تأثير المعالجة الحمضية باستخدام حمض الفوسفور على الخواص الفيزيائية للغشاء بولي ايتلين رباعي فلورو ايتلين المطعم ببولي غليسيديل ميتاكريلات

الدكتور محمد عماد سمان طحان
مدرس باختصاص الكيمياء الصناعية
كلية العلوم ـ جامعة الفرات

الملخص

يتضمن القسم الأول من البحث معالجة غشاء ايتلين رباعي فلورو ايتلين ETFE المطعم ببولي غليسيديل ميتاكريلات PGMA والذي يرمز له بـ ETFE-g-PGMA بحمض الفوسفور 85% ودراسة بعض العوامل المؤثرة في عملية المعالجة مثل تركيز الحمض ودرجة الحرارة وزمن المعالجة. بينت الدراسة أن أفضل الشروط للمعالجة الحمضية تتم عند درجة حرارة 80°C وبزمن قدره 8 ساعات.

في القسم الثاني من البحث تم توصيف الأغشية المعالجة باستخدام مطيافية الأشعة ما دون الحمراء ودراسة الثبات الحراري والميكانيكي ودرجة الانتباج، بينت الدراسة بأن الأغشية المعالجة بالحمض تمتاز بارتفاع درجة تزججها Tg وباستقرار حراري وميكانيكي أكبر، كما تميزت الأغشية المعالجة بدرجة انتباج لجزيئات الماء تصل إلى 110% من وزن الغشاء

الكلمات المفتاحية: أغشية بوليميرية، حلقة الإيبوكسيد، حمض الفوسفور، درجة الانتباج، درجة التزجج.

1. المقدمة:

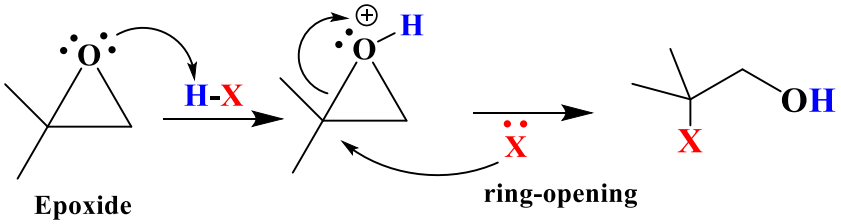
يطلق مصطلح الأغشية البوليميرية على الأغشية الرقيقة المصنعة من مواد بوليميرية مُكونة من طبقة واحدة أو عدة طبقات من الذرات حيث يمكن أن يتراوح سماكة الغشاء من بضع عشرات من النانومترات إلى بضع عشرات من الميكرومترات [1].

اكتسبت الأغشية البوليميرية في الأعوام الأخيرة شهرة واسعة بسبب الكفاءة العالية والتكلفة المنخفضة وسهولة التعامل معها، لذلك ظهرت للأغشية تطبيقات متعددة في مجالات الحياة المختلفة ولا سيما في مجال الطاقات المتجددة حيث استخدمت بشكل واسع في صناعة الخلايا الشمسية [2]، حيث تميزت الأغشية بقدرة عالية على تحمل الضغط والحرارة والشحن الكهربائي بسبب بنيتها الكيميائية وإمكانية تطعيمها بزمر وظيفية تكسبها هذه الخصائص، لذلك لعبة الأغشية دوراً هاماً في تصنيع أشباه الموصلات الكهربائية وبالتالي ظهر لها تطبيقات متنوعة في الوظائف البصرية والمغناطيسية والكيميائية والحرارية [3-4].

هدفت معظم الأبحاث في العقود السابقة على تحسين خصائص الأغشية ومنها الخصائص الميكانيكية من ناحية الصلابة والمتانة والمرونة أو تحسين خصائص الانتقال الحراري والكهربائي وذلك من خلال تطعيم الأغشية بمجموعات وظيفية محددة إما بشكل مباشر من خلال تفاعل البلمرة للمونوميرات المكونة للغشاء والتي تحوي على المجموعات الوظيفية المرغوب بها أو بشكل غير مباشر من خلال معالجة الأغشية المصنعة بمركبات ذات أوزان جزئية منخفضة [5]. تعتبر الإيبوكسيدات من أهم المجموعات الوظيفية المرغوب بها ضمن بنية الغشاء بسبب امتلاكها خصائص مميزة صناعياً وذلك من ناحية مقاومتها الحرارية والكيميائية المرتفعة وتطبيقاتها الواسعة [6].

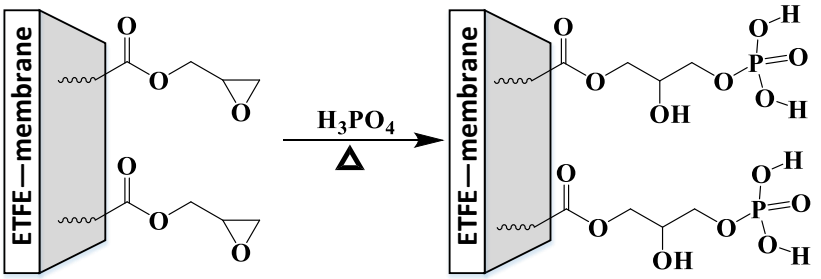
يعتبر غليسيديل ميتاكريلات GMA الحاوي على مجموعتين وظيفيتين هما مجموعة الميتاأكريليك القابلة للبلمرة والمجموعة الوظيفية حلقة الإيبوكسيد من أهم المونوميرات التي تستخدم في تصنيع الأغشية البوليميرية لما له من تطبيقات متعلقة بتحلية المياه من خلال التبادل الأيوني [7] ودخوله كذلك في تصنيع خلايا الوقود الهيدروجينية [8]، يتميز المونومير GMA بسهولة إجراء تحولات في بنيته الكيميائية بسبب احتوائه على حلقة الإيبوكسيد الثلاثية القادرة على التفاعل بسهولة مع طيف واسع من المركبات النيكلوفيلية مثل (الأمينات، الحموض وغيرها) [9] ومن أجل تحويل الغشاء GMA إلى غشاء مبادل كاتيوني يتم معالجته بالحمض حيث يحدث تفاعل فتح لحلقة الإيبوكسيد ويعتبر هذا التفاعل من تفاعلات الاستبدال النيكلوفلي [10].

يعبر عن آلية تفاعل فتح حلقة الإيبوكسيد للمركب GMA باستخدام الحمض HX بالمعادلة التالية [11].



2. هدف البحث

تهدف هذه الدراسة إلى تحويل الغشاء ايتلين رباعي فلورو ايتلين ETFE المطعم ببولي غليسيديل ميتاكريلات PGMA والذي يرمز له بـ ETFE-g-PGMA إلى غشاء ذات طبيعة حمضية وذلك من خلال تفاعل فتح حلقة الإيبوكسيد عن طريق معالجة الغشاء بحمض الفوسفور 85% وهو التركيز المرتفع الذي يتواجد به حمض الفوسفور تجارياً لأنه عند التركيز الأعلى من ذلك يحدث تبلور لحمض الفوسفور ضمن محلوله، حيث يساهم حمض الفوسفور على تحسين الخصائص الفيزيائية والناقلية الكهربائية للغشاء المعالج، المعالجة تتم وفق آلية التفاعل التالية حيث يرمز للغشاء المعالج بـ ETFE-g-PGMA/P.



ETFE-g-PGMA **ETFE-g-PGMA/P**

تم دراسة العوامل التي تؤثر على نسبة فتح حلقة الإيبوكسيد مثل تأثير درجة الحرارة وزمن المعالجة. كذلك تم توصيف الأغشية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء واختبار الثبات الحراري والميكانيكي للأغشية المعالجة ودراسة نسبة الانتباج.

3. القسم التجريبي

3.1. الأجهزة المستخدمة:

- جهاز الأشعة ما دون الحمراء FTIR-460 plus ماركة JASCO.
- قياس DSC باستخدام الجهاز TA800 ماركة METTLER TOLEDO.
- قياس TGA باستخدام الجهاز STAPT-1600 ماركة LINSEIS.
- الثبات الميكانيكي باستخدام الجهاز (Z2.5/TN1S) ماركة ZwickRoell.
- فرن تجفيف كهربائي (0 - 250°C) ماركة VIKAT EKINOX.
- ميزان الكتروني ذي ثلاث أرقام عشرية ماركة ADAM.
- حمام مائي.

3.2. المواد الكيميائية المستخدمة:

المواد الكيميائية المستخدمة موضحة بالجدول رقم (1):

الاسم	الصيغة الكيميائية	النقاوة (%)	CAS–Nr.
حمض الفوسفور 85%	H_3PO_4	≥ 99.0	7664-38-2
الماء	H_2O	ثنائي التقطير	7732-18-5
ميتانول	CH_3OH	≥ 99.0	1-56-67

تم شراء الغشاء ETFE-g-PGMA من شركة Nowofol الألمانية وبمقاس 30x30 cm وبدرجة تطعيم 360%.

3.3. طريقة عمل التجارب والحسابات الرياضية

تم وضع الغشاء ذات الأبعاد (3x3 cm) ضمن انبوب زجاجي سعة 25 مل مغلق بسدادة بلاستيكية محكمة الإغلاق يحوي على مزيج التفاعل، يسخن مزيج التفاعل باستخدام حمام مائي وبعد الإنتهاء من التفاعل يغمر الغشاء بالماء المقطر لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة الغرفة، يلي ذلك تجفيف الغشاء ضمن فرن كهربائي تحت ضغط مخفف عند الدرجة 50°C حتى ثبات الوزن.

تم حساب درجة الفسفرة أي درجة فتح حلقة الإيبوكسيد من العلاقة التالية:

$$\text{درجة الفسفرة } \% = \frac{\text{كمية حمض الفوسفور في الغشاء المعالج(mol)}}{\text{كمية GMA في الغشاء قبل المعالجة (mol)}} \times 100$$

$$= \frac{\frac{m_{Ph} - m_{PGMA}}{M_{Acid}}}{\frac{m_{PGMA} - m_0}{M_{GMA}}} \times 100$$

m_{Ph}: وزن الغشاء (g) بعد المعالجة بالحمض.

m_{PGMA}: وزن الغشاء (g) قبل المعالجة بالحمض والمطعم بـ GMA.

m_0: وزن الغشاء (g) قبل التطعيم بـ GMA.

M_{GMA}, M_{Acid}: الوزن الجزيئي للحمض المستخدم وللمونومير GMA على الترتيب.

تم حساب الكثافة الوظيفية للمجموعات الحامضية ضمن الأغشية المعالجة وفق المعادلة التالية:

$$\text{الكثافة الوظيفية } \rho_{acid} = \frac{\text{عدد مولات حمض الفوسفور في الغشاء المعالج}}{\text{وزن الغشاء المعالج}} \times 1000$$

$$= \frac{\frac{m_{Ph} - m_{PGMA}}{M_{Acid}}}{m_{Ph}} \times 1000$$

ρ_{acid}: الكثافة الوظيفية لحمض الفوسفور (mmol acid/ g membrane).

لدراسة سلوك الانتباج (swelling degree) للغشاء المعالج تم غمر الغشاء في المحل لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة الغرفة. تم قياس درجة الانتباج المئوية وفق المعادلة:

$$\text{درجة الانتباج } \boldsymbol{SD} \ (\%) = \frac{m_s - m_0}{m_0} \times 100$$

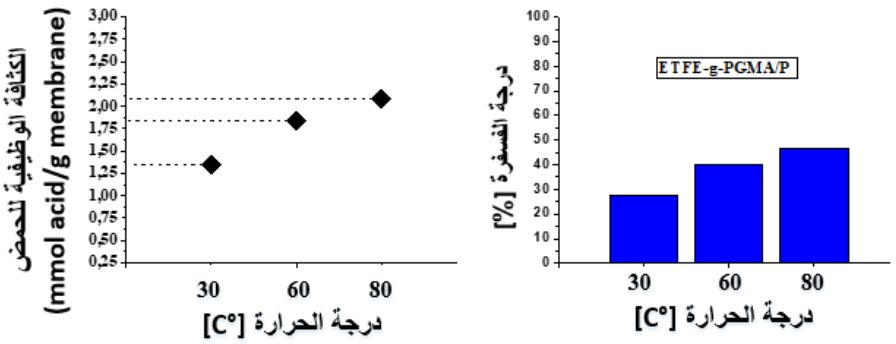
ms: وزن الغشاء (g) الرطب بعد الانتباج.

m_0: وزن الغشاء الجاف (g).

4. النتائج والمناقشة

4.1. تأثير درجة الحرارة Effect of temperature

تم دراسة تأثير درجة حرارة تفاعل الفسفرة على المردود عند ثلاث درجات حرارة مختلفة (30, 60, 80°C)، لم تتم الدراسة عند درجة حرارة أعلى من 80°C لأنه عند الدرجة 100°C يتحول جزء من الحمض إلى بيروفوسفات، يوضح الشكل رقم (1) درجة الفسفرة تبعاً لدرجة الحرارة. الدراسة تمت عند زمن تفاعل قدره 8 ساعات باستخدام حمض الفوسفور 85%.

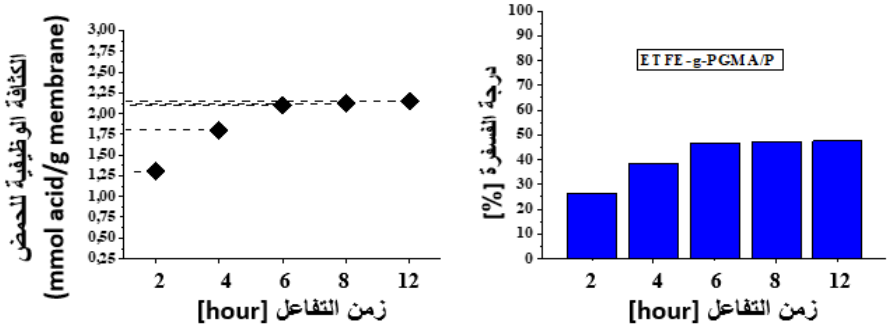


الشكل رقم (1): درجة الفسفرة والكثافة الوظيفية للحمض تبعاً لدرجة الحرارة

يُلاحظ من الشكل رقم (1) بأنه في حال تطبيق درجة حرارة 30°C فإن درجة الفسفرة تكون منخفضة وأن درجة الحرارة المثالية لفتح الحلقة الإيبوكسيدية هي 80°C، حيث أنه عند الدرجات المرتفعة من الحرارة يزداد انتباج الغشاء وتزداد أيضاً المساحات الفراغية بين السلاسل البوليميرية وبالتالي تزداد سهولة وصول مجموعة الفوسفات الحامضية إلى حلقة الإيبوكسيد وحدوث فتح للحلقة. يُلاحظ أيضاً بأن درجة الفسفرة عند درجات الحرارة المرتفعة متقاربة ولكن عند درجة الحرارة 60°C تحتاج عملية الفسفرة إلى زمن أطول للمعالجة. تم اعتماد درجة الحرارة 80°C في هذه الدراسة.

4.2. تأثير زمن تفاعل الفسفرة Effect of reaction time

دُرس تأثير زمن التفاعل على المردود وذلك عند درجة حرارة 80°C باستخدام حمض الفوسفور 85%. يوضح الشكل رقم (2) درجة الفسفرة تبعاً لزمن التفاعل.

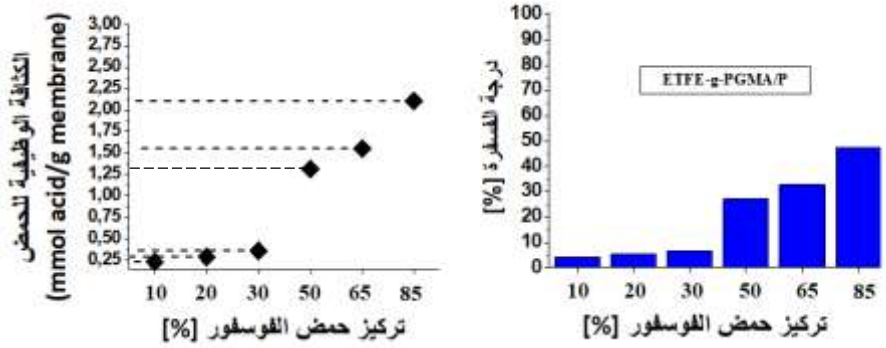


الشكل رقم (2): درجة الفسفرة والكثافة الوظيفية للحمض تبعاً لزمن التفاعل

يلاحظ من الشكل رقم (2) بأنه تم الوصول إلى درجة الفسفرة العظمى بعد مرور أكثر من 6 ساعات من المعالجة الحمضية وبالرغم من مضاعفة زمن المعالجة لتصل إلى 12 ساعة إلا أنه لم يحدث تغير واضح لدرجة الفسفرة لذلك تم اعتماد 8 ساعات معالجة في هذه الدراسة.

4.3. تأثير تركيز الحمض Effect of phosphoric acid concentration

دُرس تأثير تركيز حمض الفوسفور على المردود وذلك عند درجة حرارة 80°C وعند زمن تفاعل قدره 8 ساعات. يوضح الشكل رقم (3) درجة الفسفرة تبعاً لتركيز حمض الفوسفور المئوي.

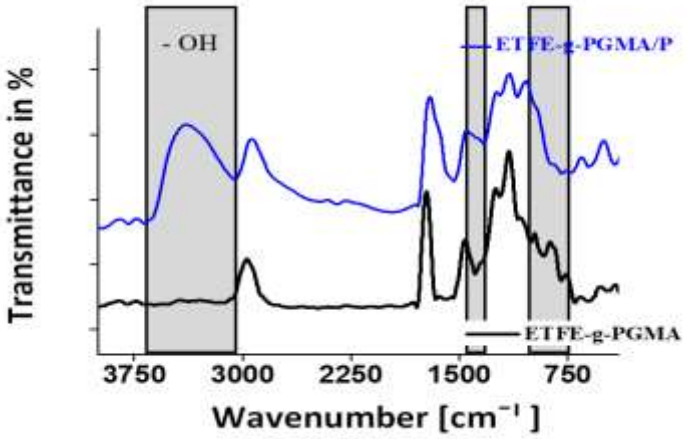


الشكل رقم (3): درجة الفسفرة والكثافة الوظيفية للحمض تبعاً لتركيز الحمض

يلاحظ من الشكل رقم (3) بأنه عند التراكيز المنخفضة يحدث توازن سريع بين كمية الحمض التي تدخل في التفاعل وبين جزيئات الحمض التي تبقى متواجدة ضمن المحلول المائي لذلك يكون المردود منخفض. أما عند التراكيز المرتفعة فإن التفاعل يتجه بشكل دائم إلى احداث فتح لعدد أكبر من الحلقات الإيبوكسيدية، تم الوصول إلى درجة الفسفرة العظمى عند استخدام حمض الفوسفور تركيزه 85%.

4.4. أطياف الأشعة ما دون الحمراء FT-IR spectra

بدراسة أطياف الأشعة ما دون الحمراء يمكن التحقق فيما إذا كانت تفاعلات الفسفرة لمجموعة الإيبوكسيد قد حدثت وذلك من خلال اختفاء أو ظهور مجموعات وظيفية مميزة، حيث تُظهر حلقة الإيبوكسيد ثلاث حزم امتصاص عند 757 و843 و904 سم$^{-1}$ [12] ويتم التأكد من حدوث التفاعل من خلال ملاحظة اختفاء أو تناقص شدة حزم الامتصاص المميزة لحلقة الإيبوكسيد وظهور حزم امتصاص مميزة لمجموعة الفوسفات، حيث تظهر حزمة امتصاص عريضة تمتد من 2080 إلى 2725 سم$^{-1}$ وهي تعود لمجموعة P-OH [13]، إلا أنه حدث انزياح وتداخل للحزمة مع طيف امتصاص زمر (OH) الناتجة عن فتح حلقة الإيبوكسيد والتي ظهرت بشكل قمة واحدة واسعة وبشدة امتصاص كبيرة تمتد من 3200 إلى 3550 سم$^{-1}$ بسبب الروابط الهيدروجينية التي تشكلها زمر الهيدروكسيد وارتفاع قطبية الزمرة (OH) [14] بينما ظهرت قمتي امتصاص عند 800 و 1350 سم$^{-1}$ وهي تعود لمجوعة P=O [13].



الشكل رقم (4): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للأغشيةETFE-g-PGMA ETFE-g-PGMA/P

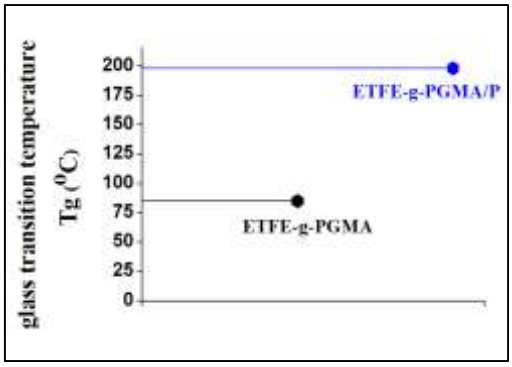
4.5. التحليل الحراري التفاضلي Calorimetry Scanning Differential

تهدف دراسة التحليل الحراري التفاضلي للأغشية المعالجة بحمض الفوسفور إلى تحديد درجة الانتقال الزجاجي Tg وهي تشير إلى درجة الحرارة التي تتحول فيها المادة من الحالة الصلبة أو الهشة إلى الحالة اللزجة مروراً بمرحلة المرونة مع زيادة درجة الحرارة. حيث تعتبر درجة حرارة التزجج درجة مميزة للبوليميرات الغير متبلورة وهي تتعلق بالكتلة المولية للبوليمير وبطول السلسة البوليميرية وتركيبها الكيميائي وبدرجة التشابك بين السلاسل [15-9].

يعرض الجدول رقم (2) والشكل رقم (5) قيم درجة التزجج Tg التي تم الحصول عليها من التحلل الحراري التفاضلي للعينات عند معدل تسخين 20K/min.

الغشاء المستخدم	درجة التزجج (°C)
ETFE-g-PGMA	85
ETFE-g-PGMA/P	198

الجدول رقم (2): قيم درجة حرارة التزجج Tg



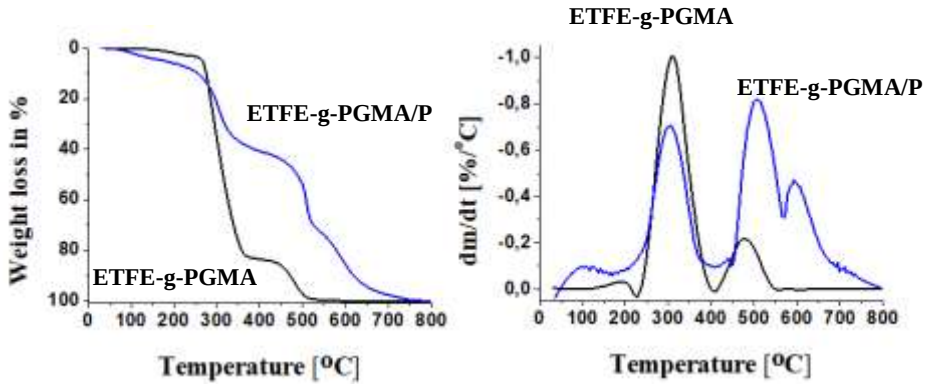
الشكل رقم (5): قيم درجة حرارة التزجج Tg

يلاحظ من الجدول رقم (2) والشكل رقم (5) بأن درجة التزجج للغشاء المعالج بحمض الفوسفور أعلى وذلك نظراً للتشابك الناتج عن تشكل الروابط الهيدروجينية بين الزمر الوظيفية التي تشكلت نتيجة المعالجة.

الزيادة في درجة التزجج ناتجة عن ادخال مجموعة جانبية ضخمة غير مرنة وهي مجموعة الفوسفات مما يؤدي إلى زيادة الوزن الجزيئي وتناقص في مرونة السلسلة البوليميرية [16-17]. كما يلاحظ أيضاً ظهور ثلاث زمر OH لكل حلقة إيبوكسيد تدخل في تفاعل فتح الحلقة وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة الترابط الفيزيائي (التشابك) بين السلاسل ضمن الغشاء البوليميري وبالتالي انخفاض حركة السلاسل البوليميرية [18].

4.6. التحليل الوزني الحراري Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

يستخدم التحليل الحراري ذي الحرارة المتغيرة TGA لتعيين درجة الحرارة التي تتفكك عندها المركبات ومكوناتها وهي تقنية تعتمد على قياس مقدار التناقص في وزن العينة المدروسة مع ارتفاع درجة الحرارة وذلك عند معدل تسخين ثابت [16]. يوضح الشكل رقم (6) منحنيات التحليل الحراري الوزني للغشاء البوليميري قبل وبعد المعالجة بحمض الفوسفور 85%.

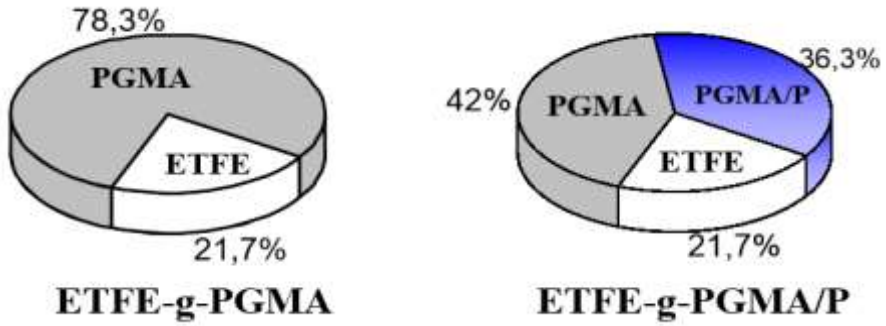


الشكل رقم (6): منحني TGA للغشاء ETFE-g-PGMA قبل وبعد معالجته بحمض الفوسفور 85%

يلاحظ من الشكل رقم (6) بأن الغشاء الغير معالج يظهر مرحلتين للتحلل الحراري بسبب وجود مكونين فقط للغشاء، المرحلة الأولى للتفكك عند درجة حرارة 325°C وهي تعود إلى تفكك البوليمير GMA المطعم على الغشاء ETFE والذي يشكل حوالي 78% من بنية الغشاء ويظهر ذلك من الخسارة الكبيرة بوزن الغشاء أما المرحلة الثانية من التفكك فتتم عند درجة حرارة 480°C وهي تعود إلى تفكك الغشاء الأساسي ETFE والذي يشكل 22% من بنية كامل الغشاء قبل معالجته بالحمض[9]. بينما يُظهر الغشاء المعالج بحمض الفوسفور أربع مراحل للتحلل الحراري، المرحلة الأولى والإضافية التي ظهرت عند درجة حرارة 90°C تعود إلى ماء الرطوبة الذي تم امتصاصه على سطح الغشاء بسبب قدرة المجموعات الوظيفية المتشكلة نتيجة تفاعل فتح حلقة الإيبوكسيدية للبوليمير GMA على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء (ماء الرطوبة) والتي تشكل حوالي 2.5% من بنية الغشاء، المرحلة الثانية والثالثة تعود إلى التحلل الحراري للبوليمير GMA الغير متفاعل مع الحمض وإلى التحلل الحراري للغشاء الأساسي ETFE على التوالي أما المرحلة الرابعة والإضافية للتحلل والتي ظهرت عند درجة حرارة 592°C فهي تعود إلى مجموعة الفوسفات.

كما يلاحظ أيضاً من خلال منحنيات TGA بأن الغشاء المعالج بحمض الفوسفور أظهر استقرار حراري أكبر وذلك من خلال حدوث إزاحة لدرجة حرارة تفكك الغشاء ETFE بمقدار يصل إلى 50°C ويُفسر ذاك اعتماداً على البنية البلورية لمكونات الغشاء، حيث يؤدي تواجد مجموعة الفوسفات وزمر OH حرة إلى حدوث تداخل وارتباط للسلاسل البوليميرية من خلال تشكل روابط فيزيائية مما يؤدي إلى زيادة مقاومة البنية الكيميائية للتفكك مع ارتفاع الحرارة [19–9].

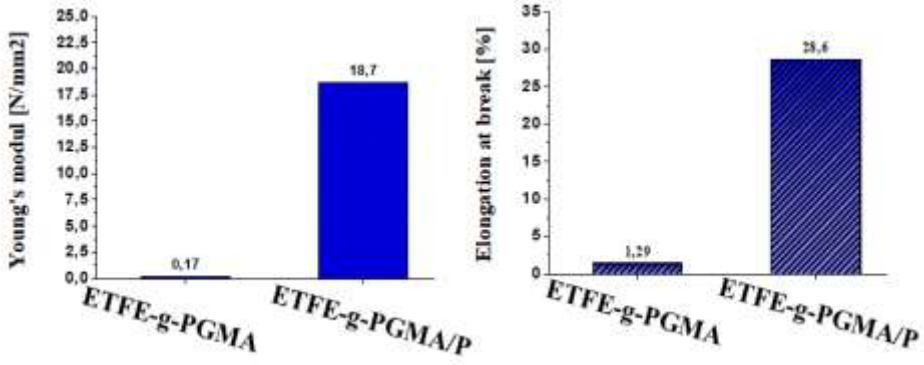
من نتائج التحليل الوزني الحراري يتم تحديد النسبة المئوية الوزنية لمكونات الغشاء ETFE-g-PGMA قبل وبعد المعالجة بحمض الفوسفور الشكل رقم (7).



الشكل رقم (7): النسبة المئوية لمكونات الغشاء ETFE-g-PGMA قبل وبعد المعالجة بحمض الفوسفور 85%

4.7. الثبات الميكانيكي Mechanical stability

هي تقنية تستخدم لدراسة السلوك المرن للمركبات البوليميرية من خلال تحديد معاملات المرونة للأغشية وذلك بتطبيق إجهاد شد على مساحة عمودية من سطح الغشاء [16–9]. يوضح الشكل رقم (8) معامل المرونة (Young`s modul) ومعدل الاستطالة عند الكسر للغشاء البوليميري قبل وبعد المعالجة بحمض الفوسفور 85%.



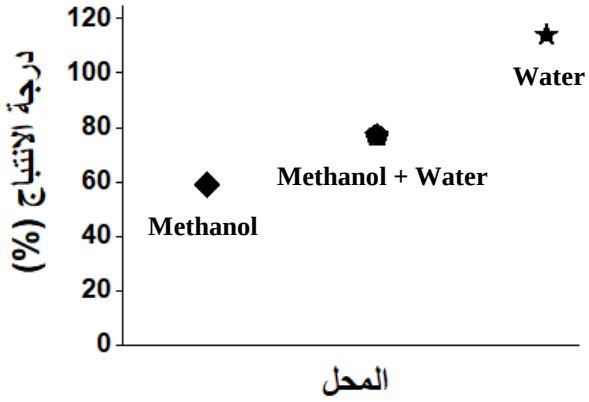
الشكل رقم (8): معاملات المرونة ومعدلات الاستطالة قبل وبعد معالجة الغشاء ETFE-g-PGMA بحمض الفوسفور 85%

يلاحظ من الشكل رقم (8) بأن الغشاء المعالج بحمض الفوسفور يتميز بأنه أكثر مرونة وقدرة على الاستطالة بالمقارنة مع الغشاء الغير معالج وذلك بسبب حدوث فتح لحلقة الإيبوكسيد، إلا أن درجة المرونة والاستطالة ليست بهذا المقدار الكبير بسبب العدد الكبير للروابط الهيدروجينية التي يمكن أن تتشكل ضمن الغشاء نتيجة ظهور زمر OH حرة بعد المعالجة وهذا بدوره يؤدي إلى حدوث تشابك للسلاسل على سطح الغشاء.

4.8. درجة الانتباج Swelling degree

يؤدي الانتشار البطيء للمذيبات في الغشاء البوليميري إلى ظاهرة تسمى الانتباج، يستخدم هذا المصطلح غالباً في علم الأغشية مرادفاً لمصطلح امتصاص الكتلة أي حدوث زيادة في كمية المحل داخل

طبقات الغشاء دون أن يرافق ذلك تحلل للغشاء بسبب أن قوى الترابط بين الجزيئات البوليميرية أقوى من القوى التي يمكن أن تتشكل بين البوليمير والمحل [21–20]. يوضح الشكل رقم (9) درجة الانتباج للغشاء البوليميري المعالج بحمض الفوسفور وذلك عند استخدام نوعين من المحلات القطبية وهي الميتانول والماء، حيث تم غمر الغشاءETFE-g-PGMA/P في كل محل لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة الغرفة.



الشكل رقم (9): درجة انتباج ETFE-g-PGMA/P ونوع المحل المستخدم

يلاحظ من الشكل رقم (9) بأن درجة انتباج الغشاء عند استخدام الماء كمحل تصل إلى 110% من وزن الغشاء وهي تقريباً ضعف قيمة انتباج الغشاء في حال استخدام الميتانول ويعود ذلك إلى قطبية الماء الأعلى من قطبية الميتانول بسبب ارتفاع عزم ثنائي القطب في جزيئة الماء ووجود زمرة C-O المنخفضة القطبية في الميتانول.

5. الاستنتاجات

ضمن هذا البحث تم دراسة مختلف العوامل المؤثرة في عملية الفسفرة (فتح حلقة الإيبوكسيد) للبوليمير GMA المطعم على غشاء ETFE وذلك من خلال معالجة الغشاء بحمض الفوسفور ومن هذه العوامل (تركيز الحمض، درجة الحرارة، زمن المعالجة) وقد تم أيضاً استخدام عدد من التقنيات لدراسة خصائص الأغشية المعالجة مثل (مطيافية الأشعة تحت الحمراء، التحليل الحراري التفاضلي، التحليل الوزني الحراري، التحليل الميكانيكي الديناميكي، درجة الانتباج) ومما تقدم تم ملاحظة مايلي:

- للحصول على أعلى درجة فسفرة للغشاء البوليميري التي تصل إلى 48% يجب أن تتم المعالجة بحمض فوسفور تركيزه 85% وذلك خلال 8 ساعات معالجة.
- درجة الحرارة المثالية لمعالجة الأغشية هي 80°C حيث تساهم هذه الدرجة من الحرارة بزيادة انتباج الغشاء وبالتالي سهولة وصول الحمض لحلقة الإيبوكسيد.
- تمتاز الأغشية المعالجة بحمض الفوسفور بارتفاع درجة تزججها Tg وباستقرار حراري أكبر وذلك بسبب تشكل الروابط الهيدروجينية ضمن السلاسل البوليميرية.
- تمتاز الأغشية المعالجة بحمض الفوسفور بقدرة على استطالة وبمرونة أكبر من الأغشية الغير معالجة.

Refernces:

1- Rivollier N., 2024 - **Montmorillonite Exfoliation in LLDPE and Factors Affecting Its Orientation: From Monolayer to Multi-Nano-Layer Polymer Films.** *Polymers 16,* 200.

2- Das P., et al., 2024 – **Chapter 11 - Polymer nanocomposite films and coatings for solar energy applications**. *Polymer Nano-composite Films and Coatings,* Elsevier Science, 371-408.

3- Lin H., Ding Y., 2020 - **Polymeric membranes: chemistry, physics, and applications**. *J Polym Sci.,* Vol. 58 (18), Wiley, 2433-2434.

4- Ke X. et al., 2019 - **Polymer Electrolyte Membranes Prepared by Graft Copolymerization of 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid and Acrylic Acid on PVDF and ETFE Activated by Electron Beam Treatment.** *Polymers,* Vol. 11 (7), 1175.

5- Mielańczyk A., Biela T. and Neugebauer D., 2014 - **Synthesis and self-assembly behavior of amphiphilic methyl α-D-glucopyranoside-centered copolymers.** *J Polym Sci.,* Vol. 21 (413).

6- Mamedova V.L. et al., 2022 - **Epoxides: methods of synthesis, reactivity, practical significance.** *Russ. Chem. Rev.,* Vol. 91 (11), RCR 5049.

7- Qian X. et al., 2013 - **Preparation of high-capacity, weak anion-exchange membranes by surface-initiated atom transfer radical polymerization of poly(glycidyl methacrylate) and subsequent derivatization with diethylamine.** *Applied Surface Science,*
Vol. 271, 240-247.

8- Buchmüller Y., Wokaun A., Gubler L., 2013 - **Fuel Cell Membranes Based on Grafted and Post-Sulfonated Glycidyl Methacrylate (GMA).** *Fuel Cells,* Vol. 13 (6), 1177-1185.

9- **طحان** عماد، 2023 - **معالجة الغشاء ETFE-g-PGMA الحاوي على حلقة الإيبوكسيد بمركبات الأمين ودراسة التغيرات الفيزيائية للغشاء**. مجلة جامعة الفرات للدراسات والبحوث العلمية، سلسلة العلوم الأساسية، العدد 57.

10- Yan Z. et al., 2021 - **Mechanism and kinetics of epoxide ring-opening with carboxylic acids catalyzed by the corresponding carboxylates.** *Chemical Engineering Science,* Vol. 242, 116746.

11- Mandal T., Panu K., 2024 - **Epoxide Ring Opening Under Mild Conditions Using Phenol, Amine, and Alcohols.** *Journal of Synthetic Chemistry,* Vol. 3 (1), 13-23.

12- Galhouma et al., 2019 - **Synthesis of polyaminophosphonic acid-functionalized poly(glycidylmethacrylate) for the efficient sorption of La(III) and Y(III).** *Chemical Engineering Journal*, (375) 121932.

13- Achintya Kundu et al., 2024 - **Hydration structure and dynamics of phosphoric acid and its anions—Ultrafast 2D-IR spectroscopy and ab initio molecular dynamics simulations.** *The Journal of Chemical Physics*, 161, 084503.

14- WALY et al., 2020 - **Chemical Functionalization of Cellulose-Poly(Glycidyl-Methacrylate) Graft Copolymer with Two Different Poly Amino Compounds.** *Egyptian Journal of Chemistry,* (63) 7, 2673 – 2682.

15- Saxena, P. et al., 2021 - **Thermal analysis of polymer blends and double layer by DSC**. *Polymers and Polymer Composites*, (29) 9S, 11–18.
16- Mencezel, J. D. and PRIME, R. B., 2009 - **Thermal Analysis of Polymers**. *Wiley*.
17- Kalogeras, I, 2016 - **Glass-transition phenomena in polymer blends**, *Encyclopedia of Polymer Blends, Wiley*, Vol. 3, P. 1-134.
18- Siachouli, P. et al., 2024 - **The effect of functional groups on the glass transition temperature of atmospheric organic compounds: a molecular dynamics study**. *Soft Matter, Royal Society of Chemistry*, Vol. 20, 4783–4794.
19- Abdulrahaman et al., 2021 - **Study on the Thermal Properties of Epoxy Resin Reinforced with Arylidene-based Polybenzoxazine.** *Nigerian Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 11(2), P. 91 – 98.
20- J. Kappert E. et al., 2019 - **Swelling of 9 polymers commonly employed for solvent-resistant nanofiltration membranes: A comprehensive dataset.** *journal of Membrane Science*, Vol. 569, P. 177 – 199.
21- Yaqian Z, 2022 - **Effects of Membrane Swelling: An Overview.** *Journal of Membrane Science and Technology*, Vol. 12, Iss.7 No:1000290.

Effect of phosphoric acid treatment on the physical properties of poly (glycidyl methacrylate)-graft-Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) membrane

Dr. Mohammed Imad Samman Tahhan

Lecturer of Industrial Chemistry

Faculty of Science – Al-Furat University

Abstract

In the first section of this research, the Tetrafluoroethylene membrane (ETFE) which grafted with Poly (glycidyl methacrylate) (PGMA), which is denoted by ETFE-g-PGMA, was treated with phosphoric acid 85%, some factors affecting the treatment process were studied, such as the concentration of acid, temperature and treatment time. The studies showed that the best conditions for acid treatment are reached at a temperature of 80°C and for 8 hours.

In the second section of the research, the treated membranes were characterized by FT-IR spectroscopy, thermogravimetric Analysis, differential scanning calorimetry, mechanical testing and swelling degree. The treated membranes with phosphoric acid have a higher glass transition temperature (Tg) and greater thermal and mechanical stability. The treated membranes were also a characterized by a water uptake (swelling degree) up to 110% of the membrane weight.

Keywords: polymeric membranes, epoxide ring, acid treatment, swelling degree, transition temperature.