

تحضير بوليمير متألق ضوئياً وتوصيفه

اسكندر منيف**

صبا ناصيف*

تمام الدرويش**

الملخص.

تشكل البوليميرات عالية الوزن الجزيئي ذات البنية المسامية والروابط المشتركة جيلاً جديداً من المواد العضوية البوليميرية التي تطوّر لأغراض التحفيز والترشيح والتخزين التي تتطلب سطحاً نوعياً كبيراً ومسامية عالية. تناول هذا البحث طريقة جديدة لاصطناع مادة بوليميرية مسامية ومتألقة ضوئياً. تعتمد هذه الطريقة على استخدام الأمواج الميكروية (microwave) في تحضير هذه المادة البوليميرية من أجل اختصار زمن التحضير إلى 9 ساعات، بدلاً من ثلاثة أيام عند درجة حرارة 180 °C في طرائق التقليدية. أثبتت نتائج هذا العمل وأعمال أخرى إمكانية الحصول على بوليمير ميلامين-أساس شيف (Schiff) شبكي، كما أقامت الدليل على خاصية التألق الضوئي والمسامية العالية لهذا البوليمير.

الكلمات المفتاحية: البوليميرات المتألقة؛ شبكات بوليمير ميلامين-أساس شيف؛ بوليميرات مسامية.

* طالبة ماجستير - المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا - دمشق - سوريا.

** باحث في المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا.

Synthesis and characterization of fluorescent polymer

S. Nassif *

E. Mounif**

T. Al Darouich**

Abstract

High molecular weight, micro-porous and covalent organic frameworks are new generation of organic polymeric materials that are developed for catalysis, micro-filtration and storage purposes that require very high specific surface and porosity.

The present research aims to synthesizing micro-porous and fluorescent polymer by microwave assisted synthesis allowing reducing preparation time to 9 hours instead of 3 days at 180 °C using conventional method.

The results obtained have clearly demonstrated the efficiency of this method for the synthesis of Schiff based network melamine polymer exhibiting fluorescence property and micro- porosity.

Keywords: fluorescent polymer; Schiff-base network polymers; porous polymers.

* Student at the Higher Institute of Applied Science and Technology.

** Researcher at the Higher Institute of Applied Science and Technology.

1 - مقدمة

يرى اللورد تود (Lord Todd) رئيس الجمعية الملكية في لندن عام 1980 الحائز على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1957 أن " تطوير البلمرة وآثارها البالغة في الحياة اليومية ربما يمثل خير ما قدمته الكيمياء" [1]. فبعد أن وقفت علوم القرن التاسع عشر حائرة أمام بعض نواتج الأعمال البحثية البوليميرية بسبب صعوبات توصيفها بالاعتماد على مفاهيم ذلك الزمان ووسائطه، جاءت أعمال H. Staudinger في عشرينيات القرن العشرين [2] لتضع اللبنة الأولى لمفهوم الجزيء الضخم (Macromolecule) K وتفتح آفاقاً واسعة أمام تطوير عائلة فريدة من المواد الهندسية الجديدة التي دعيت البوليميرات (Polymers). وخلال أقل من قرن، أصبح إنتاج البوليميرات يفوق حجماً إنتاج الفولاذ والصلب، وأصبحت تطبيقاتها المختلفة تشمل على بوليميرات الاستخدام العام (commodity polymers) والبوليميرات الهندسية (engineering polymers) والبوليميرات التخصصية (specialty polymers). إذ إن انتساب بوليمير محدد إلى واحدة من هذه الفئات الأربعة حصرياً، فقد مكنت كيمياء وفيزياء البوليميرات من تعديل وتكييف خصائص بعضها H]hzi, كي تجعلها تلامس طيف التطبيقات التقانية الواسع في الحياة اليومية من اللفافة والملابس والأنسجة الاعتيادية حتى الأنسجة التقنية والقلب الاصطناعي، مروراً بتطبيقات العزل الكهربائي والبصريات والطاقة والنقل والفضاء والتعليب والتغليف دون نهاية منظورة لتطبيقاتها الجديدة والمبتكرة. وبعد أن قطعت البوليميرات أشواطاً واسعة في التطبيقات العلمية الكبرى، تتركز البحوث الحديثة على البوليميرات الوظيفية (Functional polymers) التي توظف، فضلاً عن خواصها الإنشائية، واحدة من خصائصها الفيزيائية الكهربائية أو الالكترونية أو البصرية الفريدة. تتناول هذا العمل اصطناع أحد بوليميرات الميلايين وتوصيفه تلك البوليميرات التي تتميز بتألقها الضوئي (Fluorescence) وبمساميتها التي تضعها بين البوليميرات المسامية النادرة (Porous polymers) [3] مع أنّ الأعمال الحديثة عن هذا البوليمير

المسامي محدودة، فقد تناولت (A. ElGhazawy & al (2014) [4] بالاعتماد على كيمياء أسس شيف Schiff تحضير شبكات بوليمير ميلامين-أساس شيف Schiff [5] مسامي وتوصيفها بهدف تخزين الهيدروجين اذ استعملوا ألدهيد الساليسيل (5,5'-methylene-bis-salicylaldehyde) والميلامين وحمض الخل كمحفز لتحضير مجموعة من البوليميرات بتغيير نسب المواد المونوميرية المتفاعلة. خلص ElGhazawy وزملاؤه بعد توصيف هذه البوليميرات باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والرنين المغناطيسي (NMR) والتحليل العنصري CHN ودراسة المسامية والسطح النوعي بواسطة ادمصاص الآزوت (BET) إلى تخزين نسبة 2.57% وزناً من الهيدروجين عند 77 °K وضغط 20 bar .

ضمن السياق نفسه، حضر J. Zhang وزملاؤه [6] أغشية بوليميرية ميكروية المسامية من شبكات بوليمير ميلامين-أساس Schiff على سطح ركيزة من أكسيد الألمنيوم المسامي المعدل بواسطة السيلان. استعمل في هذا العمل تيري فتال الدهيد والميلامين دون محفز، وتبين إمكانية تشكل غشاء شبكات بوليمير ميلامين-أساس Schiff على سطح ركيزة أكسيد الألمنيوم المسامي.

اعتمد W. Zhang [7] وزملاؤه على الاصطناع بمساعدة الأمواج الميكروية لتحضير دقائق نانومترية من شبكة عضوية مشتركة ميلامينية مسامية من أجل استعمالها في الكشف عن آثار المتفجرات الآزوتية الحلقية بالاعتماد على خاصية التألق الضوئي.

هدف البحث وأهميته:

هدف هذا العمل إلى تحضير بوليمير ميلامين-أساس Schiff وتوصيفه انطلاقاً من تيري فتال ألدهيد (terephthalaldehyde TA) والميلامين (Melamine MA) K ودراسة الخواص الضوئية ولاسيما التألق الضوئي (fluorescence) للبوليمير الناتج والبنية المجهرية المتعلقة بالمسامية المجهرية.

2- المواد والطرائق:

2-1- المواد:

تعود المواد الكيميائية المستخدمة جميعها في هذا العمل إلى مصادر تجارية عالمية دون أية عمليات تنقية إضافية. تتضمن هذه المواد تيري فتال ألدهيد (terephthalaldehyde) (نقاوة 99% شركة Sigma-Aldrich)، الميلامين (melamine) (نقاوة 99% شركة Sigma-Aldrich)، حمض البيكريك (picric acid PA) (نقاوة 99.8% شركة Sigma-Aldrich)، دي ميثيل سيلفوكسايد (dimethylsulphoxide DMSO) (نقاوة 99.5% شركة Panreac)، تتراهيدروفوران (tetrahydrofuran THF) (نقاوة 99.8% شركة Sigma-Aldrich)، أسيتون (نقاوة 99.8% شركة merck)، ديكلوروميثان (Dichloromethane) (نقاوة 99.8% شركة merck)، ماء منزوع الشوارد، غاز الآزوت (N_2) .

2-2- اصطناع البوليمير:

حضّر البوليمير باستخدام فرن أمواج ميكروية (مايكرويف) طراز KOC 961 C . نفّدت فتحة جانبية في جداره الأيسر بقطر 2 cm لتميرر أنبوب غاز الآزوت، وفتحة علوية بقطر 2.5 cm لتميرر وصلة زجاجية بين المحرك والمكثف من جهة والحوجلة الزجاجية من جهة أخرى. ولتميرر غاز الآزوت إلى حوجلة التفاعل، صُممت قطعة زجاجية تصل الأسطوانة خارج فرن الأمواج الميكروية بالحوجلة داخل الفرن . لتحقيق التجانس في وسط التفاعل، صمّم محرك تفلوني دوار ووصلة زجاجية ذات فرعين، الأول لمرور المحرك التفلوني، والثاني لتثبيت المكثف. وُضعت الحوجلة الحاوية على المواد المتفاعلة داخل الفرن K ووصلت مع المكثف K ومُرر المحرك التفلوني إلى داخلها بواسطة القطعة الزجاجية أنفة الذكر، وثبت المحرك التفلوني المكثف بواسطة حامل معدني -الشكل (1) .



الشكل (1) منصة التفاعل

أجري التفاعل بنجاح في الشروط الآتية:

- استطاعة الفرن 280 W.
- تدفق غاز الآزوت 30 ml/min.
- زمن التفاعل 9 ساعات.

حضّر البوليمير بوزن (1.00 g, 7.5mmol) تيري فتال ألدهيد و (0.63 g, 5.0mmol) ميلامين وحلّض من الحوجلة الزجاجية في 50 ml من محل دي ميتيل سلفوكسايد. وُضعت الحوجلة داخل الفرن ومُرّر غاز الآزوت إليها بعد ضبط معدل تدفقه بهدف إجراء التفاعل في جو خامل.

وصل المحرك الدوار والمكثف بواسطة الوصلة الزجاجية المارة داخل الفرن عبر فتحة العلوية وشغل الفرن عند استطاعة 280 W مدة 9 ساعات. يتشكل نتيجة التفاعل راسب لونه أبيض مصفر، كما يبيّن الشكل (2).



الشكل (2) البوليمير قبل الترشيح

رشح البوليمير بواسطة قمع بوخزر، وغسل بالمحلات الآتية : أسيتون , ديكلوروميثان , تتراهيدروفوران .

جفف راسب البوليمير المتشكل عند درجة حرارة 120°C مدة 5 ساعات -الشكل (3).



الشكل (3) البوليمير بعد التجفيف

2-3- طرائق توصيف البوليمير .

وصف البوليمير حرارياً وبنويماً وضوئياً باستخدام جهاز المسح الحراري التفاضلي (Differential Scanning Calorimeter DSC) طراز LABSYS- SETARAM، واستعمل الأرجون كغاز حامل، وتضمن برنامج المسح الحراري التسخين في المجال

بين (20-450 °C) بمعدل تسخين 10 °C بالدقيقة، وجهاز قياس درجة حرارة الانصهار طراز electrothermal من أجل دراسة السلوك والاستقرار الحراريين للبوليمير، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء- طراز Bruker- Vector 22 في المجال (370-4000 cm⁻¹) من أجل دراسة الروابط والزمرة الكيميائية المميزة في البوليمير، والمجهر الإلكتروني الماسح طراز Vega-II XMU من أجل توصيف البنية المجهرية، وجهاز التحليل العنصري CHN طراز Euro EA لتحليل عناصر الكربون والهيدروجين والأكسجين في البوليمير.

فيما يتعلق بالتألق الضوئي، استعملت مطيافية تألق ضوئي تعتمد على شعاع ليزر الهيليوم - كاديوم بطول موجة 325 nm أي بطاقة قدرها 3.81 eV لإثارة البوليمير، وموحد طول موجة، ومُضخم ضوئي لتسجيل ضوء التألق في المجال 250- 850 nm مع قدرة فصل عالية تصل إلى 0.8 A/mm .

لتوصيف طيف التألق، حُضِرَ معلق بوليميري (عينة رقم 1) بأخذ 100 mg من البوليمير وإضافة 100 ml محل من ماء / تتراهيدروفوران (THF) بنسبة 10/90. وفي مرحلة لاحقة، حُضرت معلقات البوليمير مع تراكيز مختلفة من حمض البيكريك، كما يبيّن الجدول (1).

الجدول(1) تراكيز عينات حمض البيكريك

التركيز (μ mol)	رقم العينة
0.195	2
1.47	3
3.49	4
6.01	5
25.14	6
50.38	7
(PA in THF) 698.4	8
ماء / تتراهيدوفوران بنسبة 10/90	9

لاستكمال التوصيف الضوئي للبوليمير، استُخدمت في نطاق هذا العمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية- الجهاز analytikjena طراز SPEKOL 2000، اذ حضرت عدة محاليل من حمض البيكريك بإضافة حجوم مختلفة منه (7, 14, 21, 31 μl) إلى محل من التتراهيدروفوران (THF)، وقيست امتصاصية كل محلول على حدة. ومن أجل قياس امتصاصية معلق البوليمير، حُضِرَ معلق بأخذ 10 mg من البوليمير المحضر، وإضافة 10 ml محل من ماء/تتراهيدروفوران (THF) بنسبة 1/9 ml، وقيست امتصاصية المعلق البوليميري ثلاث مرات متتالية بعد إضافة حجوم مختلفة من حمض البيكريك إلى أربع عينات للبوليمير على شكل معلق، الجدول (2).

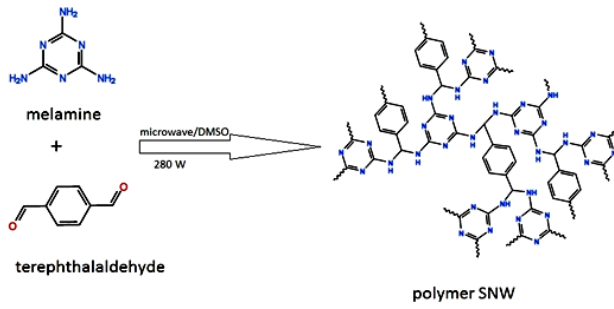
الجدول (2) الحجم المضاف من حمض البيكريك إلى عينات المعلق البوليميري

رقم العينة	الحجم المضاف من حمض البيكريك تركيزه 4.4 mmol
1	7 μl
2	14 μl
3	21 μl
4	31 μl

3- النتائج والمناقشة:

3-1- تفاعل تشكل البوليمير :

يبين الشكل (4) التفاعل الكيميائي للميلامين وتيري فتال ألدهيد للحصول على البوليمير . [7,8] (Schiff base Networks) SNW

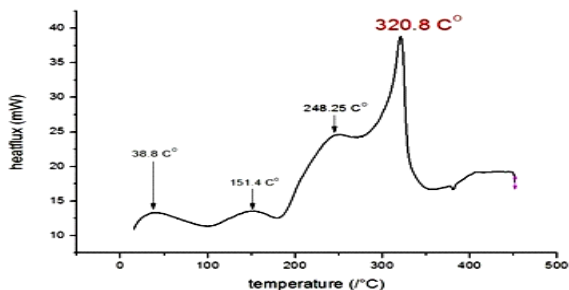


الشكل (4) تفاعل تشكل بوليمير SNW ، [7,8]

بلغ وزن البوليمير الناتج 1.4g K وذلك بعد الغسيل والتجفيف عند الدرجة 120°C ، ويسمح ذلك بتقدير مردود التفاعل بنحو 86%، وتتوافق هذه النتيجة مع مثيلاتها في عدد من الأعمال السابقة [7,8].

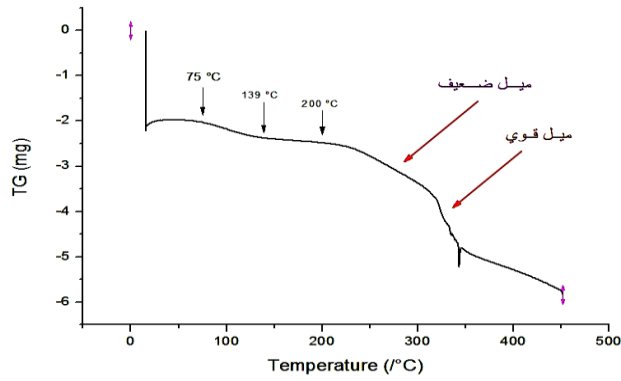
2-3- نتائج توصيف البوليمير

1-2-3- توصيف البوليمير باستخدام المسح الحراري التفاضلي DSC والوزني TG. يُظهر المسح الحراري التفاضلي لعينة البوليمير في الاتجاه الناشر للحرارة 4 قمماً رئيسية عند الدرجات 38.8°C و 151.4°C و 248.25°C و 320.8°C - الشكل (5). ترتبط القمتان الأولى والثانية بعمليات استقرار دقائق البوليمير، وبما تبقى من بقايا المواد المونوميرية والماء والمحاليل، وكل ما هو في وضع ادمصاص على سطوحها [4,7]. وترتبط القمتان الثالثة والرابعة بعمليات تفكك وإعادة بلورة للبوليمير (DE polymerization-polymerization) ضمن مجال حراري واسع 190-350 $^{\circ}\text{C}$ ، كما يبين مخطط المسح الحراري الوزني (TG) - الشكل (6).



الشكل (5) المسح الحراري التفاضلي لعينة البوليمير

فيما يتعلق بالمسح الحراري الوزني، يشير منحنى تغير الوزن- الشكل (6) إلى عدة عتبات فقدان وزني. تقع العتبة الأولى ضمن المجال $75-139\text{ °C}$ وترتبط بعمليات استقرار دقائق البوليمير وبما تبقى من بقايا المواد المونوميرية والماء والمحلات، وكل ما هو في وضع ادمصاص على سطوحها وتفاعل زمر الميثيلول ومحلات التفاعل والغسيل وبعملية التكاثر اللاحق لزمر الأمين والفورميل الطرفية [8]. يستقر وزن البوليمير فيما بعد ضمن المجال $139-225\text{ °C}$ اذ تظهر عتبة فقدان وزن تتوافق مع المجال الحراري للقمطين في منحنى DSC ($190-350\text{ °C}$) وتتميز بميلين واضحين يرجح أنهما يتوافقان مع هاتين القمتين (قمة ضعيفة - ميل ضعيف؛ قمة قوية - ميل قوي). بناءً على ما سبق، يظهر البوليمير موضوع البحث استقرارية حرارية تقترب من 250 °C ، ويتوافق سلوكه الحراري الوزني مع نتائج Elghazawy وزملائه [4].



الشكل (6) مخطط تغير الوزن للمسح الحراري لعينة البوليمير

2-2-3- قياس درجة حرارة الانصهار.

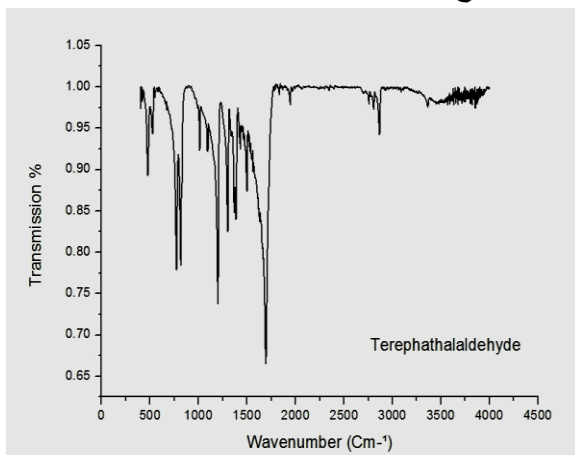
يبين الشكل (7) العينة البوليميرية قبل التفكك وبعده في جهاز قياس درجة حرارة الانصهار، وإذا كان البوليمير المحضر ينتمي إلى بوليميرات التصلب الحراري، فإنه سينفكك مع ارتفاع درجة الحرارة ويتحول إلى كتلة سوداء اللون، وهذا ما دلت عليه نتائج الفحص باستخدام جهاز قياس درجة حرارة الانصهار، إذ يظهر تفكك وتفحم جزئي أو كلي للبوليمير عند درجة حرارة 348°C ويتوافق ذلك مع نتائج التحليل الحراري الوزني السابقة.



الشكل (7) العينة البوليميرية قبل التفكك وبعده

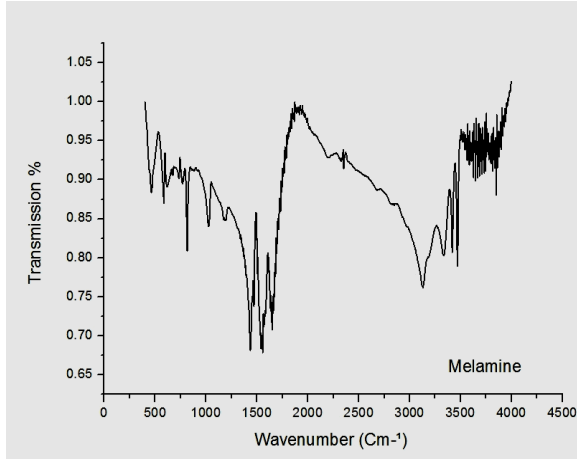
3-2-3- التوصيف باستخدام الأشعة تحت الحمراء:

يهدف توصيف البوليمير باستخدام الأشعة تحت الحمراء إلى مقارنة بنيته ببنية المونوميرين والتأكد من وجود الروابط المميزة للبوليمير المحضر. يبين الشكلان (8) و(9) طيف الأشعة تحت الحمراء للمونوميرين الأوليين المستعملين لتحضير البوليمير موضوع البحث.



الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء للتيري فتال ألدهيد

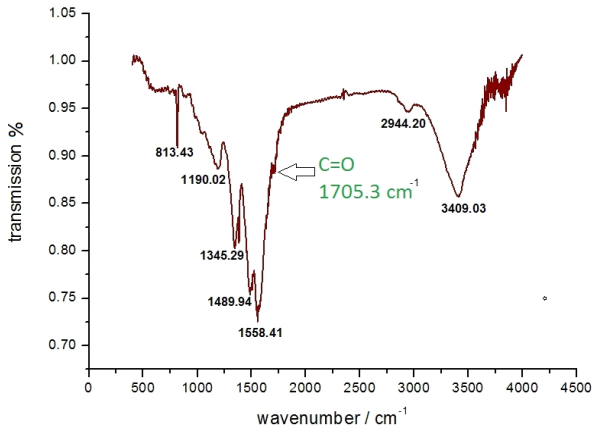
تشير قمم الامتصاص عند 2870 cm^{-1} وعند 1690 cm^{-1} إلى استطالة الزمرة C-H والزمرة C=O في وظيفة الكاربونيل (CHO-) في التيري فتال ألدهيد [8].



الشكل (9) طيف الأشعة تحت الحمراء للميلامين

تشير قمم الامتصاص عند $3418-3470\text{ cm}^{-1}$ وعند 1650 cm^{-1} إلى استطالة وتشوه زمر NH_2 في الميلامين [8].

يبين الشكل (10) طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير المحضر.



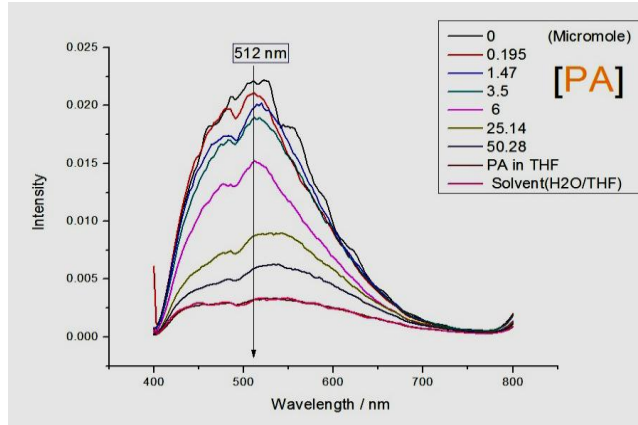
الشكل (10) طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير المحضر

يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير - الشكل (10) غياب قمم الامتصاص المميزة لمونوميري الميلامين والتيري فتال ألدهيد الذي تظهر آثاره المتبقية من خلال قمة الامتصاص الضعيفة لزمرة الكربونيل عند 1705.3 cm^{-1} . ويشير ذلك إلى عدم تفاعل كامل كمية التيري فتال ألدهيد الفائضة في التفاعل. تشير قمة الامتصاص العريضة والقوية عند 3409 cm^{-1} إلى استطالة الزمر الحرة N-H في البوليمير مع احتمال ارتباط هذه القمة، من جهة أخرى، بزمر الهيدروكسيل OH والماء المدمص على سطح دقائق البوليمير [8].

يشير وجود قمم ذات شدة عالية في المجال $1466-1582 \text{ cm}^{-1}$ إلى وجود حلقات بنزينية وحلقات تريازينية (اهتزازات C=N في حلقات التريازين في البوليمير) [6,7,8]. يشير عدم وجود قمم امتصاص في المجال $1613-1640 \text{ cm}^{-1}$ إلى عدم وجود حلقات ألديمين (-aldimine Ar-C=N-) في البوليمير [8].

3-2-4- توصيف طيف التآلق الضوئي

يبين الشكل (11) مخطط طيف تآلق معلق البوليمير النقي أو مع تراكيز مختلفة من حمض البيكريك. تشير مخططات التآلق إلى أنه بإضافة حمض البيكريك إلى البوليمير يحدث تناقص في شدة تآلقه، وكلما زاد تركيز الحمض المضاف زاد تناقص شدة تآلق البوليمير، أي تخامد التآلق.



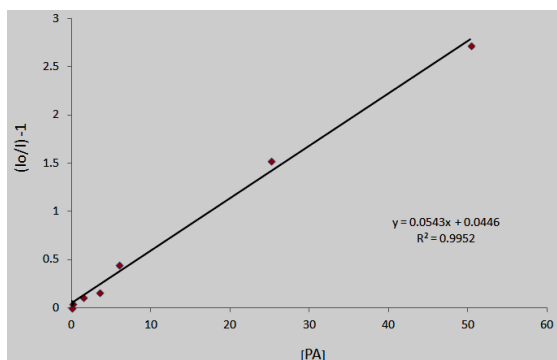
الشكل (11) مخطط طيف تألق البوليمير بدلالة تركيز حمض البيكريك

يبين الشكل (11) وجود إصدار تألق قوي عند 512 nm نتيجة الإثارة عند 325 nm. يتوافق ذلك عموماً مع W. Zhang وشركاه [7] باستثناء أن الإثارة عندهم كانت عند 370 nm مما جعل قمة الإصدار لديهم عند 467 nm.

بالاعتماد على مخططات طيف تألق البوليمير بدلالة تركيز حمض البيكريك حسب ثابت (Stern-Volmer) K_{sv} [9]، وهو من أحد القياسات الشائعة الذي يستخدم عادة لمقارنة كفاءة التخماد لعينات مختلفة، ويمكن حسابه من العلاقة:

$$I_0/I = 1 + K_{sv}[PA]$$

عن طريق رسم منحنى $(I_0/I - 1)$ بدلالة تركيز حمض البيكريك [PA] إذ يشير I_0 إلى شدة التألق العظمى لمعلق البوليمير النقي، و I إلى شدة التألق العظمى لمعلق البوليمير مع حمض البيكريك - الشكل (12).



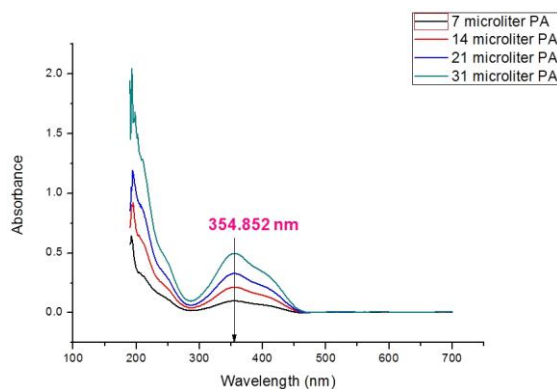
الشكل (12) تغير $(I_0/I - 1)$ بدلالة تركيز حمض البيكريك [PA]

يُستنتج من الشكل (12) أن ثابت K_{sv} لحمض البيكريك يساوي 54300 M^{-1} ، وهو ميل المنحنى الناتج، وهذا ما يقارب مرتبة القيمة التي وجدها W. Zhang (94630 M^{-1}) [8].

5-2-3- توصيف البوليمير بواسطة الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis).

3-2-5-1- قياس الامتصاصية لمحلول حمض البيكريك

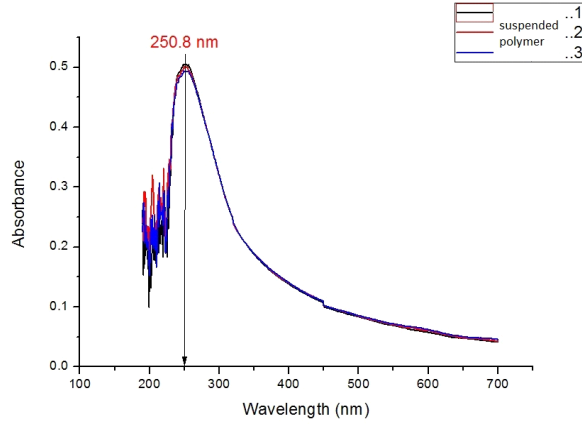
بيّن الشكل (13) حدوث امتصاصية حمض البيكريك عند طول الموجة 354.85 nm . وتتوافق هذه النتيجة تماماً مع نتائج W.Zhang وزملائه (355 nm) [4].



الشكل (13) طيف الأشعة فوق البنفسجية لحمض البيكريك

3-2-5-2- قياس الامتصاصية لمعلق البوليمير :

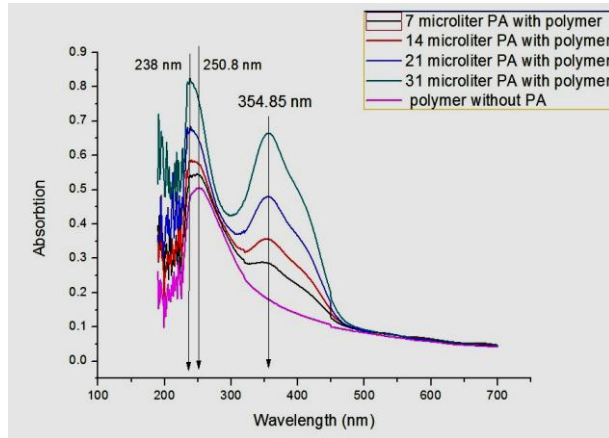
يظهر الشكل (14) طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعلق البوليميري (3 قياسات). يبين هذا الشكل ظهور قمة امتصاص للبوليمير المحضر عند 250.8 nm.



الشكل (14) طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعلق البوليميري

3-2-5-3- قياس الامتصاصية لمعلق البوليمير مع حمض البيكريك.

يبين الشكل (15) طيف الامتصاصية لمعلق البوليمير مع حمض البيكريك من حمض البيكريك.

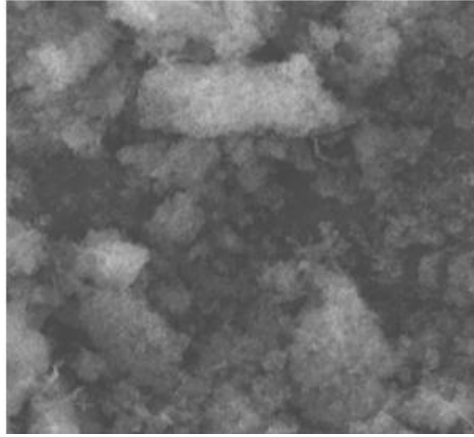


الشكل (15) طيف الامتصاصية لمعلق البوليمير مع حمض البيكريك

يشير الشكل (15) إلى أن الامتصاصية تزداد كلما زاد حجم محلول حمض البيكريك ضمن معلق العينة البوليميرية. من جهة أخرى، تتزاح قمة امتصاص البوليمير عن 250.8 nm مع زيادة حجم محلول حمض البيكريك المضاف نحو 238 nm من أجل 31 $\mu\ell$ من الحمض. تتوافق هذه النتيجة مع W. Zhang وشركاه [8] باستثناء ظهور قمة الامتصاص للبوليمير وحده لديهم عند 261 nm، علماً أن مقدار الانزياح متماثل في الحالتين.

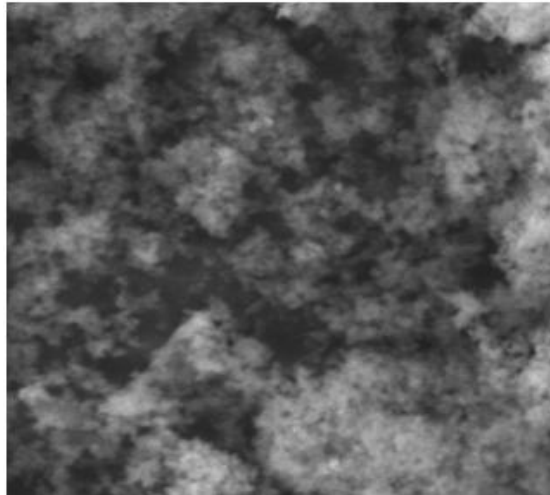
3-2-6- توصيف البوليمير بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح SEM.

يبين الشكل (16) صورة سطح البوليمير وبنيته بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح دون طلاء السطح.



الشكل (16) صورة سطح البوليمير بالمجهر الالكتروني الماسح دون طلاء السطح

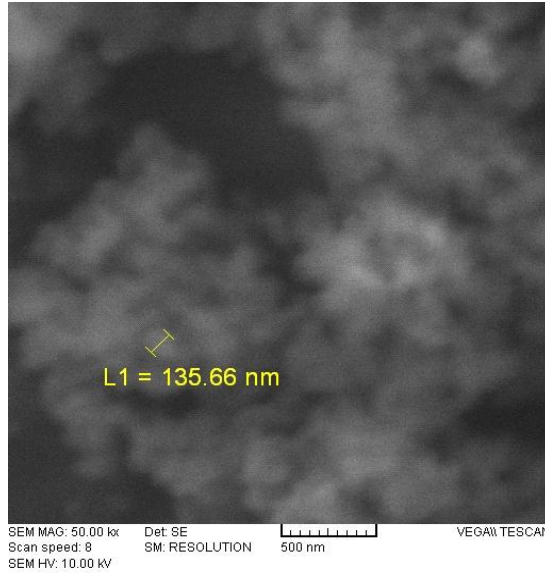
ويبين الشكل (17) صورة سطح البوليمير وبنيته بواسطة المجهر الالكتروني الماسح بعد طلاء السطح بعشاء رقيق ناقل من الكربون.



الشكل (17) صورة سطح البوليمير بالمجهر الالكتروني الماسح بعد الطلاء

تبيّن صور سطح عينات البوليمير أن طلاء سطحها بغشاء رقيق ناقل من الكربون يسمح بتحسين جودة الصور والتباين فيها، كما تشير إلى بنية حبيبية ضعيفة مع تكتل لدقائق البوليمير في تجمعات أكبر وتوزع في أبعاد الحبيبات والتجمعات توضّح هذه الصور أيضاً المسامية الواضحة في بنية البوليمير والتوزع في أبعاد المسامات. وتعدّ هذه المسامية من الصفات المميزة لهذا البوليمير الذي ينتمي إلى فئة البوليميرات المسامية التي تجد تطبيقات متعددة في التحفيز وتخزين الهيدروجين والأغشية النفوذة وامتصاص الشوارد المعدنية الملوثة .

عند محاولة تقدير أبعاد الحبيبات بعد التكبير 50 ألف مرة- الشكل (18) يلاحظ أن أبعادها تقع ضمن المجال النانومتري 200- 100 nm، وأن أبعاد المسامات بين الحبيبات تقع ضمن المجال نفسه .



الشكل (18) تقدير قطر الدقائق البوليميرية بعد تكبيرها 50 ألف مرة

3-2-7- توصيف البوليمير بواسطة التحليل العنصري CHN.

يعطي الجدول (3) نتائج التحليل العنصري للبوليمير المحضر.

القيمة التجريبية	العنصر في البوليمير
$0.5 \pm 42.5\%$	C
$0.8 \pm 38.4\%$	N
$0.2 \pm 4.7\%$	H

تبيّن النتائج أعلاه أن نسبة C/N تبلغ 1.11% من أجل نسبة تيري فتال ألدheid (TA) إلى ميلامين (MA) تساوي 3/2، وتعدّ هذه النسبة منسجمة مع مثيلاتها في بعض الأعمال السابقة إذ بلغت نسبة C/N، 1.39% [8] و 0.78% [7]، من أجل نسبة TA/MA تساوي 3/2.

4- الخلاصة والإستنتاجات.

تناول هذا العمل اصطناع شبكات بوليمير ميلامين- أساس وتوصيفها Schiff بمساعدة الأمواج الميكروية، وتطلب ذلك تأمين شروط تجريبية وضبطها، وهي لا تخلو من بعض المعوقات.

بيّن هذا العمل إمكانية تحضير هذا البوليمير ضمن مدد زمنية محدودة (9 ساعات)، مقارنة بالطرائق التقليدية، وضمن شروط عمل مخبرية، وبكميات محدودة، وبشكل قابل للتكرار.

مكّن توصيف البوليمير من دراسة بنيته الكيميائية، وتحديد سلوكه الحراري، وطبيعته ذات التصلب الحراري، وإقامة الدليل على ميّزاته الرئيسية ولاسيما سمة التآلق الضوئي والمسامية.

يحدث تآلق هذا البوليمير عند طول موجة قدره 512 nm ويتأثر هذا التآلق بشدة بوجود مركبات كيميائية تؤثر بقوة في تآلقه، وهذا ما يدعى بظاهرة تخميد التآلق

(fluorescence quenching)، الأمر الذي يمكن توظيفه في استعمال هذا البوليمير لتطوير حساسات غازية لأغراض بيئية وأمنية. من جهة أخرى، بيّنت الفحوصات المجهرية المسامية العالية لهذا البوليمير، ممّا يجعله ينتمي إلى عائلة البوليميرات المسامية التي يصار إلى استعمالها في تطبيقات حماية البيئة، والتخلص من بعض شوارد المعادن الثقيلة، نظراً إلى إمكانية تحضير أغشية رقيقة خفيفة الوزن ومنافسة.

المراجع References

1. Billmeyer, F. W., 1984. Textbook of polymer science, AWiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, 596p.
2. Staudinger, H., December 11, 1953. Macromolecular chemistry, Nobel Lecture , 23p.
3. Dawson, R., Cooper, A. I., Adams, D. J., 2012. Nanoporous organic polymer networks, Progress in Polymer Science ,37 ,530–563.
4. El-Ghazawy, R. A., Mahmoud, A. G., Ferreira , M. J.,
5. Gomes, C. S. B., Gomes, P. T., Shaffei, K. A., Atta, A. M. 2014. Preparation and characterization of melamine-based porous Schiff base polymer networks for hydrogen storage, J Polym Res, 21:480.
6. Schwab, M.G., Fassbender, B., Spiess, H.W., Thomas, A., Feng, X., Müllen, K., (2009). Catalyst-free preparation of melamine-based microporous polymer networks through Schiff base chemistry, J. Am. Chem. Soc. 131,7216–7217.
7. Zhang, J., Hao, D., Lu, H., Leng, W., Gui, J., Gao ,Y., 2014. Facile fabrication of a novel microporous Schiff-base networks polymer membrane on surface modified porous $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ support, materials letters 126, 259-262.
8. Zhang, W., Qiu, L.G., Yuan, Y.P., Xie, A.J., Shen, Y.H., Zhu, J.F., 2012.
9. Microwave- assisted synthesis of highly fluorescent nanoparticles of a melamine-based porous covalent organic framework for trace-level detection of nitroaromatic explosives, journal of hazardous materials 221-222, 147-154.
10. Yang, G., Han, H., Du, Ch., Luo, Z., Wang, Y., 2010. facile synthesis of melamine - based porous polymer networks and their application for removal of aqueous mercury ions , polymer 51, 6193-6202.
11. Vaughns, C., 2007. Stern-Volmer Quenching of Conjugated Polymers, A Study of Fluorophore Concentration An Undergraduate Thesis, Georgia Institute of Technology School of Chemistry & Biochemistry, 22p.