

بلمرة الجذور الحرة التطعيمية لمونيمر الأكريلاميد لزيادة فعالية راتنج البولي ستايرين المسلفن القوي الموجب المستهلك

هادي سلمان اللامي

قسم الكيمياء-كلية العلوم

جامعة البصرة

محمود عبدالرزاق المرزوق

محطة كهرباء الهارثة

المديرية العامة لإنتاج الطاقة الكهربائية/البصرة

تضمنت الدراسة العمل على زيادة كفاءة راتنج البولي ستايرين المسلفن الموجب المستهلك بعد إجراء عملية التطعيم بمونيمر الاكريلاميد، فقد اظهر الراتنج المطعم زيادة في الكفاءة في سحب أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم المسببة للعسرة فقد كانت نسبة سحب هذه الايونات 63% بعد أن كانت قبل التطعيم 54% علماً أن عملية التطعيم تم التأكد منها بالتشخيص بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء.

تم زيادة كفاءة سحب الراتنج الموجب القوي المستهلك المعاد فعاليته والمطعم بمونيمر الاكريلاميد عن طريق زيادة طول سلسلة الاكريلاميد بواسطة بلمرة جذور الحرة وباستخدام تراكيز مختلفة من فوق أكسيد البنزويل كبادئ وفي جو من غاز النتروجين الجاف، إذ شخصت الراتنجات المطعمة بالبولي اكريلاميد بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء، واختبرت كفاءته التحليلية بسحب الأيونات الموجبة المسببة للعسرة حيث زادت الكفاءة إلى 83% مما يؤكد تأثير طول السلسلة البوليمرية الاكريلاميدية المطعمة على الراتنج في تحسين كفاءة الراتنج المستهلك وزيادتها.

المقدمة

التبادل الأيوني إلى راتنجات التبادل الأيوني الموجبة وراتنجات التبادل الأيوني السالبة (O dian, 2004).

تعتمد سعة التبادل الكلية على طبيعة الهيكل البوليمري ودرجة التشابك ونوع المجموعة الفعالة والهيئة الأيونية. أما قدرة التشغيل فهي مقياس للتبادل الأيوني عند ظروف معينة وتعتمد على التحميل الأيوني الكلي والهيئة الأيونية والانتقائية ومعدل جريان التفاعل ودرجة الحرارة ومتطلبات النضوح أو الترشيح وحجم حبيبات الراتنج

أثر تطور كيمياء الجزيئات الكبيرة أصبح بالإمكان تحضير مجموعة كبيرة من المبادلات الأيونية التي تعرف براتنجات التبادل الأيوني، وتنتج هذه المواد من عمليتي البلمرة المختلفة، وتكون ذات تركيب شبكي يمثل العمود الفقري لراتنجات التبادل الأيوني التي تحتوي على مجاميع السلفونيل اللاعضوية التي لها القابلية على التبادل الألكتروليتي، وعلى هذا الأساس يمكن تقسيم راتنجات

1. يوزن 50 غرام من الراتنج الموجب القوي المستهلك والمغسول جيداً ويوضع في دورق كروي ثلاثي الفتحات سعة 250 مل مجهز بمحرار وخلط مغناطيسي.
 2. يضاف 150 مل ماء مقطر على الراتنج داخل الدورق مع التحريك.
 3. تضاف زيادة من المونيمر إلى الخليط مع التحريك المستمر بواسطة استخدام المحرك المغناطيس لغرض إذابة المونيمر وتجانس الخليط لإكمال عملية التطعيم.
 4. يترك الخليط لمدة ثلاث ساعات وبحرارة تصل إلى 40°م مع ضمان التحريك المستمر.
 5. يغسل الراتنج جيداً بالماء المقطر لفترة كافية لضمان إزالة ما تبقى من المونيمر غير المرتبط مع حبيبات الراتنج.
 6. تلاحظ التغيرات الفيزيائية التي تطرأ على الراتنج.
 7. يشخص الراتنج بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء قبل وبعد عملية التطعيم بهيئة أقراص مكبوسة مع مادة KBr.
- ثامناً : اختبار الراتنج المطعم بإمرار مياه خام لمعرفة مدى فعاليته بسحب الملوثات وباستخدام سرعة إمرار واحده (Al-Marzok, 2011).

عملية البلمرة التطعيمية للراتنج الموجب القوي المستهلك

1. وزن 10 غم من الراتنج المستهلك والمطعم بالاكريلامايد ووضع في دورق كروي ذي ثلاث فتحات سعة 250 مل مزود بمحرار وخلط مغناطيسي وقمع فصل وأنبوب متصل بأسطوانة غاز النتروجين.
2. أذيب 5 غم من الاكريلامايد في 20 مل من مادة التولوين الجاف ويضاف على الراتنج مع التحريك باستخدام المحرك المغناطيسي مع التسخين بدرجة حرارة 45°م ± 1 تحت جو من غاز النيتروجين الجاف ذي النقاوة العالية.
3. أضيف تركيز مولاري معين من البادئ نوع فوق اوكسيد البنزويل لإجراء عملية البلمرة بالجذور الحرة، مع استمرار ضخ غاز النتروجين والتحرك المستمر لمدة 3 ساعات مع الحفاظ على درجة الحرارة.

وترتيب طبقات الراتنج وتعد ظروف إعادة تنشيط الراتنج أكثرها أهمية (Othmer, 1966, and Wiley, 2002).

تعتمد درجة التشابك على نسبة المونومرات المستخدمة في مرحلة البلمرة وخاصة العوامل التشابكية مثل ثنائي فايناييل بنزين، ويؤدي ازديادها إلى الزيادة في صلابة البوليمر وتقليل مطاطية الراتنج، كما يؤدي إلى زيادة مقاومة الراتنج لظروف الأكسدة. ويزداد محتوى الرطوبة بانخفاض نسبة التشابك. وتنخفض قدرة التحمل الكلية للراتنج بازدياد نسبة التشابك. كما أن انخفاض نسبة التشابك يؤدي إلى الزيادة في معدل تبادل الأيونات ونسبة الانتفاخ والمسامية. وتتمثل درجة التشابك العالية عند استخدام ثنائي فايناييل بنزين بنسب أعلى من (10-12)% (Pecso et al, 2002 and Wiley, 1976).

في ضوء الاستخدامات الصناعية المختلفة لراتنجات التبادل الأيوني وبكميات كبيرة كونها مواد استيرادية إلا إن هذه الراتنجات تستهلك بعد استخدامها لفترات زمنية محددة وحسب الظروف التشغيلية وعلى الرغم من إجراء عمليات إعادة الفعالية بالطرائق المألوفة لهذه الراتنجات إلا انه بعد فترة من الاستخدام لا تجدي هذه العمليات نفعا بسبب فقدان المجاميع الفعالة الموجبة والسالبة، لذلك تعد مستهلكة ويتم استبدالها بأخرى جديدة فقد تناول البحث القيام بتطعيم المبادلات الأيونية الموجبة المستهلكة تعويضاً للمجاميع المستهلكة ومن ثم إجراء عملية بلمرة مونيمر الاكريلامايد المطعم مسبقاً على الراتنج الأيوني المستهلك بطريقة بلمرة الجذور الحرة لدراسة زيادة فعاليتها لسحب أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم المسببة للعسرة من المياه المطروحة من المراحل البخارية وأعادتها إلى وحده إنتاج المياه، إذ تعد ذات جدوى اقتصادية وخاصة أن مياه شط العرب قابلة لزيادة نسب الملوحة فيه مستقبلاً (Al-Marzok, 2011).

الجزء العملي

المواد والأجهزة المستخدمة

التطعيم بمونيمر الأكريلاميد

أظهر راتنج التبادل الأيوني الموجب القوي العديد من الحزم المميزة (Silverstein and Francis, 1997 and Shaker, 2004) عند ترددات معينة، فقد ظهرت حزمة مميزة عند (3458-3285) سم⁻¹ تعزى إلى تردد المط لمجموعة (O-H) التابعة إلى مجموعة (-SO₃H) وكذلك أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء حزمة مميزة قوية عند تردد (1414) سم⁻¹ تعود لمجموعة السلفون (S=O) التابعة إلى مجموعة السلفونيل وأخرى عند (1122) سم⁻¹ تردد قوي جداً تابع إلى (S=O) الخاصة بـ(Phenylene-SO₂-Phenylene) وكذلك أظهرت حزمة مميزة ضعيفة عند (3018) سم⁻¹ تابعة إلى مجموعة (C-H) أروماتية منها وأخرى عند تردد (2856) سم⁻¹ حزمة مط قوية متماثلة لمجموعة (C-H) اليفاتية وكذلك ظهرت حزمة مميزة عند (1639) سم⁻¹ تعزى لتردد مطي قوي لمجموعة (C=C) الأروماتية. وكما موضح في جدول (1) المستخلص من الشكل (1).

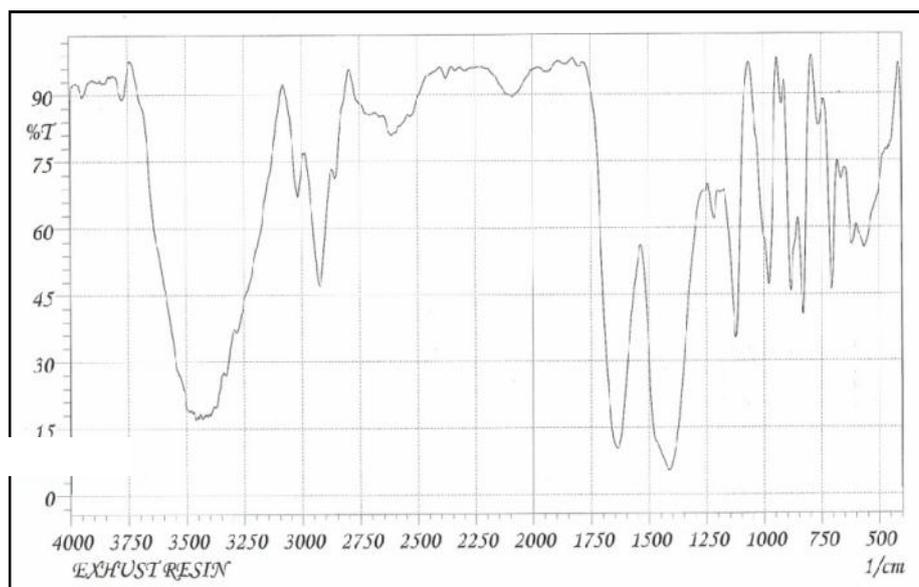
4. بعد ذلك تنهى عملية البلمره ويرشح الراتنج ويغسل جيداً بواسطة مادة الأسيتون ثم الماء لعدة مرات بعدها يجفف الراتنج في فرن التجفيف لدرجة حرارة 50 °م.
5. أجريت الفحوصات من الناحية التشخيصية بواسطة جهاز الأشعة تحت الحمراء (IR) كأقراص باستخدام KBr.
6. اختبار الراتنج الموجب القوي المستهلك والمطعم ببولي اكريلاميد بإمرار مياه الخام لمعرفة مدى فعاليته بسحب الايونات الموجبة (الكالسيوم والمغنيسيوم) المسببة للعسرة في المياه. تم الفحص والقياس في جهاز امتصاص الطيف الضوئي وبالطرق المعروفة (Amphlett, 1964).

النتائج والمناقشة

استخدمت مطيافية الأشعة تحت الحمراء في التشخيص للراتنج القوي المستهلك المغسول بالماء المقطر، وكذلك شخص الراتنج القوي المستهلك بعد إجراء عمليات التطعيم بكل من مونيمر الأكريلاميد والبولي اكريلاميد على هيئة أقراص بروميد البوتاسيوم KBr.

جدول (1): طيف الأشعة تحت الحمراء لراتنج التبادل الأيوني الموجب القوي المستهلك.

Item	Functional	Bond	Stretching Vibration (cm ⁻¹)
1	SO ₃ - H	O - H	3285 - 3458
2	Aromatic	C - H	3018
3	Aliphatic	C - H	2856
4	SO ₂	S = O	1122
5	R - SO ₃	S = O	1414
6	C ₆ H ₅	C = C	1639



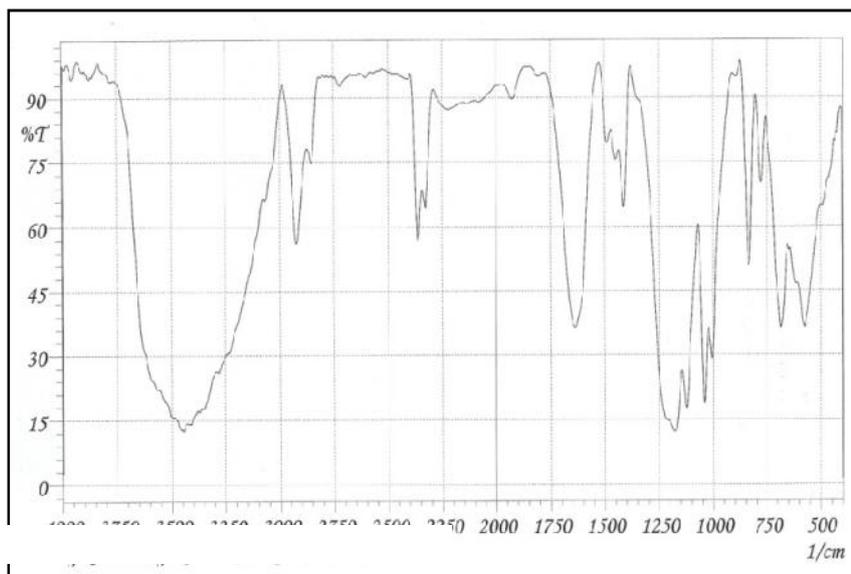
شكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء للراتنج الموجب القوي المستهلك كأقراص بروميد البوتاسيوم.

يتداخل مع تردد المط للأصرة المزدوجة (-C=C-) الالفاتية والاوروماتية حيث تشير الأدبيات إلى ظهور الالفاتية كمعدل (1620) سم⁻¹ ولكن مما يؤكد وجود الأصرة المزدوجة هو ظهور حزمين قويتين عند تردد (1042 و 1080) سم⁻¹ وهما عائدتان إلى المرتبط بالأصرة المزدوجة (Out of Plan Deformation) وبالإضافة إلى ظهور حزمة جديدة عند تردد المط (3069) سم⁻¹ عائدة إلى مجموعة (-C=CH₂) الالفاتية وعند (2854-2922) سم⁻¹ تردد مطي متمائل وغير متمائل عائدة إلى مجموعة (C-H) الالفاتية. وكما موضح في جدول (2) والمستخلص من الشكل (2).

بينما عند فحص الراتنج الموجب القوي المستهلك المطعم بمونيمر الاكريلاميد وهو من نوع الفايثيل الاميدي حيث أرتبط من جهة الأمين بمجموعة السلفونيل الفعالة للراتنج، حيث أظهرت حزم من (3496-3234) سم⁻¹ تعزى إلى مجموعة (-NH) والمتأصر مع (S=O) التابعة إلى مجموعة السلفونيل بالإضافة إلى مجموعة (OH) الخاص بالسلفونيل (-SO₃H) وكذلك أظهرت حزمة قوية للامتصاص عند (1178) سم⁻¹ تعزى إلى تردد المط المتمائل لمجموعة (S-N) السلفواميد (SO₂-NH)، وأظهرت حزمة قوية عند (1637) سم⁻¹ تعزى إلى تردد المط المتمائل لمجموعة (C=O) الكربونيل الاميدية (-NH-CO) وهذا

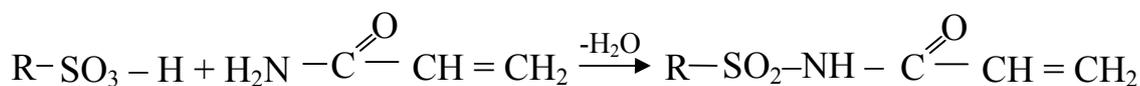
جدول (2): أهم الحزم إلى طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لراتنج الأيوني الموجب القوي المستهلك والمطعم بالمونيمر نوع الأكريلاميد.

Item	Functional	Bond	Stretching Vibration (cm ⁻¹)
1	SO ₂ - NH	S - N	1178
2	NH-CO	C = O	1637
3	Aromatic	C - H	3018
4	Aliphatic	C - H	2922 + 2854
5	Vinyl Aliphatic	C = CH ₂	3069
6	Sulfonamide	SO ₂ - NH	2496 - 3234
7	CH ₂ =CH -	C=C	1620



شكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء لراتنج الأيوني الموجب القوي المستهلك والمطعم بالمونيمر نوع الأكريلاميد.

حيث يمكن أن تكتب المعادلة التالية لتوضيح كيفية ارتباط مونيمر الأكريلاميد بالراتنج الموجب القوي المستهلك والمعاد فعاليته.

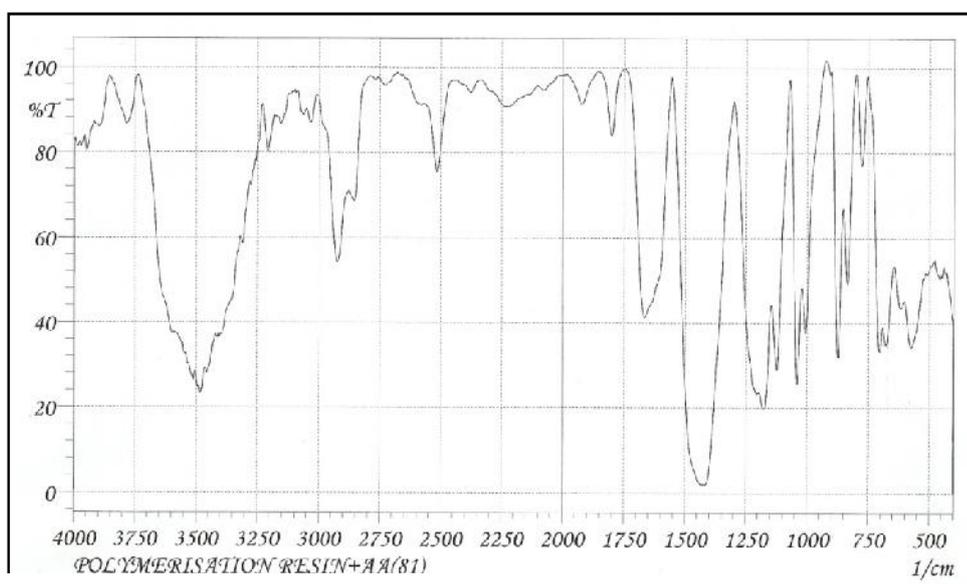


(CO) وظهرت في تردد أعلى بعد التخلص من تأثير الأصرة المزدوجة لمونيمر الاكريلاميد المطعم حيث كانت فيه (1637) سم⁻¹ شكل (2). وكذلك أظهر تردد حزمة قوي عند (3030) سم⁻¹ تعزى إلى تردد المط المتماثل إلى مجموعة (C-H) الاروماتية وعند تردد (2856+2924) سم⁻¹ تردد مطي قوي (متماثل وغير متماثل) على التوالي يعزى لمجموعة (C-H) الاليفاتية، وكما موضح في جدول (3) المستخلص من شكل (3).

بينما اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للراتنج المطعم ببولي الأكريلاميد مع بروميد البوتاسيوم حزم عند (3483-3309) سم⁻¹ تردد مط قوي تعزى إلى مجموعة (-NH) المتأصر مع (S=O) بالإضافة إلى مجموعة (O-H) الخاصة بالسلفونيل (SO₃-H) وكذلك أظهرت حزمة قوية عند (1178) سم⁻¹ تعزى إلى تردد المط المتماثل (S=O) لمجموعة السلفواميد (SO₂) وكذلك أظهرت حزمة قوية عند (1666) سم⁻¹، شكل (3) تعزى إلى تردد المط المتماثل لمجموعة (C=O) الكربونيل المرتبطة مع الاميد (-NH-).

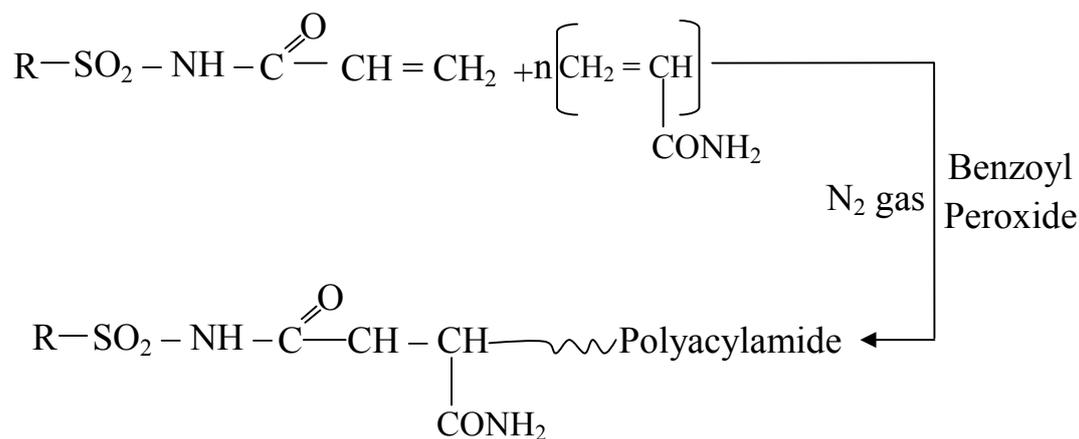
جدول (3): أهم الحزم إلى طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء للراتنج
لأيوني الموجب القوي المستهلك والمطعم ببولي اكريلاميد.

Item	Functional	Bond	Stretching Vibration (cm ⁻¹)
1	SO ₂	S = O	1178
2	NH-CO	C = O	1666
3	Aromatic	C - H	3030
4	Aliphatic	C - H	2924 و 2856
5	Sulfonamide	SO ₂ - NH	3309 - 3483



شكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء للراتنج الايوني الموجب القوي المستهلك والمطعم ببولي
الاكريلاميد AA

حيث يمكن أن تكتب المعادلة لتوضيح كيفية إجراء عملية البلمرة مع مونيمر الاكريلاميد المطعم على الراتنج الموجب
القوي المستهلك المعاد فعاليته باستخدام البادئ فوق أوكسيد البنزويل:



القوي المستهلك المعاد فعاليته والمطعم بالبولي اكريلاميد ذات السلاسل البوليمرية المختلفة نتيجة اختلاف تراكيز المادة البادئ المستخدمة في عملية البلمرة بسحب الأيونات الموجبة المسببة للعسرة في مياه الخام وجدول (4) يوضح أهم النتائج المستحصل عليها.

إن الفعالية المعادة للراتنج الموجب القوي المستهلك بعملية التطعيم بمونيمر الفايثيل الاميني وهو الاكريلاميد تحسنت فعاليته نوعاً ما وكذلك عند إجراء عملية البلمرة إلى مونيمر الاكريلاميد والمطعم على الراتنج الموجب القوي المستهلك باستخدام البادئ فوق أكسيد البنزويل بتراكيز مولارية مختلفة (0.01، 0.001 و 0.0001). تم اختبار كفاءة الراتنج

جدول (4): يوضح فعالية الراتنج الموجب القوي المستهلك والمطعم بالبولي اكريلاميد.

ت	نوع الراتنج	تركيز البادئ (مولاري)	تركيز العسرة في الماء قبل الإمرار على الراتنج (ملغم/لتر)	تركيز العسرة في الماء بعد الإمرار على الراتنج (ملغم/لتر)	كفاءة الراتنج (%)
1	راتنج موجب قوي مستهلك غير مفعّل		787(ماء خام)	361	54
2	راتنج موجب قوي مستهلك مطعم بالاكريلاميد		787(ماء خام)	288	63
3	راتنج موجب قوي مستهلك والمطعم بالبولي أكريلاميد	0.01	787(ماء خام)	129	83.6
4	راتنج موجب قوي مستهلك والمطعم بالبولي اكريلاميد	0.001	787(ماء خام)	133	83.1
5	راتنج موجب قوي مستهلك والمطعم بالبولي اكريلاميد	0.0001	787(ماء خام)	131	83.3

إن عملية البلمرة زادت في طول السلسلة الفعالة مما أدى إلى تحسن وزيادة كفاءة الراتنج في سحب الملوثات وذلك بزيادة مجموعة الأمايد ($-CO-NH_2$) الفعالة في سحب أيوني الكالسيوم والمغنيسيوم. وهذا يعطي انطباع على كفاءة عملية التطعيم مما يتسع المجال أكثر إمام استخدام الراتنجات المستهلكة وهذه تعطي مردودات اقتصادية وبيئية، وهنا يجب الإشارة بأنه لم يتضح تأثير طول السلسلة البوليمرية على كفاءة عمل الراتنج المفعّل حيث ثبتت نسبة السحب بحدود 83%. وهذا قد يحتاج إلى تجارب أخرى في وقت آخر.

وبذلك يتبين من الجدول (4) بأن الفعالية للراتنج القوي الموجب المستهلك والمعاد فعاليته بعملية التطعيم بمونيمر الاكريلاميد كانت مشجعة حيث ازدادت فعاليته إلى نسبة 63% مما جعلنا أن نفكر في إجراء عملية البلمرة بإضافة البادئ فوق أكسيد البنزويل وإضافة كمية من مونيمر الاكريلاميد الإضافي تحت جو من غاز النتروجين الجاف النقي حيث عند استكمال عملية البلمرة أظهرت النتائج زيادة في فعالية الراتنج وخاصة في سحب الأيونات الموجبة المسببة للعسرة حيث زادت نسبة السحب إلى هذه الأيونات (الكالسيوم والمغنيسيوم) 83%، وهذه النتيجة تعتبر نسبة جيدة لراتنج مستهلك أعيدت فعاليته.

الاستنتاجات

1. بلغت كفاءة الراتنج الأيوني الموجب القوي المستهلك المعاد فعاليته 54% بإزالة عسرة الماء.
2. تطعيم الراتنج الأيوني الموجب القوي المستهلك بمواد مونيوم الاكريلامايد، إذ بلغت كفاءته في إزالة العسرة 63%.

3. أُجِراء عملية البلمرة التطعيمية بالجذور الحرة لزيادة طول السلسلة الاكريلامايدية وبالتالي زيادة كفاءة وفعالية الراتنج لإزالة العسرة حيث بلغت كفاءته 83%.
4. أثبتت نتائج التطعيم بمونيوم الاكريلامايد سهولة طحن حبيبات الراتنج الموجب القوي المستهلك، مما يفسح المجال لاستخدامه كمادة مالئة.

References

- Al-Marzok, M. A. (2011) "Grafting Polymerization to Regenerate and Efficiency Increasing of Consumed Sulphonated Polystyrene Resin", M.Sc. thesis, College of Science, University of Basrah, Basrah.
- Amphlett, C.B. (1964) "Inorganic Ion Exchangers", Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam.
- Odian, G. (2004) "Principle of Polymerization", 4th Ed., Wiley Interscience, A division of John Wiley and Sons, New Jersey.
- Othmer, K. (1966). "Encyclopedia of Chemical Technology" 2nd Ed, Vol.11, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Pecsok P., L. Shieds, and T. Cairns and M. William (1976) "Modern Methods of Chemical Analysis", 2nd Ed., Johan Wiley and Sons.
- Shaker, N. (2004) "New Iraqi Technology For Reactivation Waste Ion Exchange Resins and their Industrial Evaluation". M.Sc. Thesis, College of Science , University of Basrah , Basrah , Iraq.
- Silverstein, R.M. and Francis, X. (1997) "Spectrometric Identification of Organic Compounds" 6th Ed., John – Wiley and Sons . Inc. USA.
- Wiley V.C. (2002) "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Ed., Weinheim, Germany.

**Free-Radical Grafting Polymerization of Acrylamide
monomer to Increase Efficiency of Consumed
Cationic Sulfonated Polystyrene Resin**

Mahmood A. Al-Marzok

Hadi S. Al-Lami

Abstract:

This study is engaged in finding suitable chemical methods to cure and increase the efficiency of consumed strongly acidic sulfonated polystyrene exchange resin which are used on a tonnage scale for the production process of water desalting, which shows a weak capability for removing water hardness reached 54%.

An attempt was made to increase the resin efficiency by grafting the resin with some acrylamide monomer. This raised efficiency up to 63%. This result encouraged us to increase the chain length of acrylamide monomer by free-radical polymerization using different concentrations of benzoyl peroxide as initiator under pure dry N₂ gas. The efficiency of the consumed resin grafted with polyacrylamide was increased to 83% for removing hardness of the raw water. All grafting processes were checked by FTIR.
