



## ارزیابی عوامل مؤثر در پیوندزنی مونومرهای عاملی بر سطح میکروالیاف توخالی پلی پروپیلن با روش‌های پروکسایش و پرتودهی هم‌زمانی گاما

محمود فیروززاع\*

پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران- ایران

\*Email: mfirooz@aeoi.org.ir

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۶/۲۳ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۵

### چکیده

یکی از کارآمدترین و مفیدترین روش‌ها برای اصلاح سطحی پلیمرها جهت کاربردهای خاصی مانند تولید جاذب‌ها، پیوندزنی مونومرهای عاملی مؤثر بر روی پلیمرها است. در این کار پژوهشی، پیوندزنی مونومرهای اکریلونیتریل و متاکریلیک اسید روی سطح میکروالیاف توخالی از جنس پلی‌پروپیلن با استفاده از روش‌های پروکسایش و پرتودهی هم‌زمانی گاما و عوامل مؤثر بر آن از قبیل دزهای پرتودهی و غلظت مونومرهای عاملی مورد بررسی قرار گرفت. بالاترین میزان پیوندزنی ۸۱٫۲٪ و مربوط به روش پرتودهی هم‌زمانی با دز پرتودهی ۴۵ kGy بود که در غلظت مونومری ۴۰٪ و در حضور نمک بازدارنده‌ی فریک کلراید با غلظت ۰٫۲٪ انجام شد. استفاده از نمک مور در روش هم‌زمانی به دلیل انحلال کم آن در محیط آلی محلول تأثیر کم‌تری در جلوگیری از واکنش جانبی جورپلیمری شدن داشته و بالاترین میزان پیوندزنی به دست آمده برای آن ۳۳٫۶۲٪ بود که با به کار بردن ۰٫۲٪ نمک مور در دز پرتودهی ۴۰ kGy به دست آمد. طیف‌بینی مادون قرمز از نمونه‌های پیوندزنی شده نتایج محاسبه‌ی درصد‌های پیوندزنی با روش وزن‌سنجی را مورد تأیید قرار داد. هم‌چنین نتایج نشان داد که روش پروکسایش با شرایط پرتودهی موجود در مرکز تابش گامای سازمان انرژی اتمی، روش مؤثری برای این پیوندزنی نیست.

**کلیدواژه‌ها:** اصلاح سطحی، میکروالیاف توخالی، پیوندزنی هم‌زمانی، پروکسایش، نمک مور، فریک کلراید

## Evaluation of the effective parameters in the grafting of functional monomers on the surface of polypropylene hollow microfibers by peroxidation and mutual gamma irradiation methods

M. Firouzzare\*

Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOL, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

Research Article

Received 14.9.2022, Accepted 25.1.2023

### Abstract

One of the most efficient methods for modifying the surface of polymers for some specific applications such as the production of adsorbents is the grafting of functional monomers onto polymers. In this research, the grafting of acrylonitrile and methacrylic acid on the surface of polypropylene hollow microfibers and its effective parameters such as radiation doses and concentration of functional monomers were investigated using peroxidation and mutual gamma irradiation methods. The highest rate of grafting was 81.2% which was related to the mutual irradiation method with 45 kGy radiation dose, which was carried out in the monomer concentration of 40% and in the presence of ferric chloride inhibiting salt with a concentration of 0.2%. The use of Mohr's salt in the mutual method had a lesser effect in preventing the side reaction of polymerization due to its low solubility in the organic medium. The highest rate of grafting using 0.2% Mohr's salt at 40 kGy irradiation dose was 33.62%. Infrared spectroscopy of the grafted samples confirmed the results obtained by calculating the grafting percentages by the gravimetric method. In addition, the results showed that the peroxidation method performed at the Atomic Energy Organization's gamma radiation center was not effective.

**Keywords:** Surface modification, Hollow microfibers, Mutual grafting, Peroxidation, Mohr's salt, Ferric chloride

Journal of Nuclear Science and Technology

مجله علوم و فنون هسته‌ای

Vol. 44 (1), Serial Number 106, 2024, P 111-120

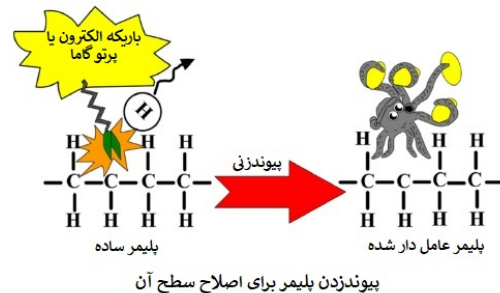
دوره ۴۴، شماره ۴، جلد ۱۰۶، زمستان ۱۴۰۲، ص ۱۱۱-۱۲۰



## ۱. مقدمه

از زمان ساخت پلیمر پی وی سی<sup>۱</sup> توسط هنری ویکتور رگنالت<sup>۲</sup> در سال ۱۸۳۸ تاکنون مواد پلیمری زیادی با خواص متنوع شیمیایی- مکانیکی- حرارتی ساخته شده‌اند [۱]. درجات آزادی زیادی برای شرایط ساخت وجود دارد که در نتیجه به همان اندازه خواص مواد حاصل می‌تواند متفاوت باشد. با پیشرفت شیمی پلیمرها اغلب می‌توان انواع مختلفی از پلیمرها را با وزن‌ها و ساختارهای مولکولی مشخص طراحی کرد [۲]. ولی با این حال، گاهی اوقات یک تغییر کوچک در شرایط ساخت یا غلظت واکنش‌گرها باعث ایجاد تغییرات نامطلوب در خواص نهایی ماده می‌شود. اصلاح سطحی مواد پلیمری به عنوان یک جایگزین جالب و مفید برای تولید پلیمرهایی با خواص فیزیکی و شیمیایی خاص ارائه شده است.

در میان روش‌های اصلاح پلیمر، «پیوندزنی» یک روش امیدوارکننده برای وارد کردن گروه‌های عاملی خاص به منظور اصلاح خواص اصلی پلیمرها و گسترش کاربردهای آن‌ها است [۳]. در این روش یک یا چند زنجیره جانبی از طریق پیوندهای کووالانسی به زنجیره پلیمر اصلی (پلیمر پایه) متصل می‌شوند [۴]. اصلاح سطح پلیمر با روش پیوندزنی را می‌توان به روش باغبانی در پیوندزنی درختان برای اصلاح کیفیت میوه‌هایشان تشبیه کرد (شکل ۱).



شکل ۱. الگوبرداری پیوندزنی پلی‌مرها از روش باغبانی.

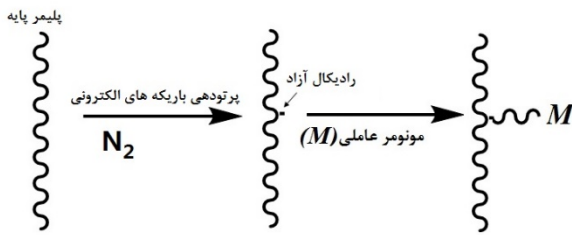
برخورد پرتوهای پرنانرژی با سطح پلیمرها منجر به شکسته شدن همگن پیوند C-H و تولید رادیکال‌های فعال (تک الکترون‌ها) بر روی سطوح پلیمری می‌شود. وقتی که مونومرهای عاملی در معرض این رادیکال‌های فعال قرار گیرند به سرعت با آن‌ها واکنش کرده و عمل اتصال به سطح پلیمر و پلیمری کردن آن‌ها انجام می‌شود. رادیکال‌های فعال به پنج روش شیمیایی، فوتوشیمیایی، آنزیمی، پلاسما و تابش پرتوهای پرنانرژی بر سطح پلیمرها ایجاد می‌شوند [۵-۷]. راندمان بالای تولید رادیکال‌های آزاد از مزایای اصلی استفاده از تابش پرتوهای پرنانرژی نسبت به روش‌های فوتوشیمیایی و پلاسما است. همچنین عدم نیاز به استفاده از آغازگر شیمیایی و آنزیمی و در نتیجه، تمیزتر بودن واکنش، ساده و دقیق‌تر بودن فرایند و کنترل‌پذیرتر بودن سرعت فرایند از دیگر مزایای پیوندزنی با تابش پرتوهای پرنانرژی در مقایسه با روش‌های آنزیمی و شیمیایی است. این روش پیوندزنی معمولاً از سه طریق انجام می‌شود که عبارتند از: پیش پرتودهی با تابش باریک‌های پرنانرژی الکترونی، روش پروکسایش و روش پرتودهی هم‌زمانی با تابش پرتوهای پرنانرژی گاما [۸].

در روش پیش‌پرتودهی ابتدا پلیمر پایه پرتودهی شده و سپس بلافاصله با مونومر عاملی واکنش داده می‌شود (شکل ۲). مونومر می‌تواند به حالت مایع، بخار و یا محلول در یک حلال مناسب باشد. در این روش به دلیل طول عمر بسیار کوتاه رادیکال‌های تولید شده، عمل پرتودهی باید در محیط اتمسفر خنثی یا خلأ و دمای بسیار پایین انجام شود [۹].

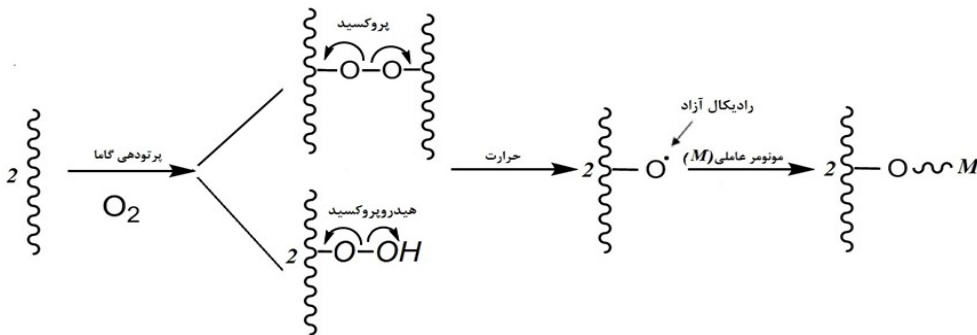
در روش پروکسایش ابتدا پلیمر در حضور هوا یا اکسیژن توسط پرتوهای پرنانرژی گاما پرتودهی می‌شود. حضور اکسیژن در این روش بسته به ماهیت پلیمر و شرایط پرتودهی منجر به ایجاد پروکسیدها و یا هیدروپروکسیدها در سطح پلیمر می‌شود. سپس محصولات پروکسیدی در دمای بالا با مونومر عاملی واکنش داده می‌شوند. دمای بالا باعث شکسته شدن رادیکالی پیوندهای پروکسیدی و آغاز واکنش پیوندزنی می‌شود (شکل ۳). مزیت این روش این است که محصولات حد واسط پروکسیدی پایدار و دارای طول عمر بالایی بوده و می‌توان آن‌ها را برای مدت طولانی قبل از انجام واکنش پیوندزنی نگه‌داری نمود. در روش هم‌زمانی محلول پیوندزنی و پلیمر پایه به صورت هم‌زمان تحت تابش قرار می‌گیرند، بنابراین تولید رادیکال و واکنش پیوندزنی نیز به صورت هم‌زمان انجام می‌شوند (شکل ۴). عیب این روش در این است که هم‌زمان با تشکیل پلیمر پیوندی، مونومر عاملی نیز شروع به واکنش جورپلیمری شدن<sup>۳</sup> می‌کند که این امر به تدریج باعث افزایش گرانشی



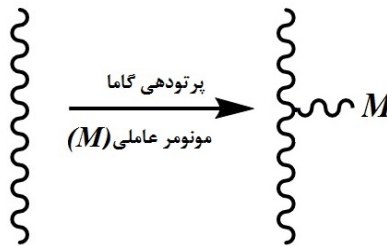
در جدول ۱ مزایا و معایب روش‌های پیوندزنی با یکدیگر مقایسه شده است.



شکل ۲. پیوندزنی مونومرهای عاملی به پلیمر پایه با روش پیش پرتو دهی.



شکل ۳. پیوندزنی مونومرهای عاملی به پلیمر پایه با روش پروکسایش.



شکل ۴. پیوندزنی مونومرهای عاملی به پلیمر پایه با روش هم‌زمانی.

جدول ۱. مقایسه مزایا و معایب روش‌های پیوندزنی

معایب	مزایا	روش پیوندزنی
<ul style="list-style-type: none"> <li>- باید بلافاصله با مونومر عاملی واکنش داده شود.</li> <li>- به دلیل طول عمر بسیار کوتاه رادیکال‌های تولید شده، عمل پرتو دهی باید در محیط اتمسفر خنثی یا خلأ و دمای بسیار پایین انجام شود.</li> <li>- باید از پرتو دهی باریکه‌های الکترونی برای این روش استفاده کرد که مستلزم استفاده از تجهیزات پیچیده‌تر و صرف هزینه‌های پرتو دهی بالاتر است.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- مونومر می‌تواند به حالت مایع، بخار و یا محلول در یک حلال مناسب باشد.</li> <li>- واکنش فرعی جور پلیمری در آن واقع نمی‌شود و نیازی به استفاده از بازدارنده‌ها ندارد.</li> <li>- پارامترهای واکنش پیوندزنی کنترل پذیرتر بوده و واکنش تمیزتر است.</li> <li>- بهره‌های پیوندزنی در آن معمولاً بالاتر از روش‌های دیگر است.</li> </ul>	پیش پرتو دهی
<ul style="list-style-type: none"> <li>- استفاده از دمای بالا برای شکسته شدن پیوندهای پروکسیدی و آغاز واکنش پیوندزنی الزامی است.</li> <li>- برای تشکیل حداکثری محصولات پروکسیدی باید از نرخ‌های دز پرتو دهی پایین استفاده کرد و لذا مرکز پرتو دهی باید امکان تغییر و بهینه کردن آن در نرخ دز پایین را داشته باشد.</li> <li>- معمولاً درصدهای پیوندزنی به دست آمده در این روش پایین‌تر از دو روش دیگر است.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- پرتو دهی در محیط معمولی هوا انجام می‌شود و نیازی به خلأ یا اتمسفر خنثی در حین پرتو دهی نیست.</li> <li>- محصولات تشکیل شده پروکسیدی پایدار و دارای طول عمر بالایی بوده و می‌توان آن‌ها را برای مدت طولانی تا قبل از انجام واکنش پیوندزنی نگه‌داری نمود.</li> </ul>	پروکسایش
<ul style="list-style-type: none"> <li>- واکنش جور پلیمری شدن مونومر عاملی باعث افزایش گرانروی محلول کاهش مونومر در محلول پیوندزنی، کاهش تحرک مونومر در بافت پلیمری و پایین آمدن درصد پیوندزنی می‌شود.</li> <li>- استفاده از بازدارنده‌ها برای رفع معایب مذکور الزامی است.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- محلول پیوندزنی و پلیمر پایه به صورت هم‌زمان تحت تابش قرار می‌گیرند، بنابراین تولید رادیکال و واکنش پیوندزنی نیز به صورت هم‌زمان انجام می‌شوند.</li> <li>- عملیات پرتو دهی در آن آسان‌تر و هزینه عملیات آن پایین‌تر است</li> </ul>	هم‌زمانی



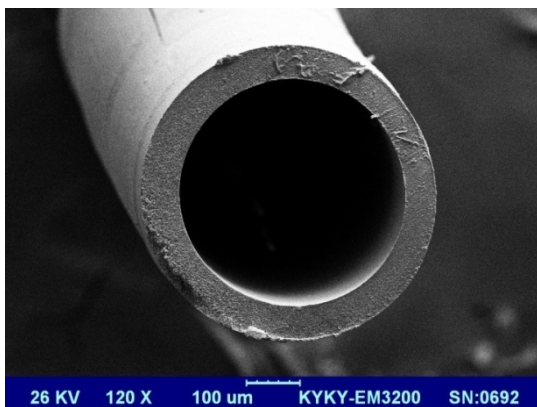
مونومرهای آکریلونیتریل و متاکریلیک اسید نیاز به بهینه‌سازی دزهای پرتودهی و مقدار بازدارنده‌ها برای جلوگیری از واکنش‌های فرعی جورپلیمر شدن دارد و تا جایی که نویسنده می‌داند قبلاً مقاله‌ای در خصوص این بهینه‌سازی برای پیوندزنی مذکور منتشر نشده است. در این کار پژوهشی پیوندزنی این مونومرها از طریق تابش پرتوهای گاما بر سطح میکروالیاف توخالی پلی‌پروپیلن به دو روش پروکسایش و هم‌زمانی و عوامل مؤثر بر بهره‌های پیوندزنی مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲ مواد و دستگاه‌ها

میکروالیاف توخالی پلی‌پروپیلن (PP) ساخت شرکت پارسیان پیش‌رو صنعت پلیمر اصفهان بود. قطر داخلی و خارجی این الیاف به ترتیب ۲۵۰-۳۰۰ میکرون و ۳۵۰-۴۰۰ میکرون می‌باشد (شکل ۵). حلال‌های دی‌ام‌اف<sup>۱</sup> و متانول که برای انحلال مونومرهای پیوندی و شستشوی الیاف استفاده شدند و نیز ماده‌ی آکریلونیتریل و متاکریلیک اسید که به عنوان مونومرهای عاملی برای پیوند زدن بر روی سطوح الیاف به‌کار برده شدند، همچنین نمک فریک کلراید و نمک مور که به عنوان بازدارنده مورد استفاده قرار گرفتند همگی دارای خلوص بالا و ساخت شرکت مرک آلمان بود.

طیف جذبی مادون قرمز پلیمرها با دستگاه FTIR مدل Vector ۲۲ ساخت شرکت Bruker آلمان گرفته شد. دستگاه آزمایشگاهی تابش اشعه گاما مدل (Gc-۲۲۰) Gamma cell ۲۲۰ ساخت شرکت فوردین کانادا در مرکز تابش گاما در سازمان انرژی اتمی ایران جهت پرتودهی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۵. تصویر SEM از هالوفایبر PP مورد استفاده در این پروژه.

در سال ۱۹۸۹ اثرات نمک مور و فریک کلراید در پیوندزنی متاکریلیک اسید روی بستر پلی تترا فلئورواتیلن از طریق پرتودهی گاما مورد بررسی قرار گرفت [۱۱]. در این تحقیق مشاهده شد که تشکیل جورپلیمر در حضور نمک مور می‌تواند تا حدودی مهار شود ولی افزودن درصد کمی از فریک کلراید به محیط واکنش به طور مؤثری جورپلیمری شدن متاکریلیک اسید را مهار کرده و درجه پیوندزنی را افزایش می‌دهد.

در سال ۱۹۹۰ مطالعه‌ای برای تهیه غشاها با پیوندزنی هم‌زمانی آکریلیک اسید از طریق تابش بر روی فیلم‌های پلی‌پروپیلن انجام شد [۱۰]. در این مطالعه از نمک مور و فریک کلراید به عنوان بازدارنده برای به حداقل رساندن جورپلیمری شدن آکریلیک اسید استفاده شد و غلظت مناسب بازدارنده‌ها برای نمک مور و فریک کلراید و همچنین اثر غلظت مونومر بر نرخ پیوندزنی بررسی شد.

در سال ۲۰۱۶ در یک کار تحقیقاتی پیوندزنی هم‌مونومرهای آکریلیک اسید و متیل متاکریلات بر روی فیلم‌های پلی‌اتیلن با استفاده از تابش گاما مورد بررسی قرار گرفت و فیلم‌های پیوندزنی شده برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول آبی به‌کار برده شد [۱۲]. مقدار نمک مور به عنوان بازدارنده در این پیوندزنی با توجه به نسبت مونومر، غلظت مونومر و دز تابش بهینه شد. همین نویسنده در مقاله دیگری در همان سال با رویکرد تصفیه فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی مونومرهای آکریلیک اسید و ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات را بر روی پلی‌اتیلن در حضور بازدارنده (نمک مور) مورد بررسی قرار داد.

در یک پژوهش دیگر در سال ۲۰۲۲ به منظور حذف یون‌های سنگینی مانند سرب از محیط‌های آبی، مونومرهای آکریلونیتریل و آکریلیک اسید با روش تابش هم‌زمانی بر روی پلی‌اتیلن با چگالی کم پیوندزنی شد و استفاده از فریک کلراید برای جلوگیری از تشکیل جورپلیمر در این پیوندزنی مورد بررسی قرار گرفت [۱۳].

آکریلونیتریل یکی از مونومرهای عاملی است که پیوندزنی آن بر روی پلیمرهای پایه‌ی مقاومی مانند پلی‌پروپیلن و احیای آن به گروه آمیدوکسیم منجر به تولید جاذب‌های مناسبی برای اورانیم از محیط‌های آبی می‌شود. مونومرهای عاملی آکریلیک نیز برای بالابردن خاصیت آبدوستی این جاذب‌های پلیمری به همراه آکریلونیتریل بر روی پلیمر پایه پیوند زده می‌شود.

قبلاً در کار پژوهشی دیگری از نویسنده‌ی این مقاله نتایج پیوندزنی این مونومرها از طریق تابش باریکه‌های الکترونی تشریح شد [۹]. استفاده از پرتودهی گاما در پیوندزنی هم‌زمانی

۴. دی‌متیل فرماید



پس از پرتودهی برای تکمیل واکنش، لوله‌های آزمایش به مدت ۱ ساعت در حمام آب گرم با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند سپس برای جدا کردن مونومرهای واکنش نکرده و جورپلیمر ایجاد شده از پلیمر پایه، الیاف پلیمری پس از خروج از محلول‌های پیوندزنی، به صورت جداگانه در ظرف‌هایی حاوی دی‌ام‌اف در آن با دمای  $50^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۱۰ ساعت قرار داده شدند تا جورپلیمرهای تشکیل شده که در جداره‌ی داخلی الیاف نفوذ کرده بودند خارج شوند. سپس الیاف دوباره به ترتیب با دی‌ام‌اف و متانول شسته شده و به مدت ۱۵ ساعت در آن با دمای  $50^{\circ}\text{C}$  خشک شدند. سپس الیاف پلیمری وزن شده و درصد پیوندزنی در آن‌ها از رابطه زیر محاسبه شد.

$$(1) \quad \text{درصد پیوندزنی} = \frac{(W_1 - W_0)}{W_0}$$

که در آن  $W_0$  و  $W_1$  به ترتیب وزن الیاف پلیمری بعد و قبل از پیوندزنی می‌باشند.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۱.۳ پیوندزنی با روش پروکسایش

نتایج محاسبه درصد پیوندزنی نمونه‌های تابش‌دهی شده با روش پروکسایش و هم‌چنین بررسی طیف‌های مادون قرمز این نمونه‌ها حاکی از آن بود که هیچ‌گونه عمل پیوندزنی بر روی پلیمرهای پایه در تمام زمان‌های واکنش بررسی شده صورت نگرفته است. عدم انجام واکنش پیوندزنی در این آزمایشات را می‌توان به بالا بودن نرخ دز دستگاه آزمایشگاهی تابش اشعه گاما (حدود  $10 \text{ kGy/h}$ ) برای روش پروکسایش نسبت داد. زیرا در نرخ دز بالا رادیکال‌ها با فاصله کمی از یکدیگر بر روی سطح پلیمر پایه تشکیل می‌شوند که در نتیجه، رادیکال‌های مجاور با یکدیگر بازترکیب شده و برای واکنش با اکسیژن و تشکیل پروکسید غیرفعال می‌شوند. لذا در این روش پیوندزنی، پرتودهی باید در نرخ‌های دز کم‌تری انجام گیرد که به علت عدم امکان تغییر این نرخ دز در مرکز تابش گاما، پیوندزنی در این شرایط با این روش امکان‌پذیر نشد.

#### ۲.۳ پیوندزنی با روش هم‌زمانی

##### ۱.۲.۳ پیوندزنی در حضور نمک مور

به علت حلالیت بسیار کم‌نمک مور در محلول پیوندزنی، مقادیر نمک مورد نظر ابتدا در  $0.5 \text{ mL}$  آب مقطر حل شده و سپس به محلول اضافه شدند، تا میزان پخش نمک در سراسر نمونه تقریباً یکسان باشد. پس از اضافه کردن محلول نمک به محلول

۲.۲ آزمایش پیوندزنی با تابش پرتوهای پرتوهای گاما به روش پروکسایش

به این منظور مقدار  $0.4-0.3$  گرم از الیاف پلیمر پایه درون لوله‌های آزمایش بزرگ درپوش‌دار قرار گرفته و در هر لوله به مدت ۱۵ دقیقه گاز اکسیژن عبور داده شد. سپس نمونه‌ها تا دز  $200 \text{ kGy}$  مورد پرتودهی قرار گرفتند. شرایط و پارامترهای پرتودهی عبارت بودند از: نرخ دز:  $2.65 \text{ Gy/s}$ ؛ دز عبوری:  $8.12 \text{ Gy}$ ؛ دز کلی:  $200 \text{ kGy}$ ؛ زمان: ۲۱ ساعت.

پس از پرتودهی، محلول پیوندزنی در حلال دی‌ام‌اف با غلظت  $50\%$  به الیاف پلیمری هر لوله آزمایش اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه گاز اکسیژن از آن عبور داده شد. سپس نمونه‌ها در حمام آب گرم با دمای  $80$  درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند (به منظور یکسان بودن شرایط واکنش حجم محلول در تمام لوله‌ها ثابت و برابر با  $15 \text{ mL}$  و نسبت مونومر آکریلونیتریل به متاکریلیک اسید در تمام آزمایشات ثابت و برابر  $30:70$  در نظر گرفته شد). زمان‌های واکنش  $3$ ،  $5$ ،  $7$  و  $9$  ساعت مورد بررسی قرار گرفت. پس از طی مدت زمان مورد نظر، نمونه‌ها از محلول واکنش خارج و به ترتیب با حلال‌های دی‌ام‌اف و متانول شست‌وشو داده شدند. سپس رشته‌های PP به مدت ۱۲ ساعت در آن با دمای  $50^{\circ}\text{C}$  خشک و برای محاسبه‌ی درصد پیوندزنی توزین شدند.

#### ۳.۲ آزمایش پیوندزنی با تابش پرتوهای پرتوهای گاما به روش هم‌زمانی

به این منظور نمونه‌هایی با غلظت‌های  $10$  تا  $50$  درصد از محلول مونومر آکریلونیتریل و متاکریلیک‌اسید در حلال دی‌ام‌اف تهیه و مقدار  $0.35-0.25$  گرم از الیاف پلیمر پایه به آن اضافه شد (به منظور یکسان بودن شرایط واکنش در تمام لوله‌ها حجم محلول‌های پیوندزنی ثابت و برابر با  $15 \text{ mL}$  و نسبت مونومر آکریلونیتریل به متاکریلیک‌اسید در تمام آزمایشات ثابت و برابر  $30:70$  در نظر گرفته شد). در این آزمایشات، اثر پرتودهی گاما با دزهای  $10$  تا  $60 \text{ kGy}$  مورد مطالعه قرار گرفت. این آزمایشات در حضور نمک‌های بازدارنده‌ی مور  $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2)$  و فریک کلراید  $(\text{FeCl}_3)$  انجام شد. غلظت‌های مورد بررسی برای نمک مور  $0.2$  و  $0.6$  درصد و برای نمک فریک کلراید  $0.1$ ،  $0.15$  و  $0.2$  درصد وزنی نسبت به حجم کل محلول بود. پس از اضافه نمودن محلول به الیاف پلیمری، همه لوله‌های آزمایش به مدت ۱۵ دقیقه با عبور گاز نیتروژن عاری از اکسیژن شده و سپس مورد پرتودهی قرار گرفتند. سایر شرایط و پارامترهای پرتودهی عبارت بودند از: نرخ دز:  $2.62 \text{ Gy/s}$ ؛ دز عبوری:  $8.04 \text{ Gy}$ ؛ زمان: مطابق با دز کلی تابش.





همان‌طور که در این نمودار مشاهده می‌شود در هر دو غلظت ۰٫۲ و ۰٫۶٪ نمک مور، درصد پیوندزنی تا دز ۳۰ kGy روندی صعودی دارد زیرا اضافه نمودن عامل بازدارنده به محلول پیوندزنی باعث کاهش واکنش جورپلیمری شدن مونومرهای عاملی شده و لذا مونومرهای در دسترس برای واکنش با رادیکال‌های آزاد تولید شده بر روی پلیمر پایه بیش‌تر شده و در نتیجه درصد پیوندزنی افزایش می‌یابد. این روند صعودی در غلظت ۰٫۲٪ نمک مور تا دز ۴۰ kGy و رسیدن به بالاترین درصد پیوندزنی ۳۳٫۶۲٪ ادامه می‌یابد ولی در حضور غلظت ۰٫۶٪ نمک مور افزایش درصد پیوندزنی در دز ۳۰ kGy متوقف می‌شود به طوری که درصد پیوندزنی در دز ۴۰ kGy از ۳۰٫۲۶٪ به ۲۸٫۱۴٪ کاهش می‌یابد. علت این موضوع این است که استفاده بیش از حد لازم از نمک مور باعث می‌شود تا نمک مور اضافی از پلیمری شدن مونومرهای پیوندزنی شده نیز جلوگیری می‌نماید و این اثر در دزهای پرتودهی بالاتر که شدت واکنش جورپلیمری شدن بیش‌تر می‌شود با کاهش کلی درصد پیوندزنی نمایان‌تر می‌شود. بنابراین بالاترین درصد پیوندزنی به روش هم‌زمانی در حضور نمک مور ۳۳٫۶۲٪ بود که در دز پرتودهی ۴۰ kGy و غلظت ۰٫۲٪ نمک مور به دست آمد.

#### ۲.۲.۳ پیوندزنی در حضور نمک فریک کلراید

به دلیل عدم انحلال مناسب نمک مور در محیط آلی محلول پیوندزنی، که باعث به وجود آمدن جورپلیمر و کاهش راندمان پیوندزنی می‌شود، نمک فریک کلراید که قابلیت انحلال خوبی در این محیط دارد به عنوان عامل بازدارنده‌ی جدید انتخاب شد. این نمک در محلول مونومری بسیار انحلال‌پذیر است، به طوری که بر خلاف نمک مور رسوبی تشکیل نمی‌دهد و نمک اضافه شده به صورت کامل حل می‌شود. آزمایشات پیوندزنی در حضور نمک فریک کلراید در سه غلظت از این نمک انجام شد که نتایج آن در زیر بررسی می‌شود.

#### ۱.۲.۲.۳ پیوندزنی در حضور نمک فریک کلراید ۰٫۱٪

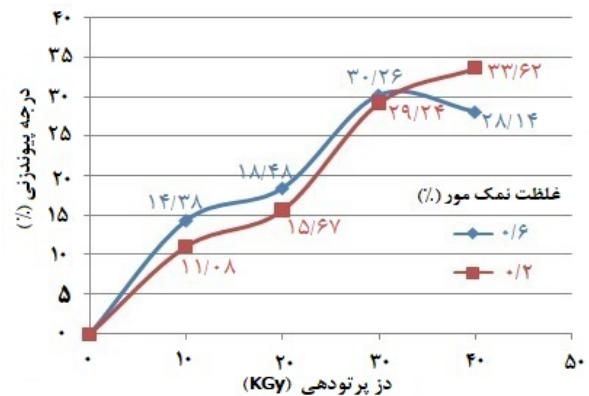
در غلظت‌های ۰٫۱، ۰٫۲ و ۰٫۶ درصد از محلول مونومر در دزهای بالاتر از ۳۰ kGy حضور جورپلیمر باعث افزایش تدریجی گران‌روی محلول‌های پیوندزنی شد، تا حدی که محلول در هر سه غلظت در دز پرتودهی ۶۰ kGy تبدیل به ژل شد. نمودار

پیوندزنی، قسمتی از نمک در ته لوله‌ی آزمایش رسوب نمود و بقیه به صورت ذرات ریز در سراسر نمونه به حالت معلق پراکنده شد. نتایج مشاهده شده حاکی از آن است که گران‌روی محلول با افزایش دز پرتودهی افزایش یافته و محلول چسبناک‌تر می‌شود به طوری که در دز ۵۰ kGy محلول به طور کامل تبدیل به ژل شده و دیگر جداسازی الیاف پلیمری از ماتریس محلول امکان‌پذیر نبود. این موضوع نشان‌دهنده‌ی شدت واکنش جورپلیمری شدن در محلول، در نتیجه‌ی افزایش دز پرتودهی و هم‌چنین درست عمل نکردن عامل بازدارنده (نمک مور) به دلیل عدم انحلال مناسب آن در محلول مونومرهای عاملی است. شکل ۶ نمونه‌ای از محلول پیوندزنی پس از تابش پرتوهای گاما به روش هم‌زمانی و در حضور نمک مور در دز پرتودهی ۵۰ kGy را نشان می‌دهند، که به دلیل وقوع شدید واکنش جورپلیمری شدن در محلول، کاملاً جامد شده است.

نمودار شکل ۷ روند تغییرات درصد پیوندزنی حاصل از پرتودهی الیاف توخالی PP با تابش گاما به روش هم‌زمانی را در دزهای ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ kGy و در حضور نمک مور با غلظت‌های ۰٫۲ و ۰٫۶ درصد را نشان می‌دهد.



شکل ۶. نمونه تابش‌دهی شده با پرتوهای گاما به روش هم‌زمانی و در حضور نمک مور در دز پرتودهی ۵۰ kGy.

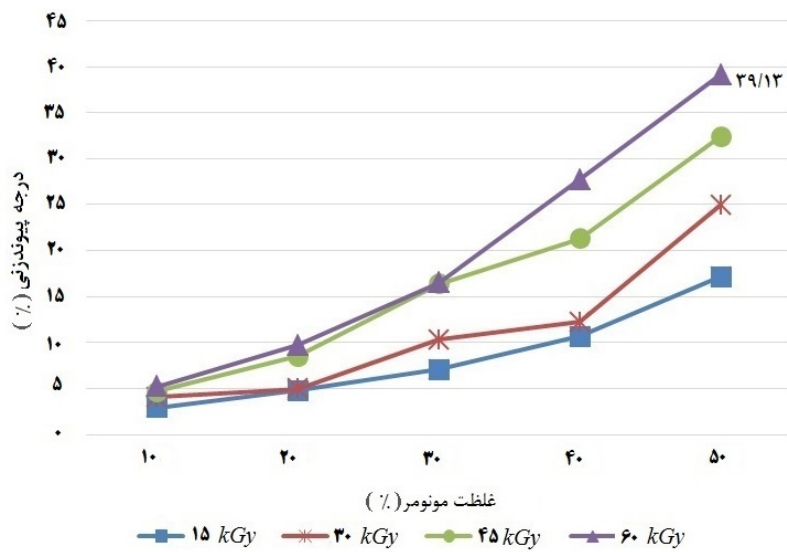


شکل ۷. تغییرات درصد پیوندزنی بر روی الیاف توخالی PP با تابش دزهای مختلف گاما به روش هم‌زمانی در حضور نمک مور با غلظت‌های ۰٫۲ و ۰٫۶٪.

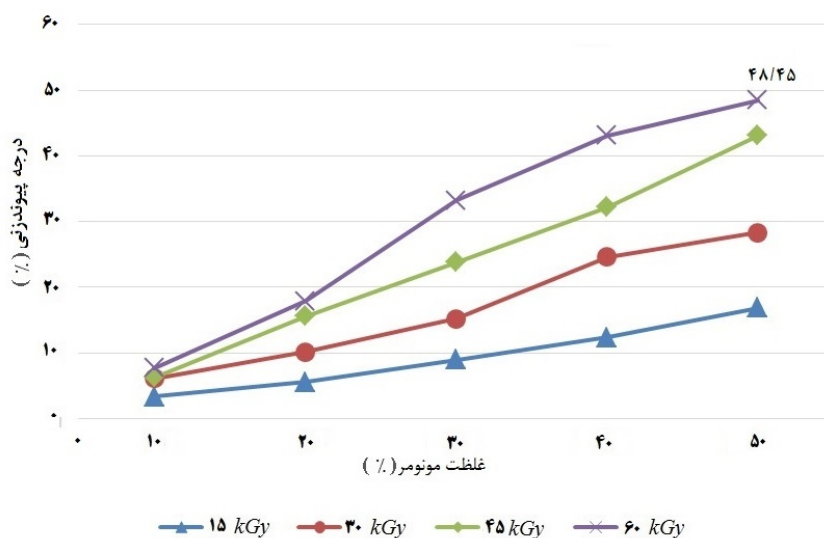


۲.۲.۲.۳ پیوندزنی در حضور نمک فریک کلراید ۰/۱۵٪ در این غلظت از نمک مور، جورپلمیری شدن کاهش پیدا کرد. به طوری که فقط در دز ۶۰ kGy با غلظت مونومر ۵۰٪ افزایش گرانروی مشاهده شد. همانطور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود در حضور ۰/۱۵٪ نمک فریک کلراید درصد پیوندزنی افزایش می‌یابد به طوری که بالاترین درصد پیوندزنی در دز پرتودهی ۶۰ kGy به میزان ۴۸/۴۵٪ حاصل می‌شود. این امر نشان‌دهنده نقش مهم عامل بازدارنده در جلوگیری از واکنش جورپلمیری شدن و افزایش درصد پیوندزنی است به این معنا که در غلظت بالاتر این بازدارنده میزان بیش‌تری از مونومرهای عاملی در واکنش پیوندزنی شرکت می‌کنند.

شکل ۸ روند تغییرات درصدهای پیوندزنی با روش هم‌زمانی در حضور نمک فریک کلراید ۰/۱٪ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود این روند صعودی بوده و بالاترین درصد پیوندزنی در این غلظت از نمک فریک کلراید، ۳۹/۱۳٪ بود. افزایش گرانروی محلول‌های پیوندزنی نشان‌دهنده ناکافی بودن غلظت نمک برای ایفای کامل نقش بازدارندگی و جلوگیری از وقوع واکنش جانبی جورپلمیری شدن بود. افزایش جورپلمیرها در محلول پیوندزنی باعث بالارفتن گرانروی آن می‌شود و در گرانروی بالاتر امکان دسترسی مونومرهای عاملی به پلیمر پایه و انجام عمل پیوندزنی کاهش می‌یابد.

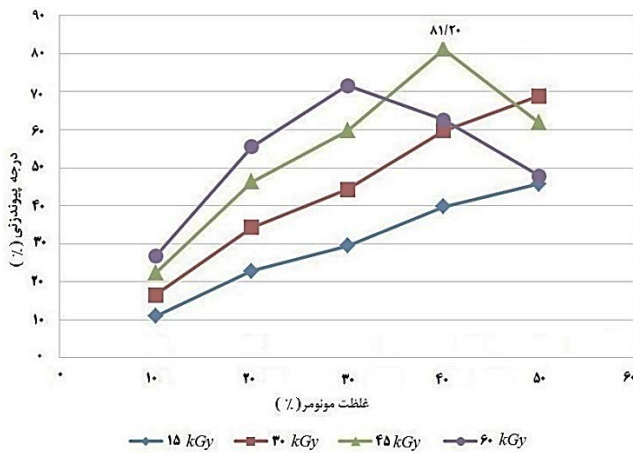


شکل ۸. تغییرات درصدهای پیوندزنی با روش هم‌زمانی در حضور نمک فریک کلراید ۰/۱٪ در غلظت‌های مختلف مونومر عاملی.



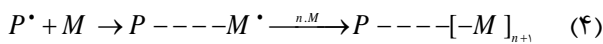
شکل ۹. تغییرات درصدهای پیوندزنی با روش هم‌زمانی در حضور نمک فریک کلراید ۰/۱۵٪ در غلظت‌های مختلف مونومر عاملی.





شکل ۱۰. تغییرات درصدهای پیوندزنی با روش هم‌زمانی در حضور نمک فریک کلراید ۰.۲٪ در غلظت‌های مختلف مونومر عاملی.

بنابراین مونومرهای بیش‌تری در واکنش پیوندزنی به پلیمر پایه (P) شرکت کرده و موجب بالا رفتن درجه پیوندزنی می‌شوند.



### ۴.۳ بررسی طیف‌بینی مادون قرمز

هنگامی که مونومر آکریلو نیتریل بر روی پلیمر پایه پیوند زده می‌شود، یک قله شاخص در ناحیه‌ی حدود  $2240 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود که مربوط به ارتعاشات پیوند گروه نیتریل (CN-) است لذا ظاهر شدن قله در این ناحیه نشان‌دهنده‌ی موفقیت‌آمیز بودن و فقدان این قله نشان‌دهنده‌ی موفق نبودن پیوندزنی بر روی پلیمر پایه، هم‌چنین شدت این قله نشانه‌ای از میزان این پیوندزنی می‌باشد.

شکل ۱۱ طیف مادون قرمز نمونه الیاف پلیمری تابش‌دهی شده با روش پروکسایش را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود هیچ‌گونه پیکی در ناحیه‌ی  $2240 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به گروه نیتریل (CN-) است در این طیف دیده نمی‌شود. محاسبه‌ی درصد پیوندزنی با روش وزن‌سنجی نیز مؤید همین نتیجه است یعنی عمل پیوندزنی بر روی پلیمرهای پایه با این روش محقق نشده است.

شکل ۱۲ طیف‌های مادون قرمز مربوط به پیوندزنی به روش هم‌زمانی در حضور نمک مور ۰.۲٪ را در غلظت مونومر ۵۰٪ در دزهای پرتودهی مختلف نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش دز پرتودهی از ۱۰ تا ۳۰ kGy بر شدت قله‌ی مربوط به گروه نیتریل به‌طور کاملاً محسوسی افزوده می‌شود ولی این شدت در دز ۴۰ kGy افزایش نامحسوس‌تری دارد. این مشاهدات تطابق کاملی با نتایج حاصل از محاسبه درصدهای پیوندزنی که قبلاً ذکر شد دارد.

### ۳.۲.۲.۳ پیوندزنی در حضور نمک فریک کلراید ۰.۲٪

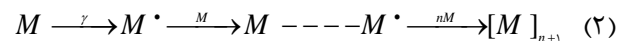
وقتی که غلظت نمک فریک کلراید ۰.۲٪ افزایش می‌یابد در همه‌ی دزهای پرتودهی و غلظت‌های مورد بررسی، هیچ‌گونه افزایش گران‌روی در محلول پس از پرتودهی مشاهده نشد که نشان‌دهنده‌ی کافی بودن غلظت نمک بازدارنده بود.

همان‌طور که در نمودار شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نمک فریک کلراید از ۰.۱۵ به ۰.۲٪ درصدهای پیوندزنی در همه‌ی غلظت‌های محلول مونومری و در دزهای ۱۵ و ۳۰ kGy افزایش می‌یابد ولی در دز پرتودهی ۴۵ kGy تا غلظت ۴۰٪ و در دز ۶۰ kGy تا غلظت ۳۰٪ میزان پیوندزنی صعودی و از آن به بعد نزولی است. برای توضیح دلایل این پدیده می‌توان گفت که تا جایی که روند تغییرات درصد پیوندزنی صعودی است، نمک فریک کلراید نقش بازدارندگی از واکنش جانبی جورپلیمری شدن دارد ولی در دزهای پرتودهی بالاتر بر شدت این واکنش مخصوصاً در غلظت‌های بالاتر مونومر افزوده می‌شود به‌طوری‌که واکنش جورپلیمری شدن بر قدرت بازدارندگی نمک فریک کلراید غلبه می‌کند و لذا باعث کاهش درصد پیوندزنی می‌شود.

برطبق این نمودار در پیوندزنی هم‌زمانی با تابش گاما، بالاترین درصد پیوندزنی ۸۱.۲٪ است که در حضور نمک فریک کلراید ۰.۲٪ و در دز پرتودهی ۴۵ kGy و غلظت مونومر ۴۰٪ به‌دست می‌آید.

### ۳.۳ مکانیسم بازدارندگی یون فریک و بالا بردن درصد پیوندزنی

هنگامی که مونومرهای عاملی (M) هم‌زمان با پلیمرهای پایه در معرض پرتوهای گاما قرار می‌گیرند همانند پلیمر پایه بر روی اتم‌های کربن آن‌ها نیز رادیکال‌های آزاد تشکیل می‌شوند و این رادیکال‌های آزاد در غیاب بازدارنده‌ها بر پیوند دوگانه‌ی سایر مونومرها حمله کرده و در یک مکانیسم پلیمری شدن رادیکالی جور پلیمرها تشکیل می‌شوند.

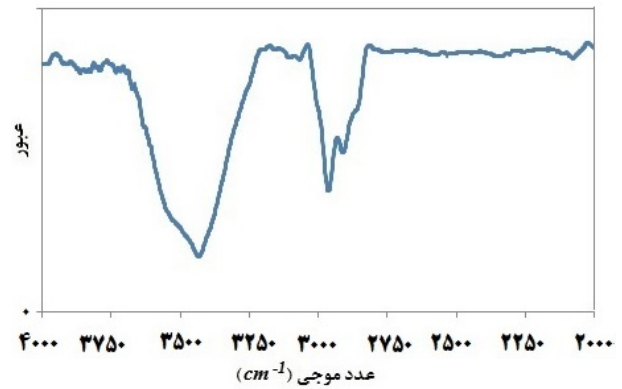


کاتیون‌هایی مانند یون فریک طبق مکانیسم زیر با جذب تک الکترون‌ها و تغییر عدد اکسایش مانع از پیشرفت واکنش جورپلیمری می‌شوند.

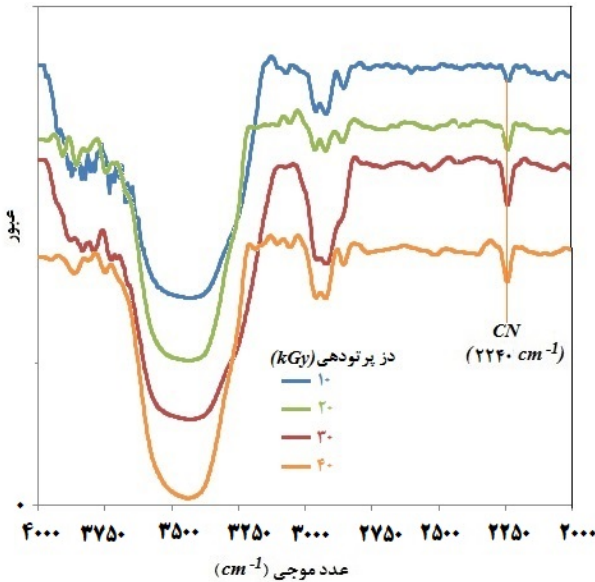




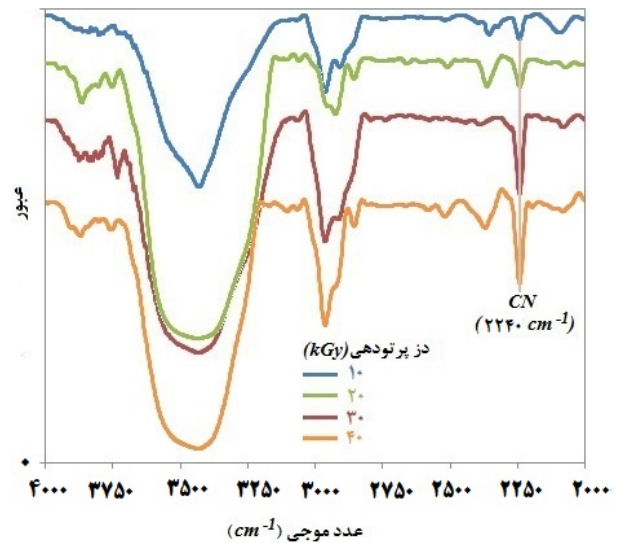
قبلاً ذکر شد تأیید می‌کند که نشان می‌دهد که نمک فریک کلراید تا غلظت مونومر ۰.۴٪ نقش بازدارندگی از واکنش جانبی جورپلیمری شدن را به خوبی ایفاء می‌کند ولی افزایش غلظت محلول مونومر در دزهای بالاتر پرتودهی باعث سهولت این واکنش می‌شود به طوری که در غلظت مونومر ۰.۵٪ در این دز پرتودهی شاهد افت ناگهانی درصد پیوندزنی هستیم.



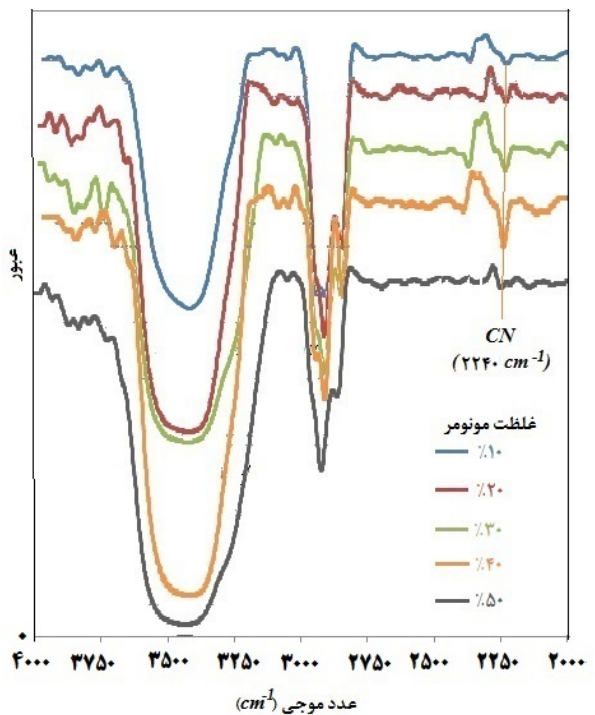
شکل ۱۱. طیف مادون قرمز میکروالیاف پلی پروپیلن بعد از پیوندزنی به روش پروکسایش.



شکل ۱۲. طیف‌های مادون قرمز آزمایش هم‌زمانی پیوندزنی در حضور نمک مور ۰.۰۶٪ در دزهای مختلف پرتودهی.



شکل ۱۳. طیف‌های مادون قرمز آزمایش پیوندزنی هم‌زمانی در حضور نمک مور ۰.۰۲٪ در دزهای مختلف پرتودهی.



شکل ۱۴. طیف‌های مادون قرمز آزمایش هم‌زمانی پیوندزنی در حضور نمک فریک کلراید ۰.۰۲٪ در غلظت‌های مختلف مونومر عاملی.

شکل ۱۳ طیف‌های مادون قرمز مربوط به پیوندزنی به روش هم‌زمانی در حضور نمک مور ۰.۰۶٪ را در غلظت مونومر ۰.۵٪ در دزهای پرتودهی مختلف نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش دز پرتودهی از ۱۰ تا ۳۰ kGy بر شدت قله‌ی مربوط به گروه نیتریل افزوده می‌شود ولی در دز ۴۰ kGy این شدت مقدار کمی افت می‌کند که همه این مشاهدات با نتایج حاصل از محاسبه درصد‌های پیوندزنی هم‌خوانی دارد.

شکل ۱۴ طیف‌های مادون قرمز مربوط به پیوندزنی به روش هم‌زمانی در حضور نمک فریک کلراید ۰.۰۲٪ را در دز پرتودهی ۴۵ kGy در غلظت‌های مختلف محلول مونومر نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت مونومر از ۱۰٪ تا ۴۰٪ بر شدت قله‌ی مربوط به گروه نیتریل افزوده می‌شود ولی در غلظت ۰.۵٪ این شدت به‌طور ناگهانی افت می‌کند. این مشاهدات نتایج حاصل از محاسبه درصد‌های پیوندزنی را که



## ۴. نتیجه‌گیری

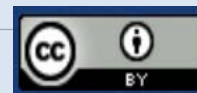
در این کار پژوهشی مشخص شد که روش پروکسایش برای پیوندزنی مونومرهای عاملی بر روی پلیمرهای پایه با شرایط موجود در مرکز تابش گاما روش مناسبی نیست و هیچ‌گونه عمل پیوندزنی در دزهای پرتودهی به کار رفته صورت نمی‌گیرد. در مورد روش هم‌زمانی که پلیمر پایه و محلول مونومر عاملی به‌طور هم‌زمان تحت تابش پرتوهای گاما قرار می‌گیرند واکنش جانبی جورپلیمری شدن مونومرهای عاملی باعث کاهش پیوندزنی و افزایش گرانروی محلول مونومر می‌شود که برای بهبود شرایط باید از نمک‌های بازدارنده استفاده کرد. استفاده از نمک بازدارنده هم یک مقدار بهینه‌ای دارد که بیش از آن از پلیمری شدن مونومرهای پیوندزنی شده نیز جلوگیری می‌کند. استفاده از نمک مور به علت حلالیت کم در محلول آلی پیوندزنی تأثیر کم‌تری داشته و میزان پیوندزنی در بهترین حالت با استفاده از ۰.۲٪ نمک مور در دز پرتودهی ۴۰ kGy مقدار ۳۳/۶۲٪ است که با افزایش گرانروی محلول مونومر به‌علت وقوع واکنش جورپلیمری شدن نیز همراه است. نمک فریک کلراید به‌علت حلالیت مناسبش نقش بازدارندگی خود را به‌خوبی ایفا می‌کند به‌طوری‌که در دز پرتودهی ۴۵ kGy با استفاده از غلظت ۰.۲٪ از این نمک بالاترین درصد پیوندزنی در این روش یعنی ۸۱/۲٪ بدون تغییر در گرانروی محلول به‌دست می‌آید.

## مراجع

1. K. Mulder, M. Knot, *A history of systems development and entrenchment*, *Technol. Soc.*, **23**, 265 (2001).
2. G. Odian, *Principles of polymerization*, 4th ed. (Wiley, New Jersey, 2004).
3. E. Bucio, G. Burillo, *Radiation-induced grafting of sensitive polymers*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **280**, 239 (2009).
4. N. Hadjichristidis, et al, *Encyclopedia of polymer science and technology*, *Graft Copolymers Chapter.*, (Wiley, New York, 2002).
5. A. Bhattacharya, B.N. Misra, *Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications*, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 767 (2004).
6. K. Kato, et al., *Polymer surface with graft chains*, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 209 (2003).
7. Y. Uyama, K. Kato, Yoshito Ikada, *Surface Modification of Polymers by Grafting*, in: *Grafting/Characterization Techniques/Kinetic Modeling. Advances in Polymer Science*, edited by H. Galina et al., *Springer, Berlin, Heidelberg*, **137**, 1 (1998).
8. I. Kaur, et al., *Graft copolymerization of acrylonitrile and methacrylonitrile onto gelatin by mutual irradiation method*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1131 (1994).
9. M. Firouzzare, F. Ahmadi, *Experimental study on uranium extraction from seawater: 1- Surface improvement of polypropylene and polyethylene micro hollow fibers via the functional groups grafting by the electron beam irradiation*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **92** (2), 144 (2020) (In Persian).
10. N.H. Taher, A.M. Dessouki, *Radiation Grafting of Acrylic Acid onto Polypropylene films*, *Radiat. Phys. Chem.*, **36**, 785 (1990).
11. E.A. Hegazy, N.H. Taher, H. Kamal, *Preparation and properties of cationic membranes obtained by radiation grafting of methacrylic acid onto PTFE films*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1229 (1989).
12. N. Rahman, et al, *Gamma Ray Induced Grafting of Binary Monomers (Acrylic acid/Methyl Methacrylate) onto Polyethylene (PE) Films for Heavy Metal Adsorption*, *J. Mater. Environ. Sci.*, **7**, 4096 (2016).
13. R.F. Khedr, *Synthesis of Amidoxime Adsorbent by Radiation-Induced Grafting of Acrylonitrile/Acrylic Acid on Polyethylene Film and Its Application in Pb Removal*, *Polymers*, **14**, 3136 (2022).

## COPYRIGHTS

©2021 The author(s). This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, as long as the original authors and source are cited. No permission is required from the authors or the publishers.



استناد به این مقاله

محمود فیروززاد (۱۴۰۲)، ارزیابی عوامل مؤثر در پیوندزنی مونومرهای عاملی بر سطح میکروالیاف توخالی پلی پروپیلن با روش‌های پروکسایش و پرتودهی هم‌زمانی گاما، ۱۰۶، ۱۱۱-۱۲۰

DOI: 10.24200/nst.2023.1211.1786

Url: [https://jonsat.nstri.ir/article\\_1539.html](https://jonsat.nstri.ir/article_1539.html)

