P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2014 ,(8), (3) :70-86

(*JUAPS*) **مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة**

Open Access

تحضير وتشخيص بوليمرات جديدة للاحتجاز المائي كطريقة كيميائية لترشيد مياه السقي

طارق عبدالجليل منديل ابراهيم جليل ابراهيم تمارا عبدالله

جامعة الأنبار – كلية العلوم

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2013/00/00
تاريخ القبول: 2014/5/6
تاريخ النشر: / / 2022
DOI: 10.37652/juaps.2014.124116

الكلمات المفتاحية:

Waters Retention, polymers, Irrigation waters, Super absorption molecules.

الخلاصة:

باستخدام مونومرات هايدروفيلية تم تحضير أربعة بوليمرات جديدة للاحتجاز المائي ذات الامتصاص الفائق للماء(SAP) Super Absorption Polymers بطريقة البلمرة الجذرية تحت جو من النيتروجين باستخدام(APS)Ammonium persulfate كباديء للبلمرة وبدرجة حرارة ثابتة 70م وعلى أنواع (محورة، مطعمة، متراكبة و مشتركة). شخصت النواتج باستخدام مطيافية (FT-IR, H^1NMR), ودرس الثبات الحراري باستعمال DSC (Differential Scanning Calorimetry). وكانت سعة امتصاص الماء لهذه البوليمرات من (448 الى 3163 wt/wt).

المقدمة:

تستخدم البوليمرات في مجالات عديدة منها (الهندسية، الطبية وبوليمرات الصناعات الغذائية)[1] اما في المجال الزراعي فهي تستخدم في صناعة انابيب الري، الأغطية، الحاويات الزراعية، الادوات. المعدات الزراعية، والمبيدات.[2] ونوع مهم يدعى بوليمرات فائقة الامتزاز **Polymers(SAP) Super Absorption** للماء أو بوليمرات الاحتجاز المائي ولها فوائد مهمة لتعديل او تحسين كفاءة استخدام المياه، زيادة القدرة على الاحتفاظ بالماء وتقليل استهلاك مياه السقي، تقليل نفاذية التربة الرملية وزيادة نفاذية التربة الطينية الثقيلة، الحد من تآكل التربة، تحسين النسيج البنائي للتربة وزيادة الشد الرطوبي[3]، تقليل عمليات التبخر للماء و تطوير الارتباط مع الاسمدة ومنع نفوذها واحتجازها للاستفادة القصوى والتقليل من تلوث المياه الجوفية عند تسربها، وتعتبر **(SAP)** من بوليمرات الهلام المائية (Hydrogel polymers)[4] وهي واطئة الوزن الجزيئي، قليلة التشابك، درجة انتقالها الزجاجية منخفضة (Tg) وتوزيع جزيئاتها على نوعين طرف ذائب يدعى (Sol), وجزء طرفي آخر غير ذائب متشابك يدعى هلام (Gel) كما تمتلك هذه البوليمرات توزيع فراغي ثلاثي الابعاد.[5]

وتصنف حسب تركيبها البنائي الى :الدائمة /أو الهلام الكيميائي Permanent / chemical gelوتتكون من اواصر تساهمية قوية ثابتة متشابكة كما انها تستطيع بلوغ حالة الانتفاخ المتوازن equilibrium swelling state. والنوع الآخر: المعكوس/أو الجل الفيزيائي Reversible / physical gel و الذي ترتبط جزيئاته بأواصر ثانوية أيونية وأواصر هيدروجينية ضعيفة تتغير حسب ظرف استخدام هذا البوليمر في التربة.[6] وتصنف حسب نوع الشحنة الى الأيونية وغير الأيونية) وتمثل الايونية النسبة العظمى من هذا النوع وخصوصا الايونية السالبة الشحنة[7] كما تصنف الى محبة للماء (Hydrophilic) وكاره للماء(Hydrophobic) حسب الفتها الى امتصاص الماء،[8] تمتاز هذه البوليمرات بأنها على شكل بلورات بيضاء تشبه سكر المائدة وهي محبة للماء وتستطيع امتصاص حجم يفوق حجمها بألف مرة، غير سامة، صديقة للبيئة (Ecofriendly) ، تتفكك

* Corresponding author at: College of Science, University of Anbar
E-mail address:

بيولوجيا في الطبيعة ولا تسبب التراكم او الانبعاثات الغازية الضارة كما في غيرها من البوليمرات.[9]

تحضر بوليمرات الهلام المائية (SAP) بتفاعلات البلمرة الاعتيادية باستخدام مونومرات هي في الغالب من الأكريلات، وهي على أصناف حسب طرق التحضير (بوليمرات متجانسة، مشتركة، مطعمة، المتراكبة والمخاليط البوليمرية)[10] جميع الاصناف تعمل على هدف واحد هو امتصاص اكبر كمية من الماء والاحتفاظ بها لزمن اطول لغرض ترطيب التربة ومنع الذبول للنباتات.[11] حضرت بوليمرات الاحتجاز لأول مرة عام 1950[12] واستعملت في تصنيع العدسات اللاصقة (Contact Lens)، وقامت منظمة الزراعة الامريكية عام 1970 باستخدام بوليمرات الاحتجاز المائي لتطوير الانتاج،[13] وفي عام 1990 توسع استخدام هذه البوليمرات تجاريا في الحقل الزراعي، ومن الباحثين في (SAP) (Andry) [14] الذي درس المحتوى الرطوبي بعد استخدام الهلام المائي, والباحثين Kazanskii and Dubrovskii [15] اللذين صنعوا الهلام المائي بطرق تجارية و وكذلك الباحث (Dorraji) [16] و(El- Rehin) [17] استخدما هذه البوليمرات عند زراعة الذرة الصفراء فأدت الى زيادة الانتاج. وتمكن الباحث (Chongsoo et al) [18] والباحث Huttermann [19] من نشر عدة بحوث في حقل بوليمرات الاحتجاز المائي. من سلبيات استخدام هذه البوليمرات تأثرها بتركيز ايونات الكالسيوم والصوديوم، كما تؤثر على النباتات في مرحلة الانتاج حيث تبقى الرطوبة عالية ووجد ان الاستفادة القصوى تكون في المرحلة الاولى لنمو النباتات.[20]

تهدف الدراسة الحالية تحضير أربعة بوليمرات جديدة نوع الهلام المائي قادرة على امتصاص كميات كبيرة من الماء وعلى انواع متعددة (متراكبة، محورة، مطعمة ومشتركة). وتشخيص الناتج بمطيافية (H^1NMR, FT-IR) ودراسة ثباتها الحراري باستخدام المسعر الحراري التفاضلي (DSC)، ومحاولة استخدامها في تجربة مختبرية لزراعة نباتات الحنطة والذرة الصفراء لاختبار تأثير هذه البوليمرات على رطوبة التربة وملاحظة حالة الذبول للنباتات.

المواد طرائق العمل:

تنقية المونومرات:

أجريت عمليات غسل المونومرات (حامض الاكرلك، فنيل بايرولدون وخلات الفنيل) لمرتين في محلول 5% من NaOH لإزالة مانع البلمرة الهايدروكوينون. بعدها تم تقطيرها تحت ضغط منخفض 2(ملي بار)، وبدرجات حرارة واطئة. وحفظت المونومرات المقطرة فوق المناخل الجزيئية لغرض التجفيف.

تحضير بوليمرات الهايدروجل:

حضرت أربعة بوليمرات هايدروجل متنوعة (**متراكبة، محورة، مطعمة ومشتركة)** بطريقة الجذور الحرة وباستخدام بادئ (APS) **Ammonium persulfate في درجة حرارة ثابتة $70C^0$.**

الطريقة العامة للبلمرة:

في دورق رباعي الفوهة (مفاعل للبلمرة) سعة 500مل مجهز بمحرك ميكانيكي، قمع فصل للإضافة ،محرار لمتابعة درجة الحرارة وصنبور لدخول غاز النيتروجين النقي والجاف. وضع الدورق في حوض ماء درجة حرارته ثابته. وجهز المفاعل بالمونومرات المقطرة حديثا والجافة ثم يضاف اليها البادئ وتضاف المواد الاخرى من خلال قمع الإضافة. يجري التفاعل تحت جو خامل مع التحريك المستمر. يتم ايقاف التفاعل عند تغير لزوجة ولون المزيج في دورق التفاعل. يرسب البوليمر باستخدام الميثانول ثم يرشح ويجفف تحت ضغط مخلخل.

تحضير البوليمر المحور فينايل الكحول(PVA):

g1 من (PVA) المذاب في(25 مل) من الماء المقطر. أضيف اليه مع التحريك المستمر (15 مل) من (0.5%) NaOH لمدة

30 دقيقة بعدها أضيف (0.9%) من كلور حامض الخليك(-CL CH2-COOH من قمع الإضافة مع التحريك المستمر لمدة 1 ساعة. ترك المزيج في درجة حرارة المختبر لمدة 24 ساعة، رشح الناتج وجفف بدرجة حرارة 80 م. حفظ البوليمر في مجفف زجاجي(Desiccator) لمدة 72 ساعة تحت ضغط منخفض لإكمال التجفيف. شخص البوليمر بمطيافية FT-IR, H^1NMR ودرس ثباته الحراري باستخدام(DSC) ،

تحضير هيدروجيل متراكب من حامض الاكريليك /البنتونايت:

31 غم من مونومر حامض الاكريليك (مقطر وجاف) المضاف الية (11غم NaOH المذاب في 10مل من الماء المقطر) وضع في مفاعل البلمرة مع التحريك لمدة 30 دقيقة. 3غم بنتونايت حجم 53µ ميكروي أضيف الى مزيج التفاعل مع استمرار التحريك لمدة 25 دقيقة. 0.9 غم APS (بادئ البلمرة) تم أضافته مع استمرار التحريك لمدة 15 دقيقة. 0.004غم (MBA) **Amide bis-acryl N[1]_Methylen**، كمادة رابطة للمتراكب أضيف مع التحريك المستمر لمدة 120 دقيقة، بعدها تم غمر المزيج بالإيثانول وترك لمدة 24 ساعة في درجة حرارة المختبر. رشح الناتج وجفف بدرجة حرارة 85 م لمدة 10 ساعات و اكمل التجفيف في مجفف زجاجي (Desiccator) تحت ضغط مخلخل لمدة 72 ساعة. علما بأن التفاعل تم في جو من النيتروجين النقي والجاف وبدرجة حرارة ثابتة 70م. شخص البوليمر بمطيافية FT-IR, H^1NMR ودرس ثباته الحراري باستخدام. DSC

تحضير بوليمر مطعم من البولي كحول الفاينيل – مطعم– بيروليدون الفينايل:

30غم من مونومر فنايل بايرولودون (VP) المقطر والجاف وضع في مفاعل البلمرة مع التحريك المستمر لمدة 30 دقيقة تحت جو من النايتروجين النقي والجاف. 15غم بوليمر PVA المحور (بإضافة 15مل من 0.5% كلورو حامض الخليك من 0.9%) أضيف الى مزيج التفاعل مع التحريك المستمر لمدة 15 دقيقة. 0,9غم من البادي APS اضيف الى المزيج مع التحريك المستمر لمدة 25 دقيقة بعدها أضيف 0.04غم من المادة الرابطة MBA مع التحريك لمدة 4 ساعات حتى تكون الهلام. تم ايقاف التحريك بعدها غمر البوليمر بالايثانول لمدة 24 ساعة ، رشح الناتج وجفف لمدة 3 ساعة بدرجة 80م ولإتمام التجفيف وضع البوليمر في مجفف زجاجي لمدة 72 ساعة. سجل للبوليمر طيف FT-IR, H^1NMR، وكذلك تم قياس المنحنى الحراري باستخدام . DSC

تحضير البوليمر المشترك حامض الاكريليك – مشترك – خلات الفانيل:

الى مفاعل البلمرة أضيف مزيج 1غم من مونومر حامض الأكريلك AA_C مع 1غم من مونومر خلات الفاينيلVAc. 0.02 غم من البادي بيروكسيد البنزويل BP اضيف مع التحريك لمدة 5 دقيقة. 0.005 من المادة الرابطةMBA اضيفت الى مزيج التفاعل مع التحريك المستمر لمدة 30 دقيقة. تم ايقاف التفاعل مع مشاهدة تكون الجل. 2 مل من (4%) NaOH أضيف للمزيج لمعادلة حموضة AA_C

مع التحريك لمدة 30 دقيقة. غمر المزيج بالايثاتول لمدة 24 ساعة بعد التخلص من القاعدة. تم الحصول على البوليمر المطعم بالترشيح ثم التجفيف بدرجة 80م لمدة 8 ساعات. أكمل تجفيف الناتج بالمجفف الزجاجي تحت الضغط المنخفض لمدة 8 ساعات. سجلت أطياف FT-IR, ، H^1NMR للبوليمر مع المنحنى الحراري بجهاز DSC.

تشخيص البوليمرات: Characterization of polymers

سجلت أطياف الاشعة تحت الحمراء في كلية التربية للبنات / جامعة الانبار وكانت النماذج على شكل قرص بروميد البوتاسيوم(KBr) . تم قياس طيف الرنين النووي للبروتونH^1NMR في جامعة العلوم والتكنولوجيا / الأردن وأجريت الفحوصات الحرارية بجهاز DSC في كلية العلوم / جامعة تكريت.

قياس امتصاص الماء:

تم حساب كمية الماء الممتص من قبل الهايدروجل حيث أخذ وزن معلوم من البوليمر الجاف وغمر في الماء المقطر بدرجة حرارة الغرفة لمدة 24 ساعة للتأكد من وصوله الى حالة التوازن. رشح البوليمر الرطب وتم حساب % لكمية الماء الممتص وباستخدام العلاقة الآتية:

$$Q = \frac{W' - W}{W} \times 100\%$$

Q = % للماء الممتص، W'= وزن البوليمر بعد الترطيب و W = وزن البوليمر الجاف.

تطبيق البوليمرات في الزراعة:

زرعت بذور نبات القمح (الحنطة) والذرة الصفراء في تربة مأخوذة من منطقة الرطبة (تربة صحراوية) وتم السقي المستمر للنبات وبمعدل (50مل) يومياً وبعد مرور عدة أيام من نمو النبات اضيف (0.7 غم) من كل نوع من البوليمرات المحضرة الى جذور النباتات وتم تعديل المدة الزمنية للسقي (كل اربعة ايام وبنفس المعدل لأثبات امكانية نمو النبات بالاستفادة من الرطوبة الناتجة من المحتجز في البوليمر.

النتائج والمناقشة:

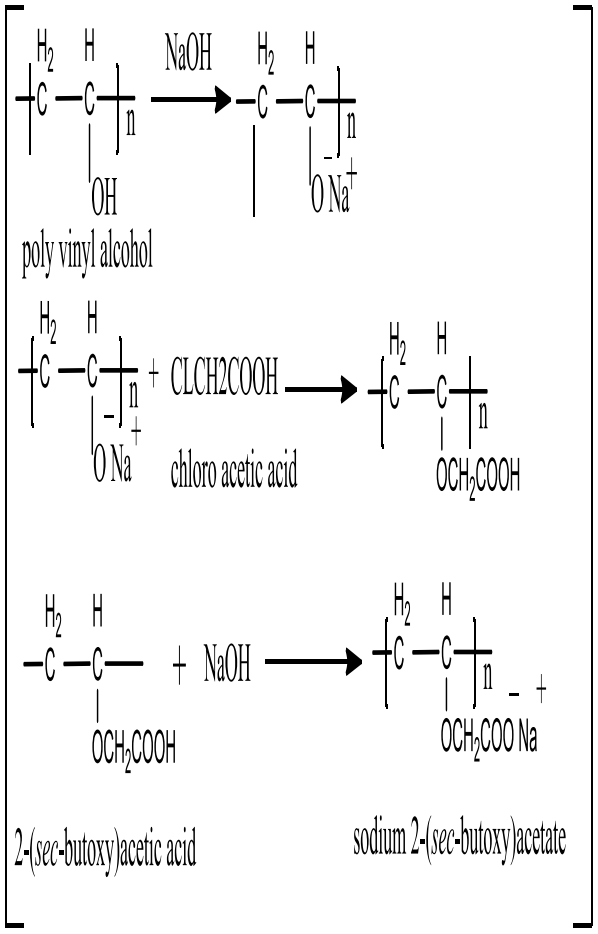
تحضير وتشخيص البوليمرات:

أجريت تفاعلات التحضير والتحوير في منظومة تفاعل خالية من الاوكسجين (تحت جو من النيتروجين النقي والجاف) صممت مختبريا باستعمال ادوات زجاجية قياسية. جاءت نتائج التفاعلات موافقة للافتراضات النظرية وتم اهمال التفاعلات ذات نسبة الانتاج الواطئة.

تحوير بولي كحول الفينايل PVA.

تضمن التفاعل إدخال مجموعة الكاربوكسيل بعملية (Etherification) بمفاعلتها مع كلوروحامض الخليك وادخال مجموعة (CH_2COOH) عن طريق استبدال الهيدروجين الموجود في مجموعة الهيدروكسيل (OH) بالمجموعة المذكورة سابقا، استبدال الهيدروجين في نهاية مجموعة الكاربوكسيل بأيون الصوديوم (Na^{+2}) من القاعدة (NaOH) لتصبح المجموعة متعادلة الشحنة (--$CH_2COO^-Na^+$)، ان الشحنة السالبة للمجموعة الجانبية للمركب يمكنها ان تمتز محاليل لها مجاميع مخالفة لها بالشحنة أي زيادة فطبيتها ، إذ أنه عند زيادة قطبية البوليمر العالي الامتصاص فإن هذا يعني أن قيمة الامتصاص للماء تزداد في المحاليل القطبية وفيما يلي معادلة تحوير البولي فنيل الكحول المحور.

أظهرت أطياف FTIR للبوليمر المحور **PVA شكل (1)** ان التحوير كان جزئيا حيث لم تتفاعل جميع مجاميع الهيدروكسيل مع NaOH لذلك ظهرت في الطيف حزمة عريضة للهيدروكسيل وحزمتين للكاربونيل تعود للحوامض الكربوكسيلية **جدول (1)**.



جدول (1) حزم امتصاص الاشعة تحت الحمراء FTIR للبوليمر المحور PVA والبوليمر المطعم PVA-g-VPy

Compound	O-H ν_S Bonding	O-H ν_S Non bonding	C-H ν_S aliphatic	C=O ν_S Carboxylic Acid	ν_S C=O Carboxylic Acid anion	ν_SC-O Ethers	ν_SC-C Aliphatic	ν_SC-N Amide
PVA(Modified)	3430	2630	2899	1708	1670	1049	916	------
PVA (un modified)	3414	2792	2887	------	------	------	921	------
PVA-g-VPy Grafted polymer	3475	3625	2840	1705	1666	1080	1049	1448

وأظهر منحني التحلل الحراري DSC شكل **(2)**، ان البوليمر في حالة الجل وعدم ظهور قمة للحالة البلورية ،Tg تساوي (52° c) ، ودرجة انصهاره كانت^{0}c 238 ،والجدول **(2)** يوضح الخواص الحرارية للبوليمرات المحورة.

جدول (2) الخواص الحرارية للبوليمر المحور PVA

Sample	Melt Onset Temperature °C	Melt Endset Temperature ^{0}C	Melt peak Temperature ^{0}C	Tg
Modification PVA	220	238	231	52

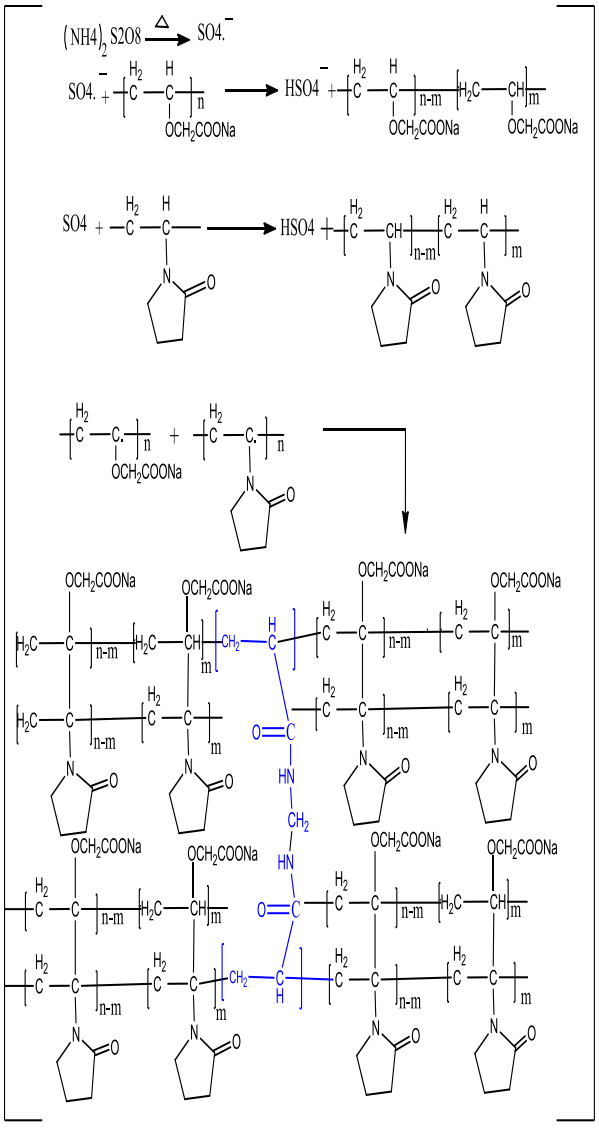
ويبين طيف H^1NMR وجود قمة عند الازاحة الكيميائية (δ=1.4) تمثل بروتونات مجموعة ($-CH_2-$)،القمم عند الازاحة الكيميائية (δ=4.2) تمثل بروتونات مجموعة (−CH −)، القمة الاحادية عند الازاحة الكيميائية (δ=4.5) تمثل بروتونات مجموعة ($-CH_2-$)، كما مبين في الشكل **(3)** والجدول **(3)**.

حضر البوليمر المطعم البولي فينايل الكحول- مطعم- فينايل بايروليدون (PVA – g- VPy) من تفاعل مونمرفينيل بايروليدون مع البوليمر PVAفنتج عن البلمرة المطعمة بوليمر محدود التشابك ومسيطر علية على شكل جل غير ذائب. أضيفت مجموعة الكربوكسيل اولا الى(PVA) لتحويله الى الحالة الايونية الفعالة، ثم مفاعلته مع الفينايل بيروليدون واضافة البادئ APS لبدء عملية البلمرة، وبعدها اضيفت المادة الرابطة MBA لتكوين سلاسل متشابكة. إن لكمية المادة الرابطة تأثيراً كبيراً على كمية الامتصاص إذ أنه كلما قلت درجة التشابك زادت كمية الامتصاص. ان البولي فينايل بايروليدون يكون اكثر هيدروفيلية (Hydrophilic) مقارنة مع البولي فينايل الكحول، كما تم ملاحظته عند اذابه هذه البوليمرات في الماء ، ان الطبيعة غير

المتجانسة للـPVP والالفة العالية للماء تجعل طبيعة تشابكه اغنى من حيث قابليته لامتصاص الماء.[21] وفيما يلي الميكانيكية المقترحة لتفاعل تحضير البوليمر المطعم.

أظهر طيف FTIR البوليمر المطعم شكل (4) حزم امتصاص متعدة موضحة في الجدول (1).

وعند دراسة الخواص الحرارية ولتحديد ثبات البوليمر تجاه الظروف الحرارية باستخدام جهاز DSC حيث يظهر منحنى الحرارة الشكل **(5)** مسار التحلل الحراري للبوليمر المطعم PVA –g-VPy كما يبين الجدول **(4)** قيم التحولات الحرارية لهذا الهيدروجيل والذي اعطى قمة واحدة.



جدول (4) الخواص الحرارية للبوليمر المطعم PVA –g–VPy

S.	Melt Onset Temperature ^0C	Melt Endset Temperature ^0C	Melt peak Temperature ^0C	$Tg C^0$
PVA-g-VPy	150.04	158.95	152.03	78

اظهرت اطياف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني H^1NMR للبوليمر المحضر من نوع Graft (PVA–g–Vpy) المبين في الجدول **(5)** والشكل **(6)**، وجود قمة ثنائية عند الازاحة الكيميائية (δ=1.2) تمثل بروتونات مجموعة ($-CH_2-$) ، وقمم متعددة عند الازاحة الكيميائية (δ=1.9) تمثل بروتونات مجموعة (–CH–) ، وقمة ثلاثية عند الازاحة الكيميائية (δ=2.1) تمثل بروتونات مجموعة (C–H) للحلقة الغير متجانسة، وقمم متعددة عند الازاحة الكيميائية(δ=2.2) تمثل بروتونات مجموعة (–CH–N)و (CH=O) للحلقة الغير متجانسة، وقمة احادية واضحة عند الازاحة الكيميائية (δ=2.5) تمثل بروتونات المذيب DMSO ، ,وقمم اخرى وضحها الجدول السابق.

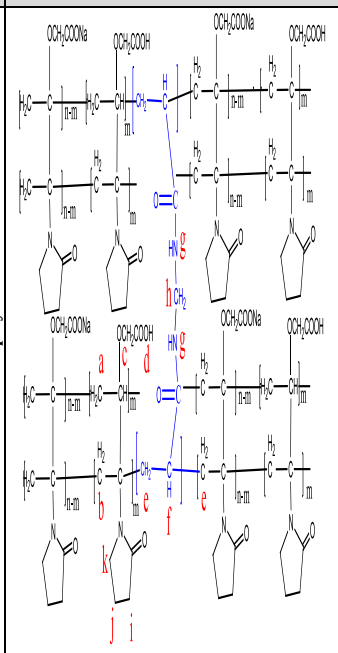
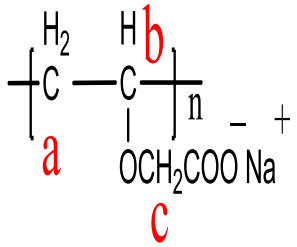
حضر بوليمر متراكب من حامض الاكريليك – متراكب– البنتونايت

Preparation of composite acrylic acid / bentonite

من تفاعل مونومير حامض الاكرلك AAc مع طين البنتونايت (وهو مادة ذات لون اصفر شاحب لا تذوب في الماء ولا في الحوامض العضوية واللاعضوية والقواعد، وهي عبارة عن معادن طينية للسلكيات المتميئة التي تحتوي في تركيبها على الالمنيوم والمغنيسيوم، والمكون الرئيس هو معدن المونتمورلونايتMontmorillonite الذي يكون مسؤولا عن انتفاخ البنتونايت). [22]

تضمن التفاعل عدة خطوات اولاً معادلة حامض الاكريليك بإضافة كمية محددة من NaOH أي الحصول على درجة تعادل تصل الى 60% ، وبذلك تتكون سلسلة البوليمر من اكريليت الصوديوم. يضاف البنتونايت بحجم مايكروي 53 مع التحريك ثم يضاف البادئ للبلمرةtAPS تتكون شبكة ثلاثية الابعاد بعد اضافة العامل المشبك MBA، البوليمر المتراكب يحتوي على مجاميع هيدروفيلة رئيسة هي مجاميع الكربوكسيلية ومجموعة حامص الكاربوكسيليك ويتأثر البوليمر SAPبدرجة التعادل لأنه يؤثر على مجاميع الامتصاص (الهايدروفيلية) وحصول درجة تعادل عالية يعني وجود كمية اكثر من بولي(اكريلات الصوديوم) / بنتونايت وكمية اكبر من مجموعة الكاربوكسيليت على البوليمر الناتج ، وبما ان مجموعة الكاربوكسيليت هي مجموعة حاملة للشحنة السالبة (Electronegative) في الماء فإن وجود تركيز اعلى من مجاميع الكاربوكسيليت سوف يؤدي الى حصول تنافر بين هذه المجاميع ويقلل من كمية امتصاص الماء، ومن ناحية اخرى فإن مجموعة حامض الكاربوكسيل لها شحنة متعادلة ولذلك فإنه عند ضبط نسبة (COOH) مع نسبة ($-COO^-$) فإن البوليمر الناتج سوف يكون له كمية امتصاص اكبر للماء.[23] وأظهر طيف FT-IR للبوليمر المتراكب شكل **(7)**، حزم امتصاص متعددة موضحة في الجدول **(6)** .

جدول (5) اطياف الرنين النووي المغناطيسي H^1NMR للبوليمر المطعم PVA–g– VPy والمحور PVA

Compound Name	structure	Chemical shift (δ=ppm)	No. of protons	Group
PVA – g - VPy Gaft polymer		1.2 1.9 2.1 2.2 2.5 3.2 3.4 4.5 5.6 7.4	2 5 3 2 1 1 1 3 3 1	efji‹k fji‹k ji‹k i‹k DMSO Ca‹bg a‹bghd ghd hd d
Modified PVA			4 4 1	RAFI

جدول (6) حزم امتصاص FT–IR للبوليمر المتراكب (AAc/ Bentonite)

Composite	VsO-H carboxyl bonding	VsO-H carboxyl non bonding	VsN-H amide symmetric	VsN-Hamide assymmetr	VsC-H aliphatic	VsC=O acrylic acid	VsC-N amide	VsSi-o	VsC-C aliphatic
Acrylic acid / bentonite	3622	3485	3441	3288	2908	1712	1433	1039	933

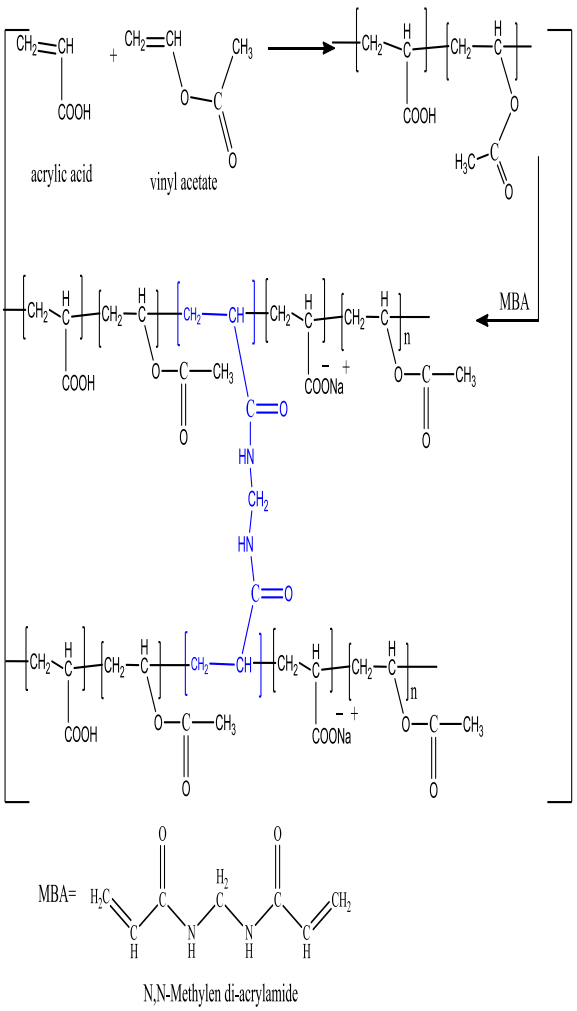
ويوضح منحني التحلل الحراري لمتراكب PAAc / **DSC** Bentonite شكل **(8)**، حصول التفاعل وتكون قمة انصهار عريضة ناتجة من تأثير الطين على سلوك البوليمر، كما لم تعط التراكيب مناطق بلورية مما يعني تكون الهايدروجيل ، والجدول **(7)** يلخص الخواص الحرارية للمتراكبات.

جدول (7) الخواص الحرارية للبوليمر المتراكب AAc/ Bentonite

Composite	Melt Onset Temperature C^0	Melt Endset Temperature C^0	Melt peak Temperature C^0	Tg C^0
AAc/ Bentonite	111.70	144.14	126.47	44

حضر البوليمر المشترك (حامض الاكريليك- مشترك – خلات الفاينيل) Acrylic acid-co-vinyl acetate copolymer، عن طريق البلمرة المشتركة لمونومر حامض الاكريليكAAc مع المونومر خلات الفاينيل VAcبوجود بادئ بيروكسيد البنزويل Benzoyl Peroxide(BP)وبإضافة المادة الرابطة MBA وكان الناتج بوليمر نوع هيدروجيل انيوني متشابك له قابلية فائقة على الامتصاص، سرعة الامتصاص العالية لهذا النوع من البوليمرات يمكن أن يرجع الى الهيدروفيلية العالية الناتجة بسبب PH للوسط المستعمل, او بسبب طبيعة تركيب البوليمر[24] والمعادلة الآتية توضح آلية التركيب المقترح البوليمر.

ويظهر الشكل **(9)** طيف FTIR للبوليمر (المشترك) حامض الاكريليك- مشترك- خلات الفاينيل **(AAC- CO -VAc)** والجدول **(8)** يبين حزم الامتصاص المهمة الشكل **(10)** يوضح المنحني الحراري**DSC** للبوليمر المشترك الذي اعطى قمة واحدة عريضة ، كما يبين الجدول **(9)** الخواص و المدى الحراري لهذا البوليمر المشترك.



جدول (8) حزم امتصاص FT–IR للبوليمر المشترك - AAC- CO VAc

Compound	O-H vs Bonding	O-H vs Non bondin	N-H vs amide	C-H vs aliphatic	C=O vs Carboxylic Acid	C=C vs	vs C-Nv	vs C-O
AAC-CO-VAc Copolymer	3687	3544	3463	2368	1623	-----	1430	1110
Acrylic acid	3196	-----	-----	2941	1707	1635	-----	1186
Vinyl acetate	-----	-----	-----	3093	1762	1615	-----	1022

Vinyl pyrrolidone	------	------	3568	2974	1701	1627	1423	------

جدول (9) الخواص الحرارية للبوليمر المشترك AAC- CO -VAc

Copolymer	Melt Onset Temperature ^{0}C	Melt Endset Temperature ^{0}C	Melt peak Temperature ^{0}C	Tg C^0
AAc-CO-VAc	63.02	119.64	96.43	--

السعة الامتصاصية للماء

تم اجراء حسابات لسعة امتصاص الماء البوليمرات المحضرة خلال مدة معينة وبدرجة حرارة الغرفة ووجد انها تتراوح بين (448.1- 3161.7)H_2O/g. ان حصول هذا الاختلاف في كمية الامتصاص يعتمد على متغيرات عدة كل منها يختلف بحسب اختلاف عملية التحضير وكذلك بحسب نوع المواد المستعملة للتحضير. فضلا عن ذلك فإن كمية الامتصاص تعتمد على تراكيز كل من المونومرات المستعملة وتركيز البادئ والمادة الرابطة(ان وجدت)، وعلى المجاميع القطبية الموجودة في تركيب الناتج النهائي وعلى حجم هذه المجاميع ومدى الفتها للماء، وفي بعض الانواع التي تم فيها استعمال حامض الاكريليك فإن قابلية امتصاص البوليمر للماء تعتمد بدرجة كبيرة على درجة التعادل للبوليمر الناتج[25]. استخدمت العلاقة الاتية لحساب كمية الماء الممتص الموضحة في جدول **(10)**.

جدول (10) السعة الامتصاصية للماء للبوليمرات المحضرة

نوع البوليمر المحضر	وزن المادة الجافة (g)	وزن المادة بعد الترطيب (g)	النسبة المئوية للامتصاص wt/wt%
Modified polyvinyl alcohol PVA	0.3019	1.6571	448.8
AAc / bentonite (composite)	0.3032	2.4378	704
Graft PVA-g-Vpy	0.3003	1.9668	554.9
Copolymer AAc - CO-VAc	0.2231	7.2768	3161.7

استخدام البوليمرات المحضرة

اجريت تجربة مختبرية حيث تم زراعة بذور الحنطة (القمح) و بذور الذرة الصفراء في حاويات بلاستيكية معدة لهذا الغرض وبعد الانبات وضعت بلورات البوليمر المتراكب لنبات القمح وبلورات البوليمر المشترك لنبات الذرة الصفراء قرب الجذور وتركت لمدة أربعة أيام حيث كانت عملية السقي بكمية مقدارها 50سم^3 تجري قبل ذلك يوميا . تم ملاحظة الذبول بالمقارنة مع عينة المرجع (بدون إضافة بوليمر). فكانت النتائج جيدة جدا حيث لم تتأثر النباتات بتأخير مدة السقي مما يدل على بقاء التربة رطبة واحتجاز الماء من قبل البوليمرات صورة (1) و(2).

صورة (1) نبات القمح بعد اضافه البوليمر المحور والمتراكب

حيث ان العينات 1 – 3 اضيف اليها البوليمر المحور والعينات 4 – 6 اضيف اليها البوليمر المتراكب. العينة (7) تمثل المرجع بدون اضافة.

صورة (2) نبات الذرة الصفراء بعد اضافه البوليمر المشترك

حيث 1–3 عينات الذرة الصفراء المضاف اليها البوليمر المشترك والعينة (4) تمثل المرجع.

الاستنتاجات:

1– نجاح السيطرة على عمليات البلمرة في تحضير الهلام المائي ذو درجة التشابك الواطئة.

2– نجاح عمليات التحوير حيت تم زيادة سعة الامتصاص بإدخال مجاميع هايدروفيلية مستقطبة.

3– استطاع الهلام المحضر من امتصاص كميات كبيرة من الماء بلغت في أقصاهاwt / wt 3163.

4– يمكن استخدام البوليمرات نوع الهلام المائي كطريقة كيميائية لتقليل نفوذ الماء في التربة الصحراوية.

5– واحتجازه لفترة أطول وترشيد الاستهلاك في مياه السقي وضمان بقاء رطوبة التربة لفترة طويلة نسبيا.

المصادر:

[1] Abad, L. V., Kudo, H., Saiki, S., Nagasawa, N., Tamada, M., Katsumura, Y., Aranilla, C. T Relleve, L. S. & Rosa, A. M. D. L. Radiation degradation studies of carrageenans. Carbohydrate Polymers. (2009), 78, 100-106 .

[2] Abad, L. V., Kudo, H., Saiki, S., Nagasawa, N., Tamada, M., Fu, H., Muroya, Y., Lin, M ،. Katsumura, Y., Relleve, L. S., Aranilla, C.T. & DeLaRosa, A. M. Radiolysis studies of aqueous Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. (2010), 268, 1607-1612

[3] Chang, C. & Zhang, L. Cellulose-basedhydrogels: Present application status and prospects. Carbohydrate Polymers. (2011), 84, 40-53.

[11] Turan E. and Çaykara T. "Swelling and Network Parameters of pH- Sensitive oly (acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels." Journal of Applied Polymer Science. (2007). 5. 106

[12] Kasgoz H., Durmus A., Kasgoz A. Enhancedswelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel Nano composites for heavy metal ion removal", Polym. Adv. ,(2008)." Tech, 19,213- 220.

[13] Zhang Y.,WuF.,LiuL.,YaoJ. synthesis and urea sustained-release behavior of n eco-friendly superabsorbent based on flax yarn wastes", carbohydrate polymers,(2013). 91:277- 283

[14] Andry, H., T. Yamamoto, T. Irie, S. Moritani, M. Inoue and H. Fujiyama. Water retention, hydraulic conductivity of hydrophilic polymers in sandy soil as affected by temperature and water quality. Journal of Hydrology. ,(2009),183, 373: 177-

[15] Kazanskii KS, Dubrovskii SA. Adv Polym Sci. (1992), 104:97

[16] Dorraji S.S.,Golchin A. and Ahmadi S. "The Effects of Hydrophilic Polymer and Soil Salinity on Corn Growth in Sandy and Loamy Soils",Clean - Soil, Air, Water. ,(2010). 38 (7): 584 -591

[17]El-Rehim H.A.A.,Hegazy E.A. and El-MohdyH.L.A. "Radiation synthesis of hydrogels to enhance sandy soils water retention and increase

[4] Katayama, T., Ogasawara, T., Sasaki, Y., Al-Assaf, S. & Phillips, G. O. Composition Containing Hydrogel Component Derived from Gum Arabic. In US PTO, (2008), Vol US2008038436 (A1), (ed. U. United States Patent), San Ei Gen,Japan, Phillips HydrocolloidResearch limited, UK.

[5] Jose J.P., MalhotraS.k. ,ThomasS., Joseph K., Goda K.,Sreekala M.S., "Advances in polymer composite :Macro-and Microcomposites",wily-vchverlag Gmbh&co .KaA,(2005).88

[6] Zhang X.,LiuC.,Wang Z., Stuy on interamolecular and intermolecular interaction n single molecular level, "polymer. (2008)." 49:3353-3361.

[7] Döll, P. "Impact of Climate Change and Variability on Irrigation Requirements: A Global Perspective." Climatic Change. ,(2002), 54: 269–293.

[8] Fereres, E. and Soriano M.A. "Deficit irrigation for reducing agricultural water use. "Journal of Experimental Botany. ,(2007). 58 (2): 147 –159.

[9] Liang X.,ZhangY. ,LiuL.,YaoJ. ,"Synthesis and urea –loading of an eco-friendly superabsorbent based on mulberry branches",Bio Resources. (2013), 8(1),130-144, 130

[10] Xie J., Liu X. and Liang J. "Absorbency and Adsorption of Poly (acrylic acid-coacrylamide) Hydrogel. "Journal of Applied Polymer Science,(2007).. 106: 1606 -1613.

[22] Sarvaš M., PavlendaP., andTakáovčá E. Effect of hydrogel application on survival and growth of pine seedlings in reclamations",Journal of Forest Science. ,(2007), 53(5): 204-209.

[23] Wang W. Wang APreparation,Swellig,and water-retention properties of crosslinked superabsorbent hydrogels based on Guar Gum," Advanced materials research.(2010). ,vol.96,pp 177-182.

[24] Raghunadh Acharyulu S.,Gomathi T.,SudhaP. Nphysic-chemical characterization of cross linked chitosane-poly acrylonitryle polymer Blends", Derpharmacia letter.,(2013)," 5(2):354-363

[25] Ekebafe L.O., Ogbeifun D.E., OkieimenF. Epolymer applications in agriculture", B iokemistri., (2011), vol.23,NO.2, 81-89.

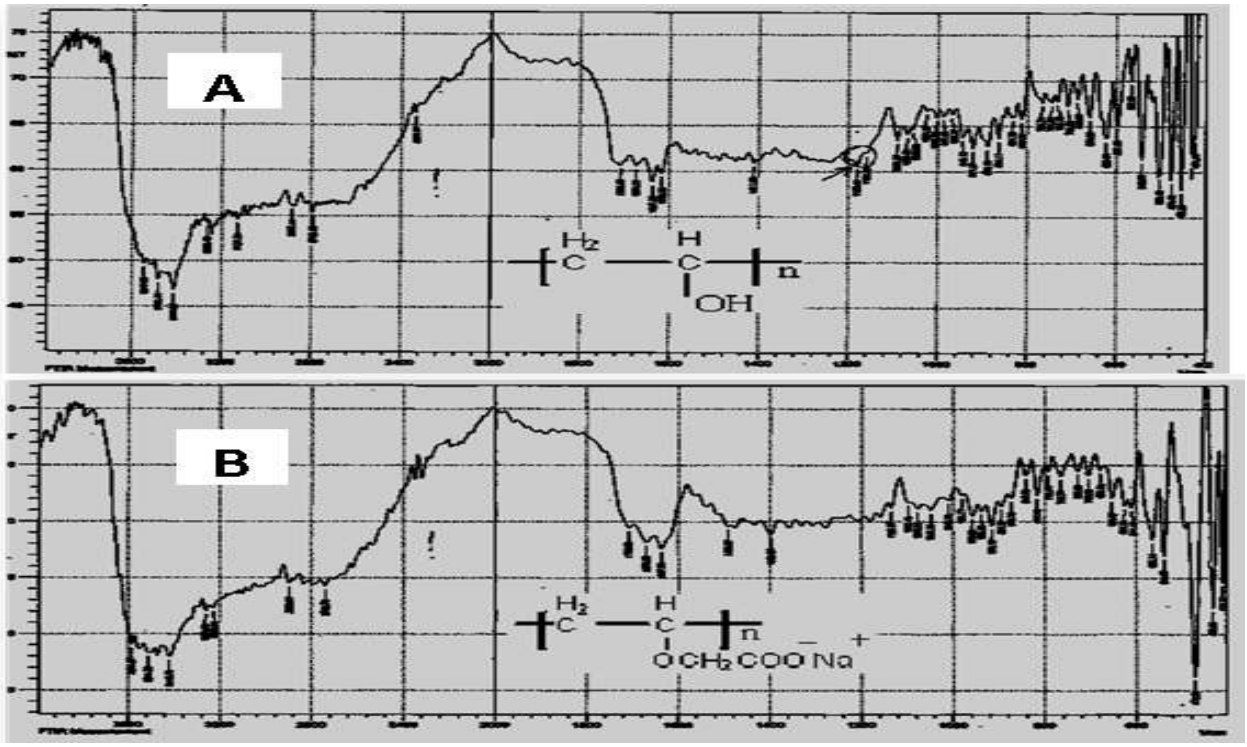
plant performance" ,Journal of Applied Polymer Science. ,(2004), 93: 1360-1371

[18] ChongSoo. Young MooLee .SuHwiKim. Synthesisi and swelling characteristics of PH and Thermoresponsive Interpenetrating polymer network hydrogel composed of poly(Vinyl alcohol)and poly(acrylic acid)"Jurnal of Applied polymer science. (1996), vol.62,301-311

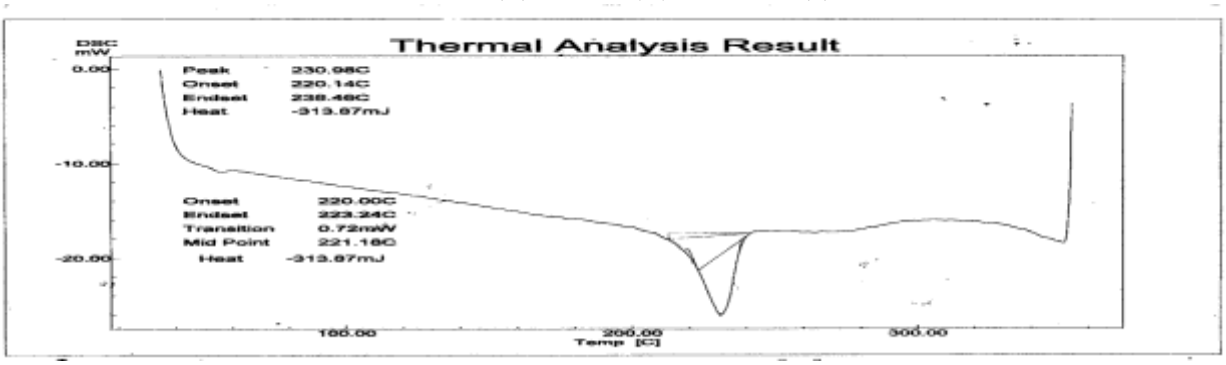
[19]. Huttermann A, Orikiriza LJB, Agaba H Clean. (2009), 37:517.

[20] Pourjavadi A., Kurdtabar M., Mahdavinia G.R.,Hosseinzadeh H.Synthesis and super-swelling behavior of a novel protein-based superabsorbent hydrogel", Polym Bull. . (2006)," 57, 813-824.

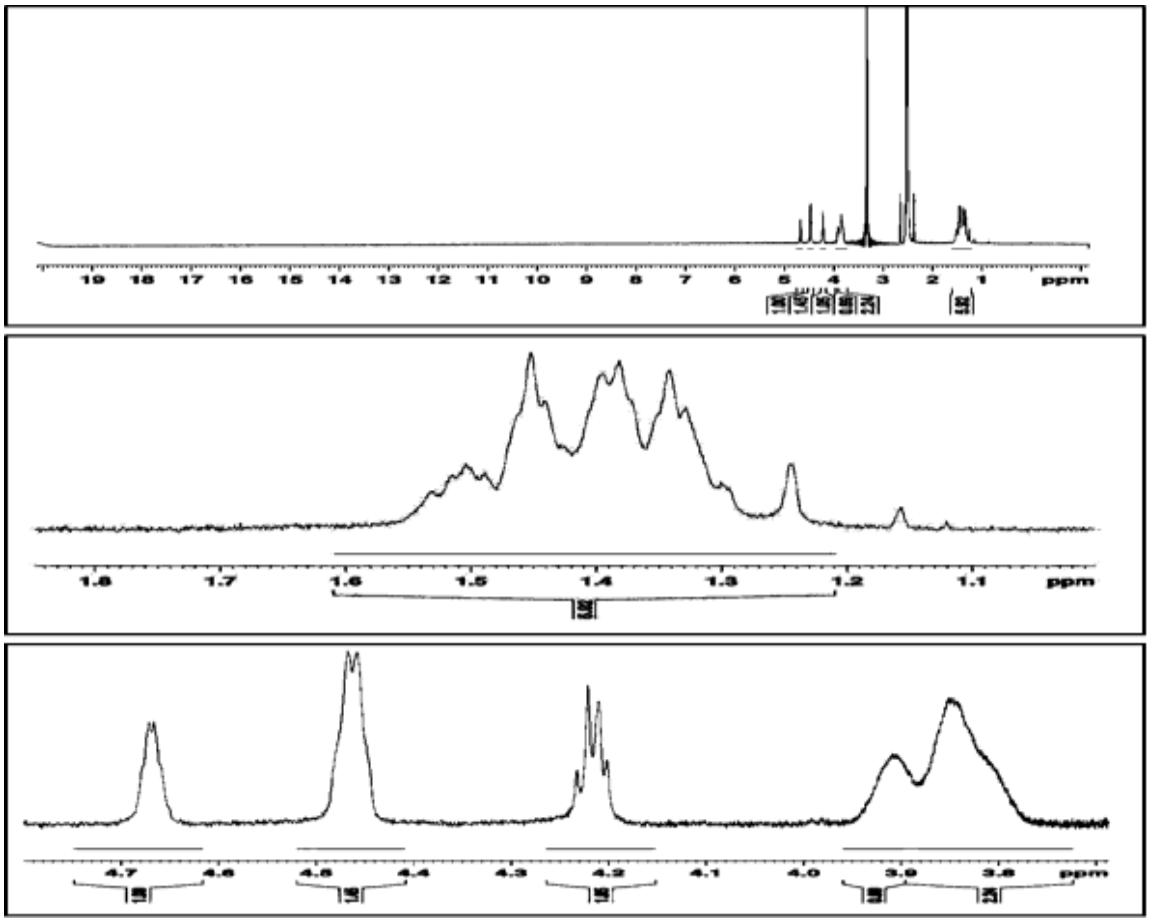
[21] Lucero M.E., DreesenD.R. and VanLeeuwenD.M. "Using hydrogel filled, embedded tubes to sustain grass transplants for arid land restoration",Journal of Arid Environments. ,(2010), 74: 987-990.



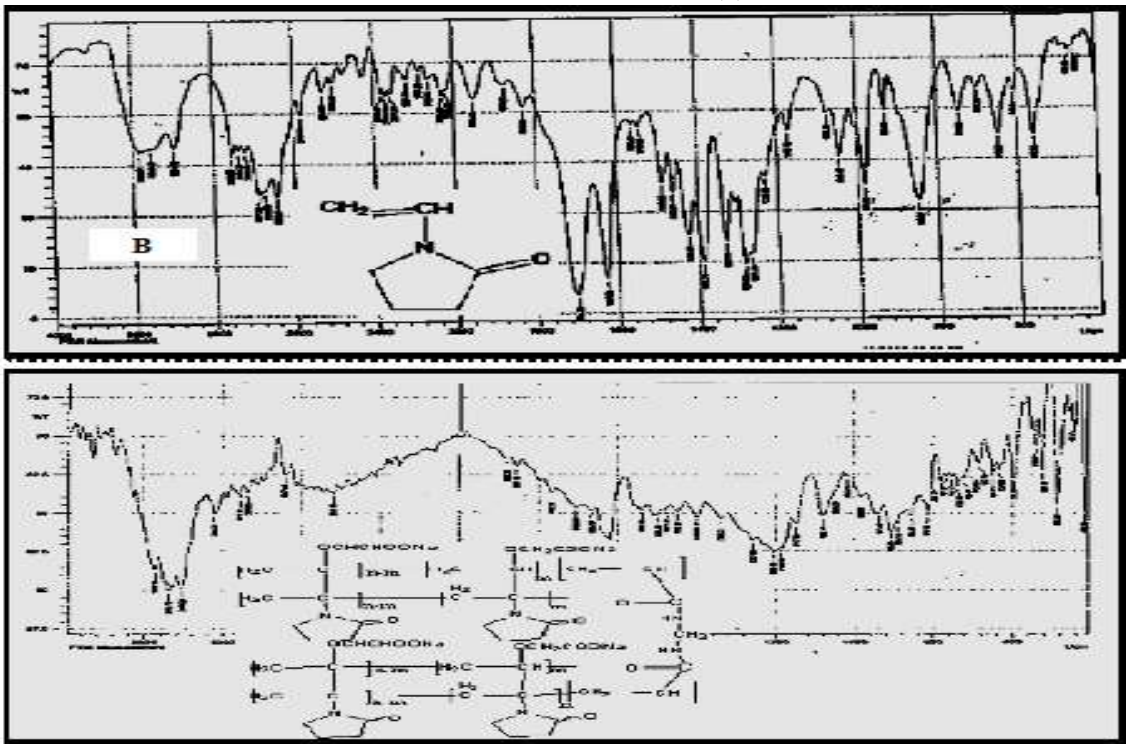
شكل (1) طيف PVA (A) ,FTIR (B) PVA المحور



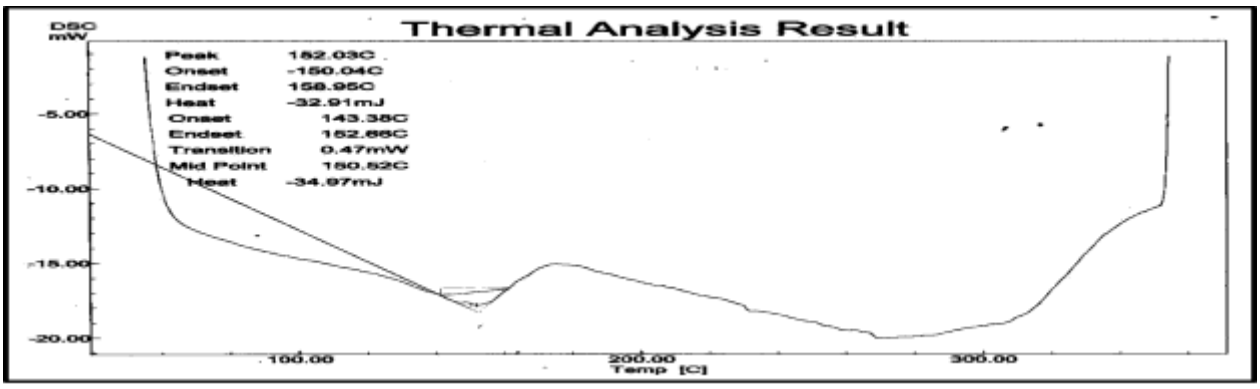
شكل (2) منحنى التحلل الحراري DSC للبوليمر المحور.PVA



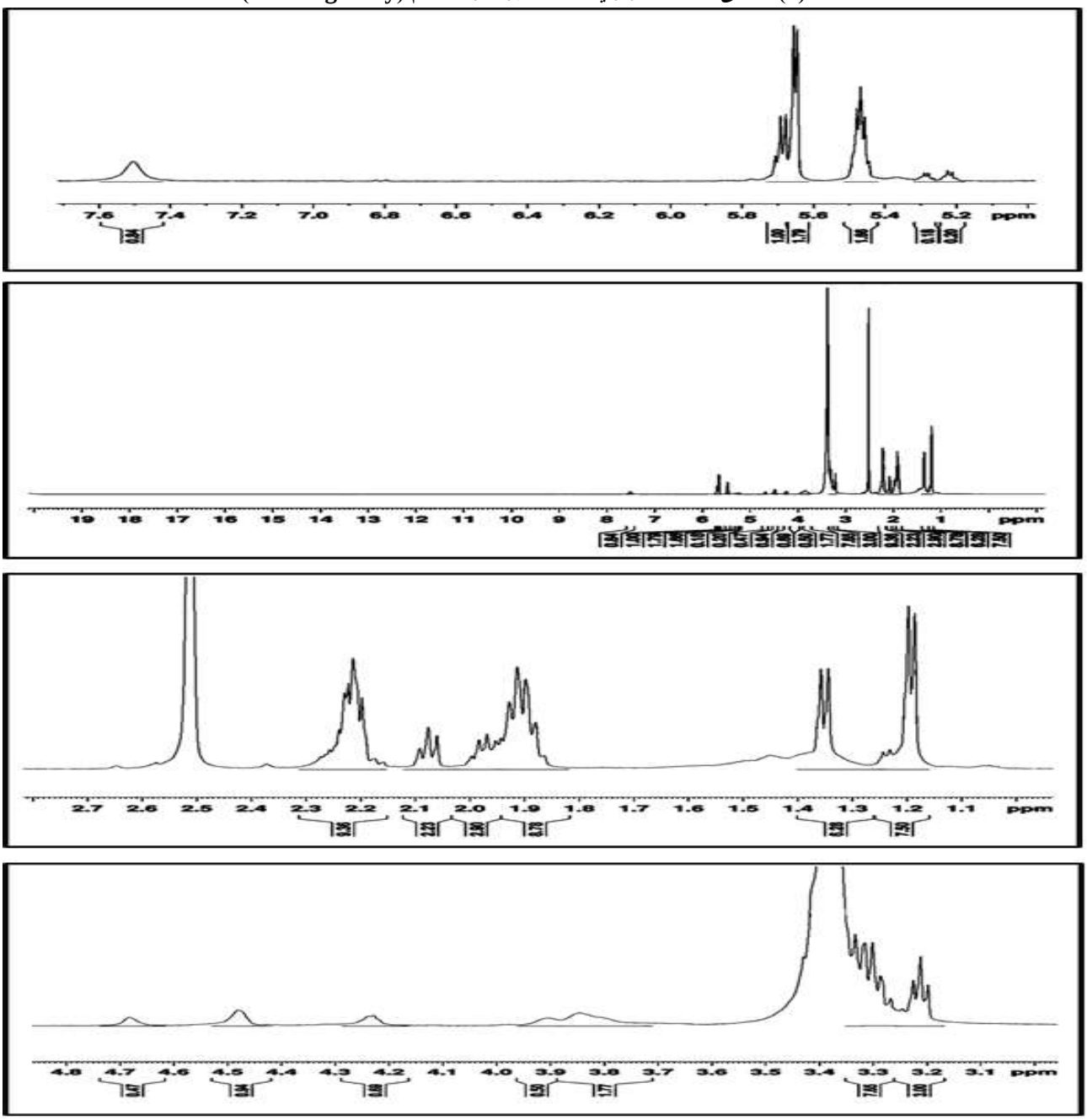
شكل (3) طيف H1NMR للبوليمر المحور PVA



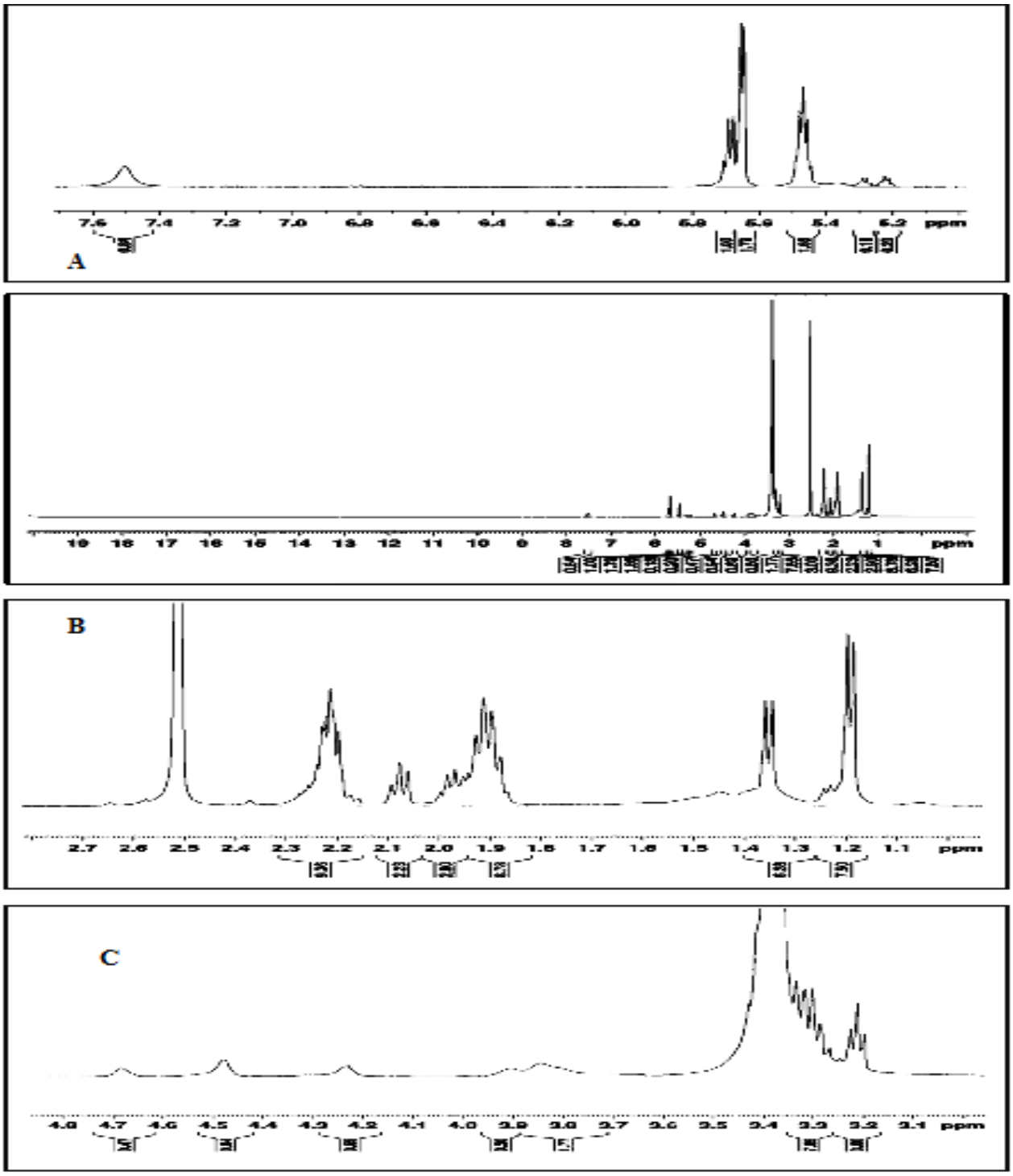
شكل (4) طيف FTIR، (A) البوليمر المطعم (PVA - g -VPy). (B) المونومر VPy



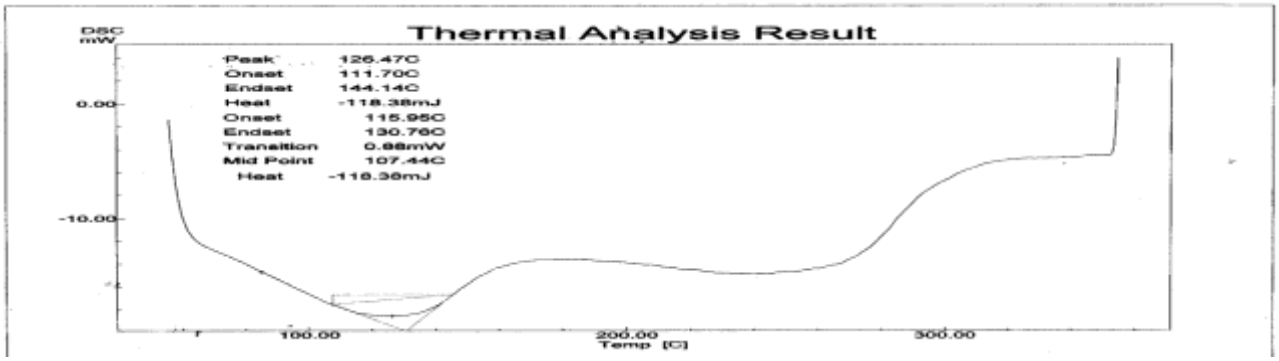
شكل (5) منحنى التحلل الحراري DSC للبوليمر المطعم (PVA – g- VPy)



شكل (6) طيف H1-NMR للبوليمر المطعم PVA-g –Vpy

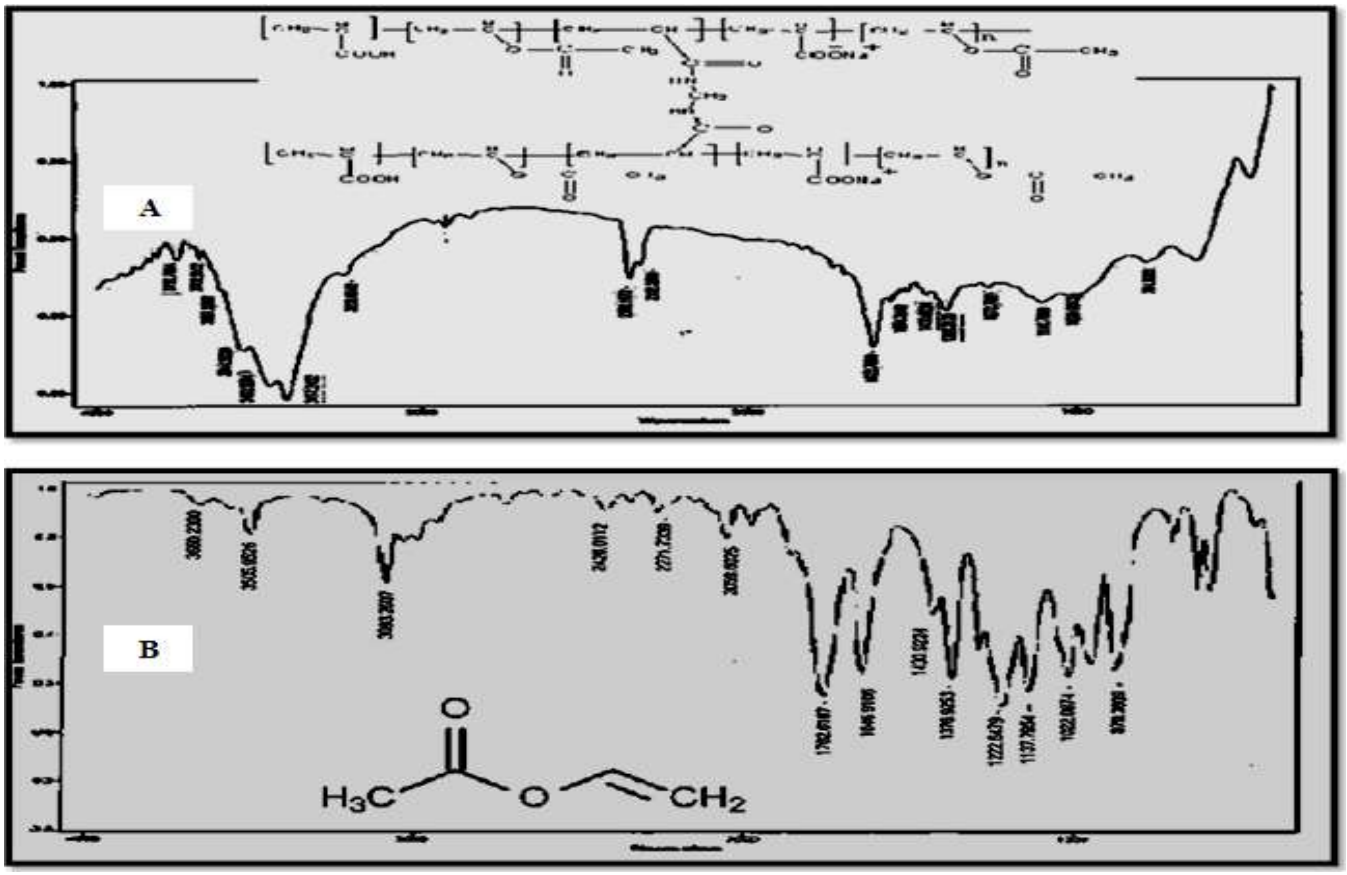


شكل (7) طيف FTIR:(A) متراكب حامض AAc / (بنتونايت) (B)البنتونايت(C) حامض الاكرلك AAc

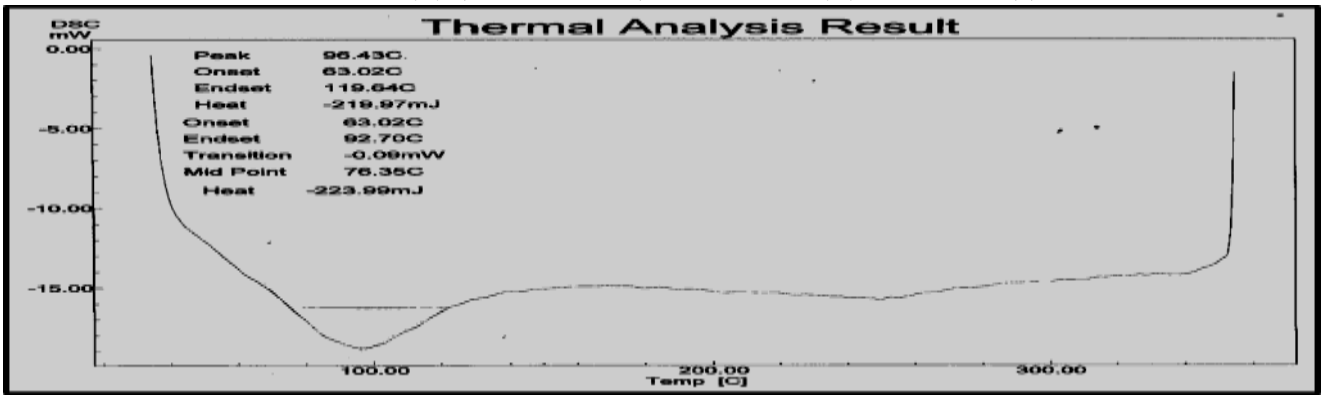


شكل (8) منحنى التحلل الحراري DSC للبوليمر المتراكب (AAc - متراكب- / بنتونايت).

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2014 ,(8), (3) :70-86



الشكل (9) طيف FTIR: (A)للبوليمر المشترك (AAc-CO-VAc)،(B) خلات الفانيل VAc



شكل (10) منحنى التحلل الحراري DSC للبوليمر المشترك (AAc-CO-VAc).

Preparation and characterization of a New polymers for retention water as a Chemical method for decreasing irrigation waters

Tariq A. mindeel Ibraheem J. Ibraheem Tamara A.AL-Salmani

Abstract

Using hydrophilic monomers, four new polymers for water retention has been prepared as Super Absorption Polymers (SAP) of water, under nitrogen atmosphere, in a free radical polymerization route, using Ammonium per-sulfate (APS) as an initiator and at constant temperature $70C^0$ and on several types (Composite, Copolymer, Grafting and Modified). H^1NMR, FT-IR Spectroscopy were using for products characterization, and Differential Scanning Calorimetry (DSC) for thermals stability study. Water absorption capacity for hydrogel was n448 to 3163wt / wt).