



SY0401167

الجمهورية العربية السورية
هيئة الطاقة الذرية
دمشق - ص.ب. ٦٠٩١

48/R

تقرير عن تجربة استطلاعية مخبرية
قسم تكنولوجيا الإشعاع

تطعيم رقائق من البولي ايثيلين بمونوميري حمض الاكريليك والاكريлонتريل
باستخدام أشعة غاما

الدكتور زكي عجي
الدكتور إيمان النسر

كانون الأول ٢٠٠٣

هـ ط ذ س - ش / ت ا ١٣١١

يشكر السيد قصي صالح عضو الهيئة الفنية للمساهمة في إنجاز هذا العمل

المحتويات

4.....	1 - الخلاصة
4.....	2- المقدمة
4.....	3- الطرائق والقياسات
6.....	4- النتائج و المناقشة
21.....	Abstract
21.....	References

تطعيم رقائق من البولي ايثيلين بمونوميري حمض الأكريليك و الأكريلونتريل باستخدام أشعة غاما

زكي عجي، إيمان النسر

دائرة تقانات البوليميرات - قسم تكنولوجيا لإشعاع - هيئة الطاقة الذرية السورية

1. الخلاصة:

درس في هذه الدراسة تأثير أشعة غاما على تطعيم البولي ايثيلين منخفض الكثافة بمونومير حمض الأكريليك و الأكريلونتريل على حدى و من ثم بوجود المونوميرين معاً. درست كذلك العوامل التي تؤثر على عملية التطعيم مثل تركيز المونومير، تركيز مثبط البلمرة الذاتية، نوع المذيب، الجرعة الممتصة. كما تم تحديد الظروف المناسبة لتلك العملية. درست أيضاً العوامل التي تؤثر على عملية التطعيم في وجود المونوميرين في نفس الوقت على أغشية البولي ايثيلين وذلك لمحاولة تحضير كوبوليميرات مطعمة لها صفات تجمع بين صفات كل من المونوميرين وهما حمض الأكريليك و الأكريلونتريل مثل: اختيار نسب التراكيز لكلا المونوميرين بالنسبة للآخر وتحديد المذيب المناسب والجرعة الممتصة.

درست خواص الأغشية المطعمة بواسطة الإشعاع مثل الإنتاجية العظمى و الخواص الميكانيكية مثل الاستطالة و مقاومة الشد وكذلك إمكانية استخدام الأغشية المحضرة لفصل العناصر الثقيلة مثل أيونات النحاس والنيكل

الكلمات المفتاحية: بولي ايثيلين، حمض الأكريليك ، أكريلونتريل، إشعاع

2. مقدمة:

تستخدم المواد البوليميرية على نطاق واسع في كثير من التطبيقات العملية الهامة مثل حل بعض المشاكل المتعلقة بالبيئة و الإنسان كازالة العناصر الثقيلة و الأصبغة و المبيدات في مياه الصرف الصناعي و مخلفاته. من المعروف أن البولي ايثيلين بوليمير غير محب للماء (Hydrophobic) ولإكسابه خاصية الامتصاص للماء وتحويله إلى محب للماء (Hydrophobic) يتم تطعيمه بمونوميرات ذات قطبية و بما أن أفلام البولي ايثيلين خاملة و يصعب تطعيمها بالطرق العادية (الحرارية أو الكيميائية) لجأنا إلى استخدام أشعة غاما لأنها تتميز بالطاقة العالية للحصول على جذور حرة من البوليمير وبهذا نحصل على بوليمير جديد له خواص جديدة يكون استخدامه في التطبيقات الصناعية مثل فصل أو امتصاص العناصر الثقيلة أو السامة من المياه الملوثة الناتجة من المصانع وإعادة الاستفاد منها باستخدامها مرة أخرى في الري مثلاً. وتوجد طرق عديدة للتطعيم باستخدام أشعة غاما (1-5). وفي هذه الدراسة تستخدم أبسط الطرق وأسهلها وهي الطريقة المباشرة وهي إضافة البوليمير على المونومير في وجود مذيب مناسب للمونومير وتعريضه لأشعة غاما. وقد تم اختيار حمض الأكريليك و الأكريلونتريل للتطعيم بهما على أفلام البولي ايثيلين المنخفض الكثافة لتمييز PAAC بخاصية الامتصاص للماء وكذلك بتميز PAN بخواص ميكانيكية جيدة و يحتوي على النتروجين وبهذا نكون حصلنا على أغشية تشمل الخاصيتين.

3. الطرائق و القياسات:

حضرت محاليل ذات تراكيز مختلفة من المونوميرين مع تراكيز مختلفة من مثبط البلمرة الذاتية ($FeCl_3$) و عرضت المحاليل لجرعات مختلفة كما هو موضح لاحقاً في جزء النتائج و المناقشة.

طريقة التطعيم :

تقطع عينات البولي ايثيلين ذات مقاس 3 سم x 3 سم ثم نغمر في الأسيبتون لمدة نصف ساعة للتخلص من الغبار وأي مادة دهنية على السطح نتيجة التلامس بالأيدي ثم ترفع وتجفف في فرن درجة حرارته $50^{\circ}C$.

تغمر العينة في المونومير والمذيب المناسب له مع إضافة مثبت البلمرة الذاتية داخل أنبوبة اختبار ويتردد الهواء من المحلول باستخدام غاز النتروجين لمدة 7-10 دقائق. وتقل الأنبوبة بإحكام وتعرض لخلية غاما بالجرعة المطلوبة. عند خروج العينة من التشعيع تغسل في المذيب المناسب للتخلص من البلمرة الذاتية ويكون المذيب ماء مقطر في حالة حمض الأكريليك ودي ميثيل فورم أميد أو أسيتون في حالة الأكريلونتريل وخليط منهم في حالة الكومونومير كما توضع في فرن درجة حرارته 50 °C لمدة 24 ساعة للتأكد من جفاف العينة وتحسب درجة التطعيم.

معالجة أفلام البولي إيثيلين المطعمة بـحمض الأكريليك:

تغمر الأفلام المطعمة في محلول (N1) هيدروكسيد الصوديوم في درجة حرارة C60 لمدة 24 ساعة ثم تغسل جيداً بالماء المقطر وتجفف في فرن عند درجة حرارة C50 لمدة 24 ساعة

معالجة الأفلام المطعمة بالاكريلونتريل (6):

تغمر العينات المطعمة بالاكريلونتريل في محلول 3% من الهيدروكسيل أمين ذائب في خليط متجانس بنسبة (1:1) من الماء المقطر والكحول الميثيلي عند درجة حرارته 77 °C لمدة 8 ساعات ثم تغسل العينة بالماء المقطر وتجفف في فرن مفرغ عند درجة حرارة 50 °C لمدة 24 ساعة.

درست بعض المعاملات الهامة للعينات المحضرة كالتالي:

1- دراسة الإنتباجية العظمى (Maximum Swelling): توزن العينة الجافة و المطعمة ثم توضع العينة في الماء المقطر حتى ثبات الوزن (لمدة 24 ساعة). تحسب نسبة الإنتباجية حسب المعادلة التالية:

$$S_{\max} = \frac{W_E - W_o}{W_o} \times 100$$

حيث: W_E وزن العينة بعد 24 ساعة،
 W_o وزن العينة الجافة

2- دراسة نسبة التطعيم (Grafting Yield%): حسبت نسبة التطعيم حسب المعادلة التالية:

$$GraftYield\% = \frac{W_E - W_o}{W_o} \times 100$$

حيث: W_E وزن العينة الجافة بعد التطعيم و الغسل،
 W_o وزن العينة الجافة قبل التطعيم

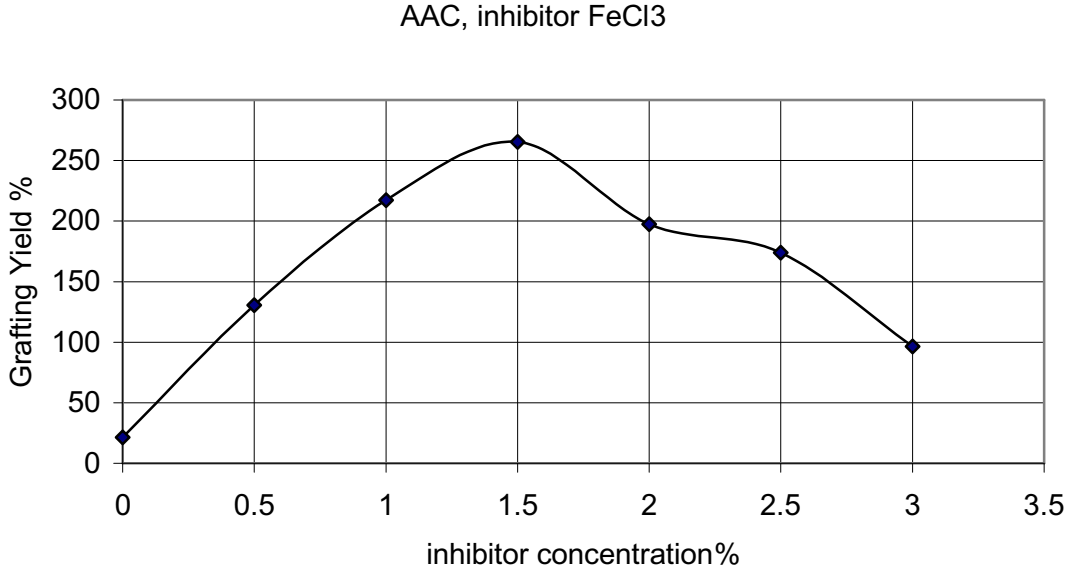
3- دراسة الخواص الميكانيكية: استخدم جهاز INSTRON 1101 لقياس مقاومة الشد و الإمتطاطية للعينات المحضرة.

4- السعة التبادلية: حضر محلولان من كبريتات النحاس و النيكل بتركيز قدره 8000 ppm ووضعت عينات مطعمة و جافة معروفة الوزن في 20 ml من هذا المحلول لمدة 4 ساعات حيث أن السعة التبادلية المقاسة لعينات أولية وصلت إلى حد أعظمي بعد 3 ساعات. تم قياس كمية النحاس أو النيكل المتبقية بواسطة مطيافية (UV-Visible) ومن ثم حسبت السعة التبادلية مقدرة بـ [mg /g].

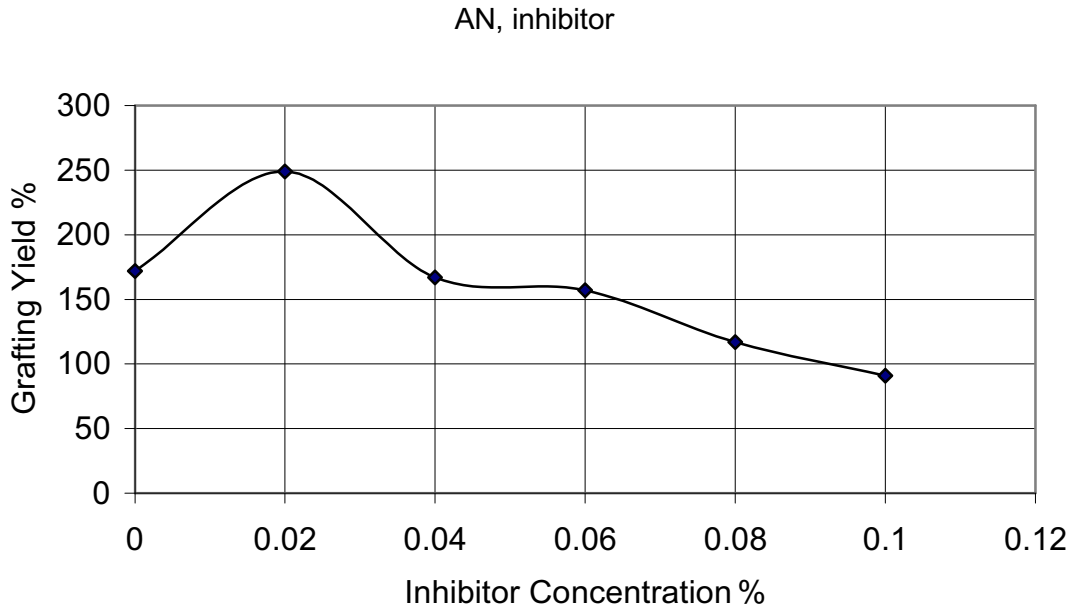
5- طيوف تحت الأحمر: استخدم جهاز JASCO 300E FTIR لقياس طيوف تحت الأحمر للعينات المحضرة.

4. النتائج و المناقشة:

لاختبار نسبة ميثبط البلمرة الذاتية المثلى لحمض الأكريليك أجريت التجارب التالية عند ثبات التحولات التالية كما هو مبين في الشكل (1): الجرعة الممتصة = 20 ك. غري، تركيز المونومير = 50%، المحل: الماء، مع وجود النتروجين. يتضح من البيانات أن نسبة 1.5 % من ثلاثي كلور الحديد هي أفضل نسبة لإجراء التفاعل.

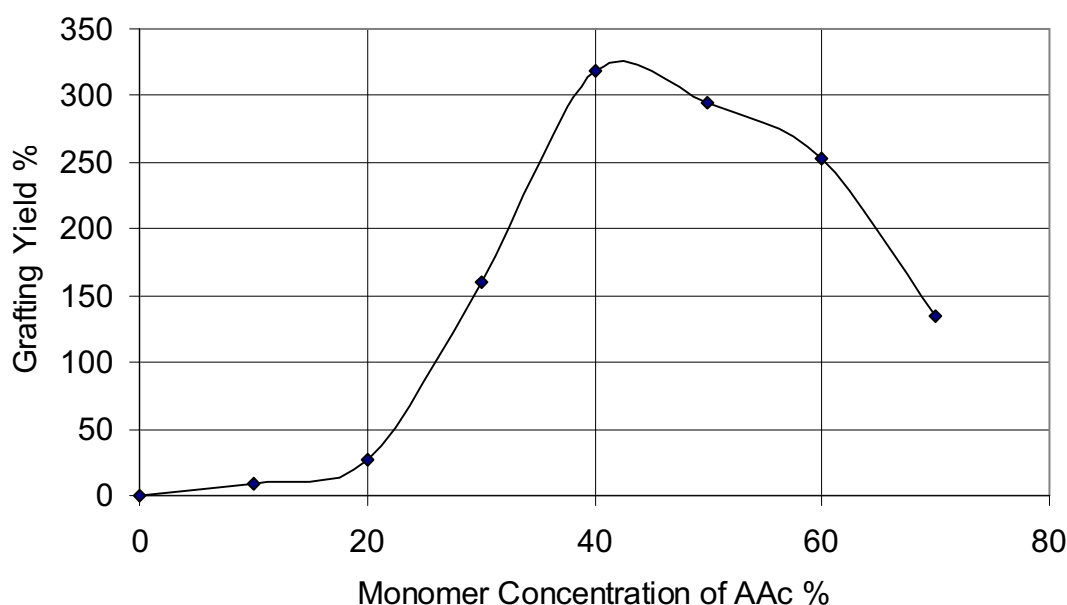


الشكل (1): نسبة التطعيم (Grafting Yield) لحمض الأكريليك بدلالة تركيز ميثبط البلمرة الذاتية؛ الجرعة الممتصة = 20 ك. غري، تركيز المونومير = 50%، المحل: الماء، مع وجود النتروجين



الشكل (2): نسبة التطعيم (Grafting Yield) للأكريلونتريل بدلالة تركيز ميثبط البلمرة الذاتية؛ الجرعة الممتصة = 20 ك. غري، تركيز المونومير = 50%، المحل: التولوين مع وجود الأوكسجين

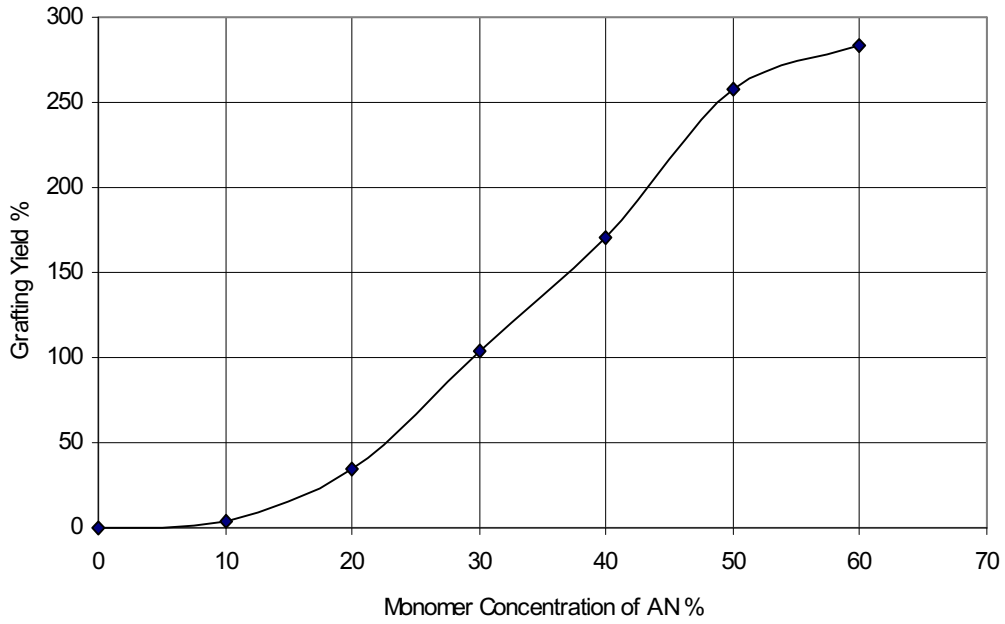
اختبر كذلك النسبة المثلى لمثبط البلمرة الذاتية Fe cl3 لتطعيم الاكربونتريل على البولي ايثيلين وذلك عند ثبات العوامل التالية : الجرعة الممتصة = 20 ك. غري، تركيز المونومير = 50 %، المحل: التولوين كما هو مبين في الشكل (2). يتضح من الشكل أن نسبة 0.2 % من ثلاثي كلور الحديد هي النسبة الأفضل. كذلك وجد أن أي إضافة ولو طفيفة من المثبط عن هذه القيم المذكورة تؤدي إلى انخفاض نسبة التطعيم وذلك لأن المثبط لا يوقف فقط البلمرة الذاتية بل يؤثر أيضاً على عملية التطعيم .



الشكل (3): نسبة التطعيم (Grafting Yield) لحمض الأكريليك بدلالة تركيز المونومير؛ تركيز مثبط البلمرة الذاتية = 1.5 %؛ الجرعة الممتصة = 20 ك. غري، المحل: الماء، مع وجود النتروجين

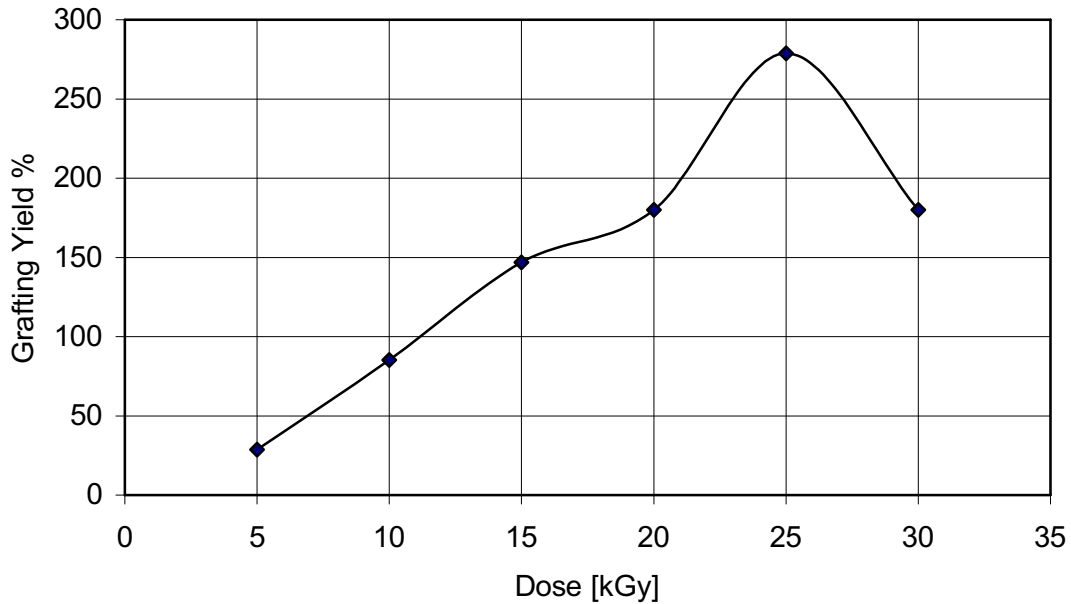
درست نسبة التطعيم لحمض الأكريليك لوحده على البولي ايثيلين الأكريليك بدلالة تركيز المونومير وذلك عند ثبات العوامل الأخرى: تركيز مثبط البلمرة الذاتية = 1.5 %؛ الجرعة الممتصة = 20 ك. غري، المحل: الماء، مع وجود النتروجين، كما هو موضح في الشكل (3). يتضح من الشكل أن أفضل نسبة للتطعيم حصلنا عليها عند تركيز قدره 40 % من المونومير. بعد هذه القيمة تميل نسبة التطعيم إلى الانخفاض وذلك لزيادة اللزوجة وتكون البلمرة الذاتية على حساب عملية التطعيم.

درست كذلك نسبة التطعيم لمونومير الاكربونتريل على البولي ايثيلين بدلالة تركيز المونومير في المحلول وذلك مع ثبات المعاملات الأخرى: تركيز مثبط البلمرة الذاتية 0.02 %، و الجرعة الممتصة 20 kGy، المحل تولوين، التفاعل تم في وجود الأوكسجين كما هو مبين في الشكل (4). تزداد نسبة التطعيم هنا مع ازدياد نسبة المونومير في المحل دون وجود قمة كما هو الحال مع حمض الأكريليك ولكن تميل إلى الثبات للأسباب التي ذكرت من قبل.



ا)

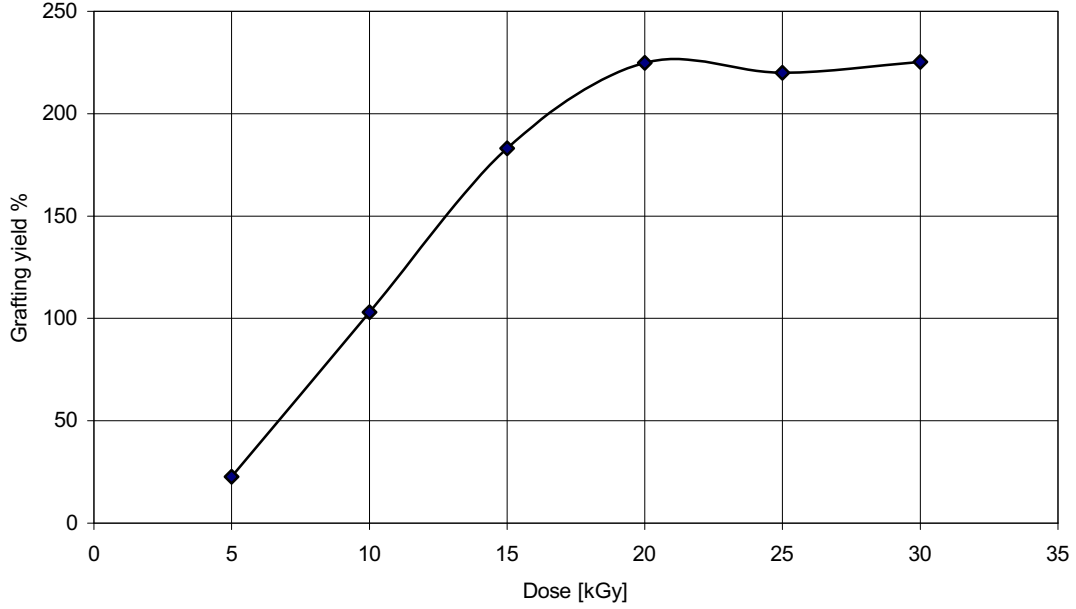
الذاتية 0.02 %، و الجرعة الممتصة 20 kGy، المحل تولوين، التفاعل تم في وجود الأوكسجين.



الشكل (5): نسبة التطعيم (Grafting Yield) لحمض الأكريليك بدلالة الجرعة الممتصة؛ تركيز المونومير = 40 %، تركيز مثبت البلمرة الذاتية = 1.5 %، المحل: الماء، مع وجود النتروجين

إن للجرعة الإشعاعية المعرضة لها العينات تأثير كبير على عملية التطعيم ولهذا درس تأثير الجرعة الممتصة على نسبة التطعيم لحمض الأكريليك لوحده و ذلك عند ثبات المعاملات الأخرى: تركيز المونومير = 40 %،

تركيز مثبط البلمرة الذاتية = 1.5 %، المحل: الماء، مع وجود النتروجين كما هو ممثل في الشكل (5). يتضح من الشكل وجود جرعة مثلى للتفاعل عند جرعة 25 kGy. بعدها تبدأ نسبة التطعيم بالتناقص وذلك لتكون البلمرة الذاتية على حساب التطعيم.



الشكل (6) نسبة التطعيم Grafting Yield للأكريلونتريل بدلالة الجرعة الممتصة تركيز المونومير 50 % تركيز مثبط البلمرة الذاتية 0.02 % ، المحل : تولوين في وجود الأكسجين .

درس كذلك نسبة التطعيم لمونومير الأكريلونتريل لوحده على البولي ايثيلين بدلالة الجرعة الممتصة و عند ثبات المعاملات التالية: تركيز المونومير 50 % تركيز مثبط البلمرة الذاتية 0.02 % ، المحل: تولوين في وجود الأكسجين كما هو موضح بالشكل (6). ترتفع نسبة التطعيم مع ازدياد الجرعة حتى 20 kGy ثم تميل إلى الثباتية (استقرارية في نسبة التطعيم).

تأثير المذيب

لكي نحصل على أفضل نسبة تطعيم يجب أن نختار المذيب المناسب للمونومير. جدول (1) يوضح أن المذيب المناسب لتطعيم الاكريلونتريل على البولي ايثيلين هو التولوين و دي ميثيل فورم أميد.

جدول (1)

Solvent	Graft Yield %
acetone	219%
Toluene	232%
Ethanol	102%
Methanol	51%
Dimethyl form amide	240%

تأثير الوسط المحيط بعملية التطعيم

يوضح الجدول (2) تأثير الوسط المحيط على عملية التطعيم في وجود الأوكسجين أو غاز النيتروجين. يتضح من الدراسات أنه لا يوجد تأثير ملموس عند إتمام عملية التطعيم بالاكريلونتريل في الأوكسجين أو النيتروجين وذلك باستخدام مذيب التولوين أما في حالة التطعيم بحمض الأكريليك فإن نسبة التطعيم تصل إلى 265% في وجود النيتروجين وعدم تكون البلمرة الذاتية أما في الأوكسجين تصل إلى 189.4% وتكون بلمرة ذاتية. ولهذا يجب أن تستخدم النيتروجين عند التطعيم بحمض الأكريليك

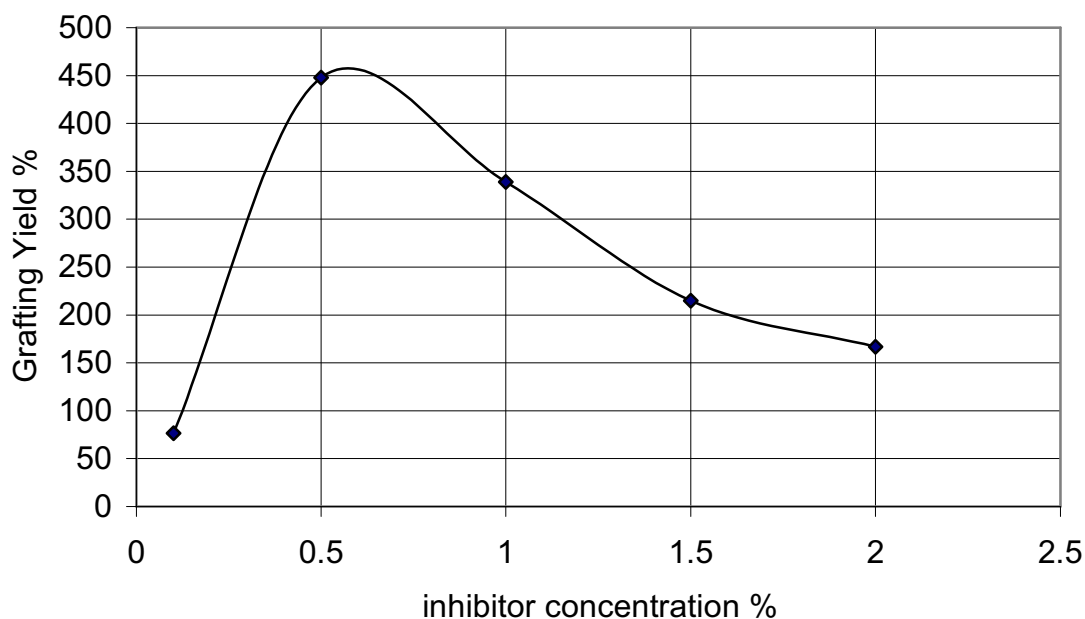
جدول (2)

Conditions	Grafting Yield %	Type of monomer
Air	189.4 %	PE-g-AAc
N ₂	265 %	Solvent (water)
Air	247.6 %	PE-g-AN
N ₂	229.7 %	Solvent (Toluene)
Air	189.7 %	PE-g-AN/AAc
N ₂	240 %	

تطعيم أفلام البولي ايثيلين بالمونومرين معاً:

تم في الجزء السابق دراسة العوامل التي تؤثر على عملية التطعيم بحمض الأكريليك و الاكريلونتريل على حدى أما في هذا الجزء سوف ندرس العوامل التي تؤثر على عملية التطعيم لأفلام البولي ايثيلين بالمونوميرين معاً:

تأثير تركيز مثبط البلمرة الذاتية

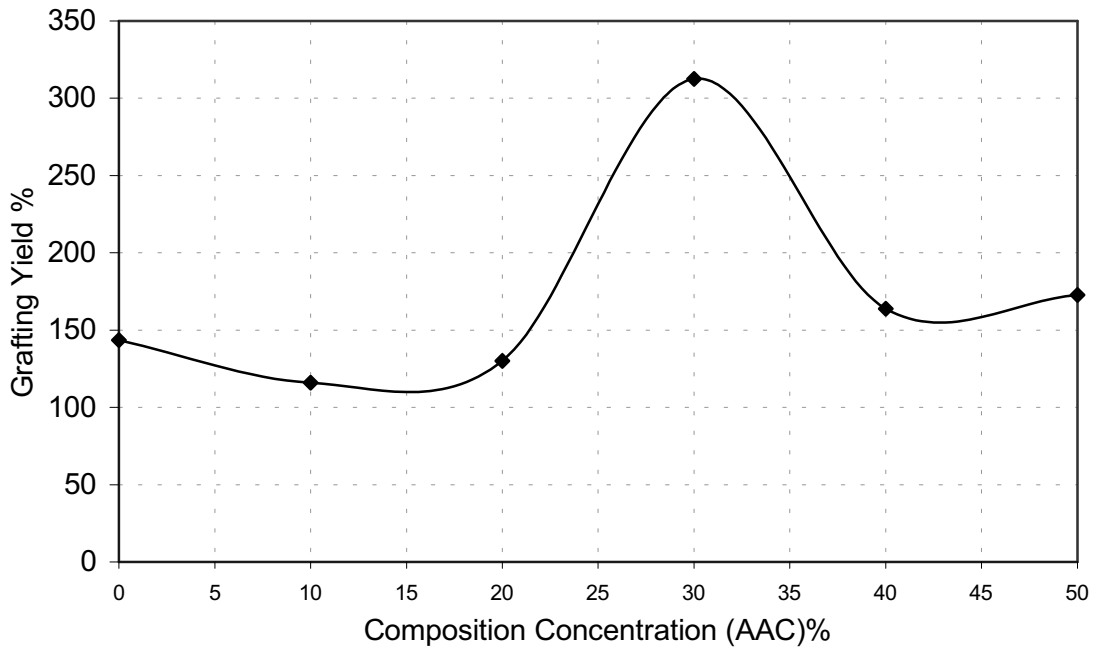


الشكل (7): نسبة التطعيم (Grafting Yield) للأكريلونتريل مع الأكريليك أسيد بدلالة تركيز مثبط البلمرة الذاتية؛ الجرعة الممتصة = 20 ك. غري، تركيز المونومير = 50 % بنسبة 1:1، المحل: الماء : DMF 1:1، مع وجود النيتروجين.

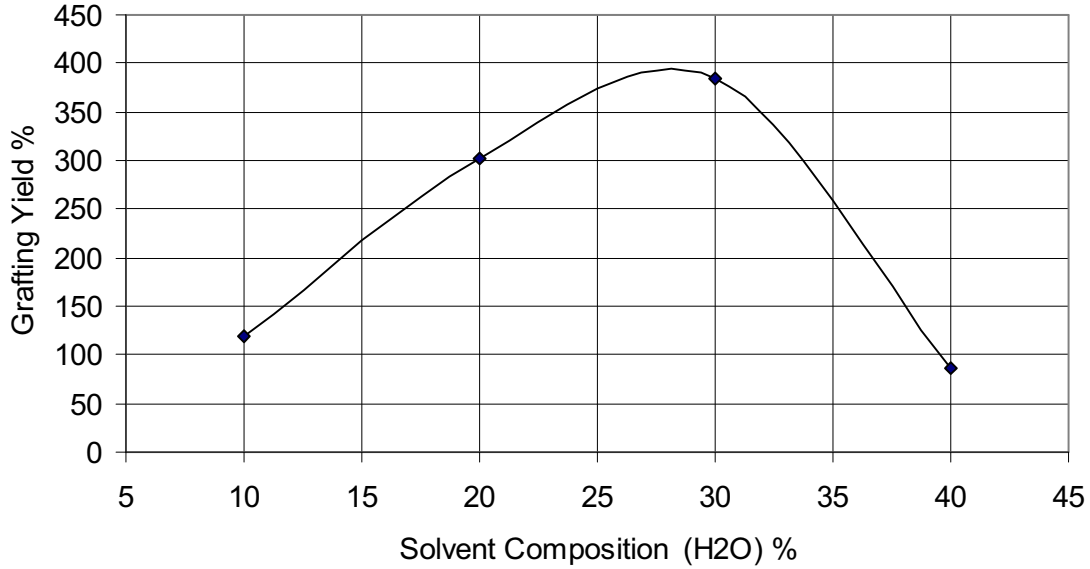
في حالة وجود مونوميرين (حمض الأكريليك و الاكريلونتريل) عدل المحلول المستخدم بحيث يكون كلا المونوميرين منحلًا في مزيج المحل حيث استخدم DMF مع الماء. يبين الشكل (7) نسبة التطعيم (Grafting Yield) للأكريلونتريل مع الأكريليك أسيد بدلالة تركيز مثبط البلمرة الذاتية؛ الجرعة الممتصة = 20 ك. غري، تركيز المونومير = 50 %، المحل: الماء: DMF، مع وجود النتروجين وهي المعطيات الناتجة من التفاعلات السابقة. يتبين من الشكل أن نسبة 0.5% من ثلاثي كلور الحديد هي المناسبة لإجراء تفاعل التطعيم الإشعاعي للمونوميرين مع بعضهما البعض حيث أن نسبة التطعيم تصل إلى أعلى قيمة 450% و تميل نسبة التطعيم بعدها إلى الانخفاض وقد ذكر السبب فيما قبل.

تأثير تركيز المونوميرين كل منهما للأخر على عملية التطعيم

درس تأثير تركيز المونوميرين لبعضهما البعض على نسبة التطعيم وذلك عند ثبات المعاملات الأخرى: الجرعة الممتصة 20 kGy، تركيز مثبط البلمرة 0.5%، تركيز المحل الماء: DMF = 1:1 ونسبة الكومونومير للمحل 50%، من وجود النتروجين كما هو موضح في الشكل (8). نستنتج من الشكل أن التطعيم بحمض الأكريليك و الاكريلونتريل باستخدام خليط من المونوميرين في نفس الوقت يزداد بزيادة نسبة تركيز الأكريليك عن الاكريلونتريل في الخليط حتى يصل إلى أعلى قيمة للتطعيم 320% عند تركيز 2:3 على التوالي. وهذا يفسر باختلاف (Reactivity Ratio) نسبة النشاط التفاعلي لكل من المونوميرين.



الشكل رقم (8) نسبة التطعيم Grafting Yield للكومونومير بدلالة تركيز كل من المونوميرين بالنسبة لبعضهما. الجرعة الممتصة 20 kGy، تركيز مثبط البلمرة 0.5%، تركيز المحل الماء: DMF = 1:1 ونسبة الكومونومير للمحل 50%، من وجود النتروجين.



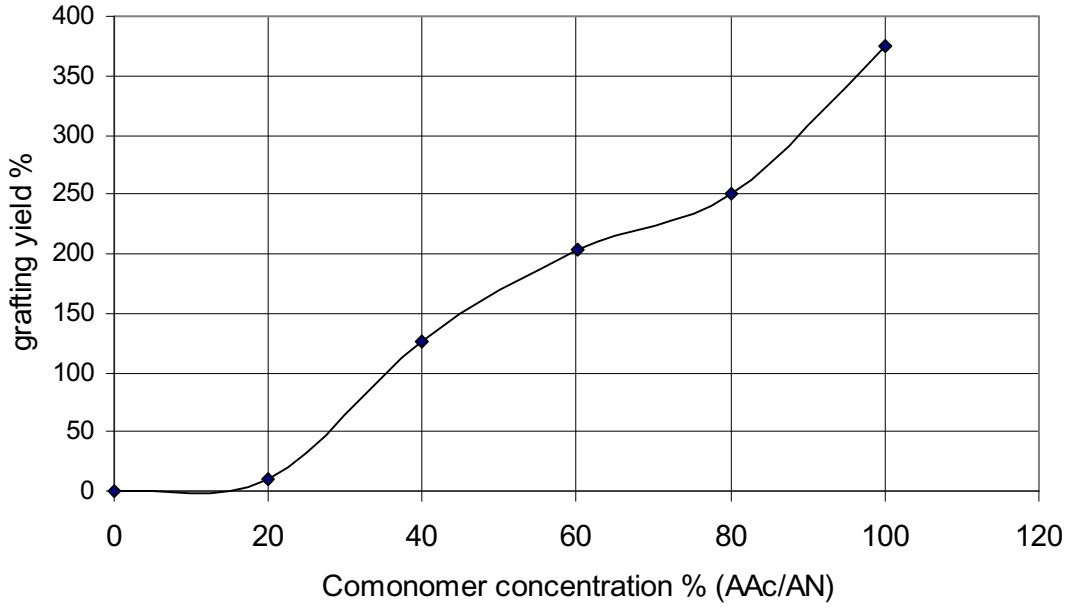
الشكل رقم (9) نسبة التطعيم Grafting Yield للكومونومير بدلالة تركيز المذيب، تركيز المونوميرين لبعضهما AN : AAC = 2:3، تركيز مثبت البلمرة الذاتية 0.5%، تركيز الكومونومير للمحل (1:1) في وجود النتروجين، الجرعة الممتصة 20 kGy

تأثير نوع المذيب

درس كذلك تأثير تركيب مزيج المحل على نسبة التطعيم وذلك عند ثبات المعاملات الأخرى: تركيز المونوميرين لبعضهما AN:AAC = 3:2، تركيز مثبت البلمرة الذاتية 0.5%، تركيز الكومونومير للمحل (1:1) في وجود النتروجين، الجرعة الممتصة 20 kGy كما هو مبين في الشكل (9). يتضح من المعطيات أن نسبة 2:3 للمحليين DMF:H₂O هي الأفضل وأن درجة التطعيم تصل إلى قيمة 390% عند هذه النسبة. أي زيادة في نسبة الماء تؤدي إلى انخفاض نسبة التطعيم لأن الماء مذيب غير مناسب للأكريلونتريل و أي زيادة في نسبة DMF تؤدي إلى انخفاض نسبة التطعيم لأنه مذيب غير مناسب لحمض الأكريليك.

تأثير تركيز المونوميرين للمذيب

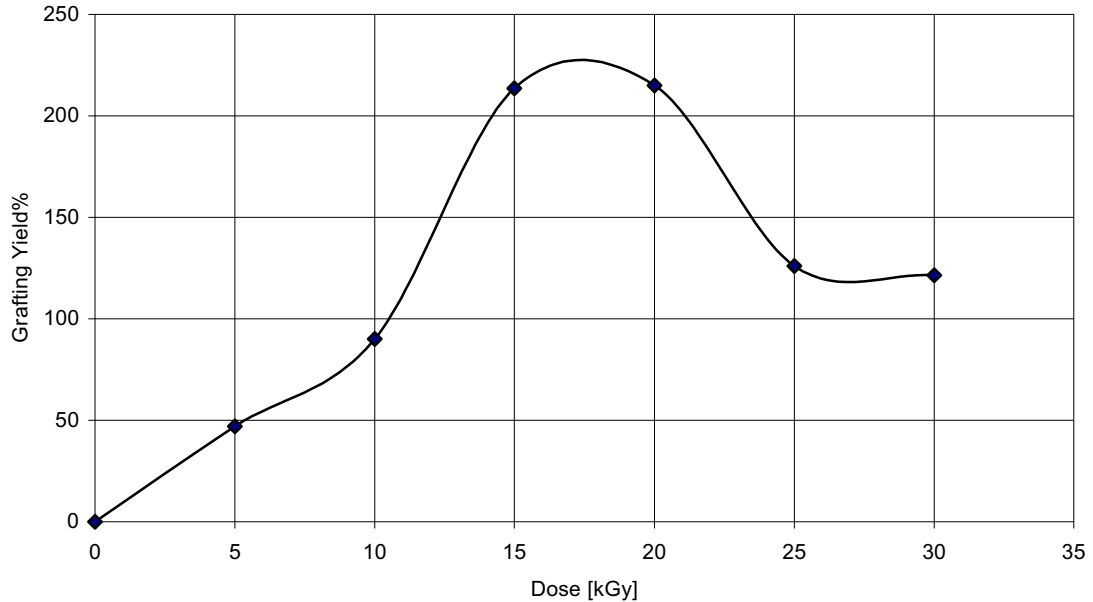
درس كذلك تركيز المونوميرين معاً على نسبة التطعيم عند ثبات المعاملات الأخرى: تركيز AAC/AN = 3:2، تركيز المحل DMF : H₂O = 2:3، تركيز مثبت البلمرة الذاتية 0.5%، في وجود النتروجين، الجرعة الممتصة 20 kGy كما هو موضح في الشكل (10). يتبين من الشكل أن عملية التطعيم بالمونوميرين تزداد بزيادة نسبة المونوميرين للمذيب. ولكن يجب أن لا تتعدى نسبة الكومونومير (AAC / AN) إلى المذيب (H₂O : DMF) عن 50:50 وذلك لتكون بلمرة ذاتية على حساب عملية التطعيم مما يؤثر على أبعاد وملمس وشكل الأغشية.



الشكل (10) نسبة التطعيم Grafting Yield للكومونومير بدلالة تركيز المونوميرين للمحل: تركيز النتروجين، الجرعة الممتصة 20 kGy، تركيز المثبط البلمرة الذاتية 0.5%، في وجود DMF : H₂O = 2:3، تركيز المثبط البلمرة الذاتية 0.5%، في وجود AAc/AN = 3:2، تركيز المحل DMF : H₂O = 2:3، تركيز المونوميرين للمحل: تركيز النتروجين، الجرعة الممتصة 20 kGy

تأثير الجرعة الإشعاعية

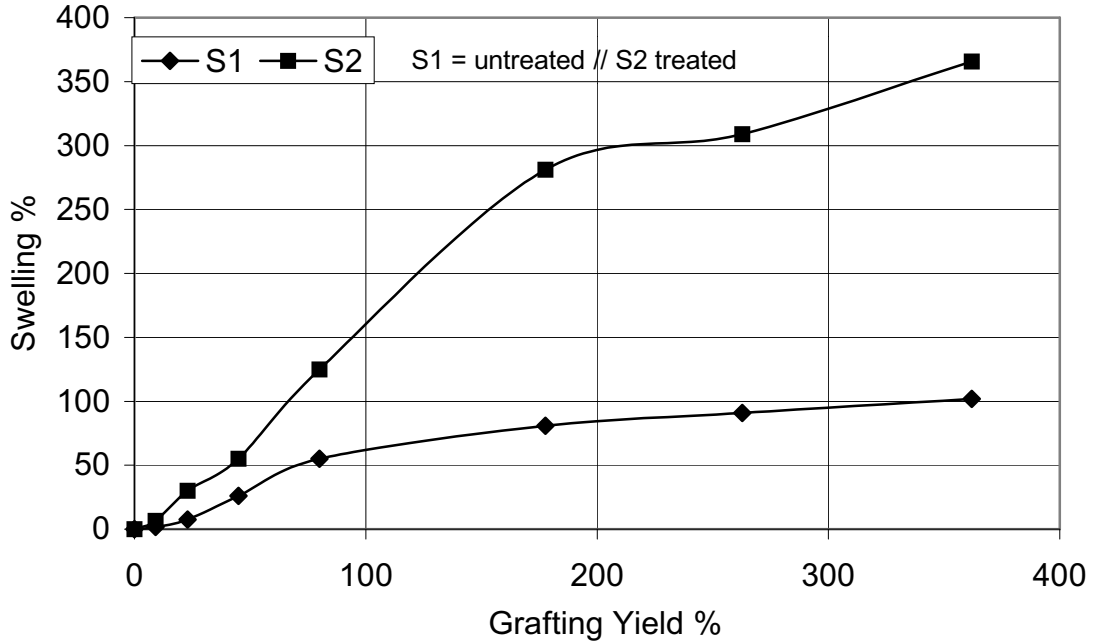
يمثل الشكل (11) نسبة التطعيم Grafting Yield للكومونومير بدلالة الجرعة الممتصة، تركيز AAc:AN = 3:2، تركيز المثبط البلمرة الذاتية 0.5%، تركيز المحل DMF:H₂O = 2:3 و تركيز المونومير للمحل (1:1)، في وجود النتروجين، الجرعة الممتصة 20 - 25 kGy ويتضح أن مجال الجرعة 20 - 25 kGy هو المجال الأمثل للحصول على نسبة تطعيم عليا. أي زيادة في الجرعة الممتصة تؤدي إلى انخفاض عملية التطعيم وهذا قد تم شرحه سابقاً



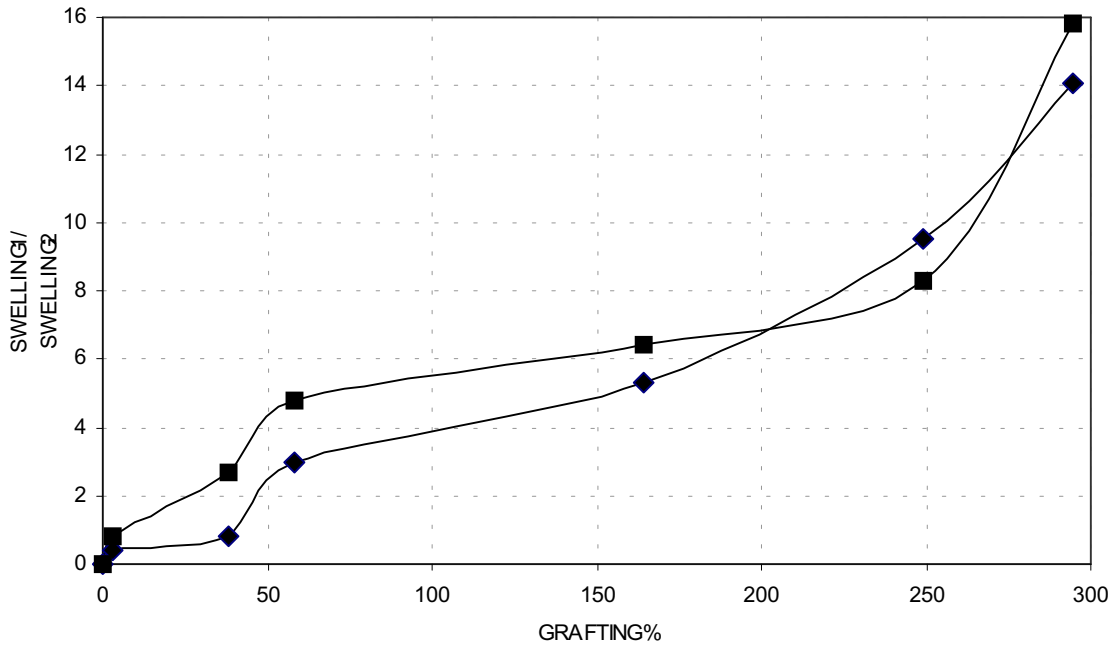
الشكل (11) نسبة التطعيم Grafting Yield للكومونومير بدلالة الجرعة الممتصة، تركيز AAc:AN = 3:2، تركيز المثبط البلمرة الذاتية 0.5%، تركيز المحل DMF:H₂O = 2:3 و تركيز الكومونومير للمحل (1:1)، في وجود النتروجين، الجرعة الممتصة 20 kGy

دراسة الإنتجابية

من المعروف أن أفلام البولي إيثيلين طبيعتها طاردة للماء ولهذا تم اختيار تطعيمها بمونومير (AAC) لتمييزه بخاصية الشراهة لامتصاص الماء. يمثل الشكل (12) الإنتجابية % لحمض الأكريليك بدلالة نسبة التطعيم؛ الجرعة الممتصة = 20 ك. غري، تركيز المونومير = 40 %، تركيز مثبط البلمرة الذاتية = 1.5 %، المحل: الماء المقطر، الوقت 24 ساعة، درجة الحرارة 22 °C، الوقت 24 ساعة و ذلك قبل المعالجة (S1) و بعد المعالجة بـ 3% هيدروكسيد الصوديوم (S2).



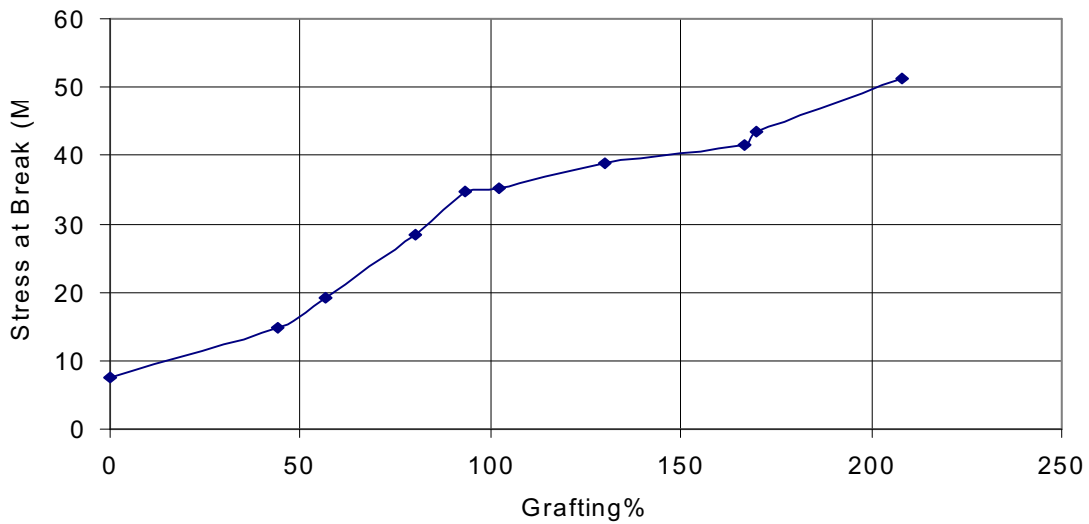
الشكل (12): الإنتجابية % (max swelling) لحمض الأكريليك بدلالة نسبة التطعيم؛ عند درجة الحرارة 22 °C، الوقت 24 ساعة قبل المعالجة بـ هيدروكسيد الصوديوم و بعدها



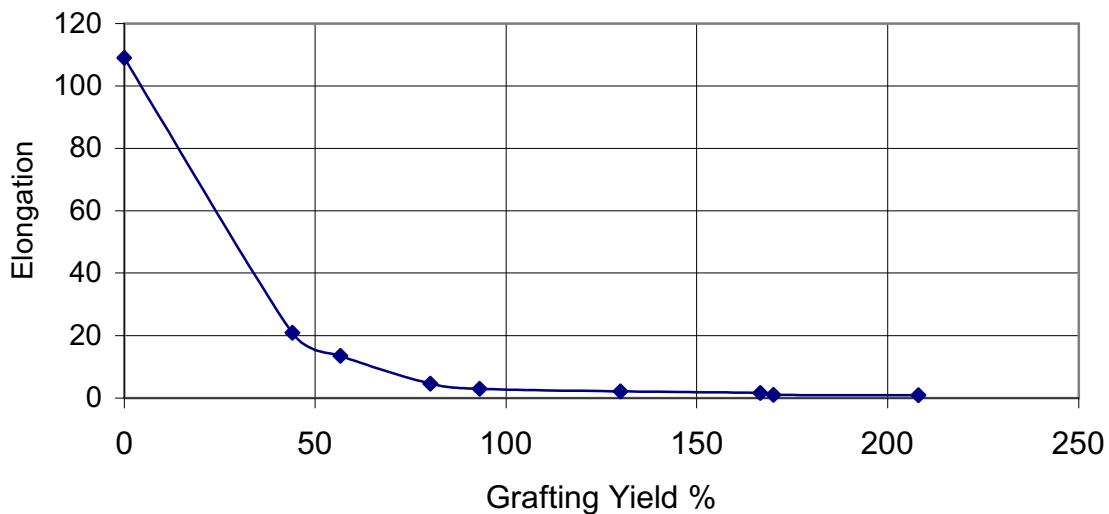
يمثل الشكل (13) : الإنتجابية% للأكريلونتريل بدلالة نسبة التطعيم؛ المحل الماء المقطر، عند درجة الحرارة 22 °C، الوقت 24 ساعة قبل المعالجة بالهيدروكسيل أمين و بعدها

يمثل الشكل (13) : الإنتباجية % للأكريلونتريل بدلالة نسبة التطعيم المحل الماء المقطر عند درجة الحرارة 22°C ، الوقت 24 ساعة قبل المعالجة، و بعد المعالجة بالهيدروكسيل أمين. نلاحظ من الشكل ازدياد الإنتباجية العظمى مع ازدياد نسبة التطعيم حيث أن الوظيفة الحمضية قطبية و بالتالي ترفع من الإنتباجية العظمى. نلاحظ كذلك ازدياد الإنتباجية العظمى للعينات المعالجة بـ NaOH بشكل واضح بالمقارنة مع العينات غير المعالجة. الوظيفة الحمضية أكثر قطبية في الحالة الملحية عما هي عليه في الحالة الحمضية لأن الحمض ضعيف التشرّد. يتضح من الشكل أيضاً أن الإنتباجية ترتفع مع ارتفاع نسبة التطعيم و أن العينات المعالجة لها إنتباجية أعلى من المونومير غير المعالج. و يعود ذلك إلى قطبية الأميدوأوكسيم أعلى من الأكريلونتريل و بالتالي تزداد الإنتباجية بالمقارنة مع حمض الأكريليك فإن الإنتباجية هنا محدودة. ويفسر ذلك بأن مونومير AN هو طارد للماء فلم يتم دخول الهيدروكسيل أمين داخل سلاسل البوليمير لمعالجة AN مع ملاحظة أن درجة التطعيم كبيرة ولكن لم تؤثر كثيراً على الفتحات (pores) التي على سطح الفيلم التي يجب أن تتكون نتيجة التطعيم.

دراسة الخواص الميكانيكية:

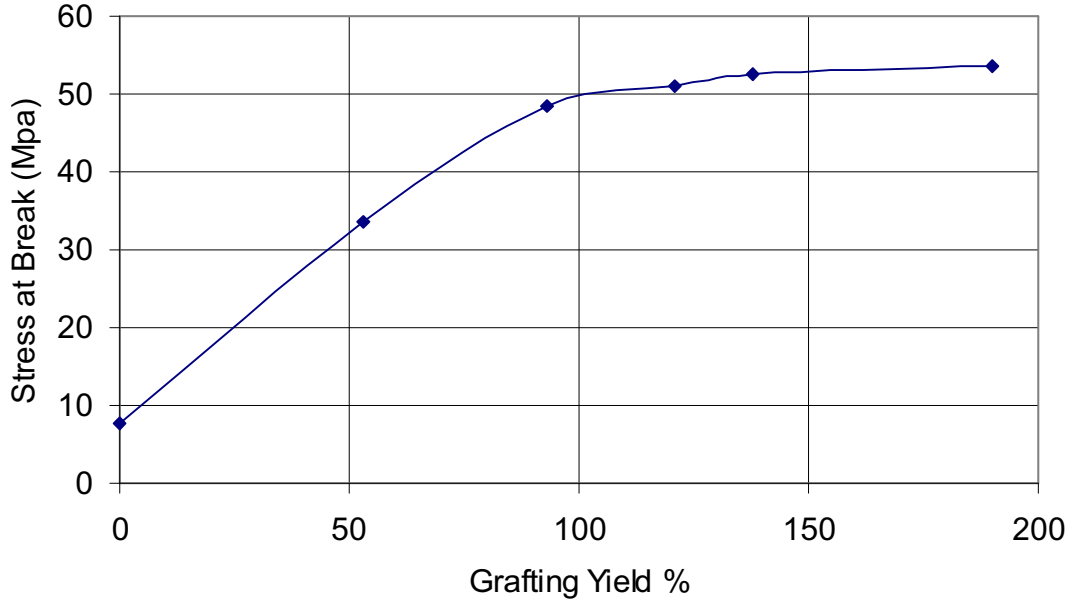


الشكل (14) الجهد (stress at break) بدلالة نسبة التطعيم لحمض الأكريليك

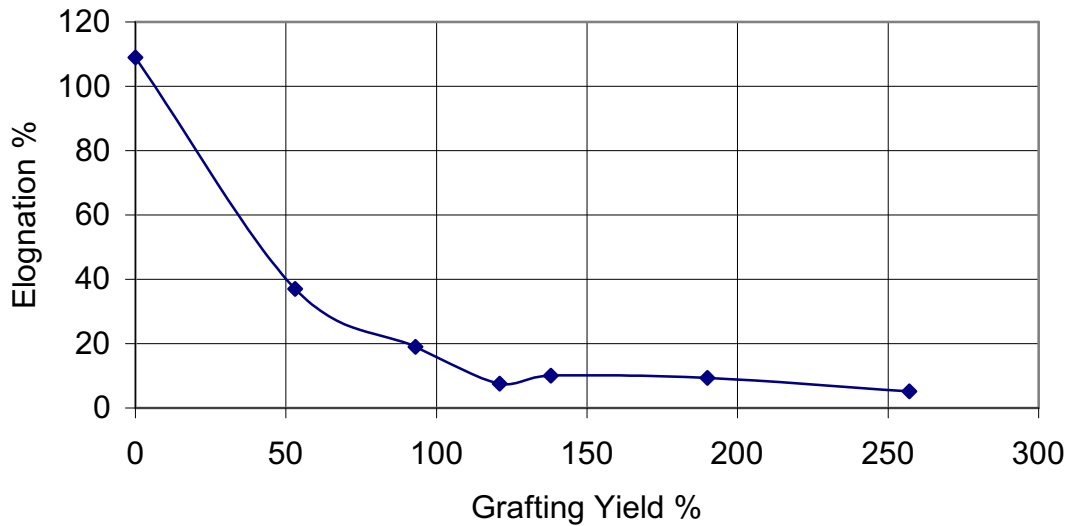


الشكل (15) الإمتطاطية عند الانقطاع بدلالة نسبة التطعيم لحمض الأكريليك

يمثل الشكل (14) الجهد عند الانقطاع بدلالة نسبة التطعيم لحمض الأكرليك على البولي إيثيلين. يتضح من الشكل أن نسبة التطعيم تؤثر بشكل فعلي على مقاومة العينات للشد. تتخفف الإمتطاطية مع ازدياد نسبة التطعيم. ويعود ذلك إلى الروابط التصالبية المتكونة بين سلاسل البوليمير فتؤدي إلى انخفاض الاستطالة وارتفاع مقاومة الشد.



الشكل (16) الجهد عند الانقطاع بدلالة نسبة التطعيم للمونوميرين معاً (الكومونومير)



الشكل (17) الإمتطاطية عند الانقطاع بدلالة نسبة التطعيم للمونوميرين معاً.

يمثل الشكل (16) الجهد عند الانقطاع بدلالة نسبة التطعيم للمونوميرين معاً و يمثل الشكل (17) الإمتطاطية بدلالة نسبة التطعيم للمونوميرين معاً.

يتضح من الشكلين ارتفاع مقاومة الشد و كذلك انخفاض الإمتطاطية و يفسر ذلك بتكون روابط تصالبيه بين سلاسل البوليمير أثناء التطعيم مؤديه إلى انخفاض حركية السلاسل و بالتالي الإمتطاطية و كذلك إلى ارتفاع مقاومة الشد.

دراسة الثباتية الحرارية للأفلام المطعمة :

المسح المسعري التفاضلي

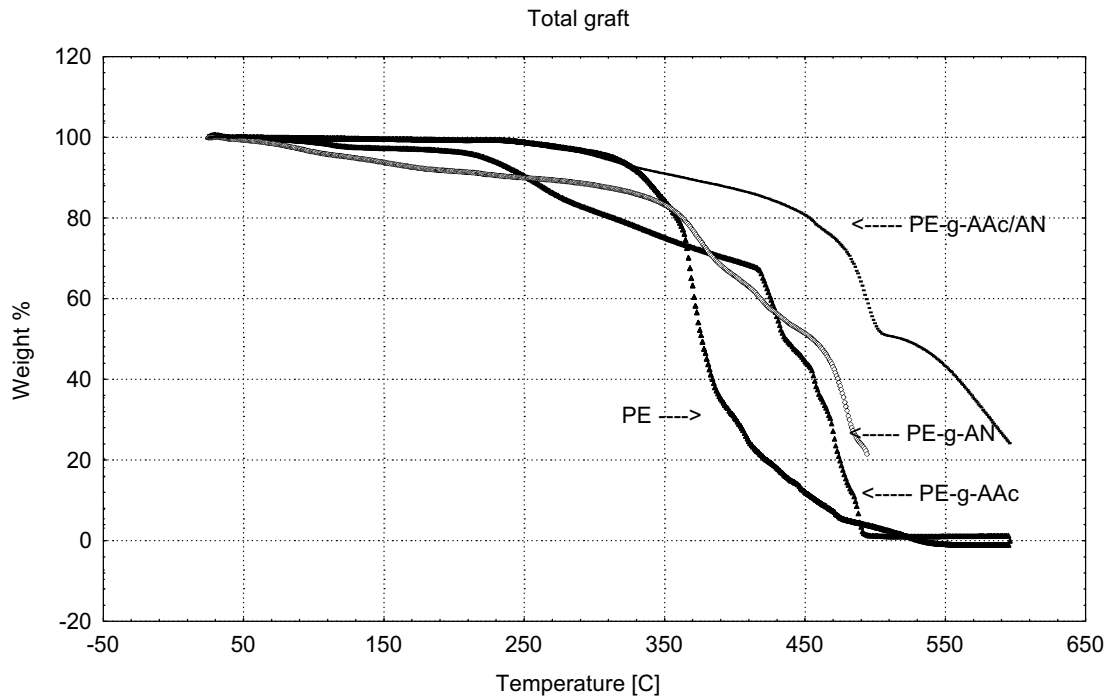
يوضح الجدول (3) درجة حرارة و انتالبيه الانصهار لعينات البولي ايثيلين المطعمة بالأكريليك و الأكريلونتريل و المونوميرين معا. يتضح من الجدول أن درجة انصهار أفلام PE هي 111°C و الطاقة اللازمة للانصهار 72 J/g (heat enthalpy). عند التطعيم بـ AAC أو AN أو AAC/AN لا يوجد فرق ملحوظ في درجة حرارة الانصهار و لكن طاقة الانصهار انخفضت و ذلك يؤكد دخول المونومير في السلسلة الأصلية للبوليمير الذي أدى إلى انخفاض نسبة التبلور (Crystallinity) و بالتالي طبيعي انخفضت طاقة الانصهار.

الجدول (3) درجة حرارة و انتالبيه الانصهار لعينات البولي النقية و المطعمة

Type of polymer	ΔH	Tm
LDPE	72 J/g	111.3 °C
LDPE-g-AAC	42.8 J/g	111.3 °C
LDPE-g-AN	20.8 J/g	109.4 °C
LDPE-g-AN/AAC	37.4 J/g	111.4 °C

التحليل الوزني الحراري (TGA) :

التحليل الوزني الحراري لعينات البولي ايثيلين المطعمة بـ AAC و AN و AAC/AN موضحين في الشكل (18).



الشكل (18) التحليل الوزني الحراري لعينات البولي ايثيلين المطعمة بـ AAC و AN و AAC/AN

التحليل الوزني الحراري لعينات البولي ايثيلين المطعمة بـ AAC و AN و AAC/AN موضحين في الشكل (18). يتضح من الشكل أن فقدان الوزن حتى 200° م في العينات المطعمة بـ AAC و AN/AAC ناتجة عن خروج الرطوبة الممتصة من الجو من العينة حيث أن العينة قطبية hydrophilic. بعد هذه القيمة فإن انخفاض الوزن يكون يعود إلى تكسير في السلسلة الرئيسية للبوليمير. في الأفلام غير المطعمة تبدأ درجة حرارة التكسير عند 372° م و عند تطعيمها ترتفع بداية درجة التكسير إلى 473° م عند التطعيم بـ AAC و 491° م في التطعيم بـ AAC/AN و هذا يشير إلى زيادة الثباتية الحرارية لأفلام البولي ايثيلين المطعمة.

التحليل الطيفي للأغشية المطعمة:

للكشف عن وجود الأجزاء المطعمة على أفلام البولي ايثيلين تم استخدام جهاز التحليل الطيفي (أشعة تحت الحمراء) على الأفلام المطعمة.

من التحليل يتضح أن أفلام البولي ايثيلين يظهر فيها قمم امتصاص واضح عند الأرقام الموجية 721 cm^{-1} - 1464 cm^{-1} - 2896 cm^{-1} دليل على وجود مجموعة CH_2 — . تظهر كذلك قمة امتصاص $1377 cm^{-1}$ تعود لوجود CH_3 — على نهاية السلسلة البوليميرية. التطعيم بـ AAC يظهر امتصاص واضح عند $1730 cm^{-1}$ ينتج عن الرابطة الكربونيلية $C=O$ و مجموعة و الرابطة $C-O$ عند $1216 - 320 cm^{-1}$. عند التطعيم بالاكربونتريل تظهر قمة مجموعة $C \equiv N$ عند $2200 cm^{-1}$. كذلك التطعيم بـ AAC/AN يكون الطيف يجمع بين وجود المجموعات المميزة لكلا المونوميرين.

• السعة التبادلية للشوارد المعدنية:

تم دراسة امتصاص أيونات النحاس و النيكل Ni^{++} / Cu^{++} من أملاحها كلوريد النيكل و كبريتات النحاس ذات تراكيز بدائية $8g / L$ بواسطة أفلام البولي ايثيلين المطعمة بحمض الأكريليك و الأكريلونتريل لوحدهما و الأكريليك/ أكريلونتريل كما درس أقصى قيمة امتصاص للأيونات مع الزمن و وجد أنه في خلال 3 ساعات يتم الامتصاص و لا يزداد بعده. النتائج مصنفة في الجداول أدناه و نستنتج منها ما يلي:

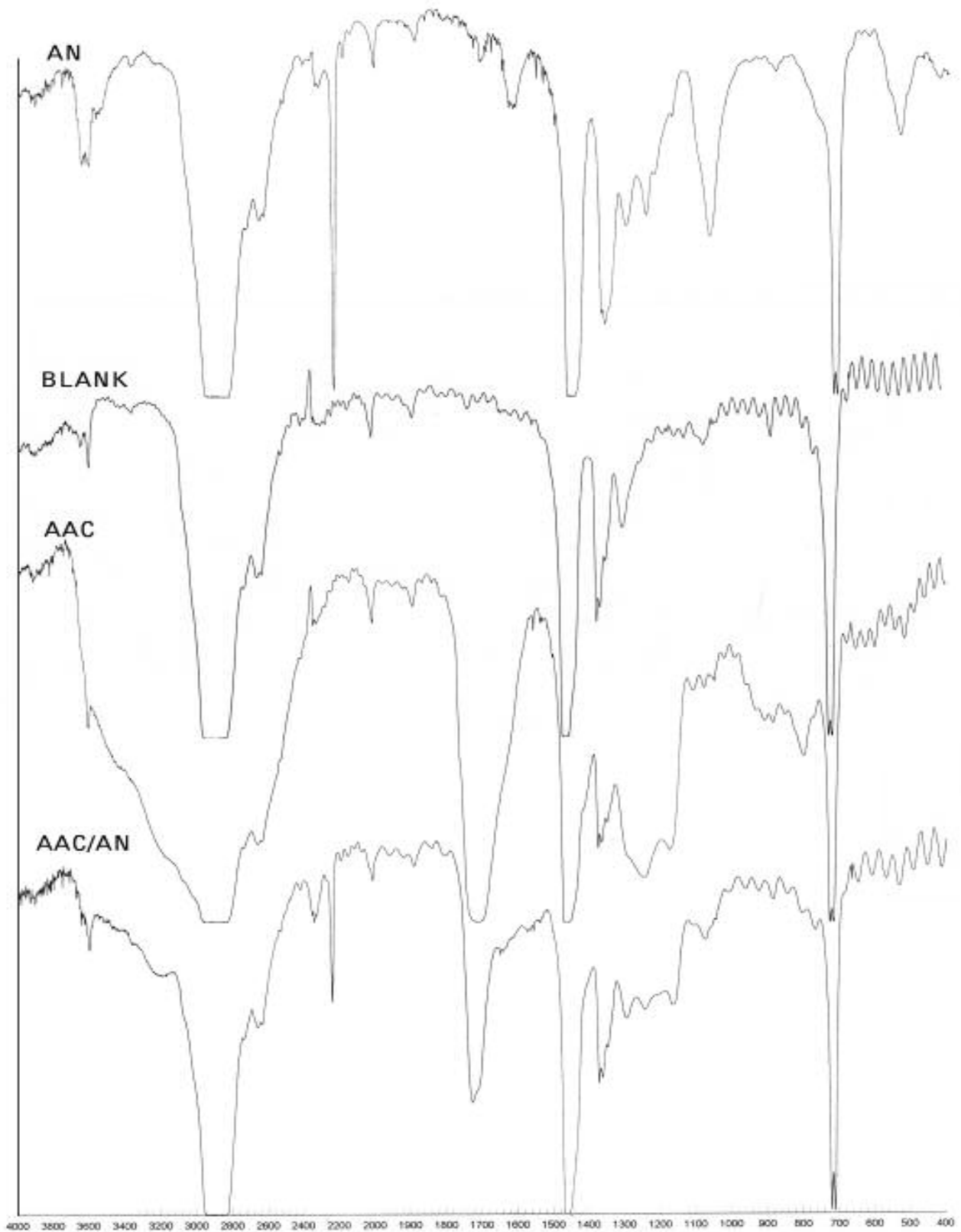
1. أن عملية الامتصاص للأيون يتوقف على نوعية المونومير التي يتم به التطعيم فمثال ذلك الامتصاص لأيون النيكل من $PE-g-AAC < PE-g-(AAC/AN) < PE-g-AN$
2. تتوقف عملية الامتصاص للأيون على درجة التطعيم فتزداد بزيادة نسبة التطعيم
3. الأفلام المطعمة و معالجة يزداد الامتصاص بها للأيون عن الأفلام غير المطعمة
4. أن عملية الامتصاص لها علاقة بالإنتاجية فكلما زادت الإنتاجية زاد الامتصاص لسهولة دخول الأيون المذاب في الماء داخل البوليمير الرئيسي الذي يحتوي على المجموعات الفعالة. الإنتاجية تزداد وفق المتراحة التالية $AN < AAC/AN < AAC$
5. أن الأفلام المطعمة بحمض الأكريليك لها قدرة على امتصاص أيونات النيكل و النحاس و لكن بنسب مختلفة حيث امتصاص أيونات النيكل كان أكبر من امتصاص أيونات النحاس. و قد يرجع هذا إلى الاختلاف في القطر الأيوني أو في جداء الانحلالية لكلا الملحيتين.
6. الأغشية المحضرة بالكومونومير اثبت من خلال التجارب أنها لها قدرة على امتصاص أيون النيكل و لا تمتص النحاس و هذا يمكن الاستفادة منه في فصل العناصر بشكل انتقائي (Selectivity). و كذلك الحال مع الأفلام المطعمة بالاكربونتريل. و يمكن تفسير عدم امتصاص أيون النحاس بالرغم من معالجة الأفلام بالهيدروكسيل أمين و تكون الأميدوكزيم من الأفلام المطعمة بالاكربونتريل حيث أن هذا الجزء له قدرة كبيرة على الامتصاص بأن حجم الثقوب الناتجة من عملية التطعيم على سطح الفيلم المطعم بالاكربونتريل قطرها أصغر من حجم قطر أيون النحاس و بهذا أدى إلى صعوبة دخول الأيون و اقتناصه من قبل المجموعات الفعالة و هذه الظاهرة تفسر أيضاً كرمشه العينات المطعمة بالاكربونتريل

معالج	غير معالج	السعة التبادلية للنحاس في AAC [mg/g]
114.667	65.15082	نسبة تطعيم 170.7 %
674.352	517.4995	نسبة تطعيم 202.8 %
معالج	غير معالج	السعة التبادلية للنحاس في AN [mg/g]
-	-	نسبة تطعيم 102 %
معالج		السعة التبادلية للنحاس في Comonomer [mg/g]
-		نسبة تطعيم 78 %
معالج	غير معالج	السعة التبادلية للنیکل AAC [mg/g]
1988.031	1380.121	نسبة تطعيم 134.7 %
معالج	غير معالج	السعة التبادلية للنیکل AN [mg/g]
565.273	142.689	نسبة تطعيم 133 %
معالج		السعة التبادلية للنیکل في Comonomer [mg/g]
2036.531		نسبة تطعيم 78 %

خاتمة:

حضرت في هذا العمل رقائوق من البولي ايثيلين منخفض الكثافة المطعمة بمونومير حمض الأكريليك و الاكريلونتريل على حدى و من ثم بوجود المونوميرين معاً باستخدام أشعة غاما. درست العوامل المؤثرة على عملية التطعيم مثل تركيز المونومير، تركيز مثبت البلمرة الذاتية، نوع المذيب، الجرعة الممتصة و حددت الظروف المثلى لتلك العملية.

درست خواص الأغشية المطعمة مثل الإنتاجية العظمى و الاستطالة و مقاومة الشد وكذلك إمكانية استخدام الأغشية المحضرة لفصل العناصر الثقيلة مثل أيونات النحاس والنيكل. يبين هذا العمل إمكانية نزع بعض الشوارد المعدنية مثل النحاس و النيكل من المحاليل المائية و بشكل انتقائي و يقترح الاستمرار في مثل هذه الأعمال لما لها من أهمية في مجال نزع العناصر الثقيلة من المياه العادمة.



الشكل (19) طيوف الأشعة تحت الحمراء لأفلام البولي إيثيلين النقية و المطعمة

Grafting of polyethylene films with acrylic acid and acrylonitril using Gamma radiation

Zaki AJJI, Eman El Nesr

*Atomic Energy Commission of Syria, Department of Radiation Technology,
Polymer Technology Division, P.O. Box 6091, Damascus, Syria*

Abstract

Acrylic acid (AAc) and acrylonitril (AN) and their binary mixtures were graft copolymerized onto low density polyethylene (LDPE) films using gamma irradiation. The effects of different parameters on the graft yield were studied such as monomer concentration, inhibitor concentration, and irradiation dose. The obtained grafted films were characterized using FTIR spectroscopy, thermal gravimetry, and differential scanning calorimetry. Water uptake and the ion uptake were also evaluated, and the ability of grafted films to uptake heavy ions such as Ni^{2+} and Cu^{2+} was discussed.

Key words: polyethylene, radiation grafting, acrylonitril, acrylic acid

References

المراجع

- [1] Poun J., and Menetea T. (1983) . Mater Plast . 20:635
- [2] Ishigaki , I . , T. Sugo , T. Takayma , T. Okada , J. Okamoto and S. Machi. 1982, J. Appl. Polym. Sci. , 27:1043
- [3] Charlesby, A., M. R. Chay and K.V. Lovel. 1981. Brit. 1, (CLCO8F2146) , pp. 588-625.
- [4] Dessouki , A. M. 1987 . Radiat . Phys . Chem , 29:259
- [5] Hegazy , E. a., A.M. Dessouki , N. El – Assy and N. El-Saway 1992. J. Polym. Sci . part 1, 301 : 1969
- [6] K. Saito, T. Hori , S. Furusaki , T. Sugo, and J. Okamoto . Ind. Chem . Res., 26, 1977 (1987)
- [7] E . M . AB DEL – Bary A . M . Dessouki , E . M . Elnesr and M . M . Hassan. Polym – plust . Technol . Eng. 36 (2) , 241 – 256 (1997).



SY0401167

**SYRIAN ARAB REPUBLIC
ATOMIC ENERGY COMMISSION (AECS)
DAMASCUS, P.O.BOX 6091**



**Report on Laboratory Reconnaissance Experiment
Department of Radiation Technology**

**Grafting of Polyethylene Films with Acrylic Acid and
Acrylonitril Using Gamma Radiation**

Dr. Z. Ajj

Dr. E. Al-Nesr