

تحضير و تشخيص مادة نانوية متراكبة جديدة مكونة من البنتونايت- بولي اثيلين كلايكولفتاليت

عمر كريم نجم

تقي الدين عبد الهادي حمدان

يوسف ابراهيم محمد ابو زيد

قسم الكيمياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) / جامعة بغداد

استلم في: 19/حزيران/2016، قبل في: 6/ايلول/2016

الخلاصة

تم في هذه الدراسة تحضير وتشخيص مادة متراكبة جديدة من خلال بلمرة الاثيلين كلايكول الموجود بين طبقات معدن البنتونايت مع مادة الفثاليك انهدرايد. بينت النتائج ان البوليمر يترايط مع هيكل الطين من خلال التاصر الهيدروجيني. ادت عملية البلمرة الى تحطيم التركيب البلوري ثلاثي البعد للطين و عزل طبقاته على شكل قشور نانوية ثنائية البعد، كما ان نمو البوليمر حول طبقات الطين المنعزلة عمل على زيادة الحجم الحبيبي الكلي للجسيمات على المقياس المجهرى.

الكلمات المفتاحية: المواد المركبة، البولياسترات، البنتونايت، بولي اثيلين كلايكولفتالات

المقدمة

تعرف المواد المترابكة على انها مواد تنشأ من اتحاد مادتين او اكثر لكل منهما خواص مختلفة عن الاخرى تجتمعان لتكوين مادة جديدة تختلف بخواصها عن خواص كل من المواد المشتركة في تركيبها وذات بنية متماسكة ناتجة من تجانس تلك المادتين المختلفتين من حيث التركيب [1]، يتكون المترابك من عنصرين اساسيين هما مادة الاساس او الوسط (matrix) و المواد المضافة (Additive). مادة الاساس هي المادة الاكثر كمية و التي تحيط بالمكونات الاخرى و تعمل على تماسك عناصرها و ربط الاجزاء معا " لتكوين نظام مترابك ". اما المواد المضافة فهي مواد تضاف الى المواد البوليمرية بهدف اكسابها صفات محددة و تحسين بعض الخواص الأخرى و تضاف هذه المواد في صورة حبيبات او كريات صغيرة و يكون تأثير الإضافات في خواص المواد البوليمرية من ناحية تحسين قابلية التوصيل الكهربائي و تخفيض المسامية او زيادتها و المحافظة على ثبات الابعاد و رفع مقاومة البوليمر للصدمات و تحسين خاصية الاحتكاك و الحصول على بعض الخواص المغناطيسية [2-4]. إن التطور في مفهوم معاملة المعادن الطينية التي تستخدم كملائات يتيح الحصول على مواد اللدائن الحرارية ذات المتانة الميكانيكية العالية. و الطريقة المعتمدة التي وضعت تتضمن تشتت حبيبات المادة الملائة في منصهر البوليمر بعد تغليفها بطبقة سميكة من مادة الراتنج التي يتحقق فيها ترابط قوي جدا مع القالب. كما إن كفاءة الأطياف في مليء أنظمة البوليمر تعتمد على درجة تشتتها في الوسط العضوي لان تحقيق التشتت للمادة الملائة يعطي مساحة سطحية أعلى مهيأة للتفاعل مع بنية البوليمر [5].

تهدف هذه الدراسة الى الحصول على مادة مترابكة من خلال البلمرة التكتيفية للثليلين كلايكل المتداخل مع طين البنتونيات العراقي مع انهريد الفثاليك و تشخيص المادة الجديدة.

الاجهزة المستعملة

تم في هذه الدراسة تشخيص المواد الخام و المواد المحضرة باستعمال جهاز حيود الاشعة السينية نوع X-ray Diffraction موديل 6000 shimaduz, Japan ومجهر القوى الذرية Atomic force microscopy (AFM) نوع spam AA300 USA2008، جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء FT-IR Sepctometer نوع FT-IR-600، في المختبر الخدمي لكلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم كذلك تضمن العمل استخدام الاجهزة التالية اثناء مرحلة تحضير المادة المركبة الجديدة ميزان حساس نوع Sartorius Lab. BL 210 S, Germany بدقة $\pm 0.0001g$ و فرن مختبري نوع Green Equipment LTD، وجهاز درجة الانصهار Melting Point Apparatus, GalincampEngland، مضخة تفريغ الهواء نوع single Stage, China، جهاز المايكرويف المنزلي نوع Hyundai, China منخل يدوي Sieves قياس $150 \mu m$ و جهاز السكسوليت و اخيرا مطياف الاشعة المرئية/فوق البنفسجية نوع Double beam, shimadzu.1800, Japan

المواد المستعملة

استعملت المواد الكيميائية الآتية في هذا البحث Ethylene Glycol و Phthalic acid من شركة BDH

الطين المستعمل

تم الحصول على البنتونايت (Bentonite) من الشركة العامة للمسح الجيولوجي. وكانت النسب المئوية للاكاسيد المكونة له ($SiO_2:54.66$, $CaO:4.77$, $Al_2O_3:14.65$, $MgO: 6.00$, $Fe_2O_3: 4.88$, $SO_3: 1.20$, $Na_2O: 0.65$, loss on ignition: 12.56)

تهيئة البنتونايت

تم غسل طين البنتونايت بالماء المقطر عدة مرات، ثم رشح واعيد غسله مرة اخرى باستخدام جهاز السكسوليت لمدة اسبوع وذلك لضمان التخلص من جميع الايونات الموجودة في الطين. جفف الطين باستخدام فرن مختبري بدرجة حرارة 80 درجة مئوية لمدة يومين الى ان جفف تماما. بعدها تم طحن البنتونايت باستعمال طاحونة الهاون ومن ثم نخل الطين المطحون باستعمال منخل بقطر $150 \mu m$.

تحضير معقد بنتونايت – اثيلين كلايكول B-EG

وضع (15 gm) من البنتونايت في بيكر و اضيف اليه بصورة تدريجية (7 gm) من الاثيلين كلايكول في هاوناذ تم سحن النموذج اثناء اضافة الاثيلين كلايكول الى البنتونايت ثم استمرت عملية السحن بعد اكتمال اضافة الاثيلين كلايكول لمدة نصف ساعة وتم تغطية النموذج باحكام وتركه لمدة 10 ايام لاتمام عملية التداخل.

تحضير المادة المركبة بنتونايت- بولي اثيلين كلايكول فثاليت

تم مزج (5gm) من المعقد السابق B-EG مع (5.5gm) من الفثاليك انهريد (تم الحصول عليه من التحلل الحراري لحمض الفثالك تحت الخواء) داخل هاون وسحنت المواد حتى تكون مزيج متجانس، وضع هذا المزيج في جهاز المايكروويف للتنشيط لمدة نصف دقيقة وبعدها اخرج المزيج وطحن من جديد واعيد الى جهاز المايكروويف. تم تكرار هذه العملية لحين تصلد النموذج، بعدها تم مضاعفة الفترة الزمنية التي وضع فيها المزيج داخل المايكروويف لحين اكتمال عملية البلمرة حيث نحصل على كتلة متجانسة لا تتأثر بالحرارة اثناء التسخين بالمايكروويف ولا تذوب بالماء ولا تترك اثر لمواد ذائبة في الماء ويتم التأكد من ذلك من خلال مقارنة امتصاصية محلول غسل النموذج اعلاه مع امتصاصية الماء المقطر.

تشخيص FT-IR

يبين الشكل (1) طيف FTIR لمادة البنتونايت و تظهر فيه حزمة عند 3622 cm^{-1} تعود الى الاهتزاز الامتطاطي لمجموعة (OH) المرتبطة بهيكل الالومينوسيلكا في الطين وما يميز مجموعة (OH) هذه هو انها موجودة في بيئة قليلة الترابطات الهيدروجينية مما يؤدي الى ظهورها على شكل حزمة حادة و تردد عالي [6]، كما يلاحظ ايضا وجود حزمة عند 3392 cm^{-1} تعود الى الاهتزاز الامتطاطي لمجموع (OH) المتاصرة هيدروجينيا حيث يؤدي الترابط الهيدروجيني الى ضعف الاصرة (OH) وانزياحها الى ترددات واطنة والى زيادة عرض حزمة الامتصاص [7]. عند 1795 cm^{-1} يلاحظ الاهتزاز الانحنائي لجزيئات الماء البيئية الموجودة بين طبقات الطين [8]. عند 1633 cm^{-1} يلاحظ الاهتزاز الامتطاطي لمجموعة الكربونيل في جذر الكربونات نظرا لوجود شوائب من معدن الكلسايت (كربونات الكالسيوم) في تركيب البنتونايت [9] و عند 1007 cm^{-1} يلاحظ حزمة قوية وعريضة تعود الى الاهتزازات الامتطاطية المتماثلة والغير متماثلة لوحدة الالومينوسيلكا (Si-O-(AL)Si) [10]. يبين الشكل (2) طيف FTIR لمعقد بنتونايت-اثيلين كلايكول حيث يلاحظ اختفاء حزمة (OH) الحرة تقريبا بسبب الترابط الهيدروجيني بين البنتونايت وبين الاثيلين كلايكول وفي نفس الوقت نلاحظ انزياح التردد الامتطاطي لمجموعة (OH) المتاصرة هيدروجينيا نحو التردد الاعلى (انزياح ازرقي) بسبب مساهمة مجموعة (OH) الحرة في مادة البنتونايت ذات التردد الاعلى بالتاثر الهيدروجيني. لكن مع جزيئات الاثيلين كلايكول هذه المرة و هذا أدى الى ازاحة التردد السابق لمجموعة (OH) المتاصرة هيدروجينيا نحو التردد الاعلى حيث يلاحظ ظهور حزمة عند 2983 cm^{-1} تعود الى الاعتزاز الامتطاطي لواصر (C-H) الالفاتية العائدة الى الاثيلين كلايكول. الاهتزاز الانحنائي لجزيئة الماء ازيح نحو التردد الاعلى ليبلغ 1847 cm^{-1} وهذا يدل على ان مجاميع جزيئة (H_2O) ضمن تركيب الطين عملت كمراكز لاستقبال البروتونات القادمة من جزيئات الاثيلين كلايكول مما أدى الى نقص الكثافة الالكترونية على ذرة الاوكسجين في جزيئة الماء وظهور شحنة جزيئية موجبة عليها وهذا ما سبب انزياح التردد نحو التردد العالي [11]، كذلك يلاحظ انزياح حزمة امتصاص مجموعة الكربونيل العائدة الى جذر الكربونات نحو التردد العالي للسبب نفسه. كذلك فان حزمة الوحدة البنائية قد انزاحت نحو التردد العالي 1043 cm^{-1} وقل استعراض الحزمة مما يعني ضمنا انالوحدات البنائية (Si-O-(AL)Si) اصبحت اكثر تجانسا من خلال عمل جزيئات الاثيلين كلايكول على زيادة المسافات بين طبقات الطين وبالتالي تقليل التداخلات الجزيئية بين تلك الطبقات من خلال تداخله بينها بعد بلمرة جزيئات الاثيلين كلايكول الموجودة بين طبقات الطين في معدن البنتونايت نلاحظ في الشكل (3) عودة مجموعة (OH) الحرة ولكن بتردد اعلى من تلك العائدة للبنتونايت مما يدل على فك الارتباط الهيدروجيني بين مجموعة (OH) وجزيئات الاثيلين كلايكول وكذلك يلاحظ انخفاض طفيف في تردد مجموعة (OH) المتاصرة هيدروجينيا (العريضة) بسبب زيادة الهيدروفوبية من خلال نمو البوليمر بين طبقات معدن البنتونايت اما حزمة التردد الانحنائي لجزيئة (H_2O) فقد بقيت على حالها مما يدل على بقائها مركزا لاستقبال البروتونات القليلة المتبقية المسببة للتاثر الهيدروجيني. نلاحظ ان الاهتزاز الامتطاطي لمجموعة الكربونيل الاسترية الجديدة المتكونة عند 1765 cm^{-1} يدل على عمل هذه المجاميع كمراكز للارتباط مع البروتونات التي تعود لمجموع (OH) في تركيب الطين وبالتالي امتلاكها هذه القيمة العالية. اما الاهتزازات الامتطاطية لمجموع الكربونيلات موجودة في 1618 cm^{-1} اذ انزاحت الى تردد اقل من قيمة تلك الموجودة في البنتونايت الحر بسبب قلة فرصة التاثر الهيدروجيني نتيجة منافسة مراكز البولمر النيوكليوفيلية لها في التاثر الهيدروجيني. يلاحظ بقاء تردد الوحدة البنائية (Si-O-(AL)Si) مستقرا عند 1043 cm^{-1} مما يدل على عدم دخوله تاثرات جديدة غير تلك التي حدثت اثناء تكوين المعقد البنتونايت-اثيلين كلايكول (B-EG) ولكن يزداد عرض تلك الحزمة نتيجة زيادة العشوائية الحاصلة من تموضع البوليمر بين طبقات الطين.

تشخيص AFM

تبين نتائج مجهر القوى الذرية AFM لنموذج البنتونايت في الأشكال (4) و (5) ان الحجم الحبيبي للدقائق يتراوح بين (40-60nm) ويكون القطر السائد عند عند القطر (90 nm) وان اقصى ارتفاع وصله الدقائق هو (1.131 nm) وبينت النتائج لمعدن البنتونايت المعدل ان توزيع حجم دقائق البنتونايت يتراوح من (60-130 nm) ويكون القطر السائد عند (75 nm) وان اقصى ارتفاع وصله الدقائق هو (20.33 nm). وبعد التعديل يتضح ان عملية البلمرة عملت على زيادة حجم الدقائق للبنتونايت من خلال تموضعه بين طبقاته البوليمرية فضلا عن عمله على تقليل التشتت (poly dispersity) في نموذج البنتونايت ويعني ذلك ان البوليمر عمل على زيادة تجانس التوزيع الحجمي لدقائق البلورات المجهرية للطين (clay micro crystals). ان زيادة تجانس توزيع حجم الدقائق للبنتونايت يكسب السطح صفات ميكانيكية او صفات عزل كهربائي او حراري مرغوبة بصورة مشابهة الى ما هو عليه الحال لمفهوم (poly dispersity) للبوليمرات.

تشخيص SEM

تبين الأشكال (6) و(7) الصور المجهر الالكتروني الماسح لنموذج البنتونايت قبل وبعد التعديل اذ تبين بوضوح ما تم الاشارة اليه سابقا حول زيادة تجانس العينة في تشخيص AFM من ناحية زيادة حجم البلورات المجهرية الصغيرة من خلال نمو البوليمر داخل المستوى (100) فضلا عن تحطم البلورات الكبيرة جدا واعادة تشكيلها لتقلل التباين في احجام هذه البلورات، اذ يظهر البوليمر كنسيج يزيد من ترابط جسيمات البنتونايت مع بعضها.

تشخيص X-RD

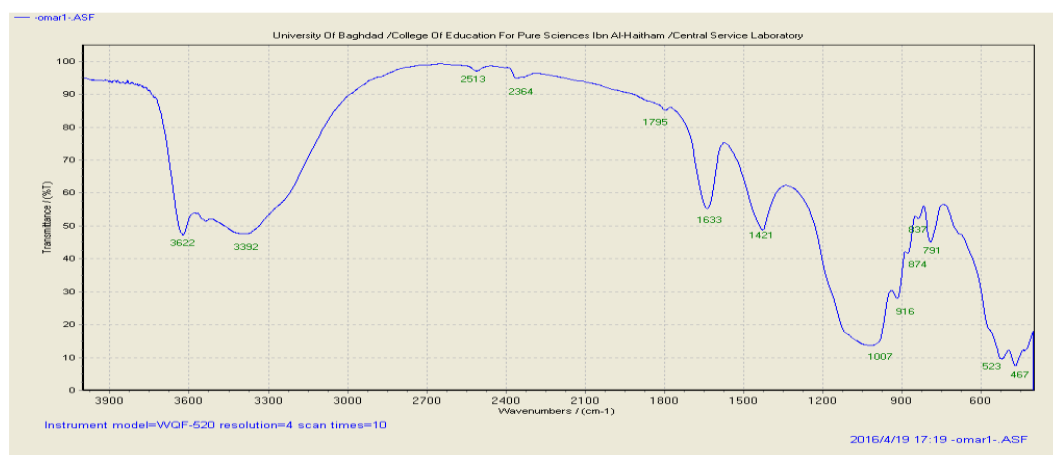
يشكل معدن المونتموريلونايت النسبة الاكبر في تكوين البنتونايت اذ يكون النمط البلوري له من نوع (Mono clinic) وابعاد الوحدة البلورية له ($A = 5.717A^0, B = 8.944A^0, C = 9.95A^0$) وقيمة C متغيرة حسب محتوى الرطوبة والمعادن في المستوي (001) [12]. يبين الشكل (8) ان المستوي (001) يوجد على شكل حزمة عريضة تمتد من قيمة $2\theta = 4.64^0$ لغاية 6.62^0 اذ يتراوح سمك هذا المستوي من $17.66 A^0$ لغاية $13.34 A^0$. ويعود سبب هذا التشتت الى عدم تجانس عينة البنتونايت في محتوى الكتيونات والماء البيني الموجود في طبقات المستوى (001) [13]. كما ان نموذج البنتونايت الذي تم العمل عليه كان يحتوي على شوائب من الرمل (Q) وحزمتة المميزة تظهر عند $d = 20.59, 2\theta = 3.35 A^0$ [14]. يلاحظ في البنتونايت المعدل في الشكل (9) اختفاء حزمة المستوى البلوري (001) بسبب انزياح هذا المستوى الى قيمة (d) اعلى دون حدود كشف الجهاز بسبب نمو البوليمر بين طبقات هذا المستوى البلوري والذي عمل على زيادة قيمة توسع هذا المستوى البلوري وبالتالي ظهورها عند قيم 2θ اوطأ كثيرا. وعند مراجعة باقي مضاعفات الانعكاس بهذا المستوي نلاحظ انها غير موجودة وهذا يعني ان قيمة (d) توسعت الى مالا نهاية بمعنى انه حصل تقشر للبلورة عند هذا المستوى بصورة عزلت طبقات معدن المونتموريلونايت على شكل ندف ورق ثنائية البعد [15]. كما يلاحظ ان موقع المستوى البلوري (100) لم يتأثر نتيجة البلمرة بمعنى ان عملية البلمرة لم تحطم البنية (Octahedral و tetrahedral) في طبقات الالومينوسيليكا الواحدة وانما عملت على تقشير هذه الطبقات وجعلها بلورات ثنائية البعد مكونة ذات طول وعرض لم يتغير ولكن رص هذه الطبقات بمحور الارتفاع تحطم كذلك نلاحظ عدم تأثر السيليكا او الكوارتز بعملية البلمرة [16].

المصادر

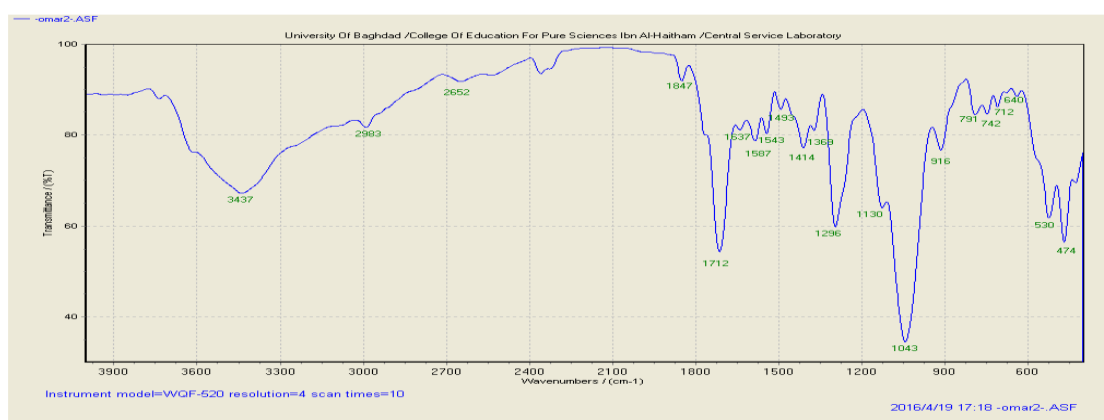
- 1- Gürses, A., (2016), "Introduction to Polymer–Clay Nanocomposites", Taylor & Francis Group, LLC, 112-113 Turkey.
- 2- Hernández-Hernández, K.; Illescas, J.; Díaz-Nava, M.; Muro-Urista, C.; Martínez-Gallegos, S. and Ortega-Aguilar, R., (2016), "Polymer-Clay Nanocomposites and Composites: Structures, Characteristics, and their Applications in the Removal of Organic Compounds of Environmental Interest", Medicinal chemistry, 6(3), 201-210.
- 3- Sankar, K. and Krishnan, A., (2016), "Property Evaluation of Polypropylene Hybrid Composite with Nano Clay", International Journal of Innovations in Engineering and Technology (IJJET), 6(4), 479-483.
- 4- Mansri, A.; Bendraoua, A. and Bouras, B., (2016), "Polyacrylamide-clay microcomposite as corrosion inhibitor for mild steel in 1M hydrochloric acid solution", 7(3), 808-819.
- 5- Kumar, R. and Rao, S., (2011), "Effect of substrate temperature on structural properties of nanostructured zinc oxide thin film prepared by reactive DC magnetron sputtering", Digest Journal of Nanomaterials and Bio structures, 6(3), 1281-1287.
- 6- Abramczyk, H., (1993), "Infrared absorption in hydrogen-bonded complexes and absorption of an excess electron in hydrogen-bonded solvents", vibrational Spectroscopy, 5, 109-117.
- 7- McMillan, P. and Remmele, R., (1968), "Hydroxyl sites in SiO₂ glass: A note on Infrared and Raman spectra", American Mineralogist, 71, 772-778.
- 8- Che, C.; Glotch, T.; Bish, D.; Michalski, J. and Xu, W., (2011), "Spectroscopic study of the dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicate and zeolite minerals", Journal of Geophysical Research, 116, 376.
- 9- Weir, C. and Lippincott, E., (1961), "Infrared Studies of Aragonite, Calcite, and Vaterite Type Structures in the Borates, Carbonates, and Nitrates", Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, 65A(3), 57-68.
- 10- Zarubin, D., (1999), "Infrared Spectra of Hydrogen Bonded Hydroxyl Groups in Silicate Glasses. A Re-Interpretation", Phys. Chem. Glasses, 40(4), 184-192.
- 11- Joseph, J. and Jemmis, E., (2007), "Red-, Blue-, or No-Shift in Hydrogen Bonds: A Unified Explanation", Jour. Amer. Chem. Soc., 129, 4620-4632.
- 12- Ross, C. and Hendricks, S., (1943), "Minerals of The Montmorillonite Group", Geological Survey Professional Paper A, 205, 23-79.
- 13- Breen, C., (1985), "review of the diffusion of water and pyridine in the interlayer space of montmorillonite", Clay and Clay Minerals, 33(4), 275-284.
- 14- Morris, M.; McMurdie, H.; Evans, E.; Paretzkin, B.; Parker, H. and Panagiotopoulos, N., (1981), "Standard X-ray Diffraction Powder Patterns", National Bureau of Standards, USA.
- 15- Tao, L.; Xiao-Feng, T.; Yu, Z. and Tao, G., (2010), "Swelling of K⁺, Na⁺ and Ca²⁺-montmorillonites and hydration of interlayer cations: a molecular dynamics simulation", Chin. Phys. B, 19(10), 109101-07.
- 16- Fusova, L., (2009), "Modification of the Structure of Ca-Montmorillonite", GeoScience Engineering, 15(1), 27-32.

جدول(1): يوضح الوحدات الاساسية لمعدن المونتموريلونايت

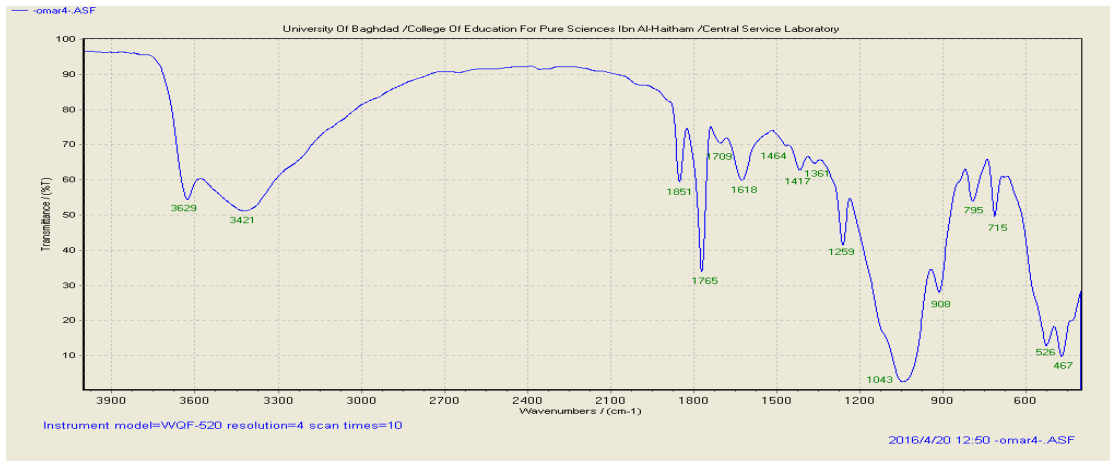
No	2θ	d-spacing	hkl	I %
1	4.64-6.62	19-13.34	(001)	55
2	17.32	5.12	(003)	3
3	19.81	4.48	(100)	40
4	26.59	3.35	Q	100
5	29.40	3.04	CaCO ₃	60
6	39.38	2.29	(007)	14



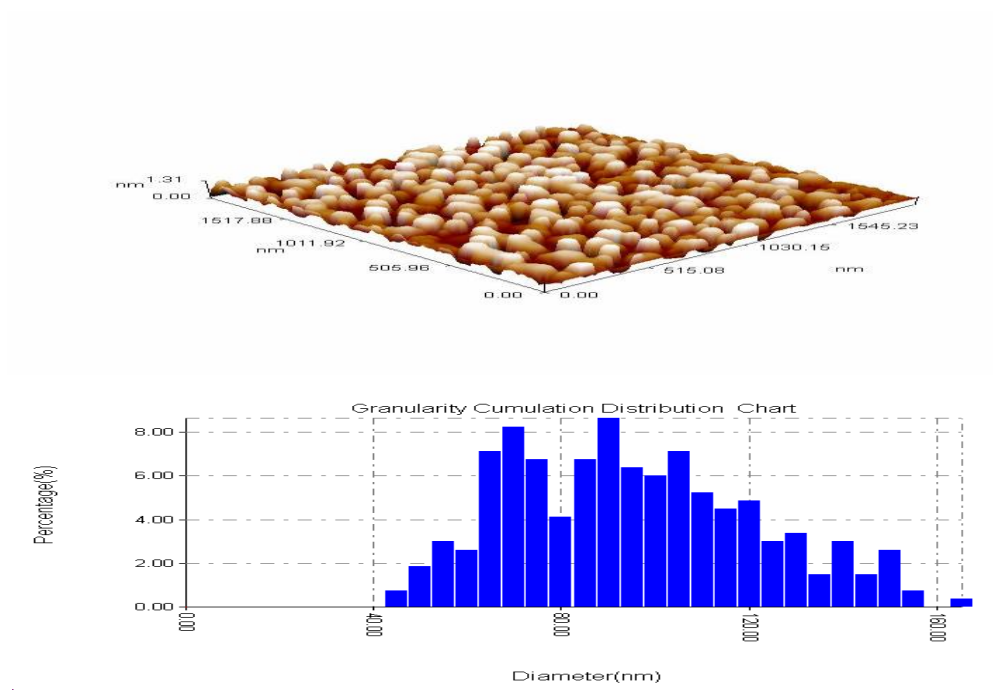
شكل (1): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR لسطح البنتونايت



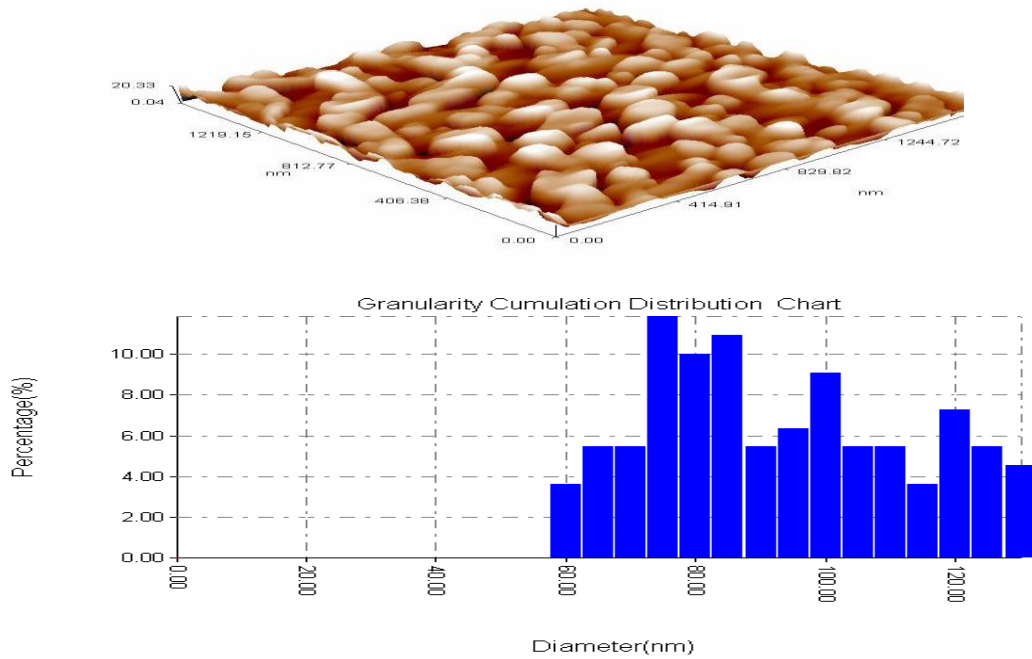
شكل (2): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR لمعدن (البنتونايت - اثيلين كلايكول)



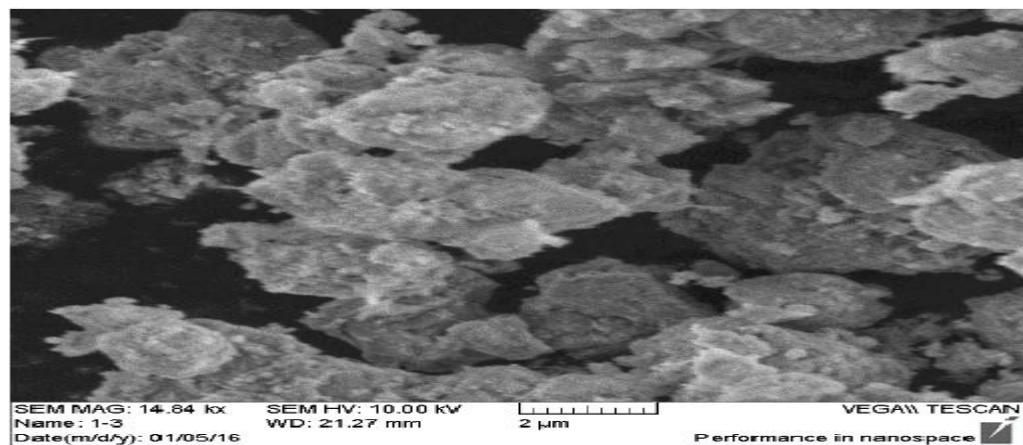
شكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للبولمر



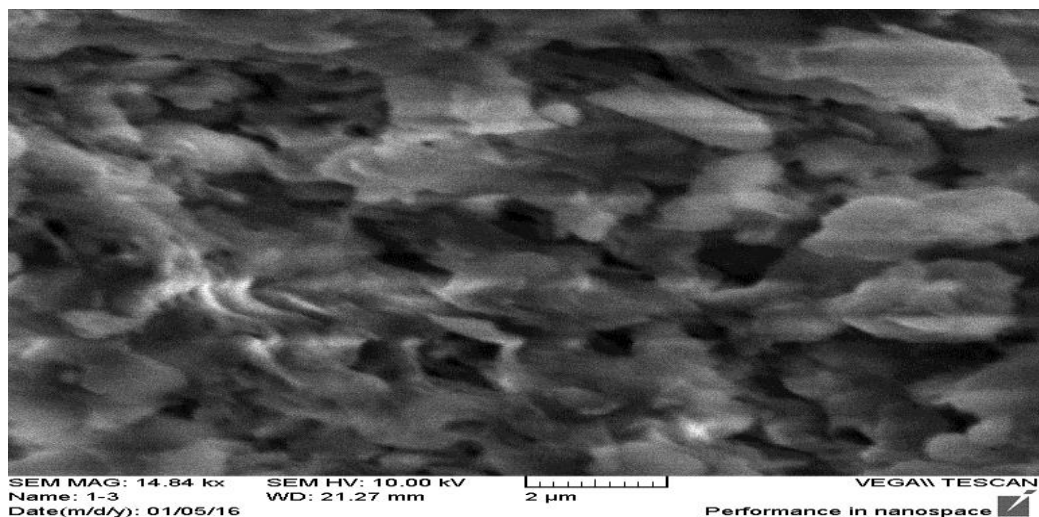
شكل (4): صورة AFM لسطح البنتونايت



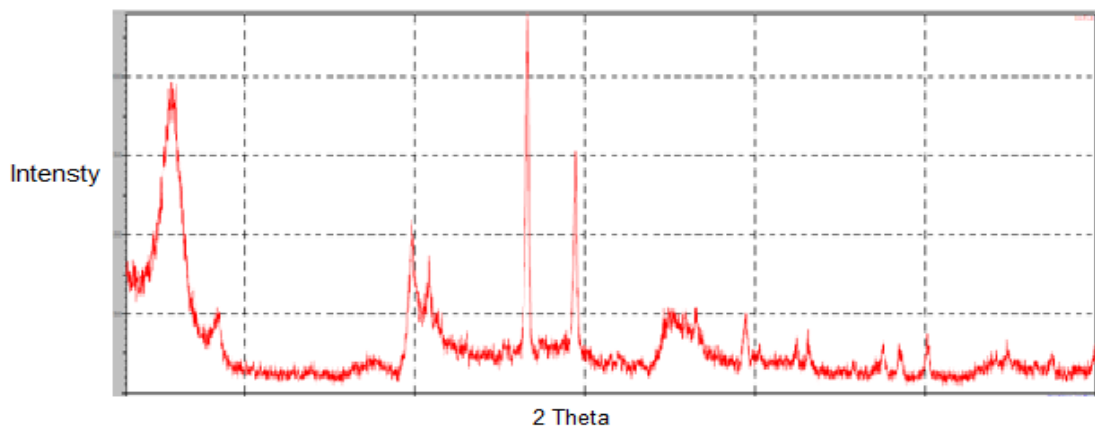
شكل (5): صورة AFM لسطح البنتونايت المعدل



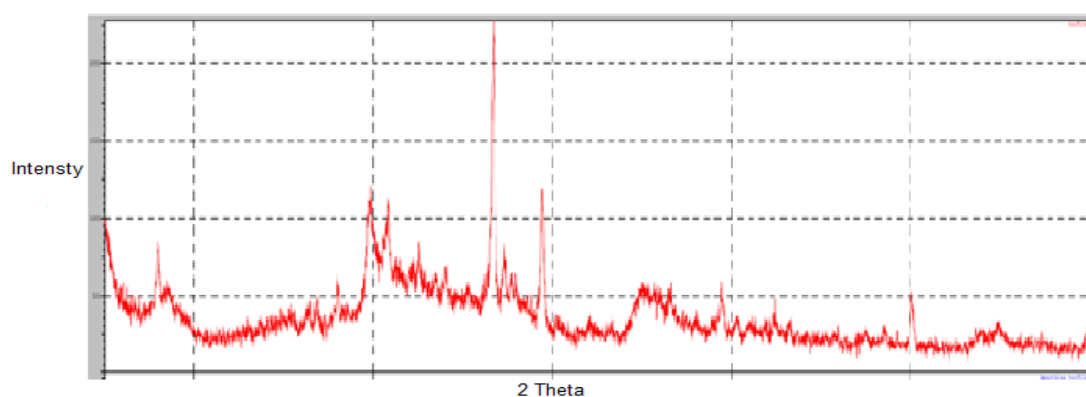
شكل (6): صورة SEM للبنتونايت



شكل (7): صورة SEM للبنتونايت المعدل



الشكل (8): مخطط X-RD للبتونايت



الشكل (9): مخطط X-RD للبتونايت المعدل



Preparation and Characterization of A New Nano-scaled Material Composed of Bentonite-Polyethylenglycophthalate

Omer Kareem Nagim

Takialdin Abdulhadi Himdan

Yousif Ibrahim Mohammed Abuzaid

Dept. of Chemistry/ College of Education for Pure Science(Ibn Al Haitham)/
University of Baghdad

Received in:19/June/2016,Accepted in:9/September/2016

Abstract

In this study a new composite material have been prepared and characterized through polymerization of ethylene glycol located between the Bentonite layers with phthalic anhydride. The results showed that the polymer binds with the structure of clay through hydrogen bonding also the polymerization process led to shatter of the three-dimension crystal structure of the clay and isolating layers in the form of nano-scale two-dimensional sheets, the polymer growth around the clay isolated layers work to increase the size particles at microscopic scale.

Key words: composite materials, polyesters, bentonite, polyethylenglycophthalate.