

معالجة الغشاء ETFE-g-PGMA الحاوي على حلقة الإيبوكسيد بمركبات الأمين ودراسة التغيرات الفيزيائية للغشاء

الدكتور محمد عماد سمان طحان

مدرس باختصاص الكيمياء الصناعية

كلية العلوم - جامعة الفرات

الملخص

في القسم الأول من البحث تم معالجة الغشاء ايتلين رباعي فلورو ايتلين ETFE المطعم ببولي غليسيديل ميتاكريلات PGMA والذي يرمز له بـ ETFE-g-PGMA باستخدام مركبات الأمين ودراسة بعض العوامل المؤثرة في عملية المعالجة مثل طبيعة وسط التفاعل، درجة الحرارة وزمن المعالجة. بينت الدراسة أن أعلى درجة أمتنة لحلقات الإيبوكسيد تتم عند استخدام المحل THF وعند درجة حرارة 60°C وبأزمة مختلفة تبعاً لنوع الأمين المستخدم.

في القسم الثاني من البحث تم توصيف الأغشية المعالجة باستخدام مطيافية الأشعة ما دون الحمراء ودراسة الثبات الحراري والميكانيكي، بينت الدراسة بأن الأغشية المعالجة بمركبات الأمين والتي حدث لها فتح لحلقة الإيبوكسيد تمتاز بارتفاع درجة تزعجها Tg وباستقرار حراري أكبر بسبب تشابك المجموعات الوظيفية المتواجدة على سطح الغشاء، كما أظهرت الأغشية المعالجة بنوع محدد من الأمين قدرة على الاستطالة ومرونة أكبر.

الكلمات المفتاحية: أغشية بوليميرية، GMA، حلقة الإيبوكسيد، المعالجة بالأمين، درجة الأمانة.

1. المقدمة:

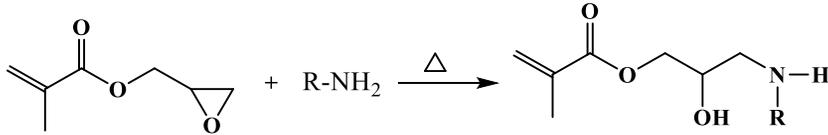
تستخدم الأغشية البوليميرية على نطاق واسع في العديد من التطبيقات المتعلقة بالمياه والبيئة والطاقة [1]، تم استخدام الأغشية البوليميرية الانتقائية في عمليات تنقية وتحلية المياه وفصل الأيونات [2] وكذلك في مجال الطاقة البديلة من خلال استخدامها ضمن خلايا الوقود الهيدروجينية التي لا تنتج أي غازات عادمة مضرّة للبيئة [3] وأيضاً في عملية فصل الغازات حيث تم استخدام الأغشية في عملية فصل غاز CO₂ من الغاز الطبيعي وهذا الانتشار الواسع للأغشية البوليميرية يعود إلى تكلفتها المنخفضة وتصنيعها الغير معقد وسهولة التعامل معها [4-5]. تعتبر البولي أمينات من أشهر المركبات القاعدية المستخدمة في عملية فصل غاز CO₂ بسبب انتقائيتها العالية وقوة ارتباطها مع CO₂ واستقرارها الحراري والكيميائي الممتاز [6].

الأغشية البوليميرية المطعمة بمجموعات وظيفية محددة يمكن الحصول عليها بشكل مباشر من خلال تفاعل البلمرة للمونوميرات التي تحوي على المجموعات الوظيفية المرغوب بها أو بشكل غير مباشر من خلال معالجة الأغشية بمركبات ذات أوزان جزئية منخفضة [7]. تعتبر الإيبوكسيدات من أهم المجموعات الوظيفية في الكيمياء الصناعية بسبب مقاومتها الحرارية المرتفعة ومقاومتها الكيميائية الجيدة وبشكل خاص عند معالجتها بمركبات الأمين التي تؤدي إلى حدوث تشابك للسلاسل البوليميرية [8]. من أبرز المونوميرات الحاوية على حلقة الإيبوكسيد المونومير غليسيديل ميثاكريلات GMA الحاوي على مجموعتين وظيفيتين هما مجموعة الميثاكريليك القابلة للبلمرة والمجموعة الوظيفية حلقة الإيبوكسيد، يتميز المونومير GMA بسهولة إجراء تحولات عضوية مختلفة على تركيبه الكيميائي بسبب احتوائه على حلقة الإيبوكسيد

الثلاثية القادرة على التفاعل بسهولة مع طيف واسع من المركبات النيكولوفيلية مثل (الأمينات، الفينولات، الكيتونات وغيرها) [9] ويعتبر تفاعل فتح الحلقة من تفاعلات الاستبدال النيكولوفلي من المرتبة الثانية SN^2 الذي ينتج عنه مجموعة هيدروكسيد كنتاج ثانوي وهو ما يؤدي إلى اكساب البوليمير صفة قاعدية [10]. يؤثر نوع الأمين على فعاليته في تفاعلات الاستبدال النيكولوفيلي حيث تزداد الفعالية وفق الترتيب الآتي [11]

الأمينات الأليفاتية < الأمينات الحلقية الأليفاتية < الأمينات العطرية

يعبر عن تفاعل فتح حلقة الإيبوكسيد للمركب GMA باستخدام الأمين بالمعادلة التالية



2. هدف البحث

تهدف هذه الدراسة إلى تحويل الغشاء ايتلين رباعي فلورو ايتلين ETFE المطعم ببولي غليسيديل ميثاكريلات PGMA والذي يرمز له بـ ETFE-g-PGMA إلى غشاء ذات طبيعة قاعدية لتحسين وإدخال خواص مميزة مرغوب فيها مثل المقاومة الحرارية وذلك من خلال تفاعل فتح حلقة الإيبوكسيد عن طريق معالجة الغشاء بالأمين، في هذا البحث تم استخدام أنواع مختلفة من الأمينات تبعاً لعدد ومواقع الزمر الأمينية حيث تم استخدام أمين أولي وهو 2- ايتانول أمين (AE) وأمين ثانوي ثنائي ايتانول أمين (DEA) ومتعدد الأمين مثل ثلاثي ايتلين رباعي أمين (TETA). وتم دراسة العوامل التي تؤثر على درجة الأمانة (نسبة فتح حلقة الإيبوكسيد) مثل تأثير طبيعة وسط التفاعل، درجة الحرارة وزمن المعالجة. كذلك تم توصيف الأغشية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء واختبار الثبات الحراري والميكانيكي للأغشية المعالجة.

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):

CAS-Nr.	النقاوة (%)	الصيغة الكيميائية	الاختصار	الاسم
141-43-5	≥ 99.5	C ₂ H ₇ NO	AE	2-ايتانول أمين
111-42-2	≥ 99.1	C ₄ H ₁₁ NO ₂	DEA	ثنائي ايتانول أمين
112-24-3	≥ 97.0	C ₆ H ₁₈ N ₄	TETA	ثلاثي ايتلين رباعي أمين
109-99-9	≥ 99.0	C ₄ H ₈ O	THF	تترا هيدروفوران

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

3.3. طريقة عمل التجارب

تم وضع الغشاء ذات الأبعاد (3x3 cm) ضمن انبوب زجاجي سعة 50 مل مغلق بسدادة بلاستيكية محكمة الإغلاق يحوي على مزيج التفاعل المؤلف من الأمين المستخدم والمحل THF، يسخن مزيج التفاعل باستخدام حمام مائي وبعد الإنتهاء من التفاعل يغمر الغشاء بالمحل THF 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 الأمانة أي درجة فتح حلقة الإيبوكسيد من العلاقة التالية:

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

$$100 \times \frac{\frac{m_A - m_P}{M_{Amin}}}{\frac{m_P - m_0}{M_{GMA}}} =$$

m_A : وزن الغشاء بعد المعالجة بالأمين.

m_P : وزن الغشاء قبل المعالجة بالأمين والمطعم بـ GMA.

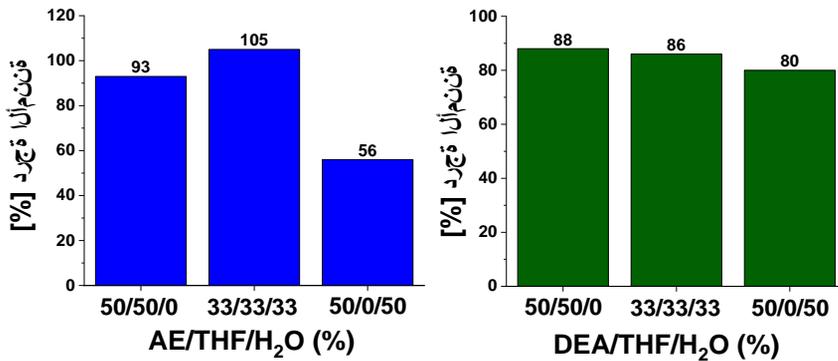
m_0 : وزن الغشاء قبل التطعيم بـ GMA.

M_{GMA}, M_{Amin} : الوزن الجزيئي للأمين المستخدم وللمونومير GMA على الترتيب.

4. النتائج والمناقشة

4.1. تأثير وسط التفاعل Effect of reaction medium

الأمينات المستخدمة ذات طبيعة سائلة ولكن تم استخدام المحل THF والماء بنسب امتزاج مختلفة، حيث يعتبر المحل THF عامل انتباج للغشاء ليقوم بتسهيل وصول الزمر الأمينية إلى حلقة الإيبوكسيد وحدث تفاعل فتح للحلقة. الدراسة تمت بشروط ثابتة عند درجة حرارة (80°C) وزمن تفاعل (12 ساعة)، بعد الإنتهاء من التفاعل يتم غسل الغشاء للتخلص من الأمين الغير متفاعل بغمر الغشاء بالمحل THF لمدة 24 ساعة ثم تجفيفه بفرن كهربائي تحت ضغط مخفف حتى ثبات الوزن. يوضح الشكل رقم (1) درجة الأمتنة (نسبة تحطم الحلقة) تبعاً للنسب المئوية للمحلات إلى الأمين ضمن محلول التفاعل.



الشكل رقم (1): درجة الأمانة تبعاً للنسب المئوية للمحلات إلى الأمين

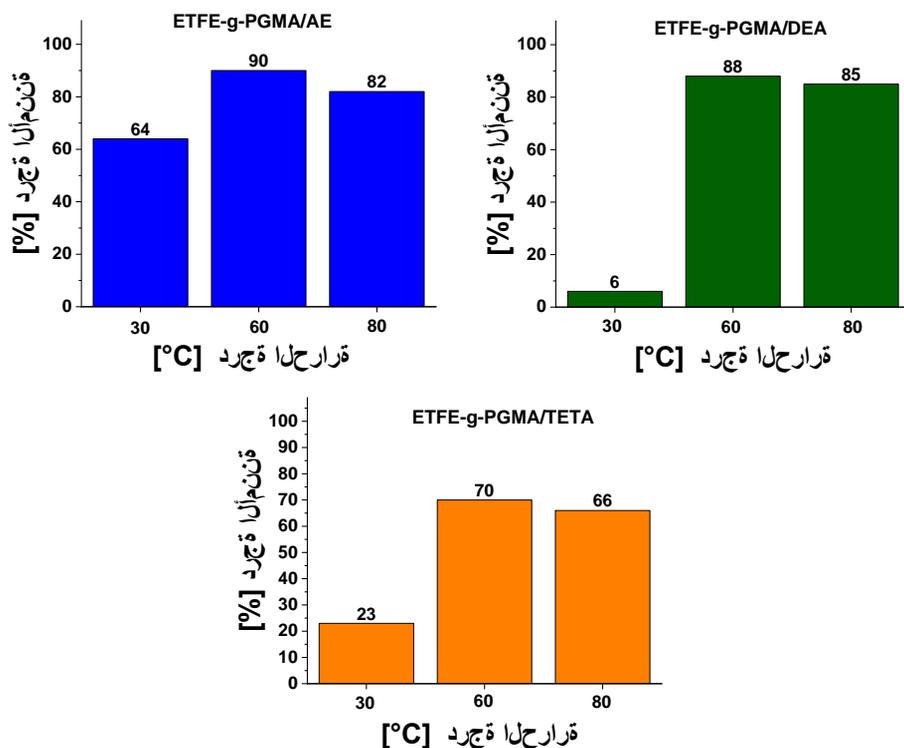
نلاحظ من الشكل رقم (1) بأن الأمين الأولي AE له قدرة عالية جداً على تحطيم حلقة الإيبوكسيد بالمقارنة مع باقي الأمينات وبشكل خاص الأمين TETA لأنه يتميز بوزن جزيئي منخفض وإعاقة فراغية أقل من الأمين TETA الذي يحوي على أربعة وظائف أمينية والتي تؤدي إلى حدوث تشابك ضمن السلاسل البوليميرية للغشاء وعدم القدرة على الوصول إلى جميع الحلقات الإيبوكسيدية للبوليمير GMA. يمكن تفسير الحصول على درجة أمانة أعلى من 100% في حالة الأمين AE وذلك ضمن وسط تفاعل يحوي على الماء بسبب صغر حجمه الجزيئي وسهولة تشكيله للروابط الهيدروجينية مع جزيئات الماء والتي لم تزول من الغشاء المعالج على الرغم من عمليات الغسيل المتعددة مع THF وقد تم إزالتها عند تسخين الغشاء ضمن الفرن الكهربائي لدرجة حرارة 120°C وتحت ضغط مخفف، إلا أن الغشاء أصبح أكثر هشاشة بسبب تحطم الروابط ضمن بنيته الجزيئية.

الأمين TETA أظهر قدرة منخفضة لتحطيم معظم حلقات الإيبوكسيد وبشكل خاص ضمن الوسط المائي بسبب عدم حدوث انتباج كبير للغشاء وأيضاً قابلية الأمين العالية للامتزاج مع الماء وحجمه الجزيئي الضخم وبالتالي حدوث إعاقة فراغية له خلال انتقاله من وسط التفاعل إلى الغشاء وعدم قدرته للوصول إلى جميع الحلقات، حيث يحتاج الغشاء زمن معالجة يزيد عن 24 ساعة للوصول إلى درجة أمانة 90%.

من خلال النتائج التي حصلنا عليها تم الاعتماد على استخدام المحل الغير قطبي THF فقط كوسط للتفاعل في باقي الدراسة.

4.2. تأثير درجة الحرارة Effect of temperature

تم دراسة تأثير درجة حرارة تفاعل الأمانة على المردود عند ثلاث درجات حرارة مختلفة (30, 60, 80°C)، يوضح الشكل رقم (2) درجة الأمانة تبعاً لدرجة الحرارة. الدراسة تمت عند زمن تفاعل قدره 3 ساعات ووسط تفاعل عبارة عن مزيج من THF وأمين بنسبة 50:50 Vol.%.

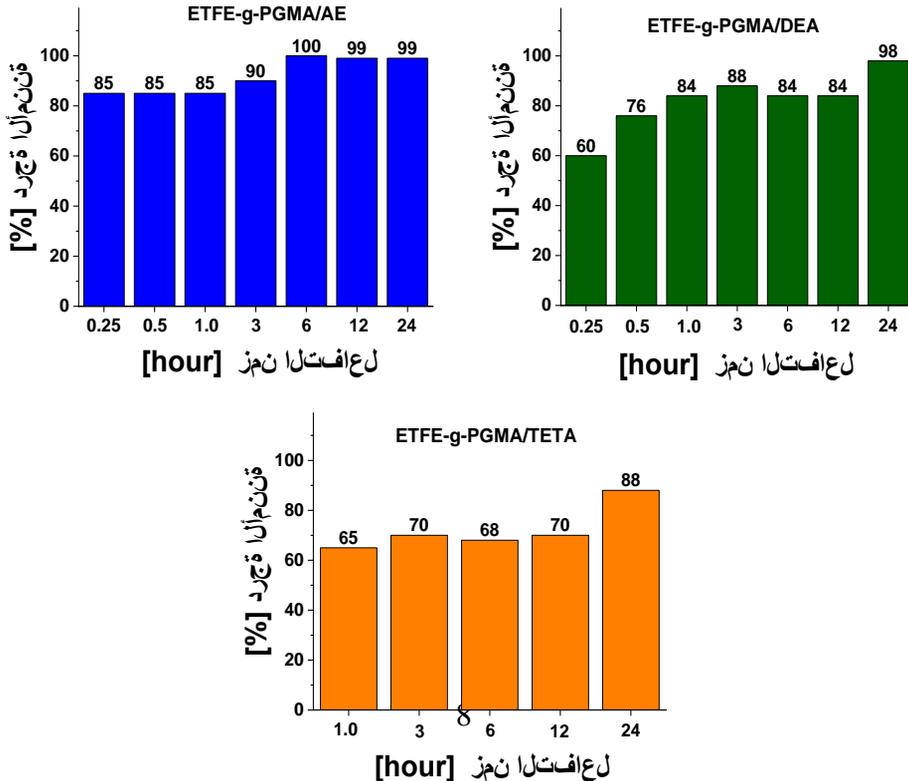


الشكل رقم (2): درجة الأمانة تبعاً لدرجة الحرارة

يُلاحظ من الشكل رقم (2) بأنه في حال تطبيق درجة حرارة 30°C فإن درجة الأمانة تتخفض بشكل كبير وبأن درجة الحرارة المثالية لتحطيم حلقة الإيبوكسيدية هي الدرجة 60°C ، حيث أنه عند الدرجات المرتفعة من الحرارة يزداد انتباج الغشاء وبالتالي تزداد سهولة وسرعة وصول الأمين إلى الحلقة الإيبوكسيدية وحدث فتح للحلقة.

4.3. تأثير زمن الأمانة Effect of reaction time

دُرس تأثير زمن تفاعل الأمانة عند درجة حرارة 60°C ووسط تفاعل عبارة عن مزيج من THF وأمين بنسبة 50:50 Vol.% ويوضح الشكل رقم (3) درجة الأمانة تبعاً لزمن التفاعل.



الشكل رقم (3): درجة الأمانة تبعاً لزمن التفاعل

يلاحظ من الشكل رقم (3) بأن الزمن اللازم لتحطيم حوالي 90% من الحلقات الإيبوكسيدية تعتمد بشكل كبير على الوزن الجزيئي للأمين وعلى شكله الفراغي، بالنسبة للمركب الأميني AE الذي يتميز بوزن جزيئي منخفض وبأنه أمين احادي الوظيفة وبالتالي تكون عملية انتقاله من وسط التفاعل إلى داخل بنية الغشاء أسرع، حيث حصلنا على درجة أمانة 85% بعد مرور 15 دقيقة ودرجة أمانة 100% بعد مرور 6 ساعات من المعالجة. في حين المركب الأميني TETA فهو يتميز بوزن جزيئي مرتفع وبنية فراغية معقدة ويحوي على أكثر من وظيفة أمينية وبالتالي عملية انتقاله من وسط التفاعل إلى داخل بنية الغشاء أبطئ، حيث حصلنا على درجة أمانة 88% بعد مرور 24 ساعة معالجة.

4.4. أطياف الأشعة ما دون الحمراء FT-IR spectra

بدراسة أطياف الأشعة ما تحت الحمراء يمكن التحقق فيما إذا كانت تفاعلات الأمانة للبوليمير قد حدثت وذلك من خلال اختفاء أو ظهور مجموعات وظيفية مميزة وبغرض تسهيل مناقشة الأطياف وملاحظة التغيرات الحاصلة في البنية الكيميائية للأغشية المدروسة تم تقسيم الأطياف إلى منطقتين طيفيتين هي المنطقة المحصورة بين (800 - 1000 سم⁻¹) وبين (2800 - 3500 سم⁻¹).

1- المنطقة المحصورة بين (800 - 1000 سم⁻¹)

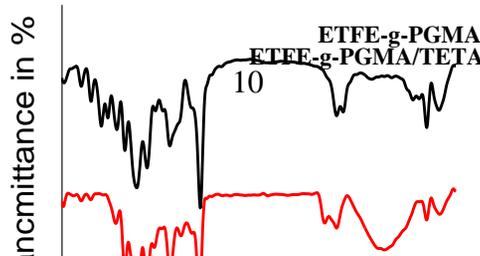
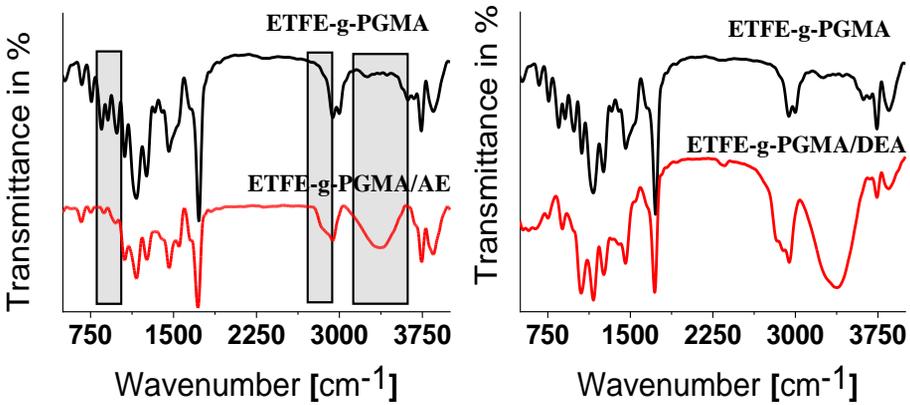
هي المنطقة المميزة لحلقة الإيبوكسيد المتواجدة في مركب GMA، حيث تُظهر حلقة الإيبوكسيد ثلاث حزم امتصاص عند 757 و843 و904 سم⁻¹ [12] ويتم التأكد من حدوث تفاعل الأمانة بشكل كامل من خلال ملاحظة اختفاء حزم الامتصاص

المميزة لحلقة الإيبوكسيد وظهور حزم امتصاص مميزة لمجموعة الأمين ويظهر ذلك بشكل واضح في طيف الغشاء المعالج بـ AE الشكل رقم(4).

2- المنطقة المحصورة بين (2800 - 3500 سم⁻¹)

هي المنطقة المميزة لمجموعة الأمين (NH₂) والتي يظهر ضمنها حزم امتصاص مختلفة الشدة ضمن المجال 3000 - 3300 سم⁻¹، حيث تظهر قمتين في هذه المنطقة تعود إحداها لاهتزاز المط بشكله المتجانس (Symmetric-NH) وقمة تابعة لاهتزاز المط الغير متجانس (asymmetric-NH) وذلك للأمينات الأولية (AE)، بينما تظهر قمة واحدة فقط ضمن هذه المنطقة للأمينات الثانوية (DEA) بسبب امتلاكها وظيفية (NH) واحدة [13].

لا يمكن تمييز بعض قمم مركبات الأمين بشكل واضح بسبب تداخل مجال هذه المنطقة مع طيف امتصاص زمرة الكحول (OH) التي تظهر بشكل قمة واحدة واسعة وتتميز بشدة امتصاص أكثر شدة من امتصاص (NH₂) بسبب الروابط الهيدروجينية الأقوى التي تشكلها وارتفاع قطبية الزمرة (OH) [14]. كذلك لوحظ ظهور حزم جديدة في المنطقة المحصورة بين 2800-3000 سم⁻¹ والتي تعود لاهتزازات المط للمجموعة (C-H) للزمر الوظيفية CH₃, CH₂ في المركبات الأمينية [13].



الشكل رقم (4): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للأغشية ETFE-g-PGMA
 ETFE-g-PGMA/AE, ETFE-g-PGMA/DEA, ETFE-g-PGMA/TETA

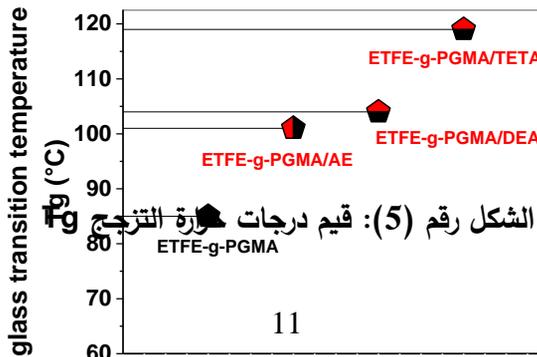
4.5. التحليل الحراري التفاضلي Calorimetry Scanning Differential

تهدف دراسة التحليل الحراري التفاضلي للأغشية المعالجة بمركبات الأمين بتحديد 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 التزج درجة مميزة للبوليميرات الغير متبلورة وهي تتعلق بالكتلة المولية للبوليمير وبطول السلسلة البوليميرية وتركيبها الكيميائي وبدرجة التشابك بين السلاسل [15-16].

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

الغشاء المستخدم	درجة التزج (°C)
ETFE-g-PGMA	85
ETFE-g-PGMA/AE	102
ETFE-g-PGMA/DEA	108
ETFE-g-PGMA/TETA	118

الجدول رقم (2): قيم درجات حرارة التزج Tg

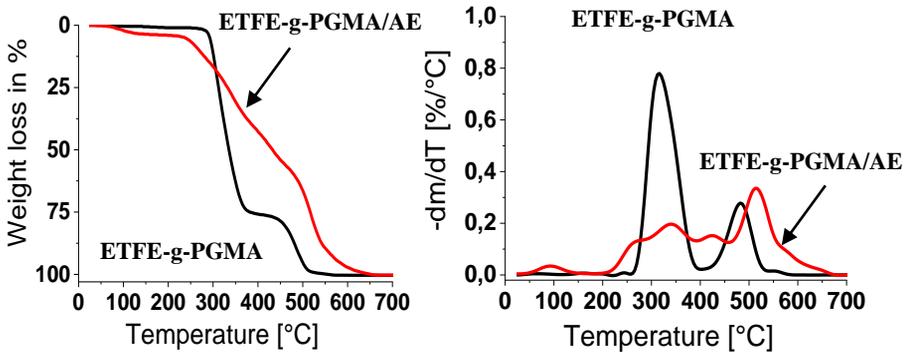


يلاحظ من الجدول رقم (2) والشكل رقم (5) بأن درجة التزجج للأغشية المعالجة بمركبات الأمين أعلى وذلك نظراً للتشابه الناتج عن تشكل الروابط الهيدروجينية بين الزمر الوظيفية المختلفة (زمر الأمين وزمر الكحول OH المتواجد في بنية بعض المركبات الأمينية أو الناتجة عن تفاعل فتح حلقة الإيبوكسيد).

يلاحظ أيضاً وجود اختلافات في درجة التزجج للأغشية البوليميرية تبعاً لنوع الأمين المستخدم حيث تبين بأن الغشاء ETFE-g-PGMA/TETA لديه درجة تزجج مرتفعة بسبب امتلاكه أربعة ذرات آزوت ذات كهربية مرتفعة بالمقارنة مع الأمين DEA الذي يحوي ذرة آزوت واحدة وزمري OH والأمين AE الذي يحوي ذرة آزوت واحدة وزمرة OH واحدة. حيث تزداد درجة التشابه وإمكانية تشكل الروابط الهيدروجينية بازدياد كهربية الذرات وعدد الأزواج الإلكترونية الحرة [17-18].

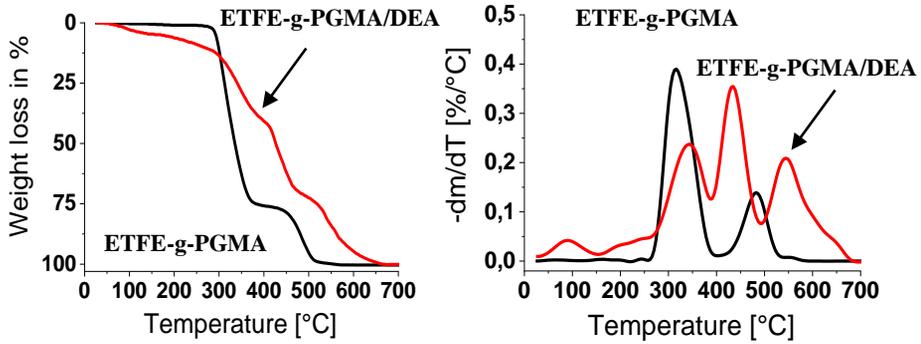
4.6. التحليل الوزني الحراري (TGA) Thermal Gravimetric Analysis

تم تعيين درجة الحرارة التي تتفكك عندها الأغشية ومكوناتها باستخدام التحليل الحراري ذي الحرارة المتغيرة TGA وهي تقنية تعتمد على قياس مقدار التناقص في وزن العينة المدروسة بدلالة درجة الحرارة المتزايدة وعند معدل تسخين ثابت [16]. يوضح الشكل رقم (6) منحنيات التحليل الحراري الوزني للغشاء البوليميري قبل وبعد المعالجة بالمركبات الأمينية.



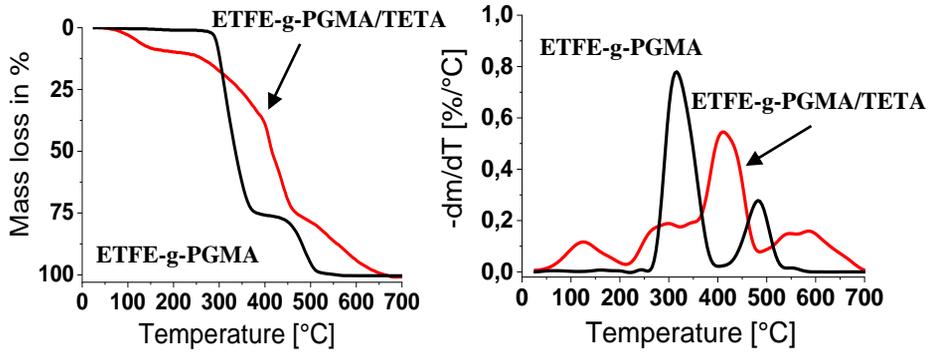
الشكل رقم (6a): منحنى TGA للغشاء ETFE-g-PGMA قبل وبعد معالجته

بالأمين AE



الشكل رقم (6b): منحنى TGA للغشاء ETFE-g-PGMA قبل وبعد معالجته

بالأمين DEA



الشكل رقم (6c): منحنى TGA للغشاء ETFE-g-PGMA قبل وبعد معالجته

بالأمين TETA

يلاحظ من الأشكال رقم (6) بأن الغشاء الغير معالج يظهر مرحلتين للتحلل الحراري، الأولى عند درجة حرارة 320°C وهي تعود إلى تفكك البوليمير GMA

المطعم على الغشاء ETFE والذي يشكل حوالي 75% من بنية الغشاء ويظهر ذلك من شدة ذروة الخسارة أما المرحلة الثانية من التفكك فتتم عند درجة حرارة 485°C وهي تعود إلى الغشاء الأساسي ETFE والذي يشكل 25% من بنية كامل الغشاء قبل معالجته بالأمين [19]. بينما تُظهر الأغشية المعالجة بالأمينات ثلاث مراحل للتحلل الحراري، المرحلة الأولى والإضافية التي ظهرت عند درجة حرارة 100°C تعود إلى ماء الرطوبة الذي تم امتصاصه من قبل الغشاء بسبب قدرة الزمر الأمينية والكحولية المتشكلة نتيجة تفاعل فتح الحلقة الإيبوكسيدية للبوليمير GMA على تشكيل روابط هيدروجينية مع جزيئات الماء (ماء الرطوبة).

كما أظهرت هذه الأشكال استقراره حرارية أكبر للأغشية المعالجة بالأمين وذلك من خلال حدوث إزاحة لدرجة حرارة التفكك ويُفسر ذلك اعتماداً على البنية البلورية لمكونات الغشاء، حيث يؤدي تواجد زمر أمينية وكحولية حرة إلى زيادة إمكانية تداخل وارتباط السلاسل البوليميرية الحرة فيما بينها من خلال روابط فيزيائية مما يؤدي إلى هشاشة الشبكة وزيادة سرعة الدوران وحدتها مع زيادة الحرارة [20].

في الجدول رقم (3) تم ادراج بعض البارامترات الخاصة بالثبات الحراري للأغشية قبل وبعد المعالجة بالمركبات الأمينية والمأخوذة من منحنيات TGA.

الغشاء	طبيعة المادة المتفككة	الدرجة الحرارية عند		النسبة الوزنية %
		بداية التحلل °C	نهاية التحلل °C	
ETFE-g-PGMA	PGMA	261	394	75.80
	ETFE	430	530	24.20
ETFE-g-PGMA/AE	H ₂ O	53	131	2.50
	GMA/AE	220	465	62.70
	ETFE	469	655	34.80
	H ₂ O	34	137	9.60

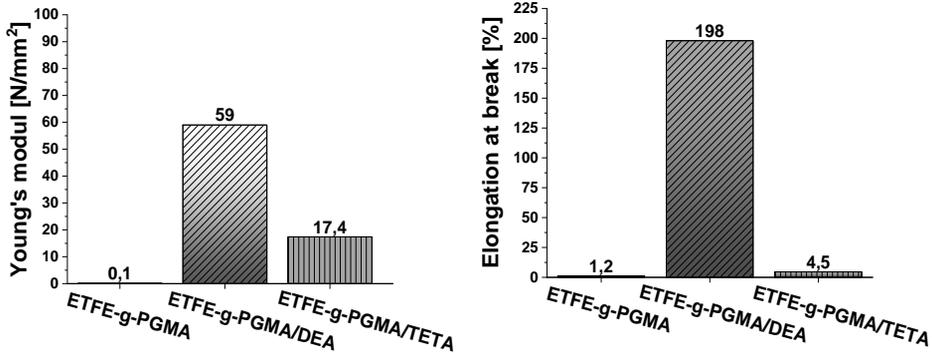
ETFE-g-PGMA/DEA	GMA/DEA	274	496	63.20
	ETFE	500	614	27.20
ETFE-g-PGMA/TETA	H ₂ O	56	197	10.30
	GMA/TETA	356	476	67.90
	ETFE	494	678	21.80

الجدول رقم (3): بعض البارامترات الخاصة بالثبات الحراري قبل وبعد المعالجة بالمركبات الأمينية

من الجدول (3) تم ترتيب الاستقرار الحراري للأغشية المعالجة بالأمين بالشكل التالي: ETFE-g-PGMA/TETA > ETFE-g-PGMA/DEA > ETFE-g-PGMA/AE يعزى هذا الترتيب إلى الإعاقفة الفراغية للدوران ضمن الشبكة بسبب ازدياد حجم جزيئة الأمين المستخدم.

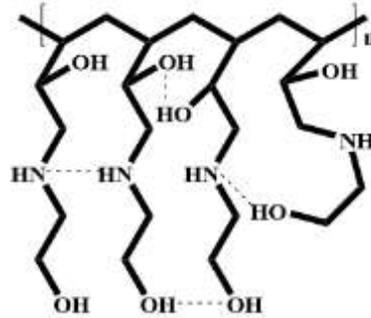
4.7. الثبات الميكانيكي Mechanical stability

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]. يوضح الشكل رقم (7) معامل المرونة (Young's modul) ومعدل الاستطالة عند الكسر للغشاء البوليميري قبل وبعد المعالجة بالمركبات الأمينية.



الشكل رقم (7): معاملات المرونة ومعدلات الاستطالة قبل وبعد المعالجة بالمركبات الأمينية

يلاحظ من الشكل رقم (7) بأن الأغشية المعالجة بمركبات الأمين TETA, DEA تتميز بأنها أكثر مرونة وأكثر قدرة على الاستطالة بالمقارنة مع الغشاء الغير معالج وذلك بسبب حدوث فتح لحلقة الإيبوكسيد بالإضافة إلى امتلاك جزيئة الأمين TETA على سلسلة كربونية أطول وعلى مجموعتي أمين وبالتالي قدرة جزيئة واحدة على فتح حلقتي إيبوكسيد. بالنسبة للأغشية المعالجة بالأمين AE فمن الصعب إجراء قياس لمرونة الغشاء بسبب قساوة الغشاء العالية وسهولة تهشم الغشاء عند تطبيق أي جهد شد عليه، وذلك بسبب العدد الكبير للروابط الهيدروجينية التي يمكن أن تتشكل ضمن الغشاء (الشكل رقم 8) وأيضاً قصر سلاسل الغشاء البوليميرية وهذا بدوره يؤدي إلى حدوث تشابك عالي للسلاسل على سطح الغشاء وبالتالي صعوبة التعامل مع الأغشية ميكانيكياً.



الشكل رقم (8): بعض الروابط الهيدروجينية المحتمل تشكلها ضمن الغشاء

ETFE-g-PGMA/AE

5. الاستنتاجات

في هذه البحث تم دراسة مختلف العوامل المؤثرة في عملية الأمانة (فتح حلقة الإيبوكسيد) للبوليمير GMA المطعم على غشاء ETFE مثل (طبيعة وسط التفاعل، درجة الحرارة، زمن المعالجة). وقد تم استخدام عدد من التقنيات لدراسة خصائص الأغشية المعالجة مثل (مطيافية الأشعة تحت الحمراء، التحليل الحراري التفاضلي، التحليل الوزني الحراري، التحليل الميكانيكي الديناميكي) ومما تقدم تم ملاحظة مايلي:

- للحصول على أعلى درجة أمننة للغشاء البوليميري يجب أن تتم المعالجة بمحل THF وبنسبة % 50:50 Vol مع الأمين المستخدم، حيث يساهم THF في عملية انتباج للغشاء وبالتالي سهولة وصول الأمين إلى حلقة الإيبوكسيد.
- درجة الحرارة المثالية لمعالجة الأغشية هي 60°C وكلما ازدادت درجة الحرارة يتناقص الزمن اللازم لتحطيم الحلقة ولكن لا يفضل التعامل مع درجات مرتفعة من الحرارة وبشكل خاص مع وجود المحل THF ومركبات الأمين.
- زمن المعالجة يتعلق بشكل كبير على الوزن الجزيئي للأمين المستخدم وشكله الفراغي وتزداد فترة المعالجة بازدياد الوزن الجزيئي أو بازدياد الإعاقة الفراغية وباستخدام الأمين AE حصلنا على درجة أمننة % 100 خلال 6 ساعات معالجة عند درجة حرارة 60°C .
- تمتاز الأغشية المعالجة بمركبات الأمين بارتفاع درجة تزعجها T_g وباستقرار حراري أكبر وذلك بسبب حدوث تشابك للمجموعات الوظيفية المتواجدة على سطح الغشاء من خلال الروابط الهيدروجينية المتشكلة فيما بينها.
- تمتاز الأغشية المعالجة بـ DEA أو TETA بقدرة على استطالة وبمرونة أكبر من الأغشية الغير معالجة.

References:

- 1- ZHAO, S. et al., 2020 - **Design and fabrication of highly selective and permeable polymer membranes.** *Journal of Applied Physics*, (128) 131102.
- 2- MARTINI, S., 2022 - **Membrane Technology for Water Pollution Control: A Review of Recent Hybrid Mechanism.** *Journal of Chemical Engineering and Environment*, (17), 83 – 96.
- 3- EHLINGER, V. M. et al., 2020 - **Modeling proton-exchange-membrane fuel cell performance /degradation tradeoffs with chemical scavengers.** *Journal of Physics: Energy*, (2) 044006.
- 4- HE, Z. et al., 2022 - **Mixed polyamines promotes CO₂ adsorption from air.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (10) 2, 107239.
- 5- ROUSSANALY, S. et al., 2016 - **Membrane properties required for post-combustion CO₂ capture at coal-fired power plants.** *Journal of Membrane Science*, (511), 250-264.
- 6- MOHAMAD, N. A. and NASEF, M. M., 2022 - **Effect of amine head group imparted to poly (glycidyl methacrylate) grafted fibrous adsorbent for CO₂ adsorption.** *Journal of Physics: Conference Series*, (2259) 012022.
- 7- MIELANCZYK, A. et al., 2014 - **Synthesis and self-assembly behavior of amphiphilic methyl α -D-glucopyranoside-centered copolymers.** *Journal of Polymer Research*, (21) 5, 1 – 13.
- 8- ACEBO, C. et al., 2017 - **Improved epoxy thermosets by the use of poly(ethyleneimine) derivatives.** *Physical Sciences Reviews*, (2) 8, 20160128-1 - 20160128-34.
- 9- NASIRTABRIZI, M.H. et al., 2014 - **Modification of copolymers using nucleophilic reactions between glycidyl methacrylate and 9-anthracene carboxylic acid.** *International Journal of Industrial Chemistry*, (5) 6.
- 10- HANSEN, T. et al., 2020 - **Regioselectivity of Epoxide Ring-Openings via SN₂ Reactions Under Basic and Acidic Conditions.** *European Journal of Organic Chemistry*, 3822–3828.
- 11- ROBERTO, J.P. and WILLIAMS, J. J., 2010 - **Chapter 1: General Concepts about Epoxy Polymers.** *Epoxy polymers*, Wiley, 1 - 12.

- 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- SMITH, B.C., 2019 - **Organic Nitrogen Compounds III: Secondary and Tertiary Amines.** *Spectroscopy*, (34) 5, 22–26.
- 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- ZAITSEVA, K. V. et al., 2012 - **Thermodynamic functions of hydrogen bonding of amines in methanol derived from solution calorimetry data and headspace analysis.** *Thermochimica Acta*, (535), 8-16.
- 18- MORA, A.S. et al., 2020 - **A perspective approach on the amine reactivity and the hydrogen bonds effect on epoxy-amine systems.** *European Polymer Journal*, (123) 109460.
- 19- LE GARS, M. et al., 2020 - **Polymerization of glycidyl methacrylate from the surface of cellulose nanocrystals for the elaboration of PLA-based nanocomposites.** *Carbohydrate Polymers*, (234) 115899.
- 20- AL-HALIM, I. Z. and MOHAMMED, A. A., 2013 - **Study of some thermal properties and activation energy of epoxy resin alloys with copper complex of acid N, N-5,2-toluene di-malic acid.** *Journal of Education and Science*, (26) 5, 280-294.

Treating the ETFE-g-PGMA membrane containing epoxide ring using amine compounds and study of membrane physical properties

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 amine compounds, some factors affecting the treatment process were studied, such as the nature of the reaction medium, temperature, and treatment time. The studies showed that the highest amination degree (for the epoxide rings) is reached when using a non-polar solution THF at a temperature of 60°C and at different times depending on the type of amine used.

In the second section of the research, the treated membranes were characterized by FT-IR spectroscopy, thermogravimetric Analysis, differential scanning calorimetry and mechanical testing. The treated membranes (that had an open epoxide ring) have a higher glass transition temperature (T_g) and greater thermal stability. The membranes treated with a specific type of amine showed greater elongation and more flexibility.

Keywords: polymeric membranes, epoxide ring, amine treatment, Amination degree, GMA.