



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران  
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

## اصلاح شیمیایی ساختار پلیمر لیفی اکریلونیتریل با استفاده از ترکیبات آمینی

مژده زرگران<sup>۱\*</sup>، احمد موسوی شوشتری<sup>۲</sup>، مجید عبدوس<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکتراي مهندسی شیمی نساجی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲. استادیار، عضو هیئت علمی و قطب نساجی دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه

صنعتی امیرکبیر

۳. استادیار و عضو هیئت علمی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

[mzargaran@cic.aut.ac.ir](mailto:mzargaran@cic.aut.ac.ir)

### چکیده

در این تحقیق، الیاف اکریلیک معمول تجاری با مواد مختلف نظیر هیدروکسیل آمین هیدروکلرید، هیدرازین و اوره در شرایط مختلف pH، دما و غلظت، واکنش داده شده است. هدف از انجام این واکنشها، ایجاد گروههای عاملی مناسب در ساختار مولکولی الیاف، به منظور ایجاد قابلیت جذب ترکیبات یونی، در الیاف اکریلیک میباشد. به منظور بررسی خواص جدید ایجاد شده، الیاف اصلاح شده با محلولهای نمکهای فلزی مختلف عمل شده و تاثیر شرایط واکنش بر خواص حرارتی و ظاهری الیاف و نیز تاثیر اسیدیته محیط بر سطح الیاف مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمایشات نشان میدهد که با افزایش غلظت هیدروکسیل آمین، زمان واکنش و درجه حرارت، میزان گروه آمیدوکسیم ایجاد شده در الیاف افزایش داشته اما با بالا رفتن غلظت و درجه حرارت، از یک حد معینی، از شدت این افزایش کاسته شده و در صورت استفاده از شرایط بالاتر غلظت و دما، الیاف مورد استفاده به تدریج از فرم لیفی خود خارج میگرددند. همچنین نتایج آزمایشات نشان میدهد که در صورت استفاده از هیدرازین و اوره و نیز تلفیق این مواد با هیدروکسیل آمین با انتخاب شرایط بهینه از لحاظ غلظت، دما و زمان واکنش، ضمن افزایش توانایی این پلیمر لیفی در حذف یونهای نظیر مس و آهن، میتوان الیافی مطلوب به همراه حفظ خواص مکانیکی در حد قابل قبول بدست آورد.

**کلمات کلیدی:** اکریلونیتریل، اصلاح شیمیایی، یون فلزی، پلیمر لیفی

## مقدمه

پلیمرهای لیفی اکریلونیتریل، پلیمرهایی هستند که به راحتی میتوانند در طی فرآیند پلیمریزاسیون و ریسندگی و یا پس از تولید اصلاح شوند و لذا در دو دهه اخیر اصلاح کopolymerهای اکریلونیتریل با اهداف مختلف، از موضوعات مهم تحقیقاتی محسوب شده است.

در میان کارهای بسیارصورت پذیرفته در سالهای اخیر بر روی اکریلیک، به نظر میرسد اصلاح ساختار این لیاف، به منظور ایجاد خواص تبادل کننده یونی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. زیرا اگرچه روشهای کلاسیکی همچون تبلور (کریستاله کردن)<sup>۱</sup>، ته نشینی<sup>۲</sup>، فیلتراسیون مرحله مرحله<sup>۳</sup>، کروماتوگرافی گازی<sup>۴</sup>، استخراج مایع-مایع<sup>۵</sup>، تبخیر<sup>۶</sup> و ... برای زدودن و یا احیاء اجزاء یونی از یک محلول آرایه گردیده است اما راندمان و صرفه اقتصادی این روشها در رابطه با محلولهای بسیار رقیق اغلب نامطلوب و فاقد کارایی لازم است. به همین علت، غالباً زمانی که زدودن یا بازیابی و احیاء اجزای یونی از محلولهای رقیق مدنظر باشد، روشهای تبادل یون به دلیل کارایی بالاتر، صرفه جویی در مکان و انرژی و نیز از نظر هزینه، نسبت به تمام روشهای دیگر ارجحیت دارند. [۱،۲]

در این تحقیق، لیاف اکریلیک معمول تجاری با مواد مختلف نظیر هیدروکسیل آمین هیدروکلرید، هیدرازین و اوره در شرایط مختلف pH، دما و غلظت، واکنش داده شده و گروههای عاملی مناسب در ساختار مولکولی آنها ایجاد گردیده است و تاثیر شرایط واکنش بر خواص حرارتی، ظاهری و نیز تاثیر اسیدیته محیط بر سطح لیاف مورد بررسی قرار گرفته است.

این پلیمر لیفی جدید با توجه به حضور عاملهای جدید، قابلیت جذب انواع ترکیبات یونی نظیر ترکیبات یونی فلزی، رنگها و ... را دارد. در این تحقیق قابلیت جذب یونهای فلزی مس و آهن از آبها مورد بررسی قرار گرفته است.

## تجربیات

### مواد مورد استفاده

لیاف اکریلیک تجاری تهیه شده از شرکت پلی اکریل ایران با نمره ۳/۳ دسی تکس، تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده به صورت آزمایشگاهی ساخت شرکت مرک (Merck) شامل هیدروکسیل آمین هیدروکلرید مرک، هیدرازین، اوره، کربنات سدیم، نمکهای فلزی (سولفات مس II، سولفات آهن II و کلرید جیوه II)، اسید نیتریک و دی متیل فرمامید بوده است.

<sup>1</sup> crystalization

<sup>2</sup> precipitation

<sup>3</sup> step by step filtration

<sup>4</sup> gas chromatography

<sup>5</sup> liquid-liquid extraction

<sup>6</sup> evaporation

## وسایل مورد استفاده

طیفهای FTIR با اسپکتروفتومتر (Nicolet) مدل NEXUS 670 اندازه گیری شده است. برای اندازه گیری تغییرات نمره و استحکام مکانیکی الیاف از دستگاه Vibromat و Fafegraph ساخت شرکت TexTechno استفاده گردیده است. در تمام نمونه های مورد آزمایش، فاصله فکها در فافو گراف ۲۰ سانتیمتر و سرعت ازدیاد طول ۲۰ mm/min بوده است. به منظور اندازه گیری میزان جذب یون از محلولهای مورد استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی مدل 939 AA Spectrometer ساخت شرکت UNICAM استفاده شده است.

## شرح آزمایشات

### ایجاد گروههای مختلف بر روی ساختار اکریلونیتریل

#### عمل کردن با هیدرازین

الیاف اکریلیک با استفاده از هیدرازین هیدرات در شرایط مختلف آزمایشگاهی و به کمک آب مقطر با نسبت حجم محلول (۵۰ ml) به وزن کالای (۱ gr) (L:G ۵۰:۱) تهیه گردیده که حدود تغییرات شرایط واکنش برای غلظت از ۱۶-۰، دما از ۷۰-۱۰۰ °C و زمان ۸۰ دقیقه می باشد.

#### ایجاد گروه آمیدوکسیم

الیاف اکریلیک اصلاح شده حاوی گروه آمیدوکسیم با استفاده از هیدروکسیل آمین هیدروکلرید در شرایط مختلف آزمایشگاهی و به کمک آب مقطر با نسبت حجم محلول (۵۰ ml) به وزن کالای (۱ gr) (L:G ۵۰:۱) تهیه گردیده که حدود تغییرات شرایط واکنش برای غلظت از ۱۰۰-۰، دما از ۶۰-۸۰ °C و زمان از ۱۲۰-۱۰ دقیقه می باشد.

به منظور محاسبه میزان گروه آمیدوکسیم ایجاد شده در الیاف، از فرمول زیر استفاده شده است [۳]:

$$CA = (W_1 - W_0)M_0 / (M_1 W_0)$$

که CA میزان گروه آمیدوکسیم در لیف (mol/g)،  $W_1$  وزن نمونه خشک بعد از واکنش (برحسب گرم)،  $W_0$  وزن نمونه خشک قبل از واکنش (برحسب گرم)،  $M_0$  وزن مولکولی اولیه اکریلیک و  $M_1$  وزن مولکولی  $H_2NOH$  می باشد.

#### عمل کردن با اوره

الیاف اکریلیک با استفاده از اوره در شرایط مختلف آزمایشگاهی و به کمک آب مقطر با نسبت حجم محلول (۵۰ ml) به وزن کالای (۱ gr) (L:G ۵۰:۱) تهیه گردیده که حدود تغییرات شرایط واکنش برای غلظت از ۱۸۰-۵، دما از ۷۰-۱۰۰ °C و زمان از ۳۰-۱۸۰ دقیقه می باشد.

### روش بررسی قابلیت حل شدن الیاف مورد استفاده

به منظور بررسی قابلیت حل شدن الیاف اکریلیک خام اولیه و نیز الیاف اصلاح شده، ۰/۱ گرم از هر کدام از نمونه های مورد آزمایش در ۱۰ cc حلال دی متیل فرمامید در لوله آزمایش در دمای محیط (۲۵ °C) به مدت ۳۰ دقیقه عمل شده است.

### روش حذف یونهای فلزی سنگین توسط الیاف اکریلیک اصلاح شده

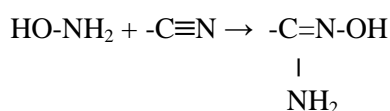
به منظور بررسی میزان تبادل یونهای فلزی سنگین با گروههای عاملی موجود در الیاف اصلاح شده، نمکهای فلزی سولفات مس II و سولفات آهن II بر اساس روش ارائه شده توسط Zhang و همکارانش [۴]، هر کدام به غلظت ۰/۱ مولار تهیه شده و در حمامی حاوی ۱۰۰ میلیگرم الیاف اصلاح شده خشک و ۱۰ میلی لیتر از این محلولهای فلزی به مدت ۳۰ دقیقه در درجه حرارت محیط (۲۵°C) در حالت تعادل باقی مانده است.

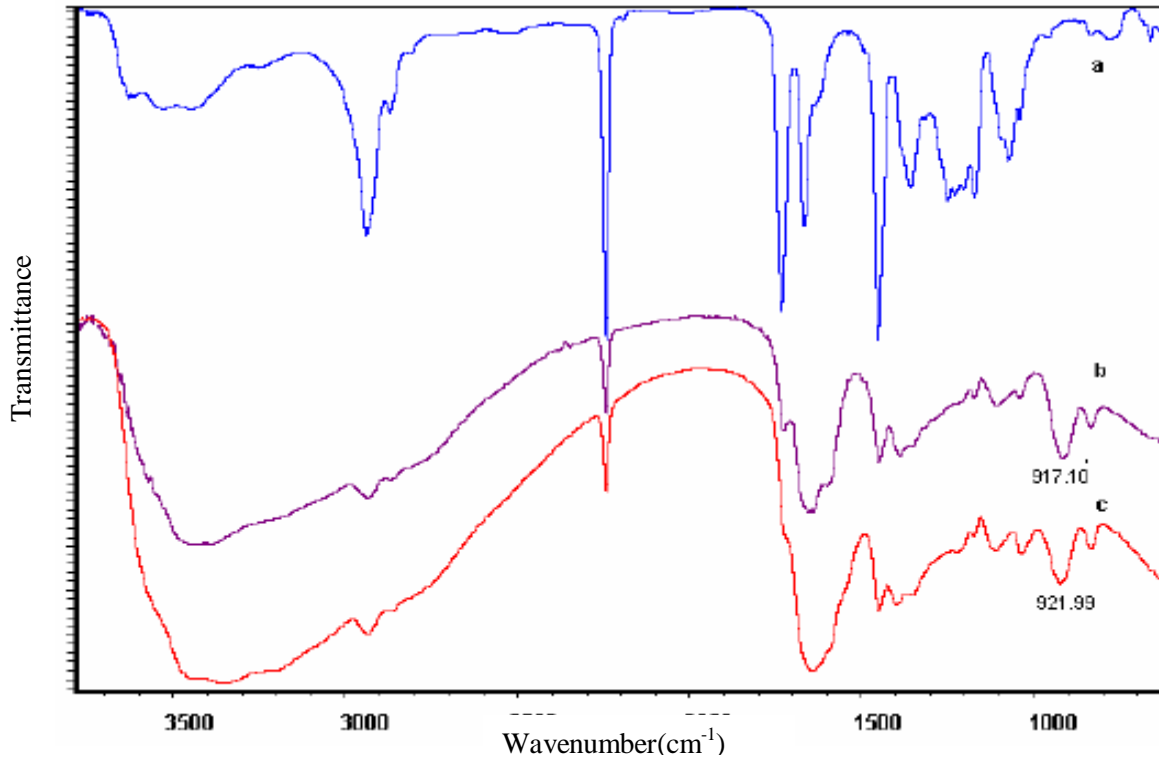
### بحث و بررسی نتایج

#### بررسی ایجاد گروههای عاملی موردنظر در الیاف

طیف FTIR لیف اکریلیک، لیف اصلاح شده و عمل شده با هیدروکسیل آمین و لیف اصلاح شده با هیدروکسیل آمین پس از قرارگیری در محلول کلرید جیوه در شکل (۱) نشان داده شده است. پیکهای جذبی ارتعاش کششی  $2242 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) و  $1736 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  گروه استر) در شکل (۱-a) برای لیف اکریلیک اولیه قابل مشاهده است [۶،۵]. با توجه به ساختار اکریلونیتریل، گروه استری مشاهده شده میتواند به وجود کومونومرهای موجود در ساختمان لیف اکریلیک اشاره داشته باشد. در طیف شکل (۱-b) در اثر واکنش با هیدروکسیل آمین ارتفاع پیکها در  $2242 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) و  $1736 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) کاهش می یابد که میتواند نشاندهنده پیوند هیدروکسیل آمین با گروههای قطبی  $\text{C}\equiv\text{N}$  در زنجیر اکریلیک بوده که منجر به تشکیل گروه آمیدوکسیم گردیده و میزان گروههای نیتریل و استر را کاهش داده است. همچنین پیک جذبی جدیدی در  $917 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده میگردد که به ارتعاش کششی پیوند N-O اشاره دارد و میتواند بیانگر وجود گروههای آمیدوکسیم در لیف اکریلیک اصلاح شده و عمل شده با هیدروکسیل آمین باشد. همچنین پیک پهن در ناحیه  $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$  را میتوان به ارتعاش کششی گروه OH نسبت داد. این نتایج با نتایج ارائه شده توسط LIN و همکارانش مطابقت خوبی نشان میدهد [۳]. در الیاف اصلاح شده، پس از قرارگیری در محلول کلرید جیوه (شکل (۱-c))، پیک جذبی N-O به طول موجهای بالاتر ( $921 \text{ cm}^{-1}$ ) شیفست کرده که میتواند به دلیل اثر گروههای مجاور خود (جیوه جذب شده به الیاف) باشد.

در ذیل فرمول پیشنهادی برای واکنش هیدروکسیل آمین با گروه نیتریل داده شده است. [۷،۳]



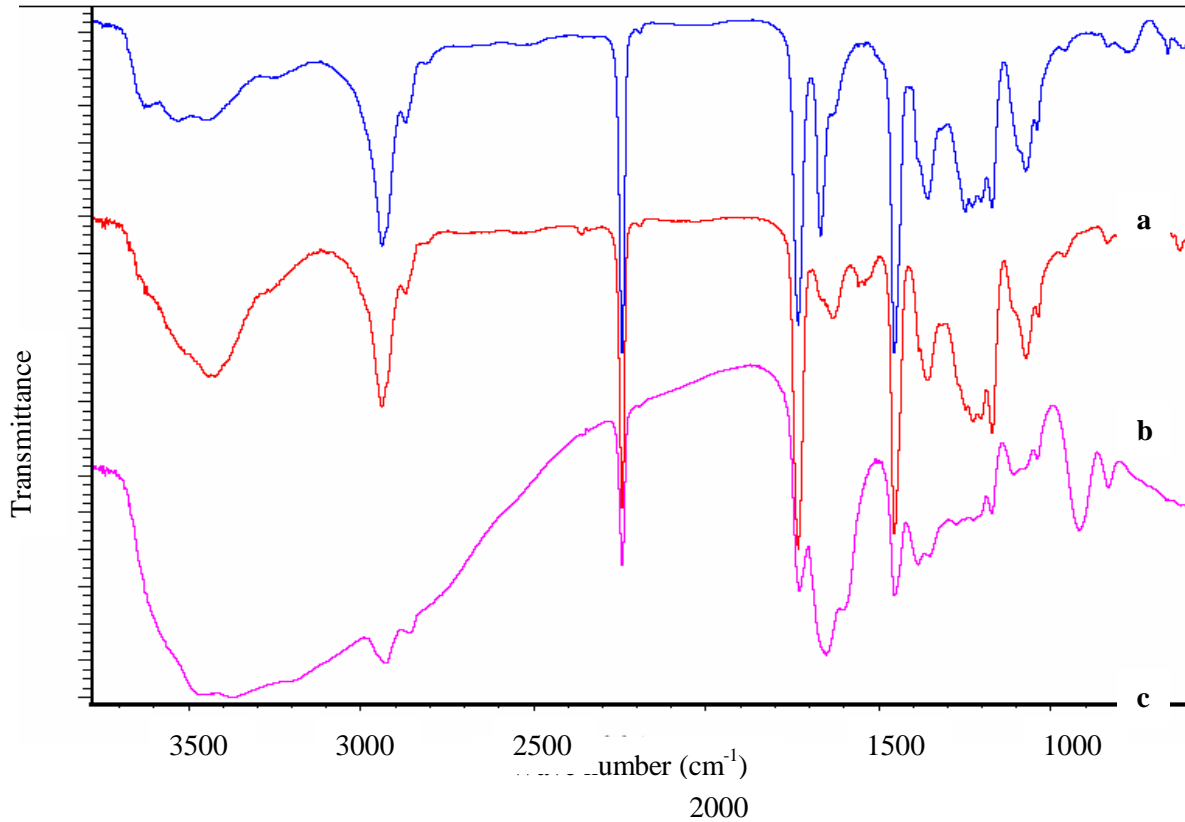


شکل ۱- لایف FTIR لایف اکریلیک قبل از عملیات (a) بعد از واکنش با هیدروکسیل آمین (b) بعد از واکنش با هیدروکسیل آمین و قرارگیری در محلول کلرید جیوه (c)

طیفهای FTIR لایف اکریلیک اولیه،  $\text{HAF}^{\text{V}}$  و  $\text{HAAF}^{\text{A}}$  در شکل (۲) نشان داده شده اند. در طیف شکل (۲-b) باند جذبی  $3400\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  به طول موجهای کوتاهتر  $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  شیفت پیدا کرده و شدت پیک نیز افزایش یافته است که این رفتار میتواند به دلیل ارتعاش کششی گروه NH باشد. باند جذبی پهن در ناحیه  $1630\text{--}1652\text{ cm}^{-1}$  احتمالاً به دلیل ارتعاش کششی گروه C=N بوده و پیک پهن در  $1560\text{ cm}^{-1}$  را می توان به همپوشانی ارتعاش کششی C-N با ارتعاش خمشی N-H نسبت داد [۵، ۶]. همچنین مشاهده می شود که ارتفاع پیکها در  $2242\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) و  $1736\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) کاهش می یابد که می تواند نشاندهنده پیوند هیدرازین با گروههای قطبی  $\text{C}\equiv\text{N}$  در زنجیر اکریلیک بوده که منجر به تشکیل گروه هیدرازید گردیده و میزان گروههای نیتریل و استر را کاهش داده است. در طیف شکل (۲-c) پیک جذبی در  $2242\text{ cm}^{-1}$  کوتاهتر شده درحالیکه پیک  $1600\text{ cm}^{-1}$  که به ارتعاش کششی پیوند C=N اشاره دارد پهن تر و قویتر می گردد. در طیف شکل (۲-c) در اثر واکنش با هیدروکسیل آمین هیدروکلرید، پیک جذبی در  $917\text{ cm}^{-1}$  که به ارتعاش کششی گروه N-O نسبت داده شد، مشاهده می گردد.

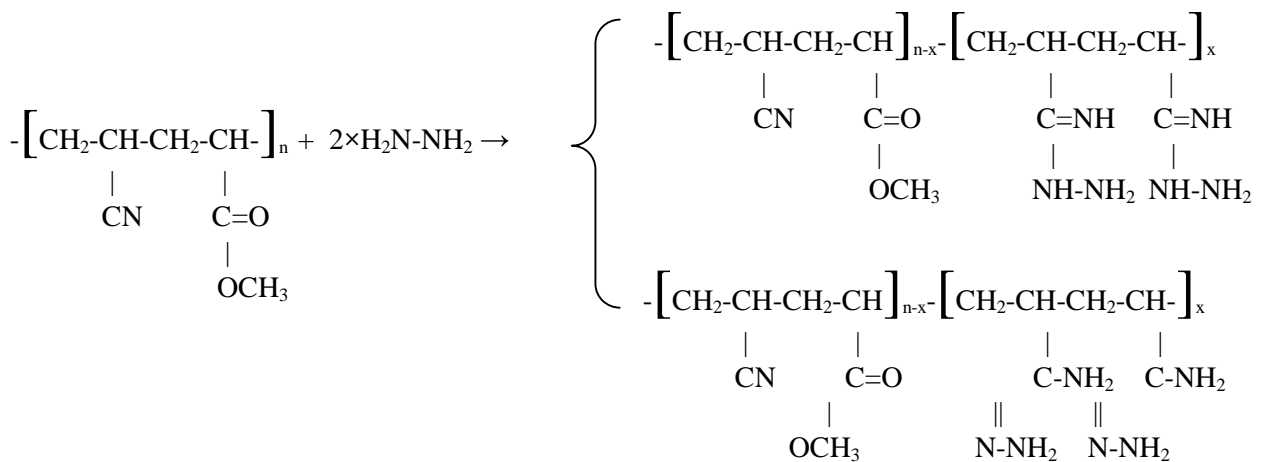
<sup>7</sup> Hydrazine-Acrylic-Fiber

<sup>8</sup> Hydrazine-Amidoxime-Acrylic-Fiber

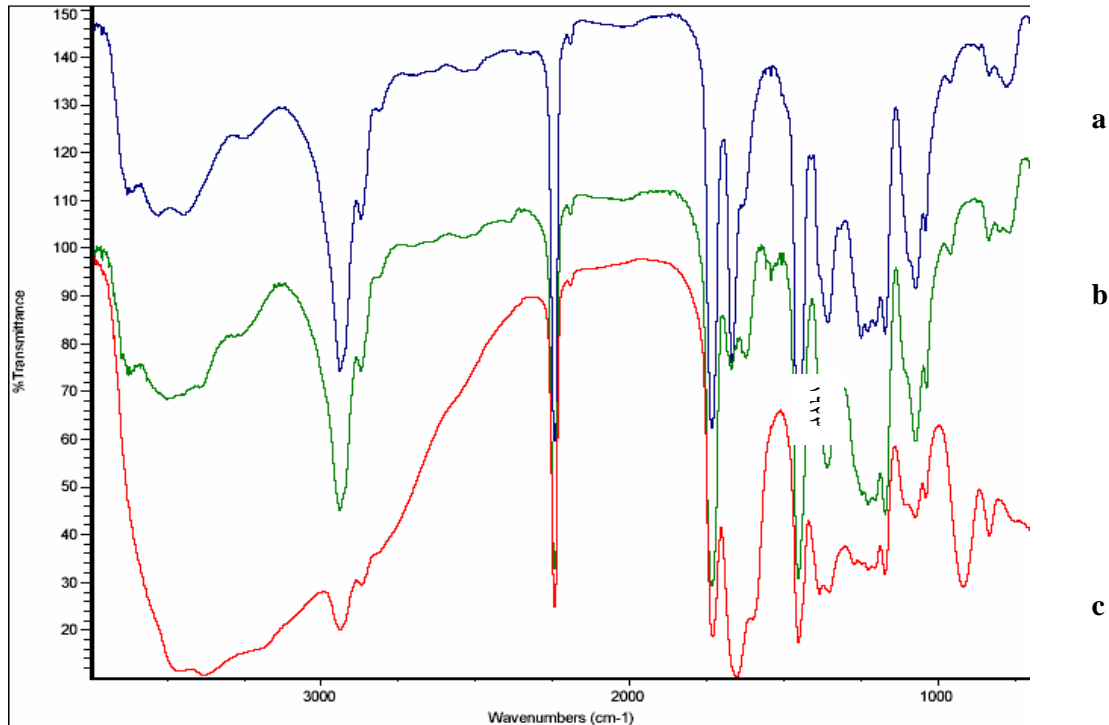


شکل ۲- طیف FTIR لیف اکریلیک اولیه (نمونه شاهد) (a) لیف اکریلیک عمل شده با هیدرازین (b) لیف عمل شده با هیدرازین و هیدروکسیل آمین هیدروکلرید (c)

در ذیل فرمولهای پیشنهادی برای واکنش هیدرازین با اکریلیک داده شده است:

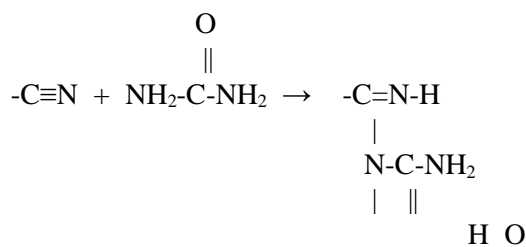


در شکل (۳) طیفهای FTIR لیف اکریلیک اولیه،<sup>۹</sup> UAF و UAAF<sup>۱۰</sup> نشان داده شده اند. در طیف شکل (۳-ب) پیک جذبی جدیدی در  $1623\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می گردد که میتوان آن را به ارتعاش کششی پیوند C=O در اوره نسبت داد.



شکل (۳) طیف FTIR لیف اکریلیک اولیه (نمونه شاهد) (a) لیف اکریلیک عمل شده با اوره UAF (b) لیف عمل شده با اوره و هیدروکسیل آمین هیدروکلرید UAAF (c)

در ذیل فرمول پیشنهادی برای واکنش اکریلیک با اوره داده شده است:



### تاثیر شرایط واکنش بر میزان گروه آمیدوکسیم

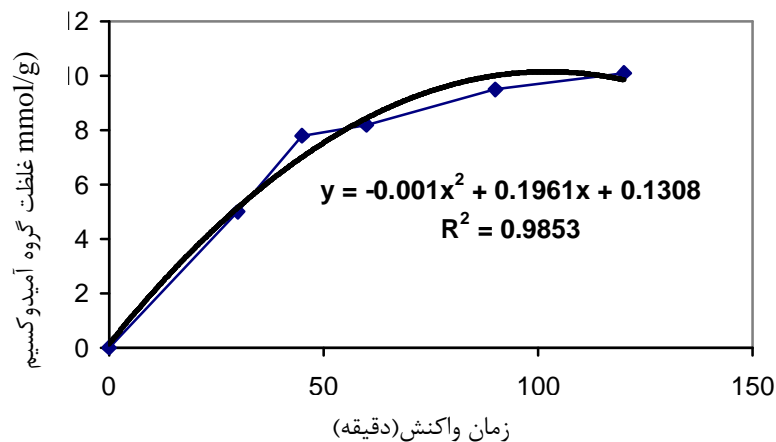
تاثیر شرایط واکنش مانند درجه حرارت، زمان و غلظت بر میزان گروه آمیدوکسیم در لیف مورد بررسی قرار گرفته است. با افزایش غلظت هیدروکسیل آمین، میزان گروه آمیدوکسیم ایجاد شده در لیف، به دلیل

<sup>9</sup> Urea-Acrylic Fiber

<sup>10</sup> Urea-Amidoxime-Acrylic Fiber

افزایش میزان نفوذ مولکولی هیدروکسیل آمین از محلول به لیف، افزایش مییابد. اما در غلظت حدود ۷۵ گرم بر لیتر، شیب این افزایش کم شده و در غلظت بیش از ۹۰ g/l الیاف مورد استفاده از فرم لیفی خارج شده و خواص مکانیکی به شدت افت می کند. بنابراین انتخاب غلظت در محدوده ۷۵-۸۰ g/l مناسب به نظر می رسد.

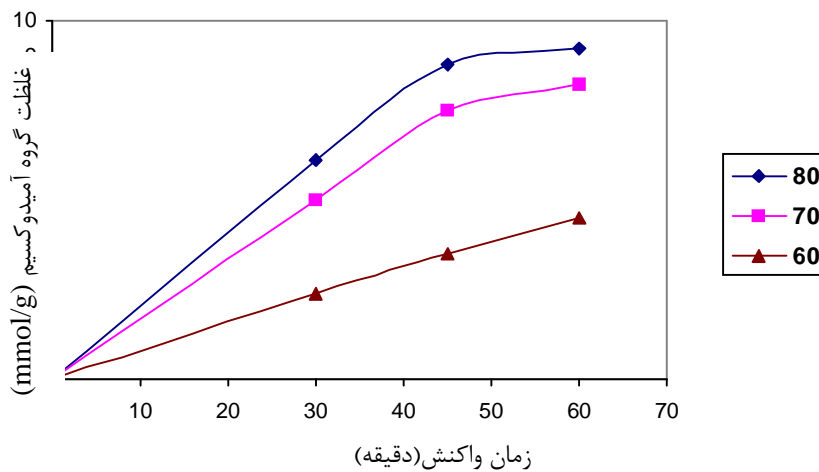
در شکل (۴) اثر زمان واکنش بر میزان گروه آمیدوکسیم مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به شکل، میزان افزایش گروه آمیدوکسیم در دقایق اولیه واکنش بسیار سریع بوده و با گذشت زمان به تدریج از سرعت افزایش اولیه کاسته میگردد و پس از گذشت ۹۰ دقیقه از زمان شروع واکنش، تقریباً به یک مقدار ثابت می رسد. بنابراین به منظور افزایش میزان گروه آمیدوکسیم، استفاده از زمانهای طولانی مدت نیاز نمی باشد.



شکل ۴- اثر زمان واکنش بر میزان گروه آمیدوکسیم در دمای ۷۰ و غلظت هیدروکسیل

شکل (۵) ارتباط بین زمان واکنش با میزان گروه آمیدوکسیم در دماهای مختلف را نشان می دهد. همانگونه که ملاحظه می گردد در دماهای مختلف میزان گروه آمیدوکسیم، با افزایش زمان واکنش به شدت افزایش یافته و به نظر می رسد سرعت نفوذ و میزان واکنش گروه هیدروکسیل آمین با افزایش دما افزایش داشته است. اما همانگونه که ملاحظه میگردد میزان نفوذ و افزایش غلظت گروه آمیدوکسیم در دماهای ۷۰°C و ۸۰°C مشابه و بسیار محسوس تر از دمای ۶۰°C میباشد، لذا به دلیل حصول غلظتهای مشابه در دو دمای ذکر شده، انتخاب دما در محدوده ۷۰°C از لحاظ میزان مصرف انرژی و کاهش احتمال صدمه به الیاف، به عنوان دمای مناسب برای واکنش انتخاب شده است.



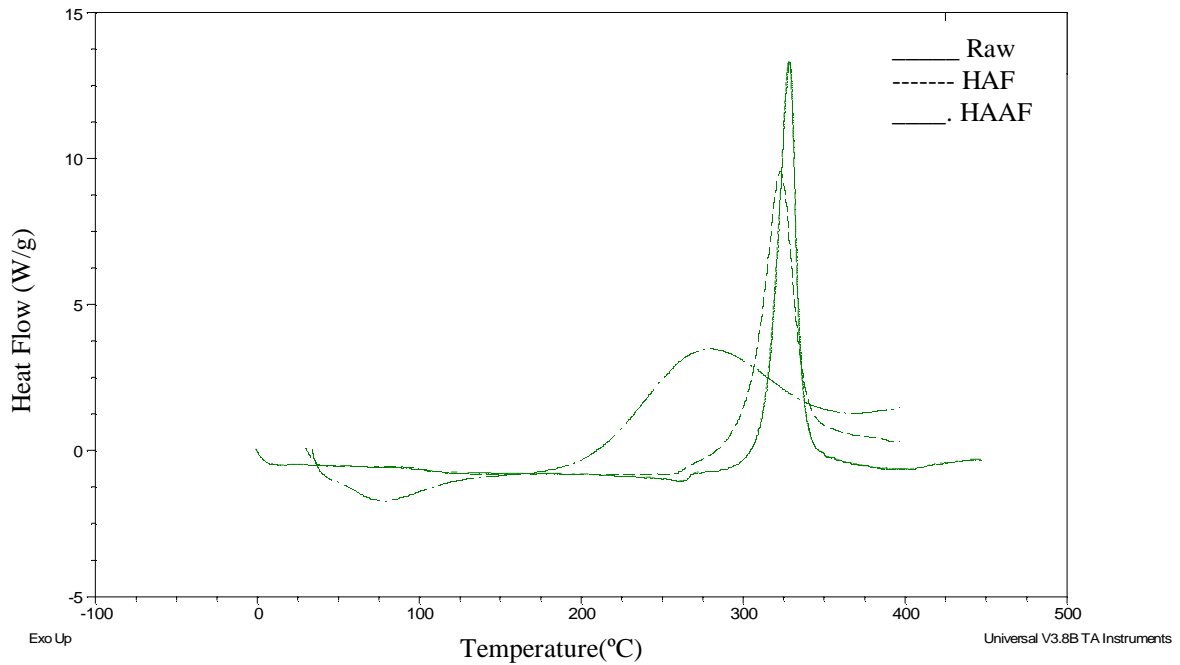


شکل ۵- اثر زمان واکنش بر میزان گروه آمیدوکسیل در دماهای مختلف. غلظت هیدروکسیل آمین: ۸۰g/l

در مرحله بعد برای بهبود خواص الیاف اصلاح شده و جلوگیری از افت محسوس خواص مکانیکی، ابتدا الیاف با هیدرازین به منظور ایجاد پیوند تقاطعی عمل شده و پس از بدست آوردن شرایط بهینه واکنش، الیاف کراسلینک شده، با هیدروکسیل آمین هیدروکلرید واکنش داده شده است. سپس به منظور ایجاد گروههای عاملی دیگر روی ساختار الیاف و بررسی قدرت جذب یون آنها و نیز بررسی اثرات ناشی از وجود آنها در ساختار الیاف اصلاح شده، الیاف با اوره، هیدرازین و نیز تلفیق اوره و هیدروکسیل آمین و نیز ترکیب هیدرازین و هیدروکسیل آمین عمل شده است.

### خواص حرارتی

منحنیهای DSC الیاف اکریلیک اولیه (نمونه شاهد)، الیاف اکریلیک عمل شده با هیدرازین (HAF) و الیاف عمل شده با هیدرازین و هیدروکسیل آمین (HAAF) در شکل (۶) نشان داده شده است. نتایج آن نیز در جدول (۴) خلاصه شده است.



شکل ۶- منحنیهای DSC الیاف اکریلیک اولیه (نمونه شاهد) ، الیاف اکریلیک عمل شده با هیدرازین (HAF) و الیاف عمل شده با هیدرازین و هیدروکسیل آمین (HAAF)

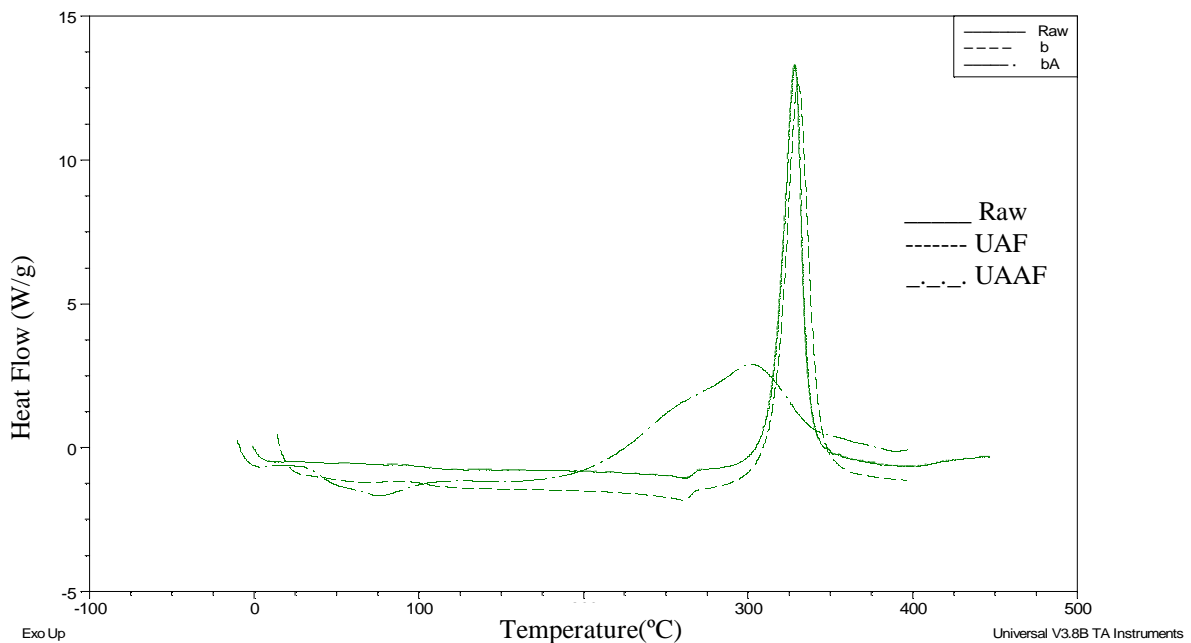
جدول ۴- اثر عملیات اصلاح سازی با هیدرازین و هیدروکسیل آمین بر خواص DSC الیاف اکریلیک

Onset (°C)	Exotherm intensity(%)*	پهنای پیک (°C)	پیک (°C) از تا	Exothermic heat (J/g)	نمونه
۳۲۸/۳۲	۱۰۰	۸۹/۵۸	۲۷۷/۶۹ ۳۶۷/۲۷	۶۴۰/۲	نمونه شاهد
۳۲۲/۵۴	۶۹/۰۸	۱۱۰/۴۳	۲۶۴/۴۲ ۳۷۴/۸۵	۷۳۸/۴	HAF
۲۷۵/۹۶	۲۲/۲۳	۱۷۳/۹۴	۱۹۹/۴۹ ۳۷۳/۴۳	۷۷۲/۹	HAAF

\*مقادیر نسبی است. ارتفاع پیک نمونه شاهد ۱۰۰ در نظر گرفته شده است

طبیعت گرمزایی همرا با واکنش گروههای نیتریل می باشد و همانگونه که از طیف IR و نیز از شکل (۶) نیز مشخص است، گروههای نیتریل در نمونه شاهد نسبت به نمونه های HAF و HAAF تغییر نموده است. مقایسه منحنیها نشان میدهد که پیک حرارتی گرمازا در نمونه شاهد بالا بوده اما در نمونه های HAF و HAAF کاهش پیدا می نماید درحالیکه پهنای پیک افزایش می یابد. در نمونه HAF عملیات کراسلینکینگ روی لیف سبب تجزیه حرارتی می گردد. پهن شدن پیک گرمازا و کاهش درجه حرارت پیک و کم شدن گرمای خروجی در مقایسه با نمونه شاهد به چگونگی کراسلینک شدن در طول واکنش و یا حلقوی شدن احتمالی اشاره دارد.

در شکل (۷) منحنیهای DSC الیاف اکریلیک شاهد، الیاف اکریلیک عمل شده با اوره UAF و الیاف عمل شده با اوره و هیدروکسیل آمین UAAF نشان داده شده است.



شکل ۷- منحنیهای

DSC الیاف اکریلیک شاهد، الیاف اکریلیک عمل شده با اوره UAF و الیاف عمل شده با اوره و هیدروکسیل آمین UAAF

جدول ۵- اثر عملیات اصلاح سازی با اوره و هیدروکسیل آمین بر خواص DSC الیاف اکریلیک

Onset (°C)	Exotherm intensity(%)*	پهنای پیک (°C)	پیک (°C)		Exothermic heat (J/g)	نمونه
			تا	از		
۳۲۸/۳۲	۱۰۰	۸۹/۵۸	۳۶۷/۲۷	۲۷۷/۶۹	۶۴۰/۲	نمونه شاهد
۳۳۰/۱۱	۹۹/۹۹	۸۳/۴۹	۳۷۰/۰۷	۲۸۶/۵۸	۷۶۵/۵	UAF
۳۰۰/۵۰	۲۱/۳۴	۲۱۴/۶۹	۳۸۹/۴۲	۱۷۴/۷۳	۸۹۵/۳	UAAF

\* مقادیر نسبی است. ارتفاع پیک نمونه شاهد ۱۰۰ در نظر گرفته شده است.

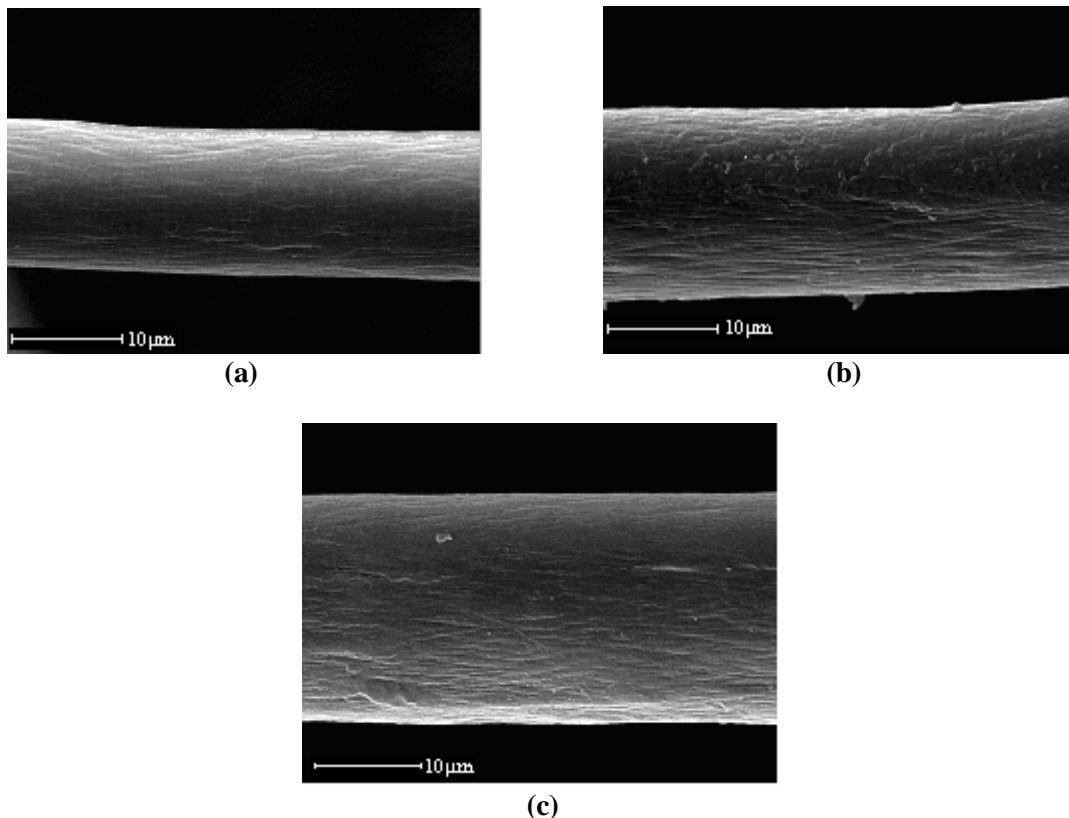
در این قسمت به نظر میرسد اگرچه به دلیل واکنش ناچیز گروههای نیتریل با اوره، افت ارتفاع پیک در UAF محسوس نبوده اما به پهنای آن اضافه شده است. در الیاف UAAF ارتفاع پیک کاسته شده درحالیکه پهنای پیک افزایش داشته است که می تواند بیانگر واکنش گروههای نیتریل در اکریلیک با هیدروکسیل آمین باشد.

### مشاهدات SEM الیاف

تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی برای بررسی سطح خارجی الیاف قبل و بعد از اصلاح سازی به کار برده شده است. در شکل (۸) تصویر میکروسکوپی لیف اکریلیک اولیه (۸-a) و لیف عمل شده با هیدرازین و هیدروکسیل آمین (۸-b) و تصویر لیف پس از بازیابی یونهای مس (۸-c) نشان داده شده است. با توجه به شکل مشخص است، لیف اکریلیک قبل از اصلاح سازی سطح نسبتاً صافی داشته و پس از عملیات اصلاحی

نیز، تغییر محسوسی روی سطح الیاف مشاهده نمی گردد. البته نتایج بررسی خواص مکانیکی نیز گواهی بر این ادعاست و می توان گفت لیف اصلاح شده هنوز، از خواص مکانیکی نسبتاً مطلوبی برخوردار می باشد.

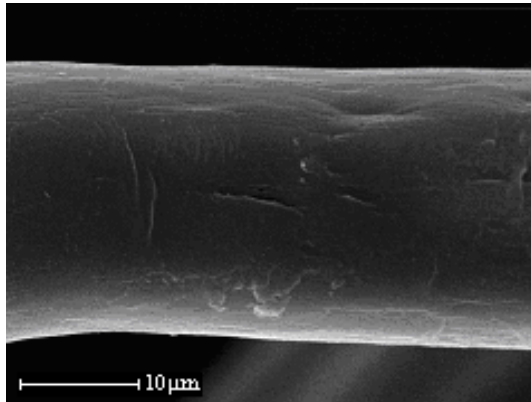
در شکل (۸-۷) تصویر میکروسکوپی لیف HAAF پس از بازیابی یونهای مس جذب شده به آن نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می گردد سطح لیف پس از بازیابی و در اثر عمل با اسید تغییر محسوسی نداشته است.



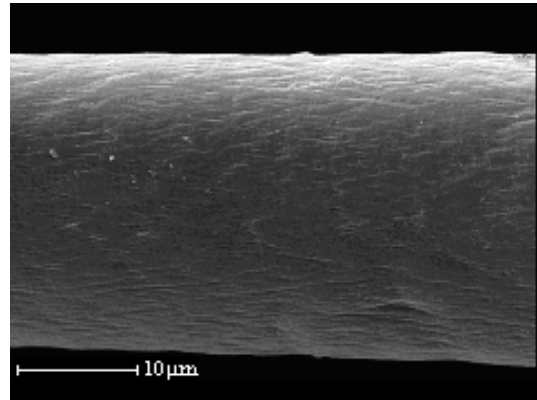
شکل ۸- تصاویر SEM (a) لیف اکریلیک اولیه، (b) لیف اکریلیک اصلاح شده (HAAF)، (c) لیف HAAF پس از بازیابی یونهای مس جذب شده به آن (x۲۰۰۰)

### بررسی اثر اسیدینه روی سطح پلیمر لیفی

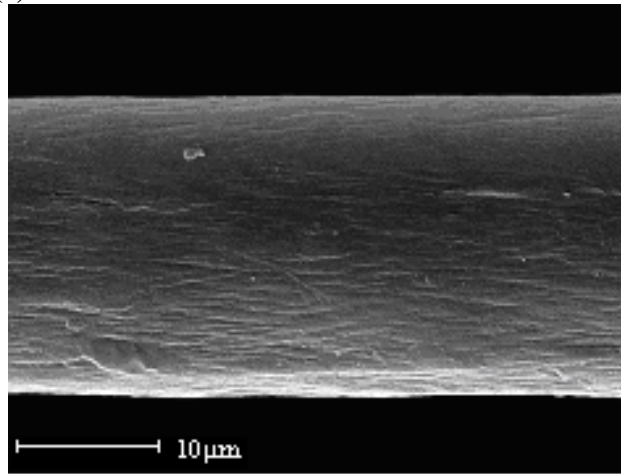
تصاویر میکروسکوپی الیاف اصلاح شده پس از قرارگیری در محلولهای اسیدی و قلیایی در شکل (۹) نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می گردد غلظت قلیا در لیف اکریلیک اصلاح نشده سبب ایجاد ترکهایی روی سطح لیف گردیده که در نتیجه با توجه به نتایج بخش خواص مکانیکی کاهش یافته اند (شکل ۹-۱). اما در لیف اصلاح شده با هیدرازین و هیدروکسیل آمین پس از قرارگیری در محلول قلیایی سطح لیف تغییر محسوسی را نشان نمی دهد (شکل ۹-۲). در شکل (۹-۳) سطح لیف اکریلیک اصلاح شده با هیدرازین و هیدروکسیل آمین پس از قرارگیری در محلول اسیدی نیتریک نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می گردد در سطح لیف تغییر محسوسی ایجاد نگردیده است. لذا می توان گفت در اثر اصلاح سازی، مقاومت الیاف اکریلیک نسبت به pH محیط (محیط اسیدی و قلیایی) کاهش نیافته است.



(a)



(b)



(c)

شکل ۹- اثر محلولهای قلیایی روی سطح الیاف اکریلیک اصلاح نشده (a) و اصلاح شده با هیدرازین و هیدروکسیل آمین (b) و اثر محلول اسیدی بر سطح الیاف اصلاح شده (c) (۲۰۰۰x)

### ظرفیت جذب یون

میزان جذب یونهای فلزی مس، آهن از محلولهای نمکی آنها در جدول (۶) ارائه شده است.

جدول ۶- میزان جذب یونهای فلزی مس، آهن از محلولهای نمکی آنها

Fe* (ppm)	Cu* (ppm)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	نمونه
۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	AF
۳۰۰	۲۵۰	۳۰۰	۲۵۰	AAF
۲۵۰	۲۲۵	۲۵۰	۲۲۵	HAF
۷۸۰	۷۷۵	۷۸۰	۷۷۵	HAAF
۱۵۰	۱۲۵	۱۵۰	۱۲۵	UAF
۴۲۰	۴۰۰	۴۲۰	۴۰۰	UAAF-a
۳۰۰	۲۷۵	۳۰۰	۲۷۵	UAAF-b

\*مقادیر بدست آمده پس از بازیابی لیف با محلول اسید نیتریک و استفاده مجدد از الیاف میباشد.

a: شرایط اسیدی با  $pH=2$       b: شرایط قلیایی با  $pH=11$

همانگونه که ملاحظه می گردد میزان انتخاب گری این الیاف اصلاح شده نسبت به یون آهن بیشتر از یون مس بوده است. در جذب یونها به الیاف اصلاح شده عوامل گوناگونی دخالت دارند که از آنجمله می توان به جرم اتمی، اندازه یون تشکیل شده و قدرت یونی گروههای ایجاد شده در الیاف نسبت به یونها اشاره نمود.

### نتیجه گیری

۱- در اثر اصلاح الیاف با هیدروکسیل آمین هیدروکلرید، گروه آمیدوکسیم در ساختار لیف ایجاد می گردد و میزان این گروه با افزایش زمان واکنش و یا غلظت هیدروکسیل آمین هیدروکلرید به سرعت افزایش یافته تا در یک دما و غلظت بحرانی، خواص مکانیکی به شدت کاهش یافته و الیاف مورد استفاده از شکل لیفی خود خارج می شوند، همچنین استحکام لیف با افزایش زمان واکنش کاهش می یابد.

۲- بنابر نتایج بدست آمده در این تحقیق برای حصول ظرفیت بالای جذب یون به همراه خواص مکانیکی قابل قبول، انتخاب غلظت در محدوده ۷۵-۸۰ g/l، درجه حرارت حدود ۷۰ °C و زمان ۳۰ دقیقه پیشنهاد می گردد.

۳- آزمایشات صورت گرفته، جذب یون در الیاف مورد بررسی را تایید می نماید. به نظر میرسد با توجه به آزمایشات صورت گرفته، میتوان از این الیاف اصلاح شده به خوبی در جهت حذف یونهای فلزی نظیر مس، آهن استفاده نمود.

۴- در الیاف کراسلینک شده تحت شرایط بهینه، کاهش خواص مکانیکی، به طور مثال در استحکام، خیلی شدید نمی باشد ضمن اینکه خواص جذب یونی الیاف نیز افزایش چشمگیری خواهد داشت. این پلیمر لیفی جدید در حالت کلی با توجه به حضور عاملهای جدید، قابلیت جذب انواع ترکیبات یونی نظیر ترکیبات یونی فلزی، رنگها و ... را دارد [۸].

## منابع و مراجع

1. Rether. A., Schuster. M., "Selective separation and recovery of heavy metal ions using water-soluble N-benzoylthiourea modified PAMAM polymers", *Reactive & Functional Polymers*, Elsevier Science, Vol.57, pp.13-21, 2003
  2. [www.qut.edu.au](http://www.qut.edu.au), Queensland University of Technology, Brisbane, Australia.
  3. Lin. W., Lu. Y., Zeng. H., "Studies of preparation, structure, and properties of an acrylic chelating fiber containing amidoxime groups", *Journal of Applied Polymer Science*, John Wiley & Sons, Vol.47, pp.45-52, 1993
  4. Zhang. B. W., Fischer. K., Bieniek. D., Kettrup. A., "Synthesis of carboxyl group containing hydrazine-modified poly acrylonitrile fibers and application for the removal of heavy metals", *Reactive Polymers*, Elsevier Science, Vol.24, pp.49-58, 1994.
  5. Socrates. G., "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts", John Wiley & Sons LTD., Chichester, 3<sup>rd</sup> Ed., 2001
  6. Liu. R. X., Zhang. B. W., Tang. H. X., "Synthesis and characterization of poly (acrylamino phosphonic-carboxyl-hydrazide) chelating fibre", *Reactive & Functional Polymers*, Elsevier Science, Vol.39, pp.71-81, 1999.
  7. Zhang. A., Asakura. T., Uchiyama. G., "The adsorption mechanism of Uranium (VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group", *Atomic Energy Research Institute of Japan, Reactive & Functional Polymers*, Elsevier Science, Vol.57, pp.67-76, 2003
۸. م. زرگران، ا. م. شوشتری، م. عبدوس، تولید الیاف مبادله کننده و جاذب ترکیبات یونی با استفاده از الیاف اکریلیک تجاری، ثبت اختراع از اداره ثبت شرکتها و مالکیت صنعتی، شماره ثبت ۲۹۹۱۸، ۱۳۸۳.