تحضير و تشخيص معقد الاتابلغايت-بولي ازوميتافنيلين باراكريسول كمادة نانوية مركبة

علاء عبد الكريم ابراهيم
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 و تشخيص مادة مركبة نانوية جديدة من خلال بلمرة الميتافنيلين داي امين المتموضع بين طبقات طين الاتبلغايت العراقي مع مادة الباراكريسول اذ بينت النتائج ان البوليمر النامي ادى الى عزل طبقات الالومينوسليكا لطين الاتبلغايت على شكل صفائح نانوية ثنائية البعد مغمورة في كتلة البوليمر المحضر مع فقدان الترتيب الليفي الاصلي لطين الاتبلغايت من خلال فك الالتفاف الحلزوني لطبقات الطين عن بعضها البعض.

الكلمات المفتاحية: المواد المركبة، بوليمرات الازو، الاتابلغايت، ميتا فنيلين داي امين، باراكريسول.

المقدمة

يصنف الاتبلغايات كاحد المواد الطبيعية ذات البنية الليفية على المستوى النانومتري [1] و نظرا لكلفته الواطئة و مساحته السطحية العالية و تركيبه المسامي و الفعالية العالية في مجال التبادل الايوني فان هذه الصفات اكسبته اهمية كبيرة في مجال معالجة المياه وازالة التلوث [2] كما ان قابليته على التداخل القوي مع بعض المواد العضوية لا سيما المونومرية [3] فتحت الباب لدمج هذه الصفات الفريدة لهذا الطين مع حقل المواد البوليمرية اذ ان هذا الاتجاه يعد اليوم من اهم الاتجاهات في الحصول على مواد مركبة ذات بنية خاصة على المقياس النانومتري [4]و يعرف هذا المجال من البحوث بالمواد الطينية البوليمرية المركبة ذات الطبيعة النانوية polymer-clay nano-composite materials و تتراوح مجالاته التطبيقية من الحصول على مواد ذات صفات ميكانيكية عالية الى تلك ذات الصفات الفريدة في مجال العزل الحراري و الكهربائي و ازالة التلوث و العوامل المساعدة و غيرها [5-8]وتعتمد خصائص هذه المواد في نهاية المطاف على تكوينها المجهري والتفاعلات البينية بين مكوناتها. ومع ذلك، فإن خصائصها تتأثر بشكل كبير بابعادها المجهرية طريقة حشوها[9].

تهدف هذه الدراسة الى تحضير مادة نانوية مركبة من طين الاتبلغايت مع بوليمر من نوع الازو ومن ثم تشخيص البنية البلورية لها وطبيعة ترابطها اضافة الى المظهر العام لها على المستوى المجهري.

طريقة العمل

الاجهزة المستعملة:

استعملت الاجهزة الآتية في هذه الدراسة لتشخيص الاتبلغايت و الاتبلغايت المعدل: جهاز حيود الاشعة السينية X-ray Diffraction- 6000 shimaduz)). مطياف الاشعة تحت الحمراء نوع ,Shimadzu. Iraffinity-1 (8400 s) Japan). مجهر القوى الذري (Atomic Force Microscopy- SPM AA3000 USA 2008 المختبر الخدمي المختبر الخدمي كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم. المجهر الالكتروني الماسح (ScaningElectron Microscopy) الجامعة التكنلوجيا قسم النانو. اما اثناء معالجة وتعديل الطين فتم استعمال الاجهزة التالية:مطياف الاشعة المرئية / فوق البنفسجية نوع (Double beam, Shimadzu. 1800, Japan). ميزان حساس نوع (±0.0001 g Sartorius Lab. BL 210 S, Germany,).فرن مختبري نوع (DaihanLabtech Oven LDO – 060E). منخل يدوي Sieves قياس 150um و جهاز السكسوليت.

المواد الكيميائية المستعملة

تم استعمال المواد الكيميائية الاتية m-phenylendiamine Hydrochloride، P-cresol، Sodium Hydroxide، Hydrochloric acid، Sodium nitrite و جميعها من شركة BDH، وتم استعمال الماء المقطر اللايوني Deionized water في تحضير المحاليل.

الاتبلغايت

تم الحصول على مادة الاتبلغايت المستعمل من الشركة العامه للمسح الجيولوجي حيث مصدره منطقة عكاشات في المنجم المفتوح في الصحراء الغربية والجدول (1) يوضح تحليل العناصر لطين الاتبلكايت المستخدم.

تهيئة سطح الاتبلغايت

جرى تكسير الاتبلغايت الى اجزاء صغيرة باستعمال الكسارة المعدنية ، ثم غسل الطين بالماء المقطر اللايوني ولعدة مرات وذلك بهدف التخلص من الاملاح والمواد الذائبة والشوائب اذ تم غسله لمدة اكثر من سبعة ايام ومن ثم تم تحويل الطين الى جهاز السكسوليت للتخلص من الايونات المتبقية . ومن ثم جفف لمدة 5 ساعات في درجة حرارية (80 ºC) وبعدها طحنت المادة من جديد وتم نخلها باستعمال منخل ذي حجم حبيبي (150 µm). وشخص في جهاز حيود الاشعة السينية (XRD) وايضا في جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT- IR) .

تحضير معقد (AM)(m-phenylendiamin – Attapulgite)

حضر هذا المعقد من مزج (20gm) من طين الاتبلغايت مع (5gm) من مادة الميتافنيلين داي امين ثم وضع المزيج في هاون وتم اضافة قطرتين من الماء المقطر لكي يتم تسهيل عملية المزج . بعدها تم سحن المزيج لمدة نصف ساعة وترك لمدة عشرة ايام في وعاء مغلق تماما لاتمام عملية التشابك والتداخل .

تحضير بوليمر (A-M-P)(p-cresol – m-phenylendiamin – Attapulgite

حضر البوليمر من مزج(5gm) من المعقد (AM) مع (10ml) حامض الهيدروكلوريك (17%) ثم وضع المزيج في وعاء ثم وضع محرار داخل وعاء التفاعل ويغمر الوعاء في حمام ثلجي درجة الحرارة فيه اقل من 5º C ويترك على التحريك ، ثم تم اضافة (4.4ml) من محلول نتريت الصوديوم NaNO2 بتركيز (10%) قطرة قطرة مع التحريك الى المحلول الاول مع أبقاء المحافظة على درجة الحرارة ثابتة اقل من 5ºC . اضيف 10ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم (10 %)مع 0.6g من مادة p-cresol ايضا تكون الاضافة قطرة قطرة مع التحريك والبقاء على الدرجة الحرارية دون الـ(5ºCوذلك لكي لا يحدث تفكك لملح الدايزونيوم). ثم بعد ذلك جفف البوليمر بدرجة حرارة 45º C . ويغسل الراسب بالماء المقطر وتم متابعة نقاوة الراشح بواسطة مطيافية الاشعة المرئية/ فوق البنفسجية لحين الوصول الى امتصاصية الماء المقطرنفسها.

شخص البوليمر باستعمال جهاز (XRD)، وكذلك باستعمال جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR)، ومجهر القوى الذرية (AFM)، والمجهر الالكتروني الماسح (SEM).

النتائج و المناقشة

حيود الاشعة السينية (XRD)

يعد معدن الاتبلغايت ذا نمط بلوري من نوع (Monoclinic) وذا ابعاد خلية بلورية (a=12.78A°, b=17.86A°, c=5.24 A°) ويظهر في جدول حيود الاشعة السينية الحزم الاساسية للمستويات البلورية المميزة للمعدن وكما مبين في الجدول (2). يلاحظ في الشكل (1) ان المستوي البلوري الاساسي (110) لمعدن الاتبلغايت حصل فيه تقلص او انكماش في ابعاده عن ما هو موجود في الادبيات بالنسبة للاتبلغايت العراقي[10] ويعود ذلك الى تاثر معدن الاتبلغايت بطريقة الغسل اذ ان غسل الطين بوساطة جهاز السوكسلت(Soxhlet) و تدوير الماء المقطر بوساطة هذه الطريقة عمل على ازالة معظم الكاتيونات الموجودة بين طبقات هذا المستوي (k^+,Na^+,Ca^{+2}) مما ادى الى حصول مجال لاقتراب طبقات هذا المستوي مع بعضها بوساطة التاصرات الهيدروجينية مع جزيئات الماء البينية والتي تعمل عمل جسور ربط بين طبقات هذا المستوي.

اما معدن الاتبلغايت بعد التعديل الذي يلاحظ في الشكل (2)، يلاحظ ان الحزمة (2θ=19.82) والتي تعود الى المستوي البلوري ذي قيمة ازاحة (d=4.48A°) لم تتغير وبما ان هذه الحزمة تعود للمستوي البلوري الجانبي في وحدة الشبكية البلورية للاتبلغايت يعني ذلك ان هذا المستوي المتمثل بعرض (b) وحدة الخلية البلورية لم يتاثر بالبلمرة بسبب وجود ترابط تساهمي بين الذرات. اما باقي المستويات البلورية فتتاثر بشدة نتيجة نمو البوليمر في البعد (c) (بين طبقات الالومينوسيليكا) مما يؤدي الى فك التفاف هذه الطبقات المكونة للتراكيب الابرية ووصول طبقات معدن الاتبلغايت الى الحالة غير المرصوصة. والحزمة الاساسية التي بقيت في مخطط الحيود هي (2θ= 27) ذات ازاحة (d=3.33A°) والتي تعود لوجود معدن الكوارتز او السليكا والتي لم تتغير ولم تتاثر نتيجة البلمرة، وايضا نلاحظ وجود حزمة اساسية لم تتغير عند زاوي (2θ=30.8) وهي تعود الى وجود معدن الكلسايت او الدولومايت[11, 12](Calcite or dolomite).

مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR)

يلاحظ في طين الاتبلغايت غيرال معدل الواضح في الشكل (3)، وجود حزم عند 3618 cm^{-1} تعود الى الاهتزاز الامتطاطي لمجموعة الهيدروكسيل الحرة غير المتاصرة هيدروجينيا والموجودة ضمن بنية الالومينوسيليكا Aluminosilicateفي معدن الاتبلغايت. ووجود حزمتين متجاورتين عند 3543 cm^{-1} و 3404 cm^{-1}تعودان الى الاهتزاز الامتطاطي لمجاميع الهيدروكسيل المتاصرة هيدروجينيا والموجودة في بيئات مختلفة ضمن معدن الاتبلغايت[13].عند تردد 1803 cm^{-1}نلاحظ وجود حزمة تعود الى الاهتزاز الانحنائي لجزيئات الماء الموجودة بين طبقات الطين[14]. ويلاحظ عند تردد 1039 cm^{-1}وجود حزمة قوية وعريضة تعود الى الوحدة البنائية التركيبية الاساسية في الومينا سيليكا Si–O–Si، او Al(Mg)-O-Si. [15]اما في حالة طين الاتبلغايت المعدل المبين في الشكل (4)،اذ يلاحظ بقاء مجموعة الهيدروكسيل الحرة غير المتاثرة بوجود البوليمر ولكن بالنسبة لمجموعة OH– المتاصرة هيدروجينيا (التي تربط بين طبقات الطين)، نلاحظ تاثرها نتيجة لوجود البوليمر الحاوي على عدد من مجاميع النيوكليوفيلية مثل مجموعة Azo ومجموعة phenoxyالتي تعمل على الترابط الهيدروجيني مع مجاميع OH– تلك التي كانت سابقا تربط بين الطبقات وحاليا اصبحت تربط بين طبقات الطين والبوليمر. وعند 1606 cm^{-1}نلاظ ظهور حزمة امتصاص متوسطة تعود الى الاهتزاز الامتطاطي للاصرة C=C العائدة للحلقات الاروماتية الموجودة في البوليمر. اما عند الترددات (1504-1417) cm^{-1}يلاحظ وجود حزم متوسطة الشدة تعود الى الاهتزاز الامتطاطي لمجموعة الازو C=N[16]. اما حزمة الوحدة الاساسية التي ظهرت في السطح الغير معدل عند 1039 cm^{-1}، فانها ظهرت في السطح المعدل عند 1036 cm^{-1}مما يعني ان الوحدات البنائية للطين بعد البلمرة اصبحت في بنية اقل شدة نتيجة انفتاح التراتيب الملتوية للبلورات المجهرية للاتبلغايت وتحولها الى بنيات طبقة مفتوحة يتخللها البوليمر.

مجهر القوة الذرية (Atomic Force Microscope)

يظهر شكل (5) صورة (AFM) لطين الاتبلغايت قبل التعديل اذ يلاحظ توزيع حجم الدقائق الماخوذة بوساطة جهاز (AFM) ان دقائق الاتبلغايت تتراوح اقطارها (45-165 nm) ويكون القطر السائد عند (92.83nm) كما ان صورة الثلاثي الابعاد لدقائق الاتبلغايت المنشط قبل التعديل المبينة في الشكل (6) تظهر ارتفاع هذه الدقائق يصل الى (27.69 nm). في الشكل (7) صورة (AFM) لسطح الاتبلغايت المعدل اذ اصبح توزيع اقطار الدقائق يتراوح بين (15-115 nm) كما ان القطر السائد كان (73.42 nm) مما يعني انه قل حجم دقائق الاتبلغايت بعد التعديل وعند مراجعة صورة ثلاثية البعد المبينة في الشكل (8) نلاحظ تاكيد ماذهبنا اليه سابقا اذ يقل ارتفاع دقائق الاتبلغايت بصورة كبيرة جدا اذ وصل اقصى ارتفاع لدقائق الاتبلغايت (2.53 nm).

المجهر الالكتروني الماسح Scaning Electron Microscope (SEM)

يلاحظ في المجهر الالكتروني الماسح لنموذج الاتبلغايت غير المعدل ان البلورات المجهرية(Micro crystalls) لمعدن الاتبلغايت تترتب بشكل ابري[15] نتيجة التفاف طبقات الطين بشكل لولبي ويتراوح قطر البلورة nm(10-13) وباطوال مختلفة كما في الشكل (9). اما بالنسبة لطين الاتبلغايت المعدل نلاحظ اختفاء الترتيب الابري لمعدن الاتبلغايت وتحوله الى تراتيب تشبه ندف الورق الواضح في الشكل (10) ممايدل على زوال التفاف طبقات الطين بشكل الابري وانفتاحها نتيجة تموضع البوليمر النامي بين تلك الطبقات. ويلاحظ ايضا ان النتائج التي تم الحصول عليها من جهاز (AFM) اضافة الى صورة جهاز (SEM) تدل على تحطم البنية الطولية لبلورات الاتبلغايت المجهرية من خلال فك التفاف طبقات الومينا سليكا المشكلة لمحور الطول في بلورة الاتبلغايت وتحول تلك البلورات الى مايشبه ندف الورق الممزق وان هذا يحصل نتيجة تموضع ونمو البوليمر بين طبقات الالومينا سيليكا وداخل البلورات المجهرية لمعدن الاتبلغايت وهو ما يعمل على تغيير بنيته المجهرية.

المصادر

1- Yang، Li,X.; Zhang,D.; Liu,X. and Shi,L., (2016) A tandem demetalization–desilication strategy to enhance the porosity of attapulgite for adsorption and catalysis", Chemical Engineering Science, 141, 184–194.
2- Shi,Y.; Zhang,Q.; Feng,L.;Xiong,Q. and Chen,J., (2014) "Preparation and adsorption characters of Cu(II)-imprinted chitosan/attapulgite polymer", Korean J. Chem. Eng., 31(5), 821-827.
3- Gürses, A., (2016), "Introduction to Polymer–Clay Nanocomposites", Taylor & Francis Group, LLC, 112-113, Turkey.
4- AL-Bassam, K., (2000), "The Iraqi Palygorskite Geology Mineralogy" Geochemistry, Genesis and Industrial uses, Baghdad Geosurv., 237.
5- Re,G., (1968), "Clay Mineralogy" Mc Graw-Hill, Inc., New York.
6- Harben, P. W., (2002),"Attapulgite and Sepiolite in the Industrial Minerals", Hand book 4th ed., 22-26, UK.
7- Wang, L.; Wang, T.;Lv, Y. andXu, M., (2015),"Study on Organic Modification of Attapulgite with Silane Coupling Agents KH570", International Conference on Chemical, Material and Food Engineering, Chinese Chemical Society Press, China.
8- Zhua, L.;Guoa, J. andLiua, P., (2016), "Effects of length and organic modification of attapulgitenanorods on attapulgite/polystyrene nanocomposite via in-situ radical bulk polymerization", Applied Clay Science, 119, 87-95.
9- - Ismadji, S., (2015), "Clay Materials for Environmental Remediation", SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability,5-37 UK.
10- Zhang, G.; Wang, H.;Guo, S.; Wang, J. and Liu, J.,(2016), "Synthesis of Cu/TiO2/organo-attapulgite fiber nanocompositeand its photocatalytic activity for degradation of acetone in air", Applied Surface Science, 362, 257–264.

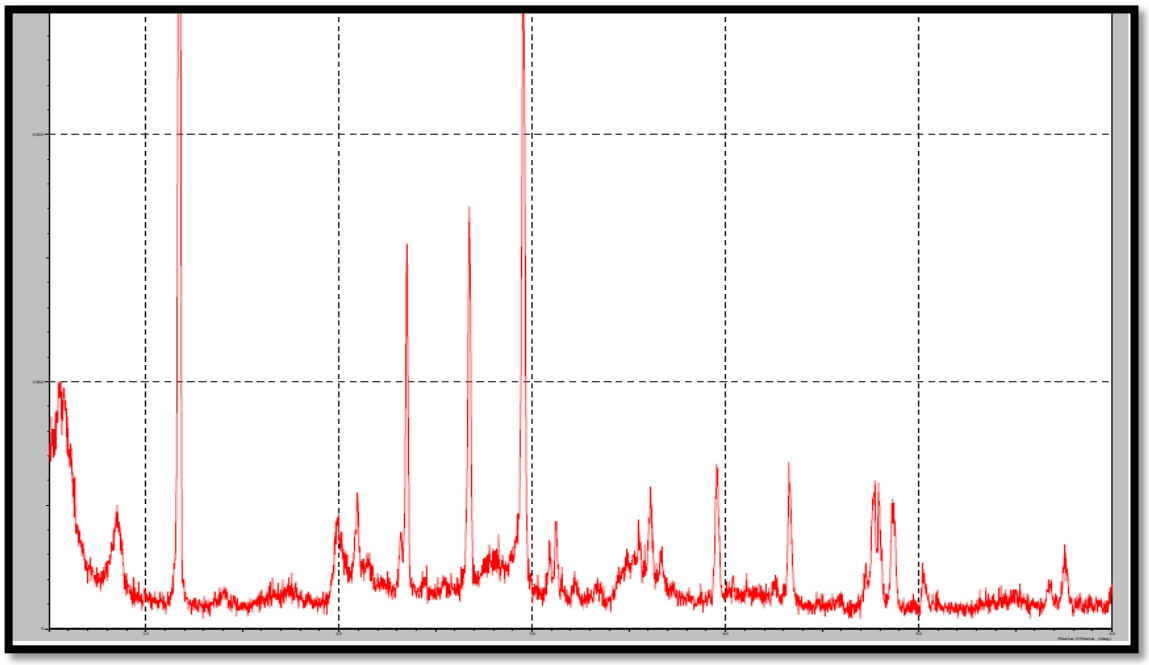
11- Ali, I.; Mohammed, Y. and Himdan, T.,(2013), "Melamine-AttapalgiteAndAttapalgite-Melamine- Formaldehyde Physical Interactions: Synthesis And Characterzation", Al-Mustansiriyah J. Sci, 24(1), 112.
12- Xie, A.; Zhou, X.; Zhou, W.;Cai, K.; Li, W. and Luo, S., (2016) "Fabrication of Pt/porous PANI using attapulgite as template for electro-oxidation of glycerol", ElectrochimicaActa, 189, 215–223.
13- Bradley, W., (1940), "The structural Scheme of Attapulgite" Am. Min., 25, 405-410.
14- 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", Journalof Geophysical Research, 116, 22.
15- Zarubin, D., (1999), "Infrared Spectra of Hydrogen Bonded Hydroxyl Groups in Silicate Glasses. A Re-Interpretation", Phys. Chem. Glasses, 40(4), 184-192.
16- Joseph,J. and Jemmis, E., (2007), "Red-, Blue-, or No-Shift in Hydrogen Bonds: A Unified Explanation", Jour. Amer. Chem. Soc.", 129, 4620-4632.

جدول (1) يمثل التحليل الكيميائي لمعدن التبلغايت

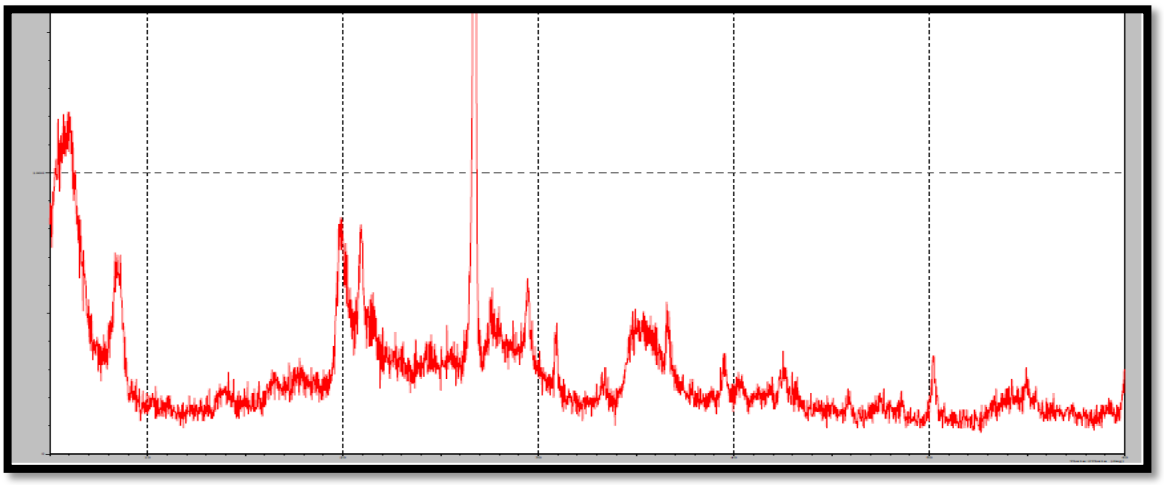
Compound	Wt%
SiO_2	44.66%
Al_2O_3	13.36%
CaO	13.71%
Fe_2O_3	4.20%
MgO	3.20%
SO_3	0.23%
Loss on ignition	17.97
Total	97.33

جدول (2) يوضح الحزم الاساسية لمعدن الاتبلغايت

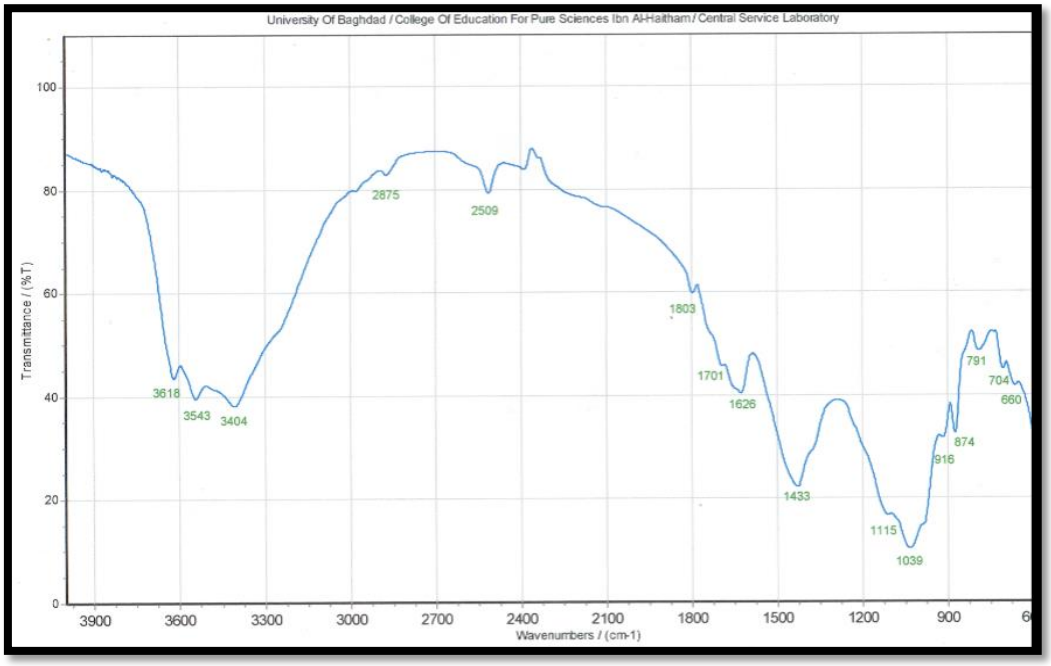
Number of peak	2Theta	hkl	d-spacing	2d
1	11.73	[110]	7.54	15.02
2	19.94	[040]	4.45	8.9
3	23.5	[220]	3.77	7.54
4	29.52	[201]	3.02	6.04
5	35.52	[330]	2.53	5.06
6	43.73	[600]	2.09	4.18
7	47.94	[440]	1.90	3.8



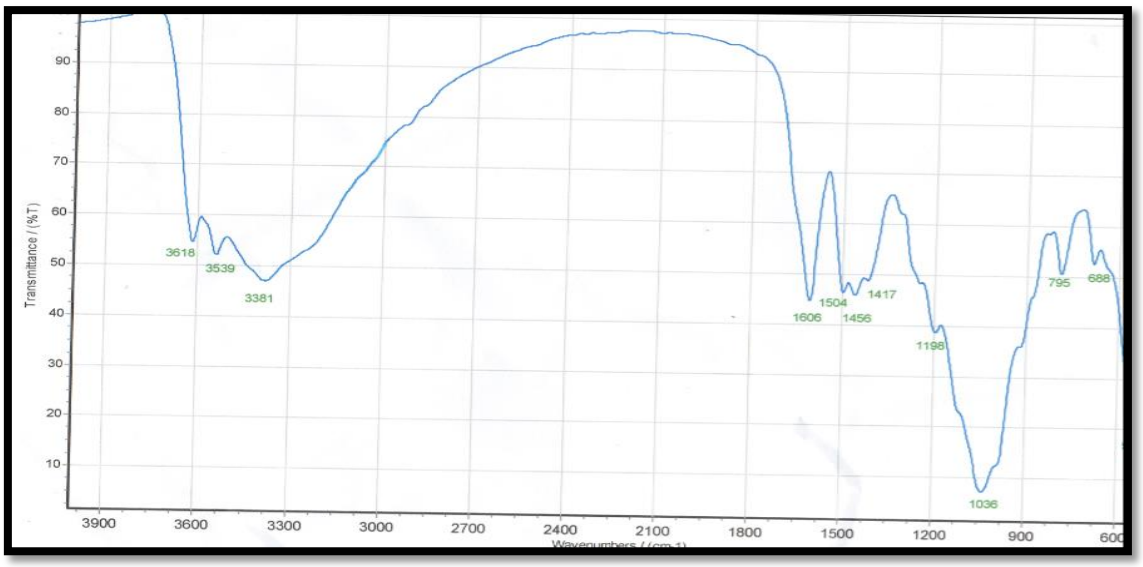
الشكل(1): مخطط (XRD) لمعدن الاتبلغايت



شكل (2): مخطط (XRD) لمعدن الاتبلغايت المعدل



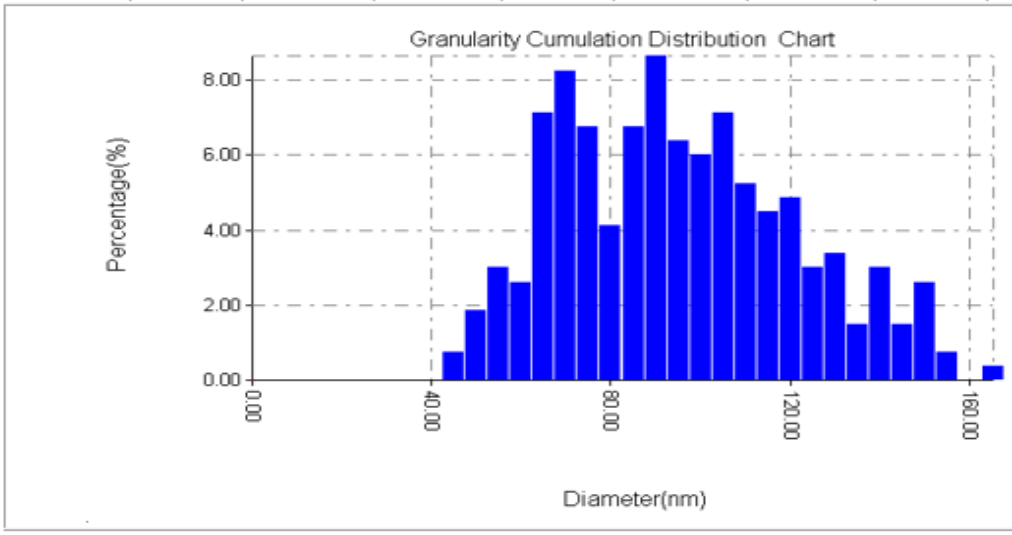
شكل (3): طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) لسطح الاتبلغايت



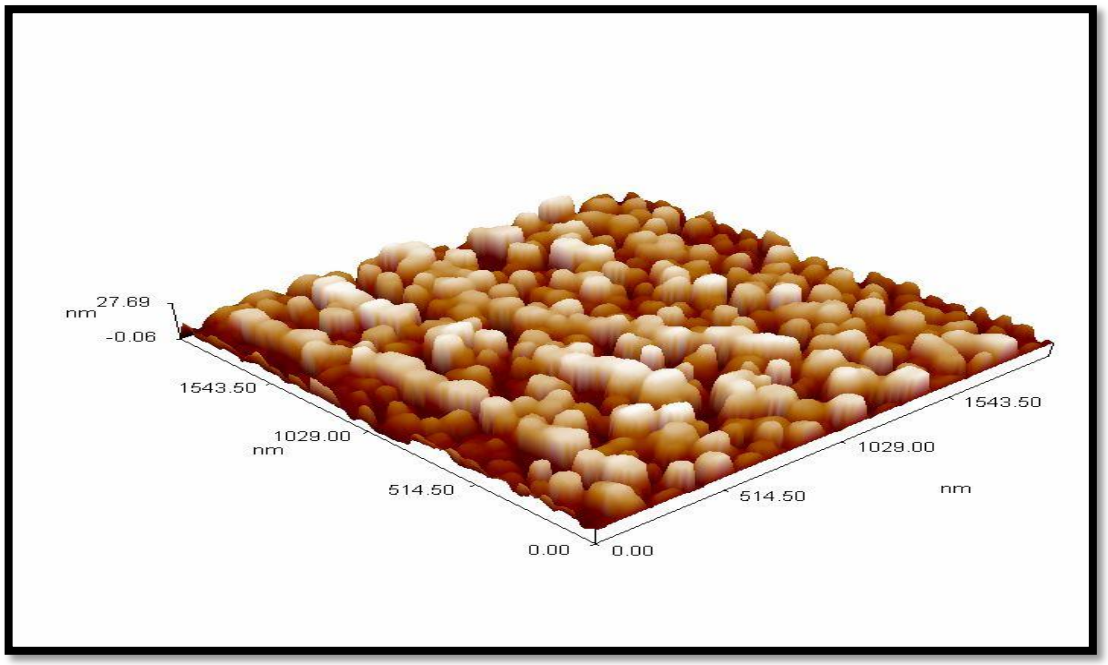
شكل (4): طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) لسطح الاتبلغايت المعدل.

Avg. Diameter:92.83 nm **<=10% Diameter:60.00 nm**
<=50% Diameter:90.00 nm **<=90% Diameter:125.00 nm**

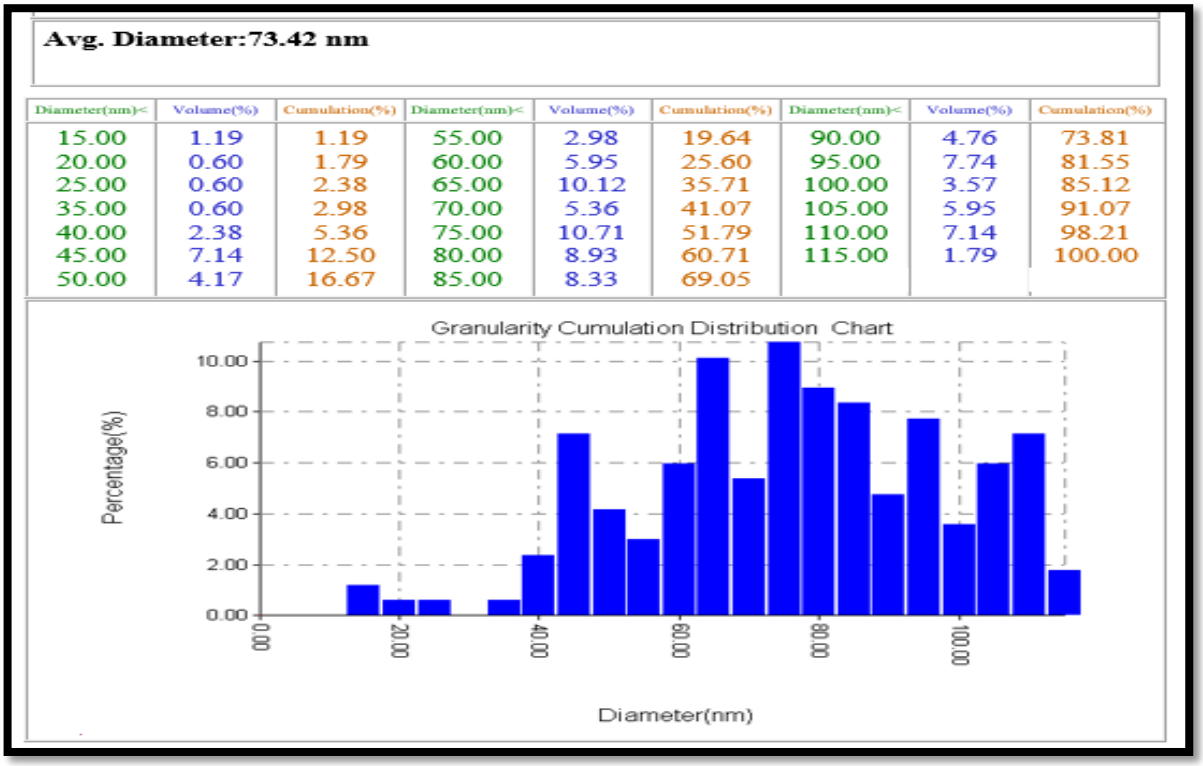
Diameter(nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)
45.00	0.75	0.75	85.00	6.74	41.20	125.00	3.00	86.89
50.00	1.87	2.62	90.00	8.61	49.81	130.00	3.37	90.26
55.00	3.00	5.62	95.00	6.37	56.18	135.00	1.50	91.76
60.00	2.62	8.24	100.00	5.99	62.17	140.00	3.00	94.76
65.00	7.12	15.36	105.00	7.12	69.29	145.00	1.50	96.25
70.00	8.24	23.60	110.00	5.24	74.53	150.00	2.62	98.88
75.00	6.74	30.34	115.00	4.49	79.03	155.00	0.75	99.63
80.00	4.12	34.46	120.00	4.87	83.90	165.00	0.37	100.00



شكل (5): صورة (AFM) لسطح الاتبلغايت



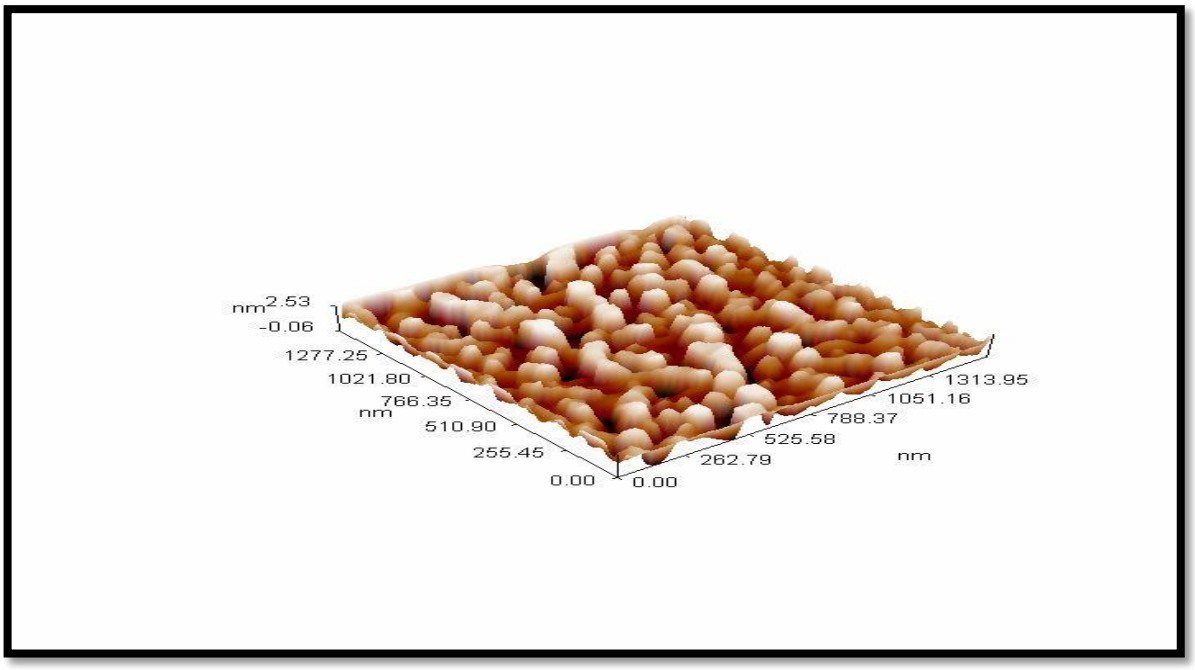
شكل (6): صورة ثلاثية الابعاد لسطح الاتبلغايت بواسطة جهاز (AFM)



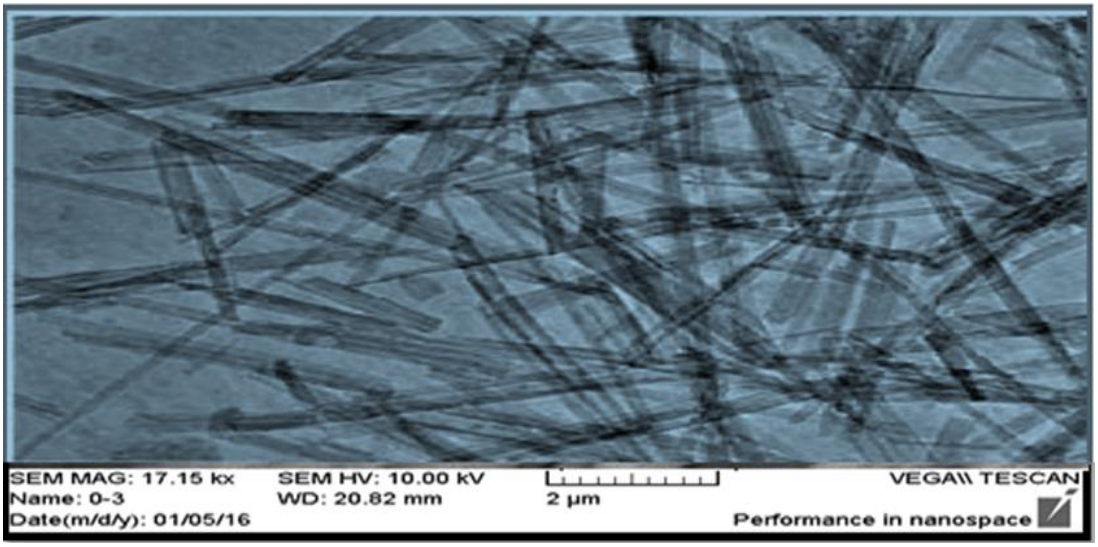
Avg. Diameter:73.42 nm

Diameter(nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)	Diameter(nm)<	Volume(%)	Cumulation(%)
15.00	1.19	1.19	55.00	2.98	19.64	90.00	4.76	73.81
20.00	0.60	1.79	60.00	5.95	25.60	95.00	7.74	81.55
25.00	0.60	2.38	65.00	10.12	35.71	100.00	3.57	85.12
35.00	0.60	2.98	70.00	5.36	41.07	105.00	5.95	91.07
40.00	2.38	5.36	75.00	10.71	51.79	110.00	7.14	98.21
45.00	7.14	12.50	80.00	8.93	60.71	115.00	1.79	100.00
50.00	4.17	16.67	85.00	8.33	69.05			

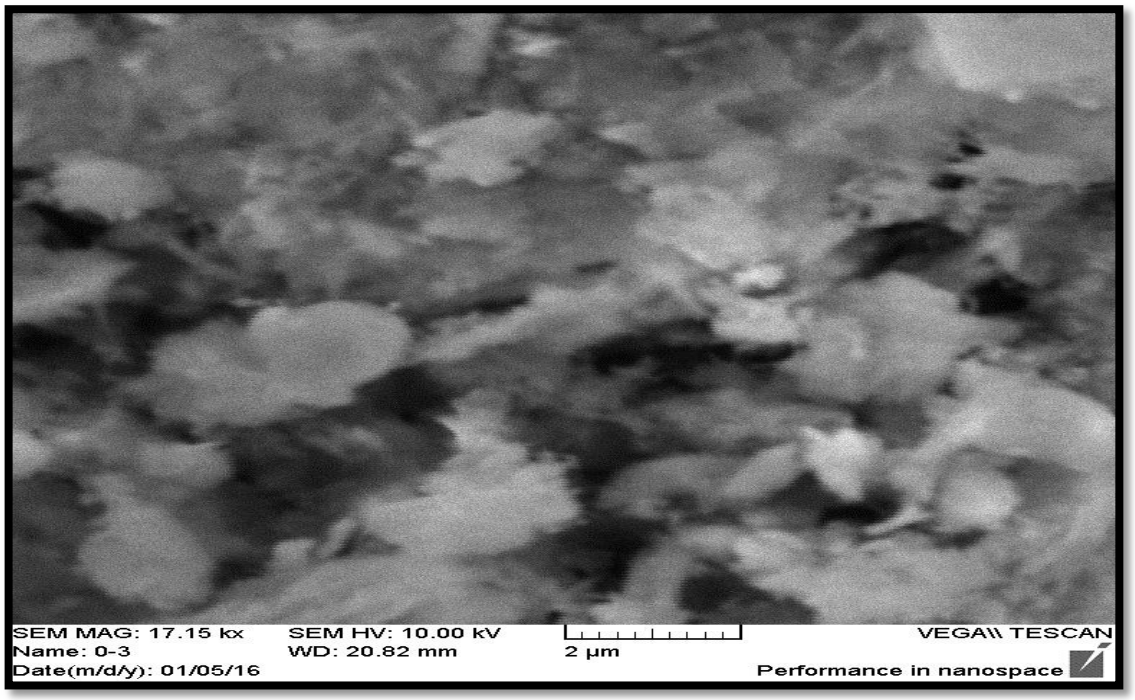
شكل (7): صورة (AFM) لسطح الاتبلغايت المعدل



شكل (8): صورة ثلاثية الابعاد لسطح الاتبلغايت المعدل بواسطة جهاز (AFM)



شكل(9): صورة (SEM) لسطح الاتبلغايت



شكل (10): صورةSEM لسطح الاتبلغايت بعد التعديل

Preparation and Characterization of the Complex Attuplgite-polyazo m-phenelen p-kresole as a Composite nano Material

Alla Abdulkareem Ibrahim
Takialdin Abdulhadi Himdan
Yousif Ibrahim MohammedAbuzaid
Dept. of Chemistry/College of Education for Pure Science(Ibn Al Haitham)/
University of Baghdad

Received in:19/June/2016,Accepted in:6/September/2016

Abstract

In this study a new composite nano material was prepared and characterized through the polymerization of inter attuplgie layered m-phenylendiamine with p-kresol. The results indicated that the propagated polymer separated the clay aluminosilicate layers as a two dimensional nano-sheets soaked in the prepared polymer matrix with losing the original fibrous structure of Attuplgite clay.

Key words: composite materials, Azo polymers, Attuplgite, m-phenylendiamine, p-kresol.