تحضير و دراسة الخواص البولي (ميثيل - ميثاكريليت) ذات الروابط العرضيه الجديدة و متركيباتها النانونيه

حسينه ختام البلادي

تحت إشراف

د. محمود علي حسين

استاذ مشارك كيمياء البلمرات

د. عبير ناصر الرميزان

استاذ مساعد الكيمياء العضويه

تحضير و دراسة الخواص البولي (ميثيل - ميثاكريليت) ذات الروابط العرضيه الجديدة و متركيباتها النانونيه

المستخلص

تلقى البوليمرات المتشابكة اهتماماً كبيراً في مختلف المجالات نظراً لتطبيقاتها القيّمة والمهمة أيضاً. حوالي 80٪ من البوليمرات الاصطناعية للاستخدام التجاري هي بوليمرات متشابكة. هناك العديد من الجوانب التي تجعل البوليمر المتشابك مفضلا على البوليمرات الغير المتشابكة مثل الأداء الحراري المعزز ، الخواص الميكانيكية البارزة ، مقاومتها الكيميائية ومقاومتها الجيدة للتآكل. لذلك ، يهدف العمل المقدم في هذه الرسالة بشكل أساسي إلى تجميع فئة جديدة من البولي ميثيل ميثاكريليت المتشابك ومركباتها النانوية المصنعة كمواد ثمينة جديدة في مجالات مختلفة من التطبيقات. ينقسم العمل إلى ثلاثة أجزاء. في الجزء الأول ، تم التحقق في دور المشتقات الأمينية ثنائية الوظيفة وهي: 12،1-ثنائي الامين دوديكان و 4،4'- ثنائي الامين ثنائي الفينيل كعوامل ربط على خصائص البولي ميثيل ميثاكريليت. باستخدام طريقة التكاثف تم تحضير بولي ميثيل ميثاكريلت المتشابك . تم تحضير درجات مختلفة من البولي ميثيل ميثاكريليت المتشابك وذلك بإضافة نسب مختلفة من مركبات ثنائي الامين والتي اشتملت (2 ، 5 ، 10 ، 20 ، 30 ، 50 ، و 70 وزن%). وعلاوة على ذلك ، تم التحقيق في التحليل الحراري الكيميائي النظري لهذا التفاعل بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية تم تنفيذها في Gaussian09 وفحصها من قبل برنامج Chemcraft. وحيث أنه ، في الجزء الثاني ، تم إعداد مركبات نانوية صديقة للبيئة من بولي ميثيل ميثاكريليت المتشابك-أنابيب الكربون النانوية (C-PMMA-CNTs$_{1-5}$) وتطبيقها بشكل عام للمعالجة البيئية من صبغة الميثيل الخضراء. تم إعداد C-PMMA-CNTs$_{1-5}$ بواسطه البلمرة المتصالبة في الموقع باستخدام 12،1-ثنائي الامين دوديكان كعامل ربط. أظهر المركب النانوي C-PMMA-CNTs$_3$ قدرة امتصاص لانجمير 6.85 ملي مول/جرام لصبغة الميثيل الخضراء عند 25 درجة مئوية. يمكن الوصول إلى توازن الامتزاز في غضون 120 دقيقة. حركية الامتزاز من صبغة الميثيل الخضراء على C-PMMA-CNTs$_3$ يتبع نموذج الدرجة الثانية الكاذبة. كان المحتوى الحراري ($H\Delta^0$) والإنتروبيا (ΔS^o) للامتزاز 23.15 كيلو جول/مول و134.1 جول/مول كلفن ، على التوالي. علاوة على ذلك ، يهدف الجزء الثالث بشكل أساسي إلى تصنيع فئة أخرى من المركبات النانوية C-PMMA-CNTs$_{1-5}$ بواسطة تقنية البلمرة المتصالبة في الموقع من خلال تفاعل البولي ميثيل ميثاكريليت و 4،4'- ثنائي الامين ثنائي الفينيل كعامل ربط. كما تم إدخال أنابيب الكربون النانوية بنسب متغيره أثناء العملية السابقة. تم استخدام المركبات النانوية المحضره لتطبيقات الاستشعار عن الاتريوم (Y^{+3}). تم صنع مستشعرالكاتيون Y^{+3} المطلوب باستخدام قطب الكربون الزجاجي المغطى بطبقة رقيقه محضره من C-PMMA-CNTs$_5$. تم العثور على منحنى المعايرة الخطي في مدى ديناميكي خطي من 0.1 نانومول ~0.1 ملي مول. كما تم العثور على جهاز استشعار موثوق للكشف عن أيون Y^{+3} في عينة بيئية حقيقية.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW CROSS-LINKED POLY(METHYL METHACRYLATE) AND ITS NANOCOMPOSITES

By

Hasinah Khattam AL- Beladi

Supervised By

Dr. Mahmoud Ali Hussein

Associate Prof. of Polymer Chemistry

Dr. Abeer Nasser Al-Romaizan

Assistant Prof. of Organic Chemistr

Synthesis and Characterization of New Cross-linked Poly(methyl methacrylate) and its Nanocomposites

ABSTRACT

Cross-linked polymers received great interest in various fields due to its valuable as well as important applications. Approximately 80% of synthetic polymers for commercial use are cross-linked. There are numerous facets that make cross-linked polymer superior and preferred than uncross-linked polymers like the enhanced heat performance, the outstanding mechanical properties, its chemical resistance and good abrasion resistance. Therefore, the work presented in this thesis is mainly aimed to synthesize a new category of cross-linked poly(methyl methacrylate) and its fabricated nanocomposites as new precious materials in different fields of applications. The work is divided into three parts. In the first part, the role of bi-functional amino derivatives namely: 1,12-diaminododecane (DAD) and 4,4'-diaminobiphenyl (DABP) as cross-linking agents on the properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA) has been investigated in details. Cross-linked PMMA products of variable cross-linking degree (2, 5, 10, 20, 30, 50, and 70 mass %) have been synthesized through polycondensation technique. Moreover, theoretical thermochemical analysis of this cross-linking reaction were investigated by Density Functional Theory (DFT) implemented in Gaussian09 Suite and viewed by Chemcraft software. Whereas, in the second part, eco-friendly cross-linked PMMA-multiwall carbon nanotubes (CNTs) nanocomposites with general abbreviation (C-PMMA-$CNTs_{1-5}$) have been synthesized and applied efficiently for environmental treatment from methyl green (MG) dye. C-PMMA-$CNTs_{1-5}$ were prepared via in situ cross-linked polymerization method using DAD as the cross-linker. The C-PMMA-$CNTs_3$ nanocomposite showed Langmuir adsorption capacity of 6.85 mmol g^{-1} for MG dye at 25°C. The adsorption equilibrium could be reached within 120 min. The adsorption kinetics of MG onto C-PMMA-$CNTs_3$ was obeyed very well pseudo-second-order model. Enthalpy ($\Delta H°$) and entropy ($\Delta S°$) of adsorption were 23.15 kJ mol^{-1} and 134.1 J mol^{-1} K^{-1}, respectively. Moreover, the third part is mainly aimed to fabricate another class of C-PMMA-$CNTs_{1-5}$ nanocomposites by in situ cross-linking polymerization technique by the interaction of PMMA and DABP as the cross-linking agent. CNTs of variable loading was also introduced during the previous process. The desired nanocomposites were employed for yttrium (Y^{3+}) sensing applications. In addition, the obtained materials were characterized by common characterization techniques. The desired Y^{3+} cation sensor was fabricated using glassy carbon electrode (GCE) coating with a thin uniform layer of synthesized C-PMMA-$CNTs_5$. The resulted calibration curve is found linear over linear dynamic range (LDR) of 0.1 nM ~ 0.1 mM. It is also found as reliable sensor to detect Y^{3+} ion in real environmental sample.