

مطالعه آزمایشگاهی استحصال اورانیم از آب دریا: ۱- اصلاح سطح میکروالیاف توخالی پلی پروپیلنی و پلی اتیلنی از طریق پیوندزنی گروه‌های عاملی توسط تابش باریکه‌های الکترونی

محمود فیروززاع*^۱، فاطمه احمدی^۲

۱. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

۲. شرکت سوره، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۹۵۷-۸۱۴۶۵، اصفهان - ایران

مقاله‌ی پژوهشی

تاریخ دریافت مقاله: ۹۷/۱۱/۷ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۸/۵/۸

چکیده

طبق گزارش مراکز پژوهشی معتبر دنیا، منابع زمینی استحصال اورانیم رو به زوال است و برای جلوگیری از بحران انرژی پس از اتمام این منابع، پژوهش در مورد گزینه‌های جای‌گزین امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. آب دریا با داشتن اورانیم به میزان حدود ۱۰۰۰ برابر منابع زمینی یکی از جدی‌ترین این گزینه‌هاست. در این کار پژوهشی ابتدا با استفاده از روش پیش‌پرتودهی باریکه‌های الکترونی توسط شتاب‌دهنده‌ی رودترون، رادیکال‌های آزاد بر روی میکروالیاف توخالی پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن در دمای بسیار پایین ایجاد شد و سپس مونومرهای آکریلونیتریل و متاکریلیک اسید روی سطح این الیاف پیوند زده شد. برای بررسی اثر حلال و غلظت، محلول‌های پیوندزنی با غلظت‌های مختلف با استفاده از دو حلال DMSO و DMF تهیه شد و میکروالیاف توخالی بلافاصله پس از پرتودهی در این محلول‌ها قرار گرفتند. بهترین درصد پیوندزنی ۹۰٪ و مربوط به میکروالیاف توخالی پلی‌پروپیلنی و نسبت مونومر به حلال ۶۰ به ۴۰ بود. گروه‌های نیتریل بعد از این پیوندزنی به وسیله‌ی محلول هیدروکسیل آمین ۱۰٪ در طی ۷۲ ساعت در دمای ۸۰°C به گروه‌های عاملی آمیدوکسیم تبدیل شد که در جذب یون‌های اورانیل بسیار مؤثر عمل می‌کنند. میزان این تبدیل با روش وزن‌سنجی حدود ۸۰٪ تعیین شد. مراحل پیوندزنی و احیای آمیدوکسیمی توسط طیف‌بینی مادون قرمز و مورفولوژی سطحی الیاف به وسیله تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفت.

کلیدواژه‌ها: جاذب اورانیم، میکروالیاف توخالی، پیوندزنی گروه‌های عاملی، آکریلونیتریل، آمیدوکسیم، آب دریا

Experimental study on uranium extraction from seawater: 1- Surface improvement of polypropylene and polyethylene micro hollow fibers via the functional groups grafting by the electron beam irradiation

M. Firoozzare*¹, F. Ahmadi²

1. Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

2. Soureh Co, AEOI, P.O.Box: 81465-1957, Isfahan -Iran

Research Article

Received 27.1.2019, Accepted 30.7.2019

Abstract

For the prevention of energy crisis after finishing the uranium earth sources, the study on the alternative sources is necessary and unavoidable. Seawater contains uranium about 1000 times more than that of the earth which is one of the most important sources. In the present work, at first, the free radicals were created on the polyethylene and polypropylene micro hollow fibers at very low temperatures via pre-irradiation electron beams by Rodotron accelerator and then, the acrylonitrile and methacrylic acid immediately were grafted on these fibers. To investigate the solvent and concentration effects, the grafting solutions were prepared with the different concentrations by DMSO and DMF solvents, and then, the radiated micro hollow fibers were immersed into them. The best grafting percentage was 90% corresponding to the polypropylene micro hollow fibers in the grafting solution with 60 to 40 for the monomer to solvent volume ratio. The nitrile groups were converted to the amidoxime groups by the hydroxylamine 10% within 72 hours at 80°C. By using the gravimetric method, the amidoximation degree was 80%. The grafting and amidoximation steps, and the surface morphology of fibers were characterized by FTIR spectroscopy and SEM, respectively.

Keywords: Uranium adsorbent, Micro hollow fibers, Functional groups grafting, Acrylonitrile, Amidoxime, Seawater

*Email: mfirooz@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

امکان‌پذیر است ولی در مقیاس بزرگ، به دلایل اقتصادی و الزامات پیچیده مهندسی و ملاحظات زیست محیطی، استفاده از مقادیر عظیم مواد شیمیایی و حلال‌های فرّار و مشکل اتلاف حلال در اثر انحلال، نامناسب به نظر می‌رسد [۲-۳]. تنها روشی که امکان‌پذیر به نظر می‌رسد انباشت جذبی توسط یک جاذب مناسب است. جمع‌آوری چنین غلظت کمی از اورانیم نیاز به جاذب پیشرفته‌ای دارد که انتخاب‌گری و ظرفیت بسیار بالایی نسبت به اورانیم در آب دریا داشته باشد. جاذب باید در مقیاس بالا و قیمت پایین قابل استفاده باشد. همچنین عملکرد آن نباید در حین کار رو به زوال برود، باید در آب دریا و حلال‌های شوینده نامحلول بوده و مقاومت بالایی در برابر تخریب فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی داشته باشد تا بتواند به دفعات زیاد بازسازی شود و از آلودگی اقیانوس‌ها نیز برحذر باشد.

از میان بسیاری از جاذب‌های بررسی شده، تاکنون تنها پلی‌آکریل‌آمیدوکسیم‌ها (PAO) این الزامات را برآورده کرده‌اند. این رزین‌ها از واکنش پلی‌آکریلونیتریل‌های دارای اتصال عرضی با محلول‌های هیدروکسیل‌آمین به دست آمدند که به دلیل ظرفیت جذب و انتخاب‌گری بالا و سهولت تهیه، توجه پژوهش‌گران را بیش‌تر به خود جلب کردند [۴-۵]. لذا امروزه ساختار آمیدوکسیم (AO) به‌عنوان گروه عاملی نویدبخش برای جمع‌آوری اورانیم از آب دریا مطرح است [۶]. الیاف پلی‌آکریل‌آمیدوکسیم استحکام مکانیکی کافی برای لنگر انداختن و مواجهه با امواج دریا را ندارند لذا برای غلبه بر این مسئله، از پلیمراسیون پیوندی^۱ در سنتز الیاف آمیدوکسیمی استفاده شد. در این کار ستون فقرات جاذب از پلی‌مر مقاومی مانند پلی‌اتیلن (PE) یا پلی‌پروپیلن (PP) انتخاب شده و سپس گروه عاملی مناسب که تمایل جذبی خوبی نسبت به یون مورد نظر دارد به پلی‌مر پایه پیوند زده می‌شود. برای پیوندزنی می‌توان از القای تابش یا پرتودهی برای ایجاد رادیکال‌های آزاد بر روی پلی‌مر پایه استفاده کرد. این کار با تابش پرتوهای گاما و یا باریک‌های الکترونی بر سطح پلی‌مر پایه انجام می‌شود. برای جلوگیری از بازترکیب و از بین رفتن رادیکال‌های ایجاد شده، پرتودهی باید در اتمسفر خنثی و دمای پایین انجام شود. پلی‌مر پایه حاوی رادیکال‌های آزاد مانند یک آغازگر در واکنش

اورانیم یک منبع معدنی مهم برای تولید برق در نیروگاه‌های اتمی است. در حال حاضر منبع اصلی تأمین اورانیم معادن و کانی‌های زمینی است. بنابر گزارش مرکز پژوهش‌های انرژی در دانشگاه فلوریدا، مصرف کنونی سالانه اورانیم در جهان ۶۷ هزار تُن است که با توجه به میزان اورانیم کشف شده کنونی، که ۴ تا ۵ میلیون تُن است، انتظار می‌رود که ظرف ۷۰ سال آینده این منابع رو به افول کامل رود. در حال حاضر بیش از ۴۰۰ رآکتور هسته‌ای در حال استفاده از اورانیم هستند که اگر برنامه توسعه این نوع کارخانه‌ها افزایش یابد، قطعاً اورانیم زودتر از پیش‌بینی‌های انجام شده نیز تمام خواهد شد. از این‌رو برخی از پژوهش‌گران پیش‌بینی می‌کنند که تا سال ۲۰۵۰ کل ذخیره اورانیم کشف شده و کشف نشده جهان تمام شود که در این صورت با توجه به وابستگی به انرژی اتمی، که در آینده نیز تشدید می‌شود، جهان با بحران انرژی روبه‌رو خواهد شد [۱]. در ایران این مشکل به‌طور مضاعف وجود دارد زیرا با توجه به راه‌اندازی نیروگاه اتمی بوشهر و برنامه‌های در دست اجرا برای ساخت سایر نیروگاه‌های هسته‌ای، با وجود این‌که قرار است مصارف سوخت این نیروگاه‌ها توسط کشور سازنده تأمین شود، ولی با توجه به مسئله‌ی تحریم و سوابق بدعهدی طرف‌های خارجی در پروژه‌های هسته‌ای ایران در سال‌های گذشته، تأمین سوخت این نیروگاه‌ها از طریق منابع داخلی دچار محدودیت است. بنابراین برای تضمین دسترسی به اورانیم کافی، نیاز به پژوهش در مورد منابع جای‌گزین و مکملی مانند آب دریا برای آینده امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است.

حجم کل آب‌های اقیانوس‌ها $1.39 \times 10^{18} \text{ m}^3$ تخمین زده می‌شود که با غلظت میانگین $3/3 \text{ ppb}$ ، مقدار کل اورانیم حل شده در آب دریا ۴/۵ میلیارد تُن برآورد می‌شود. این مقدار بسیار عظیم اورانیم معادل با هزار برابر مقدار آن در کانی‌های زمینی است. از این‌رو پیش‌بینی می‌شود که در آینده، اورانیم آب دریا نیز به‌عنوان یک منبع متناظر مطرح شود و در آن صورت کشورهایی که به آب‌های آزاد دسترسی داشته و به علم روز در زمینه‌ی استخراج اورانیم از آب دریا مجهز باشند، می‌توانند از ایجاد بحران انرژی مذکور جلوگیری کنند.

اگرچه برای استخراج اورانیم از آب دریا استفاده از روش‌های تغلیظی از قبیل استخراج حلال و هم‌رسوبی

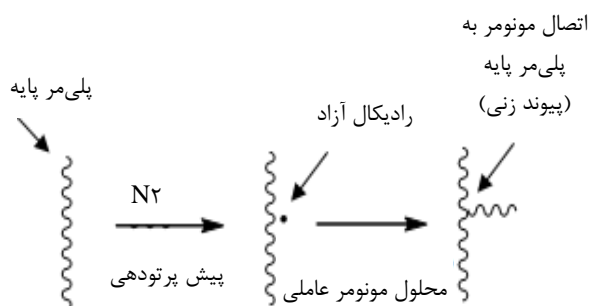
1. Graft Polymerization

بعد از استخراج موفقیت‌آمیز یک کیلوگرم اورانیم از آب دریا توسط پژوهش‌گران ژاپنی با استفاده از جاذب‌های آمیدوکسیمی، اولین نشست مشترک پژوهش‌گران دو کشور ژاپن و آمریکا برای تبادل اطلاعات در این زمینه در سال ۲۰۱۰ در آزمایشگاه ملی برکلی لورنس در آمریکا برگزار شد و در طی آن عملکرد جاذب‌های ساخته شده ژاپنی مورد بررسی دقیق قرار گرفت [۱۰]. با این‌که به نظر می‌رسید که آمریکا به دلیل دسترسی به منابع معدنی زیاد اورانیم، پژوهش‌های وسیعی را در این زمینه صورت ندهد، با این حال در ۲۴۴امین نشست ملی ACS در سال ۲۰۱۲، بخش ویژه‌ای به موضوع استخراج اورانیم از آب دریا اختصاص داده شد و در آن آخرین پژوهش‌ها و یافته‌ها در این موضوع ارائه شد [۱۱]. اصلی‌ترین محور این پژوهش‌ها تولید جاذب‌های ارزان‌تر، با دوام‌تر و با ظرفیت جذب بیشتر بود که در این ارتباط تمرکز اصلی بر استفاده از الیاف پلی‌مری با نسبت سطح به حجم بیشتر استوار بود.

الیاف توخالی، الیافی هستند که ناحیه مغزی آن‌ها در طول فرایند تولید حذف شده است و با توجه به شکل لوله‌ای، توانایی ارائه خواصی متفاوت با الیاف معمولی دارند. محیط در الیاف توخالی، شامل قسمت بیرونی و درونی است و مواد می‌توانند از این دو ناحیه عبور کنند. یکی از فواید مهم استفاده از الیاف توخالی به جای الیاف توپر، دست‌یابی وزن کم‌تر بدون کاهش در سختی است. همچنین این الیاف مقاومت خمشی و پیچشی بالاتری نسبت به الیاف توپر دارند. وجود حفره در این الیاف، باعث افزایش سرعت جذب و دفع در آن‌ها می‌شود. غشاهای الیاف توخالی، غشاهایی بسیار سخت هستند که سفتی و استحکام بالایی در برابر خستگی خمشی^۲ نشان می‌دهند و همچنین از هیچ میکروارگانیسم، اسید، باز یا پرتوتابشی، آسیب نمی‌بینند. بنابراین در کاربردهای مختلفی از جمله فیلتراسیون‌ها و همودیالیز (تصفیه خون) مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین الیاف توخالی به‌علت وجود حفرات و خلل و فرج در ساختار، نسبت سطح به حجم بالایی نسبت به الیاف توپر داشته و لذا مورد مناسبی برای استفاده به‌عنوان پایه‌ی پلی‌مری برای پیوندزدن گروه‌های عاملی می‌باشند.

پلی‌مریزاسیون عمل کرده و وقتی که در محیط حلالی مناسب در معرض مونومرهای عاملی قرار گیرد، با آن‌ها واکنش می‌کند و مونومرها ضمن اتصال به سطح پلی‌مر پایه تا مرحله‌ی پایانی بر روی آن پلی‌مریزه می‌شوند (شکل ۱).

از حدود ۵۰ سال پیش، پژوهش‌های مطالعاتی و آزمایشگاهی زیادی در زمینه‌ی تولید جاذب‌های مؤثر، طراحی سیستم‌های جمع‌آوری اورانیم و پایین آوردن هزینه‌های مربوطه برای استحصال اورانیم از آب دریا در برخی از کشورها مانند انگلیس، آمریکا و ژاپن صورت گرفته است. در این میان کشور ژاپن بیش‌ترین سهم را در این مطالعات داشته است [۷]. در ژاپن ابتدا پارچه‌های غیربافته‌ی پلی‌اتیلنی^۱ به‌عنوان پلی‌مر پایه برای پیوندزنی انتخاب شدند ولی با توجه به این‌که برای شناور نگاه‌داشتن صفحات جاذب تولید شده در آب دریا نیاز به بستر جاذب، قاب شناور و استفاده از لنگر و ریسمان بود، که بر هزینه‌ی جمع‌آوری اورانیم از آب دریا می‌افزود، در ادامه‌ی این پژوهش‌ها از الیاف پلی‌اتیلنی با قطر حدود ۲۰ میکرون به‌عنوان پلی‌مر پایه استفاده شد که به‌دلیل دارا بودن نسبت سطح به حجم بیشتر، ظرفیت جذب آن‌ها در حدود ۲ برابر جاذب‌های صفحه‌ای بود. همچنین این الیاف با اتصال به لنگر می‌توانستند شبیه علف‌های دریایی روی کف دریا بدون استفاده از تجهیزات پرهزینه‌ای مانند قاب شناور و بستر جاذب به حالت ایستاده قرار گیرند و بدین ترتیب در حدود ۴۰٪ از هزینه‌ی استخراج اورانیم کاسته شد [۸، ۹].



شکل ۱. پیوندزنی مونومرهای عاملی به پلی‌مر پایه از با روش پیش پرتودهی.

میلیون الکترون ولت و قدرت نهایی ۱۰۰ کیلووات در مجتمع پژوهشی ایران مرکزی در یزد استفاده شد.

۲.۲ کوپلی‌مریزاسیون پیوندی آکریلونیتریل و متاکریلیک اسید بر روی میکروالیاف توخالی پلی‌مری از طریق القای تابش باریکه‌های الکترونی

۱.۲.۲ پرتودهی میکروالیاف توخالی

همان‌گونه که در بخش مقدمه ذکر شد، اولین مرحله در پلی‌مریزاسیون پیوندی پیش‌پرتودهی پلی‌مر پایه است. در این کار پژوهشی ابتدا میکروالیاف‌های توخالی PP و PE به عنوان پلی‌مرهای پایه در معرض تابش باریکه‌های الکترونی در شتاب‌دهنده‌ی رودوترون قرار گرفت. قبل از این کار، این میکروالیاف در کیسه‌های پلی‌اتیلنی پر شده از گاز نیتروژن قرار گرفته و درب آن بسته و درزبندی شد. سپس این کیسه‌ها بر روی بستری از یخ خشک در یک محفظه‌ی یونولیتی قرار گرفت. سپس یونولیت حاوی این میکروالیاف بر روی تسمه نقاله‌ی عبور کننده از محل پرتودهی قرار گرفت (شکل ۲). طبق تنظیمات دستگاه، نمونه در هر بار عبور به میزان ۷/۴۸ کیلوگری دُز دریافت می‌کرد که در نتیجه این نمونه با ۲۷ بار عبور، که به صورت رفت و برگشت انجام شد، دُزی معادل با حدود ۲۰۰ کیلوگری را بر سطح خود دریافت کرد. این پرتودهی با توجه به سرعت آن حدود ۳۵ دقیقه طول کشید. به دلیل ناپایداری رادیکال‌های ایجاد شده و برای جلوگیری از از بین رفتن آن‌ها، الیاف پرتو دیده سریعاً جهت انجام مراحل بعدی پیوندزنی به آزمایشگاه مجاور تأسیسات پرتودهی منتقل شد.



شکل ۲. پرتودهی نمونه‌ها توسط شتاب‌دهنده رودوترون در مجتمع پژوهشی یزد.

در این کار پژوهشی از الیاف توخالی PP و PE، که ضمن برخورداری از استحکام مکانیکی مناسب دارای نسبت سطح به حجم بالایی هستند، به عنوان پلی‌مر پایه استفاده شد و پس از پیش‌پرتودهی آن‌ها توسط باریکه‌های الکترونی به مخلوطی از مونومرهای آکریلونیتریل (AN) و متاکریلیک اسید (MAA) پیوند زده شد. پس از پلی‌مریزه شدن مونومرهای عاملی، گروه‌های نیتریل موجود در مونومرهای آکریلونیتریل به آمیدوکسیم احیا شد که قابلیت خوبی در جذب یون‌های اورانیل از محیط‌های آبی دارد و در نتیجه جاذب‌های الیافی مستحکمی برای جذب یون‌های اورانیم به دست آمد.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ مواد و دستگاه‌ها

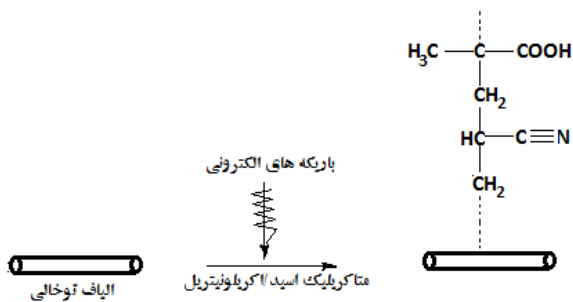
میکروالیاف توخالی PP مورد استفاده در این پروژه ساخت شرکت پارسیان پیشروی پلی‌مر در ایران بود و میکروالیاف توخالی PE از بسته‌های مربوط به اولترافیلتراسیون آب ساخت کشور چین استخراج شد.

حلال‌های DMF، DMSO و متانول، که برای انحلال مونومرهای پیوندی و نیز شستشوی الیاف استفاده شدند، و واکنش‌گر هیدروکسیل‌آمین که برای تبدیل گروه‌های عاملی آکریلونیتریل به آمیدوکسیم مورد استفاده قرار گرفت، و نیز ماده‌ی آکریلونیتریل و متاکریلیک اسید که برای عامل‌دار کردن سطوح الیاف پس از پرتودهی به کار برده شد، همگی دارای خلوص بالا و ساخت شرکت مرک آلمان بود.

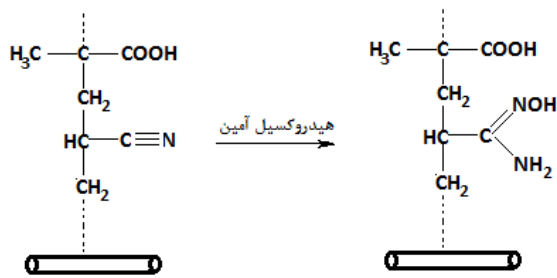
به منظور پایین نگاه‌داشتن دمای الیاف در هنگام پرتودهی و افزایش طول عمر رادیکال‌های ایجاد شده بر روی سطح الیاف، از یخ خشک که از شرکت رش باران در شهرک صنعتی یزد خریداری گردید، استفاده شد.

طیف جذب مادون قرمز از پلی‌مرها با دستگاه FTIR مدل Vector 22 ساخت شرکت Bruker آلمان گرفته شد. مورفولوژی پلی‌مرها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Evo18 ساخت شرکت Zeiss آلمان بررسی شد.

برای تابش باریکه‌های الکترونی از دستگاه شتاب‌دهنده‌ی رودوترون مدل TT-200 ساخت IBA بلژیک با انرژی ۱۰



شکل ۳. پیوندزنی مونومرهای آکریلونیتریل (AN) و متاکریلیک اسید (MAA) از طریق تابش باریکه‌های الکترونی.



شکل ۴. احیای گروه‌های نیتریل به آمیدوکسیم در الیاف توخالی PP.

مرحله آمیدوکسیمه کردن یا تبدیل گروه‌های نیتریل به گروه‌های آمیدوکسیم، توسط محلول هیدروکسیل آمین انجام گرفت. برای انجام این کار، الیاف پلی‌مر پایه به مدت ۷۲ ساعت در حمام آب گرم با دمای 80°C و در داخل محلول ۱۰٪ هیدروکسیل آمین با نسبت ۵۰:۵۰ حلال‌های متانول و آب قرار گرفتند. در طی این مدت، محلول هیدروکسیل آمین برای حفظ قدرت احیاکنندگی سه مرتبه با محلول‌های تازه جای‌گزین شد. سپس الیاف با آب مقطر شست‌وشو شده و به مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای 50°C قرار داده شدند تا خشک شوند. سپس این الیاف برای محاسبه درصد آمیدوکسیمه شدن توزین شدند. طرح کلی پیوندزنی و سپس احیای آمیدوکسیمی به ترتیب در شکل‌های ۳ و ۴ در بالا نشان داده شده است.

درصد آمیدوکسیمه شدن الیاف پیوندزنی شده از رابطه ۲ محاسبه می‌شود:

$$\text{درصد تبدیل آکریلونیتریل به آمیدوکسیم} = \frac{(w_2 - w_1) / 33}{(w_1 - w_0) / 53} \times 100 \quad (2)$$

که در آن w_0 ، w_1 به ترتیب مربوط به وزن الیاف پلی‌مری قبل و بعد از پیوندزنی و w_2 مربوط به وزن الیاف بعد از مرحله

۲.۲.۲ واکنش پیوندزنی با کومونومرهای آکریلونیتریل و متاکریلیک اسید

ابتدا محلول‌های پیوندزنی با غلظت‌های مختلف به‌طور جداگانه در دو حلال DMSO و DMF ساخته شد. سپس برای عاری شدن محلول از اکسیژن، گاز نیتروژن به مدت ۲۰ دقیقه از آن عبور داده شد. سپس الیاف پرتودیده درون یک محفظه پلاستیکی موسوم به گلابگ، که قبلاً توسط گاز نیتروژن پر شده بود، به داخل محلول پیوندزنی منتقل و درب آن بسته شد و به مدت ۸ ساعت در آن با دمای 60°C قرار داده شد. بعد از این مدت الیاف به ترتیب توسط حلال‌های DMF و متانول شسته شده و برای خشک شدن به مدت ۱۲ ساعت در آن با دمای 60°C قرار گرفت. پس از خشک شدن، الیاف پلی‌مری وزن شده و درصد پیوندزنی در آن‌ها محاسبه شد.

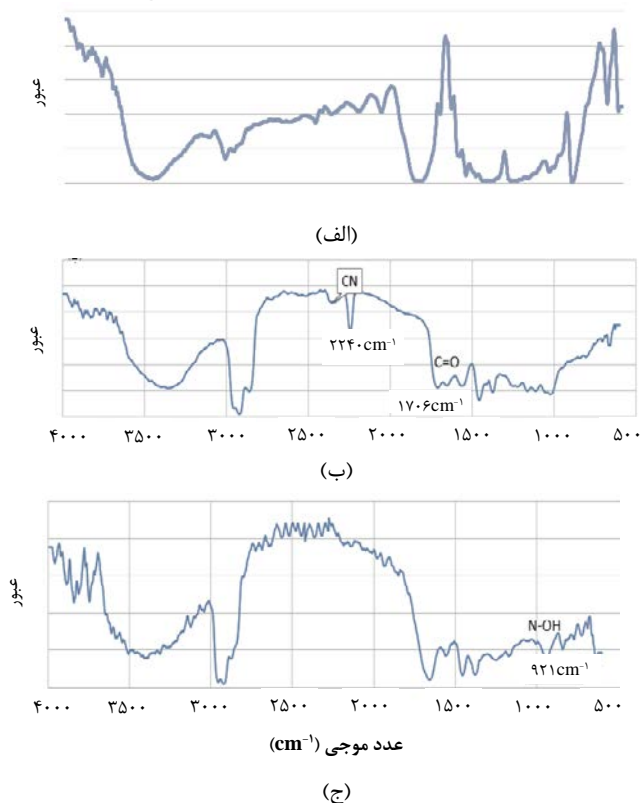
برای محاسبه درصد پیوندزنی، پلی‌مر پایه قبل و بعد از عمل پیوندزنی با یک ترازوی آنالیتیکی توزین و سپس درصد پیوندزنی از رابطه زیر به دست آمد:

$$\text{درصد پیوندزنی} = \frac{w_1 - w_0}{w_0} \times 100 \quad (1)$$

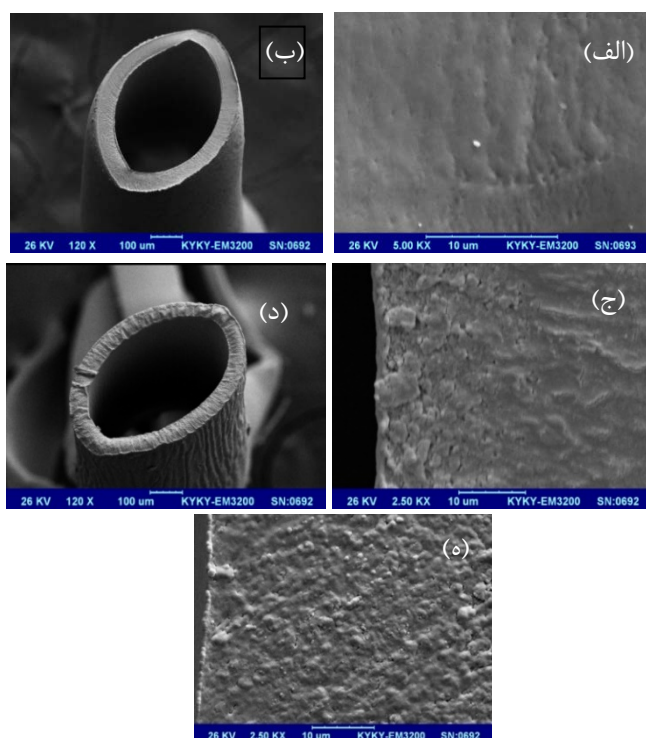
که در آن w_0 و w_1 به ترتیب وزن الیاف پلی‌مری بعد و قبل از پیوندزنی می‌باشد.

۳.۲ تبدیل گروه‌های نیتریل به گروه‌های آمیدوکسیم

همان‌گونه که در بخش مقدمه بیان شد، گروه عاملی آمیدوکسیم میل واکنش‌گری زیادی با یون‌های اورانیل و تشکیل کمپلکس با آن‌ها را دارد. برای وارد کردن این گروه عاملی بر روی سطح پلی‌مر پایه ابتدا مونومر عاملی آکریلونیتریل که حاوی گروه نیتریل $-\text{C}\equiv\text{N}$ است به آن پیوند زده شد. در مرحله بعد، این گروه به گروه عاملی آمیدوکسیم $(-\text{C} \begin{array}{l} \text{=NOH} \\ \text{=NH}_2 \end{array})$ احیا شد. مونومر متاکریلیک اسید نیز برای بالا بردن خاصیت آب‌دوستی این میکروالیاف به همراه آکریلونیتریل بر روی سطوح آن‌ها پیوند زده شد.



شکل ۵. طیف FTIR الیاف PP (الف) قبل از پیوندزنی؛ (ب) بعد از پیوندزنی و (ج) بعد از احیای آمیدوکسیمی.



شکل ۶. تصاویر SEM از مورفولوژی سطح دیواره و دهانه‌ی میکروالیاف PP (الف و ب) قبل از پیوندزنی؛ (ج و د) بعد از پیوندزنی؛ و (ه) سطح میکروالیاف بعد از احیای آمیدوکسیمی.

آمیدوکسیمه شدن می‌باشد. هم‌چنین اعداد ثابت ۳۳ و ۵۳ به ترتیب مربوط به جرم‌های مولکولی هیدروکسیل آمین و مونومر آکریلونیتریل هستند [۱۲].

۳. نتایج و بحث

۱.۲ بررسی طیف بینی مادون قرمز مراحل پیوندزنی و احیای آمیدوکسیمی

تمام واکنش‌های پیوندزنی مونومرهای عاملی و تبدیل گروه‌های عاملی CN به گروه‌های آمیدوکسیم توسط طیف‌سنجی FTIR مورد رصد قرار گرفت و با تفسیر طیف‌های مربوطه وقوع این واکنش‌ها اثبات شد.

هنگامی‌که مونومر آکریلونیتریل بر روی پلی‌مر پایه پیوند زده می‌شود، یک قله شاخص در ناحیه‌ی حدود 2240 cm^{-1} ظاهر می‌شود که مربوط به ارتعاشات پیوند $C\equiv N$ است. وقتی که مونومر متاکریلیک اسید نیز به همراه آکریلونیتریل در پیوندزنی شرکت کند در ناحیه‌ی حدود 1700 cm^{-1} قله مربوط به گروه عاملی کربنیل ($>C=O$) ظاهر می‌شود. پس از آمیدوکسیمه شدن، قله مربوط به CN در ناحیه‌ی cm^{-1} ۲۲۴۰ تضعیف و یا ناپدید شده و قله ضعیفی در ناحیه‌ی حدود cm^{-1} ۹۲۰ ظاهر می‌شود که به پیوند N-OH در گروه عاملی آمیدوکسیم نسبت داده می‌شود. در شکل ۵ طیف IR مربوط به PP خالص و سپس طیف مربوط به PP پیوندزده شده با مونومرهای عاملی آکریلونیتریل و متاکریلیک اسید نشان داده شده است.

۲.۲ بررسی مورفولوژی میکروالیاف PP قبل و بعد از پیوندزنی و آمیدوکسیمه شدن

تصاویر SEM مربوط به مورفولوژی سطح میکروالیاف توخالی PP قبل و بعد از پیوندزنی و بعد از آمیدوکسیمه شدن در شکل ۶ ارائه شده است. این تصاویر ایجاد برجستگی‌ها و ناهمواری‌ها در سطح این میکروالیاف بعد از پیوندزنی و آمیدوکسیمه شدن را به خوبی نشان می‌دهند.

۳.۳ بررسی اثر غلظت مونومرهای عاملی، نوع حلال و پلی‌مر پایه بر درصد پیوندزنی

جدول ۱ درصدهای پیوندزنی حاصل از پرتودهی الیاف توخالی PP و PE را با استفاده از باریکه‌های پرتوژی الکترونی در غلظت‌های محلول پیوندزنی ۶۰٪، ۷۰٪، ۸۰٪ (حجمی) و دز ۲۰۰ کیلوگری نشان می‌دهد.

جدول ۲. درصد تبدیل آکریلونیتریل به آمیدوکسیم الیاف توخالی PP

درصد تبدیل AN به AO (%)	W _۲ (g)	W _۱ (g)	W _۰ (g)
۷۹٫۲	۱٫۸۵	۱٫۵	۰٫۷۹

۴. نتیجه گیری

روش پیوندزنی گروه‌های عاملی مؤثر در جذب عناصر خاص بر روی پلی‌مرهای پایه‌ای که مقاومت و استحکام فیزیکی و شیمیایی مناسبی دارند، راه‌کار قدرتمندی در ساخت جذب‌هایی است که لازم است مستقیماً در شرایط محیطی دشواری مانند آب دریا به کار گرفته شوند. در این کار پژوهشی که برای مطالعه آزمایشگاهی استحصال اورانیم از آب دریا صورت گرفت، گروه عاملی نیتریل در مونومر عاملی آکریلونیتریل از طریق تابش باریکه‌های الکترونی پر انرژی بر روی بستری از پلی‌مرهای مقاومی مانند پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن پیوند زده شد. برای بالابردن میزان پیوندزنی و نیز افزایش سرعت جذب و دفع در آن‌ها، میکروالیاف توخالی این پلی‌مرها به عنوان پلی‌مر پایه به کار برده شد. بعد از پیوندزنی، گروه‌های عاملی نیتریل با استفاده از محلول هیدروکسیل آمین به آمیدوکسیم که تمایل جذبی خوبی نسبت به یون اورانیل دارد احیا شد. هم‌چنین برای بالابردن خاصیت آب‌دوستی پلی‌مر و در نتیجه سرعت جذب، مونومر متاکریلیک اسید نیز به عنوان کومونومر بر سطح پلی‌مر پیوند زده شد. نتایج طیف‌بینی مادون قرمز و وزن‌سنجی‌ها نشان داد که عمل پیوندزنی در شرایط بهینه به میزان ۹۰٪ با موفقیت بر روی سطح میکروالیاف توخالی پلی‌پروپیلنی انجام شده است که درصد پیوندزنی بالاتری در مقایسه با میکروالیاف توخالی پلی‌اتیلنی است. هم‌چنین نتایج وزن‌سنجی میزان حدود ۸۰٪ را در احیای آمیدوکسیمی نشان داد. مجموعه نتایج به دست آمده نویدبخش قابلیت خوب محصولات به دست آمده برای جذب اورانیم از محیط‌های آبی مانند آب دریا می‌باشد. نتایج بررسی قابلیت‌های جذبی این الیاف نیز در مقاله‌های بعدی ارایه خواهند شد.

جدول ۱. درصد‌های پیوندزنی حاصل از پرتودهی الیاف توخالی PP و PE با باریکه‌های الکترونی در غلظت‌های مختلف مونومرهای عاملی

درصد پیوندزنی (%)	نوع الیاف پلی‌مری	نسبت حجمی مونومر به حلال
۳۶	PP	(AN/MA)/DMSO=۸۰/۲۰
۱۵	PE	(AN/MA)/DMSO=۸۰/۲۰
۵۷	PP	(AN/MA)/DMSO=۷۰/۳۰
۲۷	PE	(AN/MA)/DMSO=۷۰/۳۰
۹۰	PP	(AN/MA)/DMSO=۶۰/۴۰
۴۷	PE	(AN/MA)/DMSO=۶۰/۴۰
۷	PP	(AN/MA)/DMF=۸۰/۲۰

داده‌های جدول ۱ نشان می‌دهد که در همه‌ی غلظت‌های مورد بررسی، درصد‌های پیوندزنی الیاف PP نسبت به الیاف PE بیش‌تر هستند. مقایسه نتایج دو حلال DMF و DMSO

در نسبت مونومر به حلال ثابت $\frac{AN}{MA} = \frac{۸۰}{۲۰}$ نشان می‌دهد که میزان پیوندزنی در حلال DMSO بیش از ۵ برابر DMF است. بهترین درصد پیوندزنی مربوط به الیاف PP و نسبت مونومر به حلال $\frac{AN}{MA} = \frac{۶۰}{۴۰}$ بوده و برابر ۹۰ درصد می‌باشد که درصد نسبتاً بالایی در پیوندزنی مونومرهای عاملی بر روی پلی‌مرهای پایه محسوب می‌شود.

۴.۳ محاسبه‌ی درصد احیای آمیدوکسیمی

درصد تبدیل آکریلونیتریل به آمیدوکسیم برای الیاف PP در جدول ۲ گزارش شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با ۳ بار تعویض محلول‌های هیدروکسیل آمین در طی ۷۲ ساعت در حدود ۸۰٪ گروه‌های عاملی نیتریل به آمیدوکسیم تبدیل می‌شود که درصد نسبتاً بالایی برای انجام این واکنش احیا است.

مراجع

1. <http://www.khabaronline.ir/detail/90781/weblog/khorasani> & <http://www.cfr.org/energy/global-uranium-supply-demand/p14705>.
2. M. Kanno, *Present Status of Study on Extraction of Uranium from Sea Water*. *Journal of Nuclear Science and Technology*, **21**, 1-9 (1984).
3. I. Tabushi, T. Kobuke, T. Nishiya, *Extraction of uranium from seawater by polymer-bound Macrocyclic hexaketone*. *Nature*, **280**, 665-666 (1979).
4. E.G. Witte, et al, *Untersuchung von Adsorbern zur Anreicherung von Uran aus Meerwasser (Investigation of adsorbers for the enrichment of uranium from seawater)*. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **83**, 1121-1123 (1979).
5. K. Schwochau, et al, *On the Extraction of Uranium from Sea Water by a Complexing Resin*, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 214-216 (1982).
6. H.J. Schenk, et al, *Development of sorbers for the recovery of uranium from seawater. 1. Assessment of key parameters and screening studies of sorber materials*. *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 1293-1308 (1982).
7. L. Rao, *Recent International R&D Activities in the Extraction of Uranium from Seawater*, **LBL-4034E**; Lawrence Berkeley National Laboratory, March (2011).
8. T. Shimizu, M. Tamada, *Practical scale system for uranium recovery from seawater using braid type adsorbent*. *Proceedings of Civil Engineering in the Ocean*, **20**, 617-622 (2004).
9. M. Tamada, *Current Status of Technology for Collection of Uranium from Seawater*, **Presented at Erice Seminar, Erice, Italy**, August (2009).
10. *Report of 1st Information Exchange Meeting Fuel Cycle Technology Working Group U.S.–Japan Joint Nuclear Energy Action Plan*, Lawrence Berkeley National Laboratory, June 24–25 (2010).
11. *244Th American Chemical Society National Meeting, Philadelphia, PA* August 19-23, (2012), www.acs.org/philly2012.
12. C.-K. Na, H.-J. Park, B.-G. Kim, *Optimal Amidoximation Conditions of Acrylonitrile Grafted onto Polypropylene by Photoirradiation-Induced Graft Polymerization*, *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, 776-785 (2012).