

دراسة زيادة قابلية التبلل للأغشية المصنعة بطريقة الغزل الكهربائي من مزيج (البولي
أكريلونتريل + مع بولي فينيل بيروليديون)

ملخص البحث :

تم استخدام تقنية الغزل الكهربائي في هذا البحث للحصول على شبكة لا منسوجة من بولي أكريلونتريل وذلك بإعادة تدوير الخيوط المصنعة من هذا البوليمير حيث تم استخدام مذيب ثنائي ميثيل الفورم اميد لإذابة الخيوط ليتشكل محلول بوليميري يتم شحنه بشحنة كهربائية موجبة وبتقه ليتترك على مجمع للألياف مشحون بشحنة سالبة حيث تم تطبيق حقلاً كهربائياً ذو جهد عالي و تُعتبر هذه العينة عينة الشاهد ثم تم تصنيع شبكة لا منسوجة من بولي فينيل بيروليديون مع بولي أكريلونتريل وبعدها تم تجفيف العينات على درجة حرارة 100 درجة مئوية لمدة نصف ساعة للتخلص من بقايا المذيب قدر الإمكان. ثم تم تحليل العينات باستخدام برنامج معالجة الصور j image لمعرفة زاوية التماس قبل المزج مع بولي فينيل بيروليديون وبعده حيث تبين انخفاض زاوية التماس بعد المزج .

كلمات مفتاحية : بولي أكريلونتريل ، شبكات لا منسوجة. غزل كهربائي، زاوية التماس

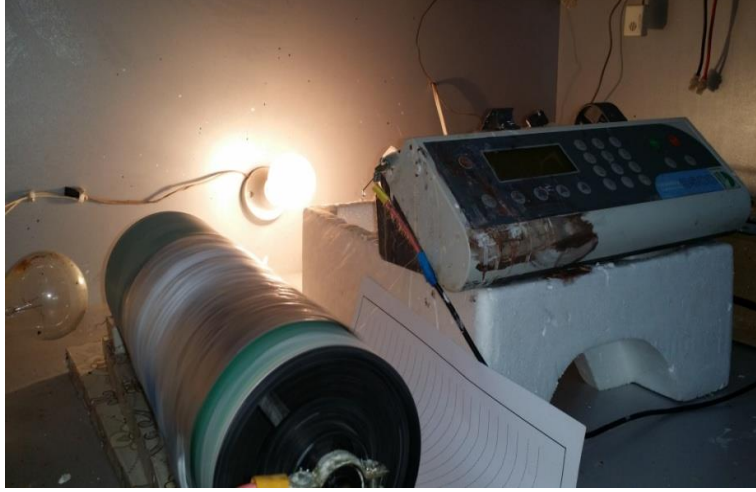
Studding of Increasing the wettability of films manufactured from polyacrylionytrile by electrospinning by mixing it with polyvinyl pyridine

Abstract:

Electrospinning technology was used in this research to obtain a non-woven webs of polyacrilonytrile by recycling the yarns manufactured from this polymer. The solvent dimethyl form amide was used to dissolve the yarns to form a polymeric solution that was charged with a positive electrical charge and extruded to be left on a fiber collector that was charged with a negative charge. A high-voltage electric field was applied, as this sample is considered the control sample. Then a non-woven webs was made of polyvinyl pyriLidone with polyacrylic, after which the samples was dried at a temperature of 100 degrees Celsius for half an hour to get rid of the solvent residue as much as possible. The samples were then analyzed using the image processing program Image J to determine the contact angle before and after mixing with polyvinyl pyridone, as it was found that the contact angle decreased after mixing.

Key words : Poly Acrylonitrile, eletrospinning, non woven webs.

وهي طريقة حديثة نسبياً للحصول منها على البنى النانوية كالألياف النانوية حيث يتم استعمال قيمة فولت عالية في عملية الغزل الكهربائي وذلك لخلق قطرة من سائل بوليميري مشحونة بشحنة كهربائية حيث يتم تجفيفها أو تصلبها وذلك لإنتاج الألياف البوليميرية ونحتاج في هذه العملية إلى المتطلبات التالية : مصدر للجهد العالي ومضخة سيرنغ وإبرة ومجمع معدني . [1]، [2]، [3]، [4]



المجمع



المضخة



مولد الجهد

الشكل (1) مبدأ عملية الغزل الكهربائي

1-2- البارامترات المؤثرة على الغزل الكهربائي :

تتنوع البارامترات التي تؤثر على عملية الغزل الكهربائي ويمكن تصنيفها إلى :

• بارامترات متعلقة بعملية الغزل الكهربائي :

1- الفولت المطبق : Applied voltage: [2]، [4]

2- نسبة التدفق : Flow rate: [2]، [4]

3- مسافة الغزل : Spinning distance [2],[4]

• بارامترات متعلقة بالمحلول البوليميري :

تم تحديد العوامل المؤثرة في المحلول البوليميري المعد للغزل الكهربائي من خلال العديد من الأبحاث والدراسات [2,3,4] وهي:

1- اللزوجة والوزن الجزيئي للبوليمير Viscosity ,molecular weight :

2- الناقلية Conductivity

3- التوتر السطحي Surface tension :

4- تركيز المحلول Solution concentration :

• تم تحديد العوامل المؤثرة المتعلقة بالبيئة المحيطة بعملية الغزل الكهربائي من بعض

المراجع [5,6,7,8]

1- الرطوبة Humidity

2- الحرارة Temperature

1-3 قابلية الأغشية للتبلل (wettability):

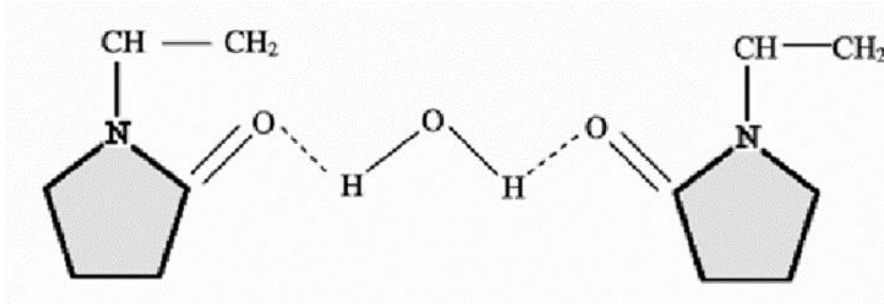
يُعرّف مفهوم قابلية التبلل بقدرة السائل على تبليل السطح [9] [10] وتعتبر خاصية الألفة للماء (Hydrophilicity) عامل مهم جداً من أجل معرفة مقدار قابلية الأغشية للتبلل. وتعتمد قابلية الغشاء للتبلل على البنية الميكروية للغشاء والتركيب الكيميائي. ويمكن تعديل سطح الغشاء لجعله أكثر قابلية للتبلل. [11]، [12].

. ويبين الشكل الآتي خاصية طرد الماء للغشاء البوليميري.



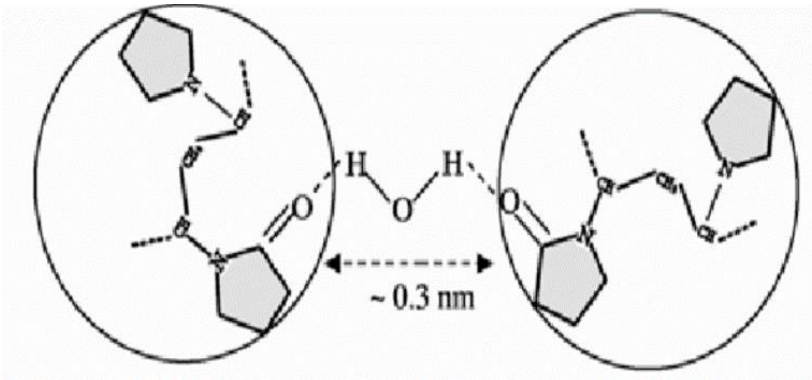
الشكل (2) خاصية طرد الماء للأغشية

لذلك تم العمل على مزج البولي أكريليك مع بوليمير بولي فينيل بيروليديون (PVP)، وغزلها كهربائياً، من أجل تحسين قابلية الأغشية للتبلل. يتميز بوليمير PVP بخصائص ترطيب رائعة، حيث أنه يمتص 40% من وزنه الجاف ماء وهو ذواب في الماء [13].
- ويبين الشكل الآتي ارتباط الـ PVP مع جزيئات الماء. [14]



الشكل (3) يبين الرابطة الهيدروجينية بين PVP والماء

- عندما ينحل PVP في الماء، تتشكل جداول خطية من البوليمير تنظم نفسها وترتبط مع بعضها البعض في حزم ترتبط هذه الجداول مع بعضها داخل الحزمة بواسطة الماء، من خلال ارتباط الهيدروجين مع C=O العائدة لحلقات البيروليديون، هذه الرابطة الهيدروجينية الممتدة بين الحزم ممكنة الحدوث جداً بسبب الدوران الحر لحلقة البيروليديون حول روابط C-N. وعملية إعادة التوضع هذه تؤدي إلى تكوين العديد من حزم PVP المعلقة في الماء. [13] ويوضح الشكل الآتي تشكيل حزم من PVP



الشكل (4) يبين حزمتين من PVP مرتبطتين بجزيئة ماء

يتم تشكيل هلام الـ PVP غير الذواب في الماء (المتصالب عرضياً) بوجود محفز كالحرارة أو الأشعة فوق البنفسجية أو بوجود مواد كيميائية، أو دورات (التجميد-ذوبان) والتي تجعل منه هلام ذو شبكة ثلاثية الأبعاد قادرة على امتصاص الماء والاحتفاظ بها دون أن يذوب البوليمير بالماء. [15]

2- هدف البحث :

إن الأغشية البوليميرية الصناعية تعاني من سلبية وهي أنها طاردة للماء (Hydrophobic) حيث تؤثر هذه الخاصية على زمن التدفق عند استخدامها كأغشية لترشيح المياه. لذلك من المهم الحصول على شبكات مصنعة من مزيج من البوليميرات يزيد من قدرتها على التبلل وزيادة زمن التدفق ليصبح من الممكن استخدامها كمرشح بكفاءة أعلى من المعتاد.. لذلك فإن الهدف من هذا البحث هو تشكيل شبكات لامنسوجة من خيوط الأكرليك المُعاد تدويرها من جهة ومزجها مع بوليمير آخر وجعل الشبكات الناتجة أكثر قابلية للتبلل من جهة أخرى.

3- مواد وطرق البحث :

3-1- المواد المستخدمة في البحث :

1- خيوط البولي أكريلونتريل

- 2- بولي فينيل بيروليدون
- 2- ثنائي ميتيل الفورم اميد كمذيب
- 3-2- الأجهزة والأدوات المستخدمة في البحث :
 - 1- سيرنغ سعة 20 ملم .
 - 2- ابرة بقياس G18 .
 - 3- جهاز الغزل الكهربائي.
 - 4- بيشر سعة 100مل .
 - 5- سخان مع خلاط مغناطيسي .
 - 6- ميزان دقيق .
 - 7- فرن حراري .
- 3-3- طريقة العمل :

سيتم إجراء البحث وفق تسلسل العمل المخبري الآتي :

- أولاً - تصنيع عينة شاهد من بولي أكريلونتريل باستخدام الغزل الكهربائي للحصول على شبكات لا منسوجة ومن ثم تصنيع عينة بمزج البولي أكريلونتريل مع PVP .
- ثانياً- تجفيف العينات باستخدام فرن التجفيف .
- ثالثاً- قياس زاوية التماس باستخدام برنامج image j .
- أولاً : تصنيع عينة الشاهد من بولي بولي أكريلونتريل:

(أ) تحضير العينات:

- تحضير المحلول :

تم تحضير محلول من بولي أكريلونتريل بتركيز (10%) بإذابة (10 g) من خيوط الأكرليك في (100 ml) من ثنائي ميتيل الفورم أميد كمذيب في بيشر زجاجي على درجة حرارة (80 درجة مئوية مع التحريك المستمر بواسطة خلاط مغناطيسي مع إغلاق سطح البيشر أثناء التسخين منعاً لتبخّر المذيب ويستمر بالتسخين لمدة نصف ساعة حتى تمام الذوبان

دراسة زيادة قابلية التبلل للأغشية المصنعة بطريقة الغزل الكهربائي من مزيج (البولي أكريلونتريل + مع بولي فينيل بيروليديون)

وبعد انتهاء فترة التسخين يترك المحلول حتى يبرد إلى درجة حرارة الغرفة وانتظار فقاعات الهواء للخروج من المحلول حتى لا تؤدي إلى إعاقة الضخ على جهاز الغزل الكهربائي .
(ب) عملية الغزل الكهربائي :

- نقوم بعملية الغزل الكهربائي للمحلول وذلك بعد تركه ليبرد وبعد التأكد من خلوه من فقاعات الهواء حيث كانت بارامترات الغزل الكهربائي كالتالي:

الجدول (1) يبين البارامترات المستخدمة في عملية الغزل الكهربائي لخيوط البولي أكريلونتريل مع ثنائي ميثيل الفورم أميد

المسافة بين الإبرة والمجمع (cm)	الجهد المطبق (kv)	معدل التدفق (mL/h)	التركيز g10 بولي أكريلونتريل mL100/مذيب
10	20	0.5	

- تم تحضير محلول بوليميري من خيوط البولي أكريلونتريل (10%) مع بولي فينيل بيروليديون (2%) PVP في المذيب (DMF) مع التسخين على درجة حرارة (80°C) لمدة ساعة ، مع التحريك المستمر ، ثم تم غزلهما على جهاز الغزل الكهربائي وفق البارامترات الآتية:

الجدول (2) البارامترات المستخدمة في عملية الغزل الكهربائي لخيوط البولي أكريلونتريل (10%) + (2%) PVP ،

المسافة بين الإبرة والمجمع (cm)	الجهد المطبق (kv)	التدفق (ml/h)	التركيز (%)
10	20	0.5	(10g) خيوط البولي أكريلونتريل + PVP (2%)

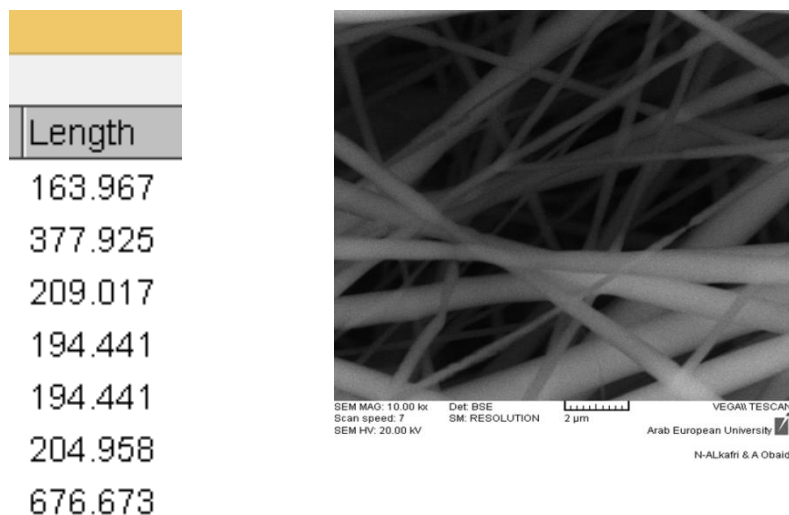
- تم اختيار البارامترات السابقة بناءً على عدة تجارب لتحديد البارامترات الأمثل للحصول على الأغشية بأقل عيوب ممكنة، مع عدد أقل للتوقفات على جهاز الغزل الكهربائي.

- عند إضافة بولي فينيل بيروليدين، يزيد الترابط والتداخل بين السلاسل البوليميرية، حيث يستخدم PVP كبوليمير داعم للبوليميرات الأخرى مثل بولي أكريلونتريل [16]، [17]، ويستخدم أيضاً في مجال الأغشية كعامل مضاد للتلوث الحيوي (Anti-Fouling Agent) الذي يسبب انسداد مسامات الأغشية. [18]

- يلاحظ ازدياد لزوجة المحلول البوليميري عند إضافة بولي فينيل بيروليدون [19] بتركيز أعلى من التركيز المستخدم، حيث نلاحظ صعوبة في إزالة العينة عن المجمع، بسبب التصاق العينة بسطح المجمع بشكل كبير.

ثانياً- تجفيف العينات :

تم تجفيف العينات الناتجة بفرن التجفيف بعد الغزل الكهربائي عند الدرجة (100°C) لمدة نصف ساعة، للتخلص من بقايا المذيب في الأغشية قدر الامكان. ثم تُترك الأغشية بدرجة حرارة الغرفة، ليتم بعدها تحديد زاوية التماس باستخدام برنامج الـ (image j)، باستخدام أمر (contact Angle) وبيين الشكل (5) صورة بالمجهر الالكتروني الماسح للعينة الناتجة بعد المزج حيث يمكن ملاحظة أقطار الألياف من رتبة النانومتر:

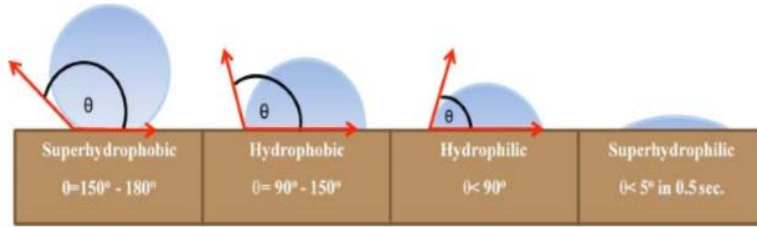


الشكل (5) صورة المجهر الالكتروني لغشاء (الأكرليك + PVP) مع أقطار الألياف

ثالثاً: قياس زاوية التماس (contact angle):

تعرف زاوية التماس بين السطح السائل والصلب بأنها الزاوية داخل جسم السائل المتكونة على السطح البيني بين السائل والصلب.

تعتبر زاوية التماس إحدى الطرق الشائعة لقياس قابلية التبلل لسطح أو مادة. وتشير قابلية التبلل إلى دراسة كيفية انتشار السائل المتراكم على ركيزة صلبة (أو سائلة) أو قدرة السوائل على تكوين حدود لها مع الأوساط الصلبة. وكلما كانت زاوية التماس صغيرة كلما كانت قابلية التبلل كبيرة. فإذا كانت الزاوية أقل من 90 درجة كانت المادة قابلة للتبلل وكلما كانت الزاوية أكبر أو تساوي 90 درجة كانت المادة غير قابلة للتبلل كما هو واضح في الشكل الآتي [20]



الشكل (6) أنواع السطوح من حيث ألفتها للماء بناءً على قياس زاوية التماس بين السطح السائل والصلب

- تم قياس زاوية التماس باستخدام كاميرا نوع (Samsung WB600) متوضعة ضمن حجرة تحتوي على قرص دوار حامل للعينة المراد اختبارها. يدور حامل العينة كل 10 ثواني ليلتقط صورة للقطرة، وقد تم تحديد زاوية التماس باستخدام برنامج *image z* ويبين الشكل الآتي حجرة التصوير مع الكاميرا مع حامل العينة.

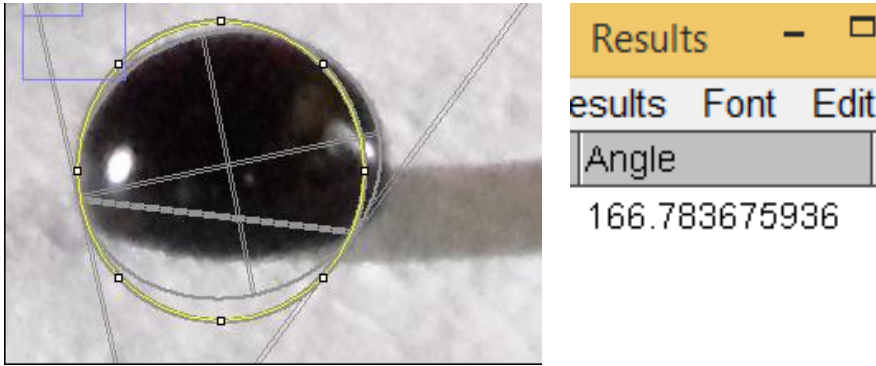
دراسة زيادة قابلية التبلل للأغشية المصنعة بطريقة الغزل الكهربائي من مزيج (البولي أكريلونتريل + مع بولي فينيل بيروليدون)



الشكل (7) حجرة التصوير مع حامل العينة

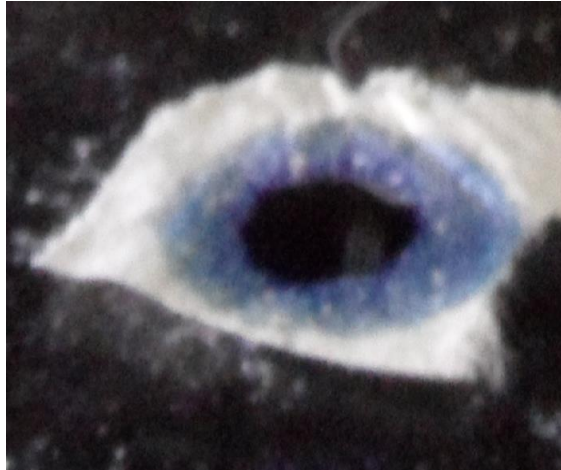
- قياس زاوية التماس لغشاء البولي أكريلونتريل قبل المزج وبعد المزج مع PVP:

يبين الشكل الآتي قياس زاوية التماس لغشاء بولي أكريلونتريل قبل المزج مع PVP وقياس زاوية التماس بين قطرة لمحلول صباغي مع سطح الغشاء كانت زاوية التماس 166.78° أي أن سطح الغشاء طارداً للسائل بشكل كبير (super hydrophobic).



الشكل (8) قياس زاوية التماس لغشاء البولي أكريلونتريل غير الممزوج مع PVP

تصبح الزاوية صغيرة جداً قبل الثانية العاشرة من الاختبار بحيث لا يمكن قياسها حيث أصبح الغشاء محب للماء بشكل كبير. كما هو موضح في الشكل الآتي.



الشكل (9) زاوية التماس لغشاء البولي أكريلونتريل الممزوج مع PVP في الثانية العاشرة من بدء الاختبار

ويخلص الجدول (2) قيمة زاوية التماس قبل المزج وبعد المزج مع (PVP)

الجدول (2): قيمة زاوية التماس قبل المزج وبعد المزج مع (PVP)

بعد المزج	قبل المزج	قيمة زاوية التماس
0	166,78°	

4- النتائج ومناقشتها :

- تم تصنيع شبكات لامنسوجة بتقنية الغزل الكهربائي باعادة تدوير الخيوط المصنعة من بولي أكريلونتريل.
- تم تصنيع شبكات لامنسوجة بتقنية الغزل الكهربائي بمزج بولي أكريلونتريل مع بولي فينيل بيروليدون
- يشكل PVP معقدات متصالبة مع البولي أكريلونتريل، لذلك يمكن الاستفادة منه في تعزيز التصالب العرضي بين السلاسل البوليميرية بالإضافة إلى أنه عامل مبلل [21]، [22]
- لوحظ أن زاوية التماس أصبحت صغيرة جداً لعينات بولي أكريليك مع PVP. أي أن الغشاء أصبح قابل للتبلل بدرجة كبيرة.

5- المقترحات :

- دراسة تأثير بارامترات عملية الغزل الكهربائي على اقطار الألياف والبنية المورفولوجية للشبكات
- دراسة توظيف العينات في مجال ترشيح المياه
- دراسة إمكانية تشكيل مزيج من البولي أكريليك مع بوليميرات أخرى معاد تدويرها

6- المراجع:

- 1-Sayed, A., & Asran, A. S. (2011). Electrospinning of polymeric nanofibers and nanocomposite materials-fabrication, physicochemical characterization and medical applications-2 .
- 2-Zhou, F. L., Gong, R. H., & Porat, I. (2010). Nano-coated hybrid yarns using electrospinning. Surface and Coatings Technology, 204(21-22), 3459-3463.
- 3-Zarian Deroo, M. (2013). Fabrication of Electrospun PVA Nanofibers Incorporated with Silver Nanoparticles: Antibacterial Application (Doctoral dissertation, Concordia University).
- 4-Bosworth, L., & Downes, S. (Eds.). (2011). Electrospinning for tissue regeneration. Elsevier
- 5- Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., & Ramkumar, S. S. (2005). Electrospinning of nanofibers. Journal of applied polymer science, 96(2), 557-569.
- 6-Ramakrishna, S. (2005). An introduction to electrospinning and nanofibers. World scientific.
- 7-Park, B. K; & Um, I. C. (2021). Effect of Relative Humidity on the Electrospinning Performance of Regenerated Silk Solution. Polymers, 13(15), 2479.
- 8-Mailley, D; Hebraud, A; & Schlatter, G. (2021). A review on the impact of humidity during electrospinning: From the nanofiber structure

engineering to the applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 306(7), 2100115.

9-Gómez-Pachón, E. Y; Sánchez-Arévalo, F. M; Sabina, F. J; Maciel-Cerda, A; Campos, R. M; Batina, N; ... & Vera-Graziano, R. (2013). Characterisation and modelling of the elastic properties of poly (lactic acid) nanofibre scaffolds. *Journal of Materials Science*, 48(23), 8308-8319.

10-Gugliuzza, A. (2015). Reference WorkEntry MembraneWettability Springer-verlag Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-4087-4_370-6

11-Alharbi, A. R; Alarifi, I. M; Khan, W. S; & Asmatulu, R. (2016). Highly hydrophilic electrospun polyacrylonitrile/polyvinylpyrrolidone nanofibers incorporated with gentamicin as filter medium for dam water and wastewater treatment. *Journal of Membrane and Separation Technology*, 5(2), 38-56. doi: 10.6000/1929-6037.2016.05.02.1

12-Yao, M; Tijing, L. D; Naidu, G; Kim, S. H; Matsuyama, H; Fane, A. G; & Shon, H. K. (2020). A review of membrane wettability for the treatment of saline water deploying membrane distillation. *Desalination*, 479, 114312. doi: 10.1016/j.desal.2020.114312

13-99- Laurencin, C; & Deng, M. (Eds.). (2014). Natural and synthetic biomedical polymers. Newnes

14-Brahma, S; Rao, K. J; & Shivashankar, S. (2010). Rapid growth of nanotubes and nanorods of würtzite ZnO through microwave-irradiation of a metalorganic complex of zinc and a surfactant in solution. Bulletin of Materials Science, 33(2), 89-95

15-Roy, N; & Saha, N. (2012). PVP-based hydrogels: synthesis, properties and applications. Hydrogels: Synthesis, Characterization and Applications, 227-252.

16-Geng, Y; Zhang, P; Wang, Q; Liu, Y; & Pan, K. (2017). Novel PAN/PVP Janus ultrafine fiber membrane and its application for biphasic drug release. Journal of Materials Chemistry B, 5(27), 5390-5396. doi: 10.1039/x0xx00000x

17- Amin, P. D; Bhanushali, V; & Joshi, S. (2018). Role of polyvinlypyrrolidone in membrane technologies. International Journal of ChemTech Research, 11, 247-259. doi.org/10.20902/IJCTR.2018.110932

18- Kang, J. S; & Lee, Y. M. (2002). Effects of molecular weight of polyvinylpyrrolidone on precipitation kinetics during the formation of

asymmetric polyacrylonitrile membrane. Journal of applied polymer science, 85(1), 57-68.

19- Kang, J. S; & Lee, Y. M. (2002). Effects of molecular weight of polyvinylpyrrolidone on precipitation kinetics during the formation of asymmetric polyacrylonitrile membrane. Journal of applied polymer science, 85(1), 57-68.

20-Dwivedi, C; Pandey, I; Pandey, H; Ramteke, P. W; Pandey, A. C; Mishra, S. B; & Patil, S. (2017). Electrospun nanofibrous scaffold as a potential carrier of antimicrobial therapeutics for diabetic wound healing and tissue regeneration. In Nano-and Microscale Drug Delivery Systems (pp. 147-164). Elsevier. .doi.org/10.1016/B978-0-323-52727-9.00009-1

21https://www.brenntag.com/media/documents/bsi/product_data_sheets/material_science/ashland_polymers/pvp_polymers_brochure.pdf

22-https://www.ashland.com/file_source/Ashland/Documents/PHA19-020%20Agrimer%20PVP%20Brochure.pdf