بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله رب العالمين وبه نستعين ونعوذ بالله من شرور أنفسنا وسيئات أعمالنا من يهده الله فهو المهتدي ومن يضلل فلن تجد له وليا مرشدا اللهم صلي وسلم على رسولنا ونبينا محمد صلى الله عليه وسلم.

" وقل رب زدني علما"

اللهم اجعل هذا العمل نافعا لي ولأمة نبيك محمد صلى الله عليه وسلم.

Acknowledgement

The author would like to express his deep thanks to ***Prof. Dr. Rabie, A. M.,*** Professor of Organic Chemistry, Chemistry Department, Faculty of Science, Ain Shams University for his interest in the work, keen supervision and valuable advice.

The subject of the present thesis has been suggested to the author by ***Prof. Dr. El-Awady, M. M.***, Professor of Polymer Chemistry and Technology, Polymers & Pigments Department, National Research Center. It is the pleasant task of the author to acknowledge his gratitude for guidance, helpful encouragement, continuous effort and following this work step by step to have done successfully.

The author wishes to express his sincere appreciation and great thanks to ***Prof. Dr. El-Awady, N. I.***, Professor of Polymer Chemistry and Technology, Polymers & Pigments Department, National Research Center for her supervision and great care, valuable discussion and continuous helpful.

My thanks are also extended to all my colleagues at the Department of Polymers & Pigments, National Research Center, for their co-operation and help in various ways.

I did not find any words expressing my feeling to my parents for their great effort and continuous helpful in all ways and encouragement. I will always pray to my God to give them the health and help me to make them always happy.

I would like to express my great thanks to my sisters for their encouragement and co-operation and help in various ways.

Finally, I wish to express my deepest thanks to my fiancée for her continuous helpful encouragement and pushing me forward in all my life.

To My Family

Eissa, A. M.

شكر و تقدير

أتقدم بخالص الشكر و التقدير و الأعزاز لأساتذتى الأفاضل على تفضلهم بالأشراف على هذه الرسالة و هم:-

1- ***أ.د/ عبد الجواد محمد ربيع*** أستاذ الكيمياء العضوية - كلية العلوم - جامعة عين شمس.

2- ***أ.د/ محمود محمد العوضي*** أستاذ كيمياء وتكنولوجيا البلمرات - قسم البلمرات والمخضبات - المركز القومى للبحوث.

3- ***أ. د/ نجوي ابراهيم العوضي*** أستاذ كيمياء وتكنولوجيا البلمرات - قسم البلمرات والمخضبات - المركز القومى للبحوث.

Abstract

- **Ahmed Mohamed Eissa**
- **"Synthesis, Characterization and Evaluation of Some Low-Density Polyethylene Grafted Membranes".**
- **Faculty of Science, Ain Shams University.**

A simple and inexpensive technique for synthesis of semipermeable membranes by chemically-induced graft copolymerization of methacrylic acid onto low density polyethylene films using sodium bisulfite as initiator was studied. Several parameters affecting the grafting yield and rate were studied.

Characterization and thermal behaviour of the prepared grafted membranes that having different degrees of grafting were evaluated by Fourier transformance infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and thermal gravimetric analysis (TGA). Some selective properties of the grafted films (membranes) such as swelling behaviour in different pH solutions and mechanical properties were also investigated as a function of the degree of grafting.

The possibility of practical use of such prepared grafted films as pH-responsive membranes in a dialysis permeability process and as ion-exchange membranes for recovery of different cations from their solutions was also investigated.

Key words: low-density polyethylene, methacrylic acid, graft copolymerization, chemical initiators, semipermeable membranes, pH-responsive permeability, ion-exchange membranes.

Aim of the work

Interest in synthetic membranes and membrane processes is rapidly growing. For the last two decades, membranes have been increasingly introduced as an effective and economical means for separation of molecular mixtures. Today, their applications range from purification and concentration of fluids, desalination of saline water and hemodialysis (artificial kidney) to separation and fractionation of gases or micromolecular mixtures.

Graft copolymerization provides a convenient method for the synthesis of semipermeable membranes, since various commercially available polymer films can be used as the grafting substrates. A number of workers have used this technique to modify the properties of the existing membranes or the polymer before casting the membranes.

A large effort is devoted to the production of permselective membranes by grafting of various hydrophilic monomers onto polyethylene, polypropylene and fluorinated polymers which were used as base polymers. The grafting of some functional groups of hydrophilic monomers onto hydrophobic polymers seems to meet all the requirements due to the fact that such grafting can induce hydrophilicity as well as good electro-chemical properties.

The aim of the present work is:

1) To develop a simple and inexpensive technique for synthesis of semipermeable membranes by chemically – induced graft copolymerization of methacrylic acid (MAA) onto low density polyethylene films (LDPE) using sodium bisulphite (SBS) as an alternative initiator to the other known initiation methods.
2) To find the optimum reaction conditions for affording reasonable and homogeneous grafting yield without or with reduced amount of homopolymer formation in the reaction medium.
3) To study how different reaction parameters, such as reaction time and temperature, concentration of monomer and initiator, influence the grafting reaction and consequently the properties of the grafted membranes formed.
4) To gain knowledge on the structure, thermal behavior and morphology of the prepared grafted films. They will be characterized by FTIR spectroscopic analysis, thermal gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscope (SEM).
5) To study some selective properties of the grafted films such as swelling behaviour at different pHs and mechanical properties.

6) To test (evaluate) the practical use of the prepared grafted films as a pH-responsive membranes in a dialysis permeability process and as ion-exchange membranes for recovery of different cations from their solutions.

Approval sheet

Title of M. Sc. Thesis

"Synthesis, Characterization and Evaluation of Some Low-Density Polyethylene Grafted Membranes"

Name of the candidate

Ahmed Mohamed Eissa

Submitted to the
Faculty of Science, Ain Shams University

Supervision Committee: **Approved**

Prof. Dr. Abd El-Gawad Mohamed Rabie
Faculty of Science, Chemistry Dept., Ain Shams University

Prof. Dr. Mahmoud Mohamed El-Awady
National Research Center, Polymers & Pigments Dept.

Prof. Dr. Nagwa Ibrahim El-Awady
National Research Center, Polymers & Pigments Dept.

Credit

Prof. Dr. El-Kasaby, M. A.
Head of Chemistry Department

المستخلص

لقد تم تحضير أغشية شبه منفذه بطريقة بسيطه واقتصادية وهي طريقة التطعيم الكيميائي لرقائق البولي اثيلين منخفض الكثافة بمونومر حمض المثأكريلك (Methacrylic acid) باستخدام بادئ التفاعل الكيميائي بيكبريتيت الصوديوم (Sodium bisulphite). كما تم دراسة العوامل المختلفة المؤثرة علي نسبة ومعدل التطعيم وتشمل درجة تركيز المونومر، تركيز بادئ التفاعل الكيميائي، زمن التفاعل، درجة الحرارة.

كذلك تم فحص وتوصيف بعض خواص الأغشية المحضرة المتدرجة التطعيم بواسطة الأشعة تحت الحمراء والميكروسكوب الإلكتروني الماسح، كما تم قياس درجات الثبات الحرارى لها، كما تم اختبار درجة تشربها لعدة محاليل ذات تركيزات مختلفة من أيون الهيدروجين، وكذلك تم قياس قوة الشد وتحملها للضغوط المختلفة وذلك تبعا لدرجة تطعيمها.

وأيضا تم تقييم مجموعة من الأغشية المحضرة ذات المواصفات الجيدة واختبار امكانية استخدامها في عملية الديلزة مع دراسة مدى حساسية الأغشية لتركيز أيون الهيدروجين في المحاليل المستخدمة وكذلك تم اختبارها في عملية المبادلة الأيونية لإستخلاص كاتيونات العناصر المختلفة من محاليلها.

الملخص

لقد بدأت الرسالة بفصل تقديمى تم فيه استعراض الأعمال االسابقة لطرق تحضير الأغشية شبه المنفذة مع التركيز على طريقة التطعيم باستخدام الطرق الكيميائية مع استخدام هذه الأغشية في عمليات الفصل الغشائي المختلفة مثل عملية الديلزة وعملية المبادلة الأيونية مع تتبع حساسية هذه الأغشية للعوامل البيئية المحيطة مثل درجة الحرارة وتركيز أيون الهيدروجين في المحاليل.... إلخ.

في الفصل الثاني تم استعراض لبعض مواصفات المواد المستخدمة في تحضير الأغشية وأيضا المعدات والأجهزة التي استخدمت في عملية التوصيف وشرح مفصل لطريقة تحضير الأغشية والإختبارات المختلفة التي اجريت عليها.

أما الفصل الثالث فقد اختص باستعراض النتائج ومناقشتها ولقد تم تقسيمه إلى ثلاثة أجزاء:

الجزء الأول اختص بعملية تحضير الأغشية شبه المنفذة وذلك بتطعيم رقائق (البولي اثيلين منخفض الكثافة المخلطة بمطاط الاثيلين بروبيلين دايين) بحمض المثأكريلك باستخدام بادئ التفاعل الكيميائي (بيكبريتيت الصوديوم). وكانت أهم النتائج المستخلصة من هذا الجزء هي:

1- لقد تمت عملية تحضير الأغشية شبه المنفذة بنجاح بعد خلط البولي اثيلين مع كمية قليلة من مطاط الاثيلين بروبيلين دايين (EPDM) الكامل التجانس مع البولي اثيلين بنسبة 10/90 .
2- أمكن التحكم في نسبة التطعيم بتغيير درجة تركيز المونومر في المحلول وبادئ التفاعل وزمن التفاعل ودرجة الحرارة، كما أمكن الحصول على رقائق مطعمة (أغشية) ذات تطعيم متجانس ولقد

تراوحت نسبة التطعيم من 2٪ إلى أكثر من 600٪ ، مع أقل نسبة بوليمر ذاتي يتكون أثناء التفاعل ولا يدخل في عملية التطعيم.

3- التطعيم لم يحدث فقط على السطح بل امتد الي الطبقات الداخلية للرقائق حيث استدل على ذلك من الزيادة المطرده في مساحة رقائق البولي اثيلين بعد عملية التطعيم وكذلك من نتائج النفاذية بواسطة عملية الديلزة.

أما الجزء الثاني من الفصل فقد اختص بدراسة خصائص وصفات الرقائق المطعمة (الأغشية) حيث تأكد أن التطعيم قد أدى إلى تغيير واضح في البناء الكيميائي للبولي اثيلين ، فعلى سبيل المثال بعد عملية التطعيم وجد أن رقائق البولي اثيلين أصبحت محبة للماء ولها درجة تشرب ملحوظة ، كما لوحظ أن درجات الثبات الحرارى وقوة الشد والخصائص الميكانيكية للرقائق المطعمة أصبحت مقبولة مما يسمح لنا بقبول استخدامها في التطبيقات العملية.

وأخيراً الجزء الثالث من هذا الفصل فقد اختص بتقييم الأغشية المحضرة في التطبيقات الآتية:

1- استخدامها في مجال الديلزة مع تتبع حساسية الأغشية لتركيز أيون الهيدروجين في المحاليل.

2- استخدامها في مجال المبادلة الكاتيونية.

ففي المجال الأول تم استخلاص النتائج التالية:

(1-1) عند دراسة خصائص الإنتفاخ (الإنتفاش) (نسبة تشرب المحلول ونسبة الزيادة في مساحة الأفلام المطعمة) بعد غمرها في محاليل مختلفة في تركيز أيون الهيدروجين وجد أنها تنكمش بدرجات ملحوظة في المحلول الحامضي وتتمدد وتنتفخ أيضا في المحلول القلوي.

(1-2) عند مقارنة نفاذية جزيئات الجلوكوز واليوريا الذائبة في محاليل مختلفة في تركيز أيون الهيدروجين أثناء عملية الديلزة وجد أن نفاذية

الجلوكوز خلال هذه الأغشية كانت أقل كفاءة وذلك بالمقارنة باليوريا كما لوحظ أن الجلوكوز لا ينفذ من خلال الأغشية إلا في الوسط القلوي عند (pH=8). وقد أمكن تفسير هذه الظاهرة على أساس التشكيل المرن لسلاسل الروابط المتكونة نتيجة التطعيم بين حمض البولي مثأكريلك (PMAA) والبولي اثيلين، وبالتالي نتيجة لتشكيل سلسلة هذه الروابط والتي تتغير من حيث الإنكماش والتمدد والإنتفاخ في المحاليل المختلفة في تركيز أيون الهيدروجين فإنه يمكن القول أن مثل هذه الروابط يمكن أن تعمل كمحس (sensor) أو كصمام (valve) ينظم ويتحكم في خصائص النفاذية للأغشية المحضرة.

(1-3) وجد أن رقائق البولي اثيلين المطعمة بحمض البولي مثأكريلك (PE-g-PMAA) المحضرة بنسبة تطعيم حوالي 185 ٪ مناسبة عملياً للسماح بالنفاذية للأيونات التي لها نصف قطر أقل من $4,3 \times 10^{-7}$ مم.

أما في المجال الثاني تم استنتاج النتائج التالية:

(1-2) لقد تم تحضير أغشية البولي اثيلين المطعمة بحمض البولي مثأكريلك في صور مختلفة وهي الهيدروجين (COOH-form) والصوديوم (COONa-form) والبوتاسيوم (COOK-form) وذلك لقياس مقدرة هذه الأغشية على الأخذ الإنتقائي (uptake selectivity) للكاتيونات أحادية وثنائية وثلاثية التكافؤ من محاليلهم.

(2-2) لقد تم اختيار الغشاء المحضر في صورة الصوديوم (Na-form) لتحديد مقدرة الغشاء على الأخذ الإنتقائي لكاتيونات البوتاسيوم، الكوبالت، المنجنيز، الكالسيوم، الحديد (K^+, Co^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+} and Fe^{3+})، فتبين من طيف جهاز