
التحليل الطيفي بطريقة الرنين الالكتروني البارامغناطيسي للشقوق الحرة الناتجة من
أحماض البوليمرات العضوية عند تعرضها لأشعة أكس

إبراهيم علي إبراهيم¹ صابر السيد منصور المسماري¹ أسامة أمين الدسوقي¹

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v23i1.1441>

الملخص

باستخدام طريقة التحطيم عالية الفعالية للبوليمرات الصلبة (X-ray) وطريقة التمييز للمراكز البارامغناطيسية عالية الأنتقائية الرنين الألكتروني البارامغناطيسي (ESR) أصبح من الممكن إظهار مميزات البناء الجزيئي للمواد الدايمغناطيسية الأصل.

الأختلاف الجوهري بين (PMAA polymethacrylic acid) و (PAA polyacrylic acid) و (PVT polyvinyltetrazole) يتلخص في أنه خلال عملية تحضير PMAA في وسط هيدروكربوني تتمركز المجموعة الكربوكسيلية الهيدروفيلية في المناطق الداخلية الكتلة البوليمر، مساعدة على اتصال مجموعات المثيل الهيدروفولية مع الهكسان.

أيونات النحاس (II) المرتبطة كيميائياً مع PMAA تؤدي دور الوافي الإشعاعي والخافض جوهرياً للنتائج الإشعاعي من الشقوق الحرة خلال تفاعلات التأكسد والاختزال. أما أيونات الكوبالت (II) والنيكل (II) بالاختلاف عن أيونات النحاس (II) ، لا تشارك في تفاعلات تأكسد واختزال مع الشقوق الحرة الناتجة إشعاعياً في PMAA على الأقل عند درجة حرارة الغرفة.

توضح هذه الدراسة أن الأشكال المختلفة في أطياف ESR الخاصة بالشقوق الهيدروكربونية الناتجة خلال تحطيم البوليمرات المحتوية على كربوكسيل مرتبطة مع الأشكال المختلفة الظاهرة لشقوق من نفس النوع.

¹ قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة عمر المختار، البيضاء-ليبيا.

© المؤلف (المؤلفون) هذا المقال المجاني يتم الوصول إليه من خلال رخصة المشاع الإبداعي (CC BY-NC 4.0)

التحليل الطيفي بطريقة الرنين الالكتروني البارامغناطيسي للشقوق الحرة الناتجة من أحماض البوليمرات العضوية عند تعرضها لأشعة أكس

المقدمة

البحث عن طرق فعالة من أجل التردؤ الذاتي لخواص البوليمرات يتطلب معلومات وافيه عن المركبات الناتجة في البوليمر الصلب بعد تعرضه للانحلال. تفاعلات الانحلال في الظروف الطبيعية والناتجة عن تأثير الوسط المحيط قليلة نسبياً بحيث لا يمكن إيجادها ودراستها بواسطة ESR (Pshejenski et al, 1972: Rot et al, 1987). من أجل زيادة ظاهرة الشقوق الحرة يستخدم الانحلال الكيميائي للبوليمرات بالتعرض للاشعاع (Radiolysis) (Atkins and Symons, 1970; Ingram et al, 1958). الشقوق الحرة الناتجة في هذه الظروف تستخدم كعلامات مغزلية تؤدي إلى الحصول على معلومات هامة عن التركيب الجزيئي للبوليمرات. من الجدير بالذكر لأن درجة الانفصال في أطيف للشقوق البوليمرية الحرة الناتجة خلال عملية الانحلال الكيميائي بالاشعاع للأجسام الصلبة تكون عادة غير عادية وذلك لعدة أسباب (Rao and Leitner and Dore, Ramakrishna, 1989; Tatar and Katran, 1997; Wunsche, 1984). أولاً: في عينة البوليمر يتواجد وفي نفس الوقت أنواع مختلفة من الجسيمات المغناطيسية والتي تختلف في خواصها الكيميائية والفيزيائية. ثانياً: درجة الانفصال غير الكافية في أطيف ESR مرتبطة مع تراكم الأطيف الناتج عن شقوق متشابهة ولكنها تمتلك اتجاهات مختلفة بالنسبة للمجال المغناطيسي الخارجي، خلال ذلك

تؤثر كل من الأجزاء متساوية الخواص والمتباينة الخواص للتفاعلات الدقيقة جداً على هيئة الأطيف المنفردة (Clay and Ulanski et al, 1996; Charlesby, 1975; Contineau, 1996). ثالثاً: عند التركيز الموضعي العالي للشقوق الحرة تظهر تأثيرات تفاعلات قطبية (dipole-dipole interactions) وتفاعلات الاستبدال (Wunsche et al, 1983). لهذا السبب عند تفسير أطيف الشقوق البوليمرية الحرة يؤخذ بالاعتبار أن التراكيب الدقيقة جداً تكون غير كاملة.

مواد وطرق البحث

1.2. تحضير العينات لتكسير

الإشعاعي

تم تحضير متراكبات البوليمرات مع أيونات العناصر عن طريق مزج محاليل PMAA, PAA and PVT مع محاليل نترات النحاس والكوبالت والنيكل، ويكون تركيز البوليمرات المستخدمة حوالي 0.05 مولاري وتركيز أيونات العناصر 0.04 مولاري. تم تخفيف محاليل البوليمرات ومركباتها تحت ضغط جوي وتحت ضغط مخلخل. تم تفرغ الأنابيب مع العينات عند ضغط (10-3 mmHg) و تعبئتها بغاز حامل وغلقها ومن ثم تم تعريضها للتكسير بواسطة أشعة X-ray عند درجة حرارة الغرفة ولمدة 10 دقائق بواسطة جهاز FRA-20 نوع Karl-Seis عند جهد

40 kV وتيار 20 mA .

2.2. التحليل الطيفي بطريقة الرنين

الالكتروني البارامغناطيسي

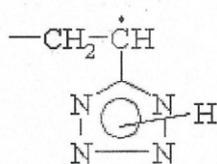
أطياف ESR للبوليمرات الصلبة ومتراكباتها تم الحصول عليها بواسطة جهاز-PS 100X (تردد 9.6 GHz) في أنابيب زجاجية خاصة عند درجة حرارة الغرفة.

النتائج والمناقشة

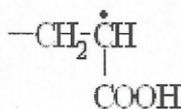
عند تعريض PMAA مستخلص من الهكسان في وسط خامل تم تسجيل إشارة I غير متماثلة (الشكل 1) خاصة بالشقوق الحرة التي يتواجد فيها الإلكترون المنفرد على ذرة الأكسجين (شق الأكسجين). بينما في البوليمرات PAA وPVT وفي نفس الظروف المشابهة تم تسجيل شق كربوني حر وفي طيف ESR تم ظهور تراكيب دقيقة جداً (SFS Superfine structures) منفصلة ناتجة عن بروتونين متكافئين، إشارة II

وإشارة II على التوالي (الشكل 1). اتساع الخطوط الكبيرة نسبياً إلى وجود تراكيب دقيقة جداً في الثلاثي الذرة غير منفصلة.

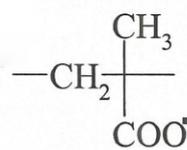
الإشارات II وII لم تتغير عند درجة حرارة الغرفة خلال فترة زمنية من ساعة إلى ساعتين. إضافة إلى ذلك لم تلاحظ أي تغيرات ملحوظة في أطياف العينات المدروسة خلال ساعة، هذه المعطيات تشير ويقوفاً إلى أن الجسيمات البارامغناطيسية المسجلة مثبتة داخل حجم البوليمر. وبما أن ظروف التحضير للمركبات PMAA وPAA متشابهة والشقوق الحرة الناتجة مختلفة بشكل أساسي فان هذا يفترض أن مصدر شقوق الأكسجين في PMAA هو المجموعات الكربوكسيلية نفسها. على هذا الأساس يوصف التركيب (1) لشق الأكسجين والإشارات الثلاثية الذرة II وII تنسب للشقوق الحرة من النوع (2) و (2').



(2')



(2)

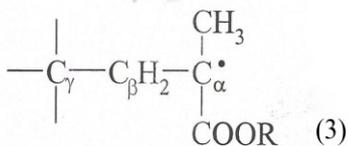


(1)

التحليل الطيفي بطريقة الرنين الالكتروني البارامغناطيسي للشقوق الحرة الناتجة من أحماض البوليمرات العضوية عند تعرضها لأشعة أكس

التراكيب الدقيقة جداً SFS للإشارات البروتونين في المواقع □ و □ . بروتون □ الثاني لا يتفاعل مع الإلكترون المنفرد وذلك بسبب وقوعه في مستوى مركز الشق. من الضروري الإشارة إلى أنه في الظروف المختارة للإشعاع (t = 25°C) تم تسجيل الشقوق الثانية فقط للتحلل الكيميائي والتي تكون مثبتة و متمركزة في حجم البوليمر. الاختلاف الجوهرى للمركب PMAA عن PAA و PVT هو وجود مجموعة ميثيلية جانبية، مسؤولة عن الاختلافات في تركيب كتل الجزيفات الضخمة لهذه البوليمرات.

ثلاثة إشارات على الأقل: إشارة خماسي (IIIa (quintet) مع توزيع ذو حدين للشدة 1:1:4:6:4 ناتجة عن أربعة بروتونات متكافئة مع ثابت SFS (2.23 a(H) mT) ؛ إشارة سداسية (IIIb (Sextet) تتكون من خطوط تقع على مسافات متساوية عن بعضها البعض 2.23 mT) ، وإشارة ضعيفة IIIc والتي لها خطوط SFS تسجل بين خطوط عالية الشدة للإشارات IIIa و IIIb (الشكل 2) ، الإشارة الخماسية IIIa (quintet) خاصة بالشق الصغير من النوع:



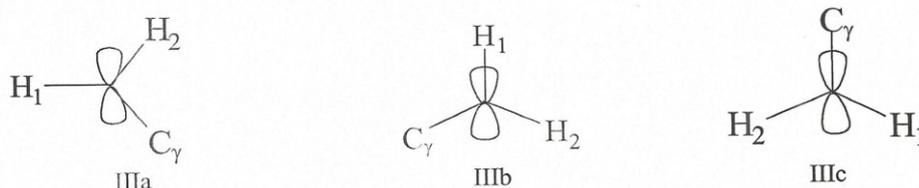
الإشارة المتكونة من خمسة خطوط ناتجة عن تفاعل الإلكترون المنفرد مع ثلاثة بروتونات متكافئة لمجموعة المثيل الحرة الدوران وبروتون واحد من مجموعة الميثيلين. البروتون الثاني لمجموعة المثيل لا يشترك في التفاعل الدقيق جداً والذي يشير إلى موقعه في مستوى مركز الشق.

تسجيل ثلاث إشارات -متعددات الذروات في هذه الحالة من المحتمل أن يكون مرتبط مع وجود ثلاثة أشكال للشق (3) في نفس الوقت والتي تختلف عن بعضها البعض بالموقع الفضائي لبروتونات مجموعة المثيل بالنسبة للمدار π المشغول بالالكترون المنفرد. الأشكال النهائية لهذه التراكيب

عند تحضير PMAA في وسط هيدروكربوني ، فان المجموعة الكربوكسيلية الهيدروفيلية تتمركز في المناطق الداخلية للكتل البوليمرية، وتضمن اتصال مجموعات المثيل الهيدروفولية مع الهكسان. في هذه الحالة تنتج في البوليمر مناطق يكون تركيز المجموعات المحتوية على الأكسجين داخلها مرتفع، والذي يؤدي إلى تشكل شقوق الأكسجين. من جهة أخرى فان السلسلة الساسية للمركب PAA أقل هيدروفوبية وظاهرة البناء غير مميزة لها.

عند تعريض البوليمرات المستخلصة من الماء والجففة في الهواء للإشعاع، فانه في حالة PAA و PVT تم تسجيل نفس الإشارات II و II. في حالة يظهر مكان الإشارة غير المتماثلة ، متعدد الذروات متماثل والذي يمكن دراسته كتراكب

والمستولة عن ظهور الإشارات IIIa و IIIb و IIIc يمكن أن نصورها على النحو التالي:



مشابه في مرحلة مبكرة من تركيب عند التحضير من المحاليل غير المائية، لذلك استخلاصها من الماء لا يؤثر على طبيعة الشقوق الثابتة.

بهدف توضيح الآلية المحتملة لإتحاد الشقوق من النوع (3) تمت دراسة حركية إعادة تفاعل هذه الشقوق باستخدام طريقة التسخين التدريجي في (الشكل 3) توضح المنحنيات الحركية للشدة الكلية للإشارات III والتي تم تحويلها في اللحظة الابتدائية لكل قفزة حرارية إلى 100% . تحليل السرعة الابتدائية سمحت بتحديد رتبة التفاعل وإيجاد طاقة التنشيط. وجد أن رتبة تفاعل الاتحاد أكبر من واحد وأقل من اثنان والذي يدل على أن آلية هذه العملية معقدة وليست كما يمكن أن تتصور كتفاعل من الرتبة الأولى أو الرتبة الثانية، طاقة التنشيط هي 44kJ/mol والتي هي قبية لطاقة التنشيط لعملية اتحاد الشقوق الالكيلية في البولي اثيلين بعد تعرضه للإشعاع، والذي يتحقق فيها الاتحاد عن طريق هجرة التكافؤ الحر نتيجة التفاعل المتسلسل التالي:

حيث تقع ذرات الكربو $C\cdot$ و

$C\cdot$ على خط واحد عمودي على مستوى الصفحة.

الشكل (2) يوضح أطياف ESR

نظرية محسوبة لثلاثة نماذج تطابق بدقة الطيف التجريبي وأيضاً الطيف الكلي IIId مع معاملات وزنية 1 : 2 : 10 : IIIa : IIIb : IIIc ثابت المحسوبة هي:

IIIa: $a(3H)=2.23 \text{ mT1}$; $a(1H) = 2.23 \text{ mT1}$; $a(1H)=0\text{mT1}$

IIIb: $a(3H)=2.23 \text{ mT1}$; $a(1H) = 4.46 \text{ mT1}$; $a(1H)=2.23\text{mT1}$

IIIa: $a(3H)=2.23 \text{ mT1}$; $a(1H) = 1.11 \text{ mT1}$; $a(1H)=1.11 \text{ mT1}$

في معظم الأبحاث المنحزة عن تركيب

الشقوق الحرة الناتجة عن الانحلال الإشعاعي من الضروري التركيز خلال تحضير العينات للتحليل على أن استخلاص PMAA من الماء يؤدي إلى إعادة البناء الجزيئي للبوليمر: الجزء الهيدروفيلي للبوليمر تتمركز في الجزء الداخلي للكتلة البوليمرية والجزء الهيدروفيلي يخرج إلى السطح بالاختلاف عن PMAA، بوليمرات PAA و PVT تأخذ بناء

التحليل الطيفي بطريقة الرنين الالكتروني البارامغناطيسي للشقوق الحرة الناتجة من أحماض البوليمرات العضوية عند تعرضها لأشعة أكس

في PMAA تلعب دور الوافي الإشعاعي بواسطة الخفض الجوهرى للناتج الإشعاعي من الشقوق الحرة خلال عملية التأكسد والاختزال ونتيجة لذلك يتغير عدد التأكسد للعنصر الانتقالي على سبيل المثال على النحو التالي:

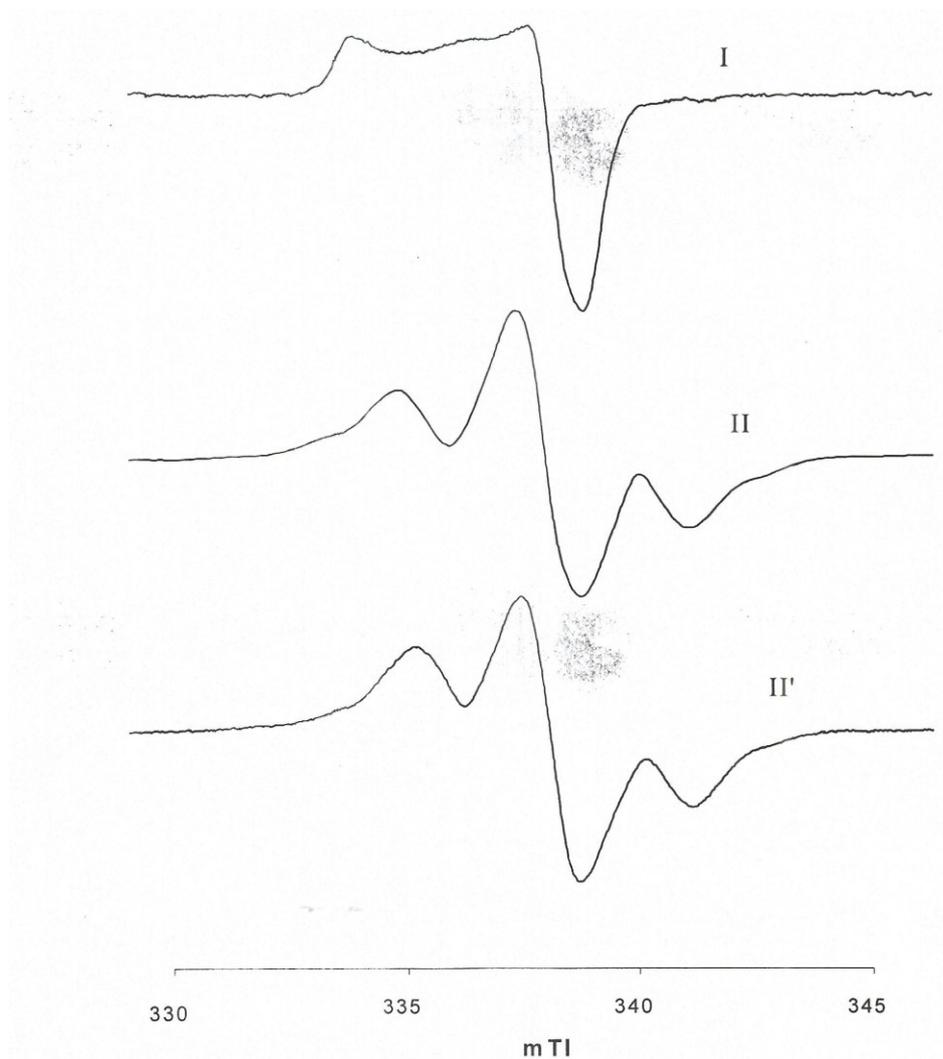


وعلى عكس أيونات النحاس فان ايونات النيكل والكوبالت المدخلة إلى PMAA بنفس الكميات لا تقوم على خفض الناتج الإشعاعي للشقوق الحرة ولكن بالأساس سجل أيضا الإشارة IIIb. علاوة على ذلك يلاحظ بعض الاتساع لخطوط SFS للإشارات IIIb عند تركيز العالي لأيونات ($M^{2+}:Ac > 1:10$) والذي يدل على التفاعل المغناطيسي بين الشقوق الحرة وأيونات العناصر الأنتقالية، بالتالي أيونات النيكل والكوبالت المدخلة في PMAA لا تشارك في تفاعلات تأكسد واختزال مع الشقوق الحرة على الأقل عند درجة حرارة الغرفة.



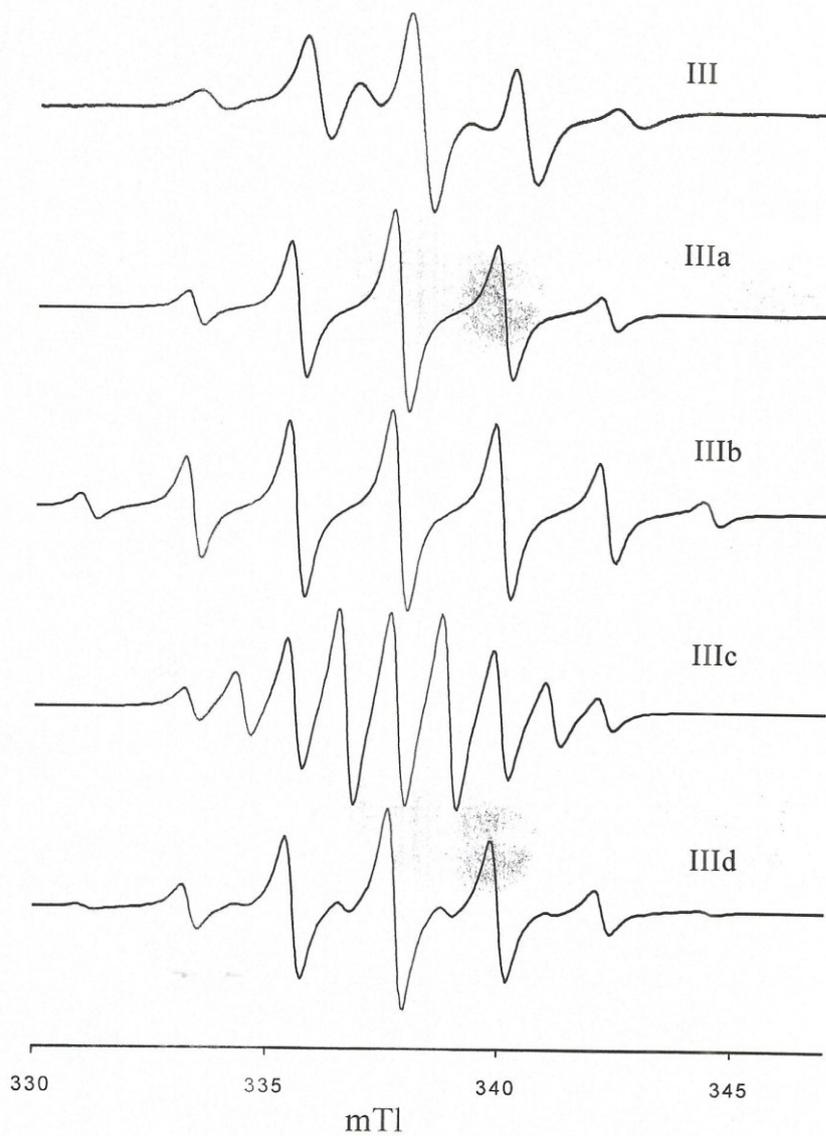
من المحتمل أن تكون هذه الآلية هي نفسها التي يحدث خلالها اتحاد الشقوق من النوع (3) في PMAA .

عند تعريض PMAA الذي يحتوي أيونات النحاس Cu^{+2} بنسبة (Cu:Ac > 1:10) للإشعاع، حيث هي مجموعة الأسيئات، لا يلاحظ ظهور إشارات ESR وإنما تلاحظ فقط الإشارة الخاصة بالمركب الكربوكسيلي للنحاس. عند خفض تركيز أيونات النحاس في PMAA ($Cu:Ac < 1:10$) يمكن أن تسجل إشارة الشق الحر من النوع III ضعيفة الشدة. من الجدير بالذكر أنه في هذه الظروف تسجل فقط إشارة منفردة من النوع IIIb دون وجود أية شوائب للإشارات IIIa و IIIc، إضافة لذلك فان الإشعاع يؤدي إلى خفض شدة إشارة أيونات النحاس $Cu+1$ ، من المحتمل نتيجة للاختزال الجزئي لأيونات النحاس $Cu+2$ إلى $Cu+1$. بالنتالي أيونات النحاس

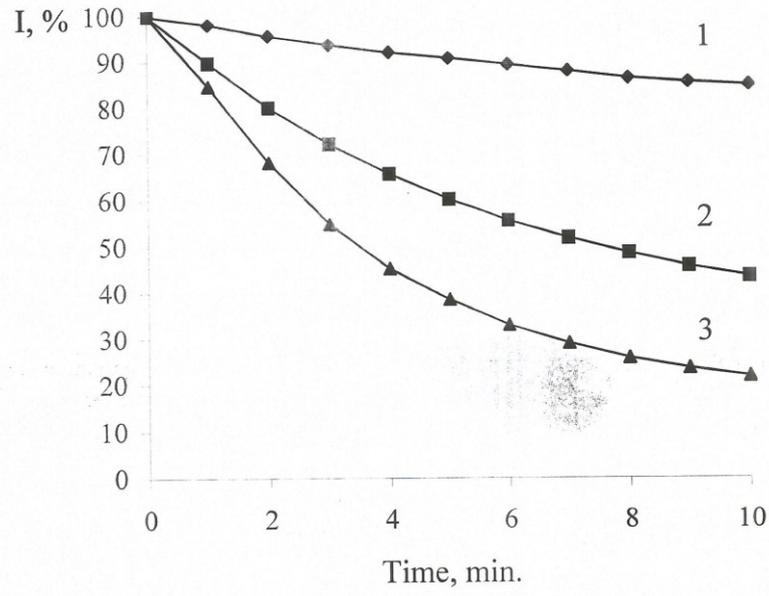


شكل (1): أطياف ESR لبوليمرات مستخلصة حديثاً بعد تعرضها للإشعاع: PMAA - I
 - II'; ($g = 2.003$, $a(H) = 2.27$ mTl) PAA - II; ($g_{\parallel} = 2.034$, $g_{\perp} = 2.005$)
 PVT ($g = 2.003$, $a(H) = 2.23$ mTl).

التحليل الطيفي بطريقة الرنين الالكتروني البارامغناطيسي للشقوق الحرة الناتجة من أحماض البوليمرات العضوية عند تعرضها لأشعة أكس



شكل (2): طيف ESR التجريبي (III) للمركب PMAA المستخلص من الماء و المجفف في الهواء بعد تعرضه للإشعاع و الأطياف النظرية المحسوبة للأشكال (IIIa, IIIb, IIIc) و الطيف الكلي الناتج عن جمع الأطياف الثلاثة



شكل (3): المنحنيات الحركية للشدة الكلية بالنسبة للزمن للإشارة (III) عند درجة حرارة: 343 K (1), 373 K (2), 403 K (3).

Epr of Free Radicals Forming When Exposed to X-Ray Radiation from Acidic Organic Polymer

Ibrahim A. Ibrahim¹ Saber E. Mansour¹ Osama Amine Desouky¹

Abstract

Using a highly effective method of destruction of solid polymers (X-ray) and a highly selective method of identifying paramagnetic centers (EPR), it was possible to reveal the characteristics of the molecular structure of originally diamagnetic substances. A substantial difference of PMAA from PAA and PVT is the presence of lateral methyl groups, which is responsible for the differences in structure of macromolecular lumps of these polymers. When synthesizing PMAA in the hydrocarbon environment, hydrophobic carboxyl groups appear to be localized in inner regions of the lumps thus enabling contact of hydrophobic methyl groups with liexane.

The Cu²⁺ ions in PMAA have the role of a radio protector by substantially decreasing tire radiation yield of free radicals through redox processes. Unlike Cu²⁺ ions, the Co²⁺, and Ni²⁺ ions in PMAA do not undergo redox reactions with free radicals, at least at room temperabire.

¹Chemistry Depm.tme.it, Facility of Science, Omer -ElmonhJitar TJniv., B.O. 919, El-Beida, Libya

- Rao, B. S. and Ramakrishna, M. (1989): Electron spin resonance study of γ -irradiated poly(acrylic acid). *J. Polym. Sci.-Part B: Polym. Phys.* - V.27.- P.1187-1194.
- Rot, G. K.; Keller, F. and Shnaider, Kh. (1987): Radio spectroscopy of polymers. *M. Mir* .Tatar, L. and Kartan, H. Y. (1997): Computer-simulation analysis of the ESR spectra of mechanoradicals in PMMA. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym.Phys.* - V.35.- P.2195-2200.
- Tsuji, K. (1973): ESR study on radical conversions in irradiated low-density polyethylene. *Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*- V 11 , No 2.- P.467-484.
- Ulanski, p.; Botlre, E. and Hildenbrand K. et. al. (1996): Hydroxyl-radical-induced reactions of poly(acrylic acid) (A pulse radiolysis, EPR and product study .1. Deoxygenated aqueous solutions, *J. Chem. Soc.-Perkin Transactions 2.*- Iss 1.- P.13-22.
- Wünsche, p. (1984): Generation of free radicals by increasing the temperature after γ -irradiation of polyethylene, *J. Macromol. Sei.*- V.23, No 1.- P.65-84.
- Wünsche, p.; Limburg, j. and Rotlr, H. K. (1983): A new treatment for the interrelation of radical decay in γ -irradiated polyethylene, *J. Macromol. Sei.*- V. 22, No 2.- p. 169-183
- Atkins, p. and Symons, M. (1970): ESR spectra and structure of inorganic radicals. *M. Mir.*310 ,
- Clay, M. R. and Charlesby A. (1975): ESR spectra of irradiated polyacrylic acid. *Europ. Polym. J.*- V . 11\ No 2 .-P . 187-193.
- Contineanu, M. (1996): Thermal decay kinetics of the radicals generated during the radiolysis of polyacrylamide (PAA) hydrolyzed to different extents. *Revue Roumaine de Chimie.*- V. 41, Iss 9-10.- P.703-711.
- Fujimura, T. and Tamura, N. (1975): Electron spin resonance study on the structure of radical pairs in irradiated oriented polyethylene. *J. Phys. Chem.*- V. 79, N -.17 . P.1859-1863.
- Ingram, D. E E.; Symons, M. C. R. and Townsend, M. G. (1958): *Trans. Faraday Soc.*, V. 54. No 3, 409.
- Leitner, N. K. V. and Dore, M. (1996): Hydroxyl radical induced decomposition of aliphatic acid in oxygenated and deoxygenated aqueous solutions. *J. Photochemistry and Photobiology.A.- Chem.*- V.99, Iss.2-3.- P.137-143.
- Pshejenski, S. Y.; Kotov, A. G.; Milinchok, V. K. and Topikov, V. I. (1972): ESR of radicals of radio chemistry. *M. Chemistry*, 480.

التحليل الطيفي بطريقة الرنين الالكتروني البارامغناطيسي للشقوق الحرة الناتجة من أحماض البوليمرات العضوية عند
تعرضها لأشعة أكس
