M_e$)، وجد أن الأطياف العملية لاسترخاء الأنماط التوافقية أكثر اتساعا

من الأطياف النظرية المحسوبة (Rouse spectra). و قد أدى الأخذ بامتداد بسيط (stretching) في دالة الارتباط لكل نمط (β_k=0.8) إلى تحسن ملموس في تفسير الأطياف التجريبية.

أما استرخاء الأنماط التوافقية فلم يستطع تحديدها بوضوح في العينات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة (M < 1040).

و فيما يتعلق بالعينات ذات الأوزان الجزيئية للنمط المتشابك ($M > M_c$) (entanglement regime) ، فيظهر استرخاء الأنماط التوافقية عند الترددات العالية سلوك خطي (power-law behavior $\varepsilon'' \propto \nu^{-\gamma}$) بأس ($\gamma$) يتغير بتغير الوزن الجزيئي ليصل للتشبع و بقيمة قدرها ($\gamma = 0.26 \pm 0.01$) عند $M_{rep} \approx 100000$. كذلك يتغير اعتماد النسبة (τ_n / τ_α) على الوزن الجزيئي من (M^4) عند ($M_c < M < M_{rep}$) إلى (M^3) عند ($M > M_{rep}$). الأس ٣ =a هو القيمة المتوقعة من نظرية (pure tube-reptation) . أما الأس ($\gamma = 0.26$) فهو غير متوافق مع هذه النظرية (reptation model). بالرغم من ذلك فأن ما تم الوصول إلية يمكن أخذه كبرهان على وجود وزن جزيئي حرج آخر (M_{rep}). عند ($M > M_{rep}$) تكون ديناميكية التشابكات (entanglement dynamics) هي المسئولة تماما عن الديناميكية البوليمرية. و قد وجد أن ($M_{rep} \cong 20\ M_e$) للبولي ايزوبرين.

برسم العلاقة بين زمن الاسترخاء لكل من الأنماط التوافقية و التحول الزجاجي مع درجة الحرارة أي ($\tau_n(T)$ و $\tau_\alpha(T)$) وجد أن كلاهما يتبعا معادلة (Vogel-Fulcher-Tamann). كما اتضح أن النسبة (τ_n / τ_α) تتناقص عندما تقترب درجة الحرارة من درجة حرارة التحول الزجاجي (T_g). وبدراسة شدة استرخاء الأنماط التوافقية كدالة في الوزن الجزيئي وجد تحقق إحصاء (Gaussian statistics) للجزيئات ذات (M > 2000) وهو اقل من قيمة الوزن الجزيئي الحرج (M_c).

كذلك تم دراسة الديناميكية الدورانية القطاعية (segmental reorientation dynamics) لنفس العينات السابقة بفحص تشتت الثابت الزمني الطولي ($T_1(\omega)$) و الناتج من قياسات الرنين النووي المغناطيسي. و قد تم تحليل بيانات التشتت ($T_1(\omega)$) بدلالة القابلية المغناطيسية ($\chi''(\omega) = \omega / T_1(\omega)$). و قد طُبِق مبدأ تراكب التردد و درجة الحرارة لإنشاء المنحنيات الرئيسية (master curves) ($\chi''(\omega\tau_\alpha)$) التي تعكس كل من الديناميكية الزجاجية و الديناميكية البوليمرية. و التي أوضحت أن الديناميكية البوليمرية يبدأ ظهورها عند الوزن الجزيئي ١٣٧٠. و من ثم حُددت وحدة (Rouse unit) لتكون ($M_R \approx 1200$)

و بذلك فأن الديناميكية الجزيئية في العينات ذات (M≤1040) هي ديناميكية زجاجية فقط. كذلك أظهرت النتائج أن الوزن الجزيئي الحرج M_c هو (M_c =2M_e ≈ 10000).

و عند فصل الديناميكية البوليمرية من المنحنى الكلي للعينات ذات (M>1040) بواسطة طرح مساهمة الديناميكية الزجاجية لإحدى العينات ذات (M≤1040)، وجد أن الديناميكية البوليمرية تُظهر مميزات الاسترخاء لنموذج Rouse حيث تبرز أنماط (Rouse) بزيادة الوزن الجزيئي حتى (M_c ≈ 10000) وتتشبع عندما يبدأ ظهور التشابكات (entanglement).

بمقارنة تشتت (T_1(ω)) للعينات (fully protonated) و (partially deuterated) للبولي ايزوبرين وبولي بوتاداين (polybutadiene PB) وجد انه ليس عاما (universal) إذا لم يؤخذ في الاعتبار مساهمة الديناميكية الزجاجية. ذلك لأنة يعتمد على دوران المتجهات النووية البينية (inter-nuclear) بالنسبة (contour of the chain) في مونومر ما. بعد استخراج مساهمة الديناميكية البوليمرية من المنحنى الكلي للقابلية المغناطيسية، ظهر طيف البوليمر العام (universal polymer spectra) في البوليمرات المتشابكة ذات الأوزان الجزيئية العالية الذي يتسم بوجود منطقتين يتبعا قانونين أسيين تعكس الأولى ديناميكية (Rouse) عند الترددات الصغيرة و الأخرى ديناميكية التشابك عند الترددات الأقل.

و بمقارنة نتائج الثابت الزمني للاسترخاء الزجاجي التي تم الحصول عليها من تطبيق التقنيتين السابقتين ظهر أن هناك توافق تام فيما بينهما.

و تدعيما لاستنتاجاتنا تم دراسة معامل الفقد و الرنين النووي المغناطيسي للبولي أكسيد البروبلين ومنها حصلنا على نتائج مماثلة للبولي ايزوبرين.