دراسة الخواص الضوئية لجسيمات البوليمر النانوية والمحضرة من خليط من البوليمر الفلورسنتية

إعداد

سارة عبدالعزيز العمري

بحث مقدم لنيل درجة الماجستير في العلوم (الفيزياء/ فيزياء الليزر)

كلية العلوم
جامعة الملك عبد العزيز
جدة - المملكة العربية السعودية

جمادى الثاني ١٤٤١ هـ - فبراير ٢٠٢٠ م

دراسة الخواص الضوئية لجسيمات البوليمر النانوية والمحضرة من خليط من البوليمر الفلورسنتية

سارة عبدالعزيز العمري

المستخلص

تم تحضير جسيمات نانوية من خليط بوليمرات شبه موصلة (semiconducting polymer nanoparticles, SPNs) لتكوين جسيمات تحتوي على الخليط F8BT:MEH-PPV:CN-PPV، وعند تحضير الجسيمات تم تغير نسب البوليمرات الداخلة في التحضير واعتماد طريقة الاستحلاب (miniemulsion). الثلاث بوليمرات التي تم اختيارها هي ؛ poly [2-methoxy-5- (2- ethylhexyloxy) -1،4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) و poly (2،5-di (hexyloxy) cyanoterephthalylidene) (CN-PPV) وكلاهما يبعث طول موجي في المدى الأحمر والبرتقالي، أما البوليمر الثالث فهو poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) وهو يبعث طول موجي في المدى الأخضر. جسيمات الـ SPNs الناتجة كانت كروية الشكل كما تم تحديد ذلك من خلال المجهر الإلكتروني، كما أظهرت تلك الجسيمات النانوية انبعاث ضوئي فلوريسنتي متغير مع تغير نسب الخليط. فُسرت تلك الخصائص الضوئية بالتفاعلات الداخلية التي حدثت بين سلاسل البوليمرات F8BT و MEH-PPV وأيضا بين التفاعلات الداخلية بين سلاسل البوليمرات MEH-PPV و CN-PPV في داخل الجسيم النانوي الواحد، مع عدم وجود تفاعلات مباشرة بين سلاسل F8BT و CN-PPV. لذا فإن وجود MEH-PPV داخل خليط الـ SPNs سهّل التفاعل غير المباشر بين F8BT:CN-PPV والذي لم يكن ممكنا من قبل.

A Study of the Optical Properties of Polymer Nanoparticles Synthesized from a Blend of Fluorescent Polymer

By

Sarah Abdulaziz Alomari

A thesis submitted for the requirements of the degree of Master of Science in Physics (Laser Physics).

FACULTY OF SCIENCE
(KING ABDULAZIZ UNIVERSITY)
JEDDAH – SAUDI ARABIA
Jumada al- Thani 1441H-Feb 2020G

A Study of the Optical Properties of Polymer Nanoparticles Synthesized from a Blend of Fluorescent Polymer

Sarah Abdulaziz Alomari

Abstract

F8BT:MEH-PPV:CN-PPV semiconducting polymer blend nanoparticles (SPNs) were synthesized with different ratios by a miniemulsion route from three different conjugated polymers; two red/orange emitting polymers; poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) and poly(2,5-di(hexyloxy)cyanoterephthalylidene) (CN-PPV), and one green emitting polymer poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT). The resulting SPNs were spherical in shape as determined by transmission electron microscopy and exhibited tuneable photoluminescence. These optical properties were attributed to the inter-chain interactions between F8BT and the MEH-PPV, and between MEH-PPV and CN-PPV within the same nanoparticle, with no direct interactions happening between the chains of F8BT and the chains of CN-PPV. Therefore, the presence of MEH-PPV within the polyblend SPNs facilitated an indirect F8BT:CN-PPV interaction that was not possible before.

دراسة الخواص الضوئية لجسيمات البوليمر النانوية والمحضرة من خليط من البوليمر الفلورسنتية

سارة عبدالعزيز العمري

الملخص

علم النانو(nanoscience) من العلوم ذات الأهمية في عصرنا الحالي والمستخدمة على نطاق واسع. يهتم هذا العلم بدراسة المواد وجسيماتها عندما تكون في مقياس النانو، أي عندما يكون أي بعد من أبعاد جسيمات أو جزيئات هذه المواد مثل (عرضها أو طولها) مضروبا في الأس العشري 10^{-9} ، وينتج عن ذلك تغير في خواصها الفيزيائية والكيمائية عندما تصغر لهذا الحجم وبالتالي تظهر استخدامات جديدة لها وتصغر أحجام الأجهزة والتقنيات المبنية عليها مما أدى إلى ظهور حقل النانوتكنولوجي (nanotechnology) الذي يقوم على التلاعب بذرات المواد وجزيئاتها بالاستفادة من الخواص الجديدة لها لصناعة أجهزة ومنتجات في مقياس النانو تهدف لخدمة العديد من الأغراض والاحتياجات الطبية والإنسانية والصناعية والتجارية وغيرها.

يعد النانوتكنولوجي من المجالات الحديثة حيث ظهرت تسميته في العام ١٩٧٤م أي قبل حوالي ٤٠ عاما تقريبا وهو يهتم أيضا بتخفيض تكلفة المنتجات النانوية ومدى جودتها وسلامتها وخلوها من السميات لتكون هذه المنتجات في متناول الجميع وحتى لا تشكل خطرا يهدد صحة المستهلكين والبيئة التي يعيشون فيها، لذا ما زالت الأبحاث جارية على قدم وساق لتطوير هذا المجال وتحقيق الأهداف المبنية عليها وللاستزادة من المعلومات والمعارف المرتبطة بهذا المجال، ومن هنا جاءت فكرة هذه الدراسة التي ترتكز على جسيمات البوليمرات النانوية الفلورسنتية.

من أكثر التقنيات المستخدمة في النانوتكنولوجي وأشهرها تقنية النقاط الكمومية (quantum dots, QDs) ولكن هذه التقنية لها مساوئ منها: استخدامها لبعض المواد ذات سمية تهدد حياة المخلوقات، قصر العمر الإشعاعي لهذه النقاط حيث تتغير شدة الإشعاع الصادر عنها بعد مرور فترة زمنية على تصنيعها مما يؤثر على الأجهزة والتقنيات المعتمدة عليها وفي بعض الأحيان تكون عملية تصنيعها صعبة ومكلفة نسبيا حيث تحتاج إلى مواد مرتفعة الثمن وأجهزة معقدة ومتطورة لتركيبها ولذا بدأت عمليات البحث تتجه إلى استخدام جسيمات البوليمرات النانوية الفلورسنتية الشبه موصلة (semiconducting polymer nanoparticles, SPNs) كبديل للنقاط الكمومية غير العضوية لما لها من صفات تميزها عن هذه الأخيرة مثل الثبات الإشعاعي للموجات

المنبعثة عنها وطول مدة الصلاحية لهذه الجسيمات كما أنه يمكن تركيبها من مواد حميدة أو قليلة السمية وبطريقة سهلة وصديقة للبيئة لا تتطلب أي تسخين أو أجهزة معقدة أو ظروف معينة لا يمكن توفيرها بسهولة ومن هذه الطرق ما يُسمى بالاستحلاب (miniemulsion).

تتطلب العديد من التطبيقات والتقنيات انبعاثات ضوئية محددة ضمن مدى طول موجي محدد، وهذا يمكن تحقيقه باستخدام تقنية النقاط الكمومية عن طريق تغيير حجمها أثناء التصنيع لأن الطول الموجي للانبعاث الإشعاعي الصادر عنها يتغير مع تغير حجمها، لكن هذا الأمر يختلف في جسيمات البوليمر النانوية، فالطول الموجي للإشعاعات المنبعثة عنها يتغير عندما يتم تركيب الجسيمات النانوية من خليط من البوليمرات المختلفة ومازالت المعلومات عن هذه التغيرات والأطوال الموجية للإشعاعات الممتصة والمنبعثة عن هذه الجسيمات المختلطة محدودة والأبحاث في هذا الموضوع قليلة لذا قمنا في هذا البحث بدراسة الخواص الضوئية لجسيمات نانوية مركبة من خليط من بوليمرات مختارة وقمنا بنشر نتائج هذا البحث في ورقة علمية في مجلة Royal Society of Chemistry للاستفادة منها (RSC Adv., 2017, 7, 48308).

البوليمرات المستخدمة في هذا البحث هي:

Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV, MW 70,000 - 100,000, Sigma Aldrich), Poly(2,5-di(hexyloxy)cyanoterephthalylidene) (CN-PPV, MW not stated, Sigma Aldrich) and Poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-benzothiadiazole) (F8BT, MW 10,000 – 20,000, Sigma Aldrich)

اثنان من هذه البوليمرات إشعاعهما أحمر/برتقالي وهما MEH-PPV وCN-PPV أما الثالث F8BT فإشعاعه أخضر. تم تصنيع ٣٦ عينة في هذا البحث، ثلاث عينات تتألف من جسيمات نانوية خالصة لكل بوليمر من البوليمرات الثلاث على حدا، و ٢٥ عينة تمت صناعة الجسيمات النانوية فيها بحيث تكون خليطا من اثنين من البوليمرات بنسب مختلفة (MEH-PPV:CN-PPV SPNs ، F8BT:MEH-PPV SPNs ، F8BT:CN-PPV SPNs) وأربع عينات تتركب الجسيمات النانوية المختلطة فيها من الثلاث بوليمرات معا (F8BT:MEH-PPV:CN-PPV SPNs) بنسب مختلفة أيضا أما الأربع عينات الأخيرة فلم يتم فيها استخدام طريقة miniemulsion وإنما تم تركيبها بعملية مزج بسيطة لمحاليل الجسيمات النانوية الخالصة بنفس النسب التي استخدمت للجسيمات النانوية المختلطة من الثلاث بوليمرات حتى نتمكن من المقارنة بينهما.

تمت صناعة مخزونات منفصلة لكل من البوليمرات الثلاث عن طريق إذابة ١٥ ملجم من مادة البوليمر في ١٥ ملل من الكلوروفورم لنحصل على التركيز ١ملجم/١ملل ومن ثم استخدمت عملية miniemulsion لصناعة الجسيمات النانوية وتتلخص في إضافة ١ ملل من مخزون البوليمر إلى ٢٥ ملل من محلول الماء النقي ودوديسيل كبريتات الصوديوم (sodium dodecyl sulfate, SDS) وعن طريق التقليب السريع للمزيج في قارورة مغلقة ومن ثم تعريضه للموجات فوق الصوتية يتم تكوين جسيمات البوليمر النانوية، من ثم يتم تبخير الكلوروفورم لتبقى الجسيمات النانوية وحدها في الماء. أما في حالة تركيب الجسيمات النانوية المختلطة فيتم تصنيع مخزون مختلط من البوليمرات عن طريق إضافة أحجام مختلفة من مخزونات البوليمر المنفصلة حسب النسبة المرغوبة للحصول على ١ ملل المذكور في الطريقة السابقة، فمثلا للحصول على جسيمات MEH-PPV:CN-PPV نانوية بنسبة (٩٠:١٠) يتم إضافة ٩٠٠ ميكروليتر من مخزون بوليمرMEH-PPV إلى ١٠٠ ميكروليتر من مخزون بوليمر CN-PPV فيتكون المخزون ذو الحجم ١ ملل الذي تتم إضافته لمحلول الماء وSDS ومن ثم تستكمل عملية miniemulsion.

للتأكد من حجم و شكل الجسيمات النانوية الناتجة على مختلف أنواعها في هذا البحث تم استخدام مجهر النفاذ الإلكتروني (transmission electron microscope, TEM) ووُجد أنها دائرية الشكل يتراوح قطرها من ١٠ نانومتر إلى بضع مئات النانومترات وهذا النطاق الواسع من الأحجام المختلفة غالبا ما يكون متوقعا في التصنيع بطريقة الـ miniemulsion كما ظهرت أيضا في الصور أغلفة مادة SDS تحيط بالجسيمات النانوية لتحافظ على استمرار تكوينها وظهر أيضا في البعض الآخر انفصال في الطور(phase separation) بين البوليمرات المكونة للجسيمات النانوية فقد كانت هناك بقعة فاتحة في منتصفها محاطة بلون غامق على حدودها ونتجت هذه الصور عن تفاوت كثافة الإلكترونات المارة خلال الجسيم النانوي الواحد .

تمت أيضا في هذا البحث دراسة الخواص الضوئية للجسيمات النانوية عن طريق دراسة الإشعاعات الممتصة والمنبعثة باستخدام مطيافين مختلفين فقد تم استخدام جهاز (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-Vis Spectrometer) لدراسة الأطياف الممتصة بواسطة الجسيمات وجهاز (Perkin Elmer Luminescence Spectrometer, LS45) لدراسة الأطياف المنبعثة من الجسيمات.

أسفرت النتائج الخاصة بالجسيمات النانوية الخالصة عن أطياف مشابهة وقمم عند أطوال موجية قريبة من تلك المنشورة في بعض الأوراق العلمية أما بالنسبة لنتائج الجسيمات النانوية المختلطة فقد كانت غير مسبوقة حيث

أن الأطياف الصادرة والمنبعثة من جسيمات MEH-PPV:CN-PPV النانوية أظهرت تأثيرا متبادلا بين السلاسل المكونة لهذه البوليمرات عند جمعها في جسيم نانوي واحد وقد تم الاستدلال على هذا التأثير من خلال ملاحظة انحراف قمم الأطياف عن تلك الناتجة عن الجسيمات النانوية الخالصة واعتماد هذا الانحراف على نسبة البوليمرات المستخدمة في تركيب الجسيمات. كذلك الأمر بالنسبة لجسيمات F8BT:CN-PPV النانوية فقد نتج تأثير متبادل ولكن فقط في حالة الأطياف الصادرة عنها حيث أن دمج هذين البوليمرين في جسيم واحد أدى إلى امتصاص الجسيم لمقدار أقل من الطاقة فوق البنفسجية. أما في حالة جسيمات F8BT:MEH-PPV النانوية فقد حدث التأثير الذي تم نشره سابقا في بعض الأوراق العلمية المرتبط بالأطياف المنبعثة عنها فقد كانت جميعها منطبقة على الطيف الخاص بجسيمات MEH-PPV النانوية ولا أثر يدل على وجود بوليمر F8BT في تركيب هذه الجسيمات مما يقودنا إلى استنتاج أن الطاقة الناتجة عن بوليمر F8BT قد تم امتصاصها بواسطة سلاسل بوليمرMEH-PPV عند دمجهما في جسيم نانوي واحد.

حدثت نفس التأثيرات السابقة عند دمج البوليمرات الثلاث في جسيم نانوي واحد ولكن وجود بوليمرCN-PPV مع البوليمرين F8BT وMEH-PPV قد ساعد قي تقليل الطاقة الممتصة بواسطة هذا الأخير من بوليمرF8BT وقد تأكدت هذه الاستنتاجات عند المقارنة مع النتائج الصادرة عن المحاليل التي تم فيها مزج سوائل الجسيمات النانوية الخالصة بعد تصنيعها والتي أظهرت فرقا شاسعا واختلافا كبيرا.

هذه التغييرات والنتائج أكدت الهدف من هذا البحث وهو دراسة خواص الجسيمات النانوية الناتجة من خلط عدة بوليمرات وأهمية هذا النوع من البحوث والاستمرار فيها لتطوير النانوتكنولوجي والأجهزة والتقنيات المبنية عليه للوصول بنا إلى نوعية حياة أفضل.

يحتوي هذا البحث على ستة فصول يتضمن الفصل الأول مقدمة عامة والغاية من هذا البحث أما الفصل الثاني يتناول النظرية وتوضيح تركيب جسيمات البوليمر النانوية الشبة موصلة وخواصها الضوئية والكهربائية ومستويات الطاقة الخاصة بها.

الفصل الثالث يشتمل على عدد من الدراسات السابقة المعتمدة على خلط عدد من البوليمرات لتكوين الجسيمات النانوية وتأثيرها على تطوير أجهزة وتقنيات النانوتكنولوجي. والفصل الرابع يحتوي على تفصيل الطريقة المستخدمة في تصنيع الجسيمات النانوية وشرح كيفية استخدام أجهزة المطياف المختلفة لدراسة إشعاعات الجسيمات النانوية وشكلها وحجمها وعددها.

الفصل الخامس يشتمل على نتائج هذا البحث ومناقشتها أما الفصل السادس والأخير فيحتوي على خلاصة هذا البحث وأهم التوصيات.