P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2015 ,( 9), ( 1 ) :94-108

(*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة

Open Access

# تحضير و تشخيص بوليمرات جديدة للاحتجاز المائي كطريقة كيميائية لترشيد مياه السقي

طارق عبدالجليل منديل تمارا عبدالله السلماني

جامعة الأنبار – كلية العلوم

**معلومات البحث:**

تاريخ التسليم: ٢٠١٣/٠٠/٠٠
تاريخ القبول: ٢٠١٤/٥/٦
تاريخ النشر: / / ٢٠٢٢
DOI: http://dx.doi.org/10.37652/JUAPS.....

**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 Super Absorption Polymers (SAP) بطريقة البلمرة الجذرية تحت جو من النيتروجين باستخدام Ammonium persulfate (APS) كباديء للبلمرة وبدرجة حرارة ثابتة ٧٠م وعلى أنواع (محورة، مطعمة، متراكبة و مشتركة). شخصت النواتج باستخدام مطيافية ( $H^1$NMR, FT-IR), ودرس الثبات الحراري باستعمال DSC (Differential Scanning Calorimetry). وكانت سعة امتصاص الماء لهذه البوليمرات من (٤٤٨ الى ٣١٦٣ wt/wt).

## المقدمة:

تستخدم البوليمرات في مجالات عديدة منها ( الهندسية، الطبية وبوليمرات الصناعات الغذائية)[١] اما في المجال الزراعي فهي تستخدم في صناعة انابيب الري، الأغطية، الحاويات الزراعية، الادوات. المعدات الزراعية، والمبيدات.[٢] 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 [٣] ،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) [٤] 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.[٥] 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: Reversible / physical gel المعكوس/أو الجل الفيزيائي و الذي ترتبط جزيئاته بأواصر ثانوية أيونية وأواصر هيدروجينية ضعيفة تتغير حسب ظرف استخدام هذا البوليمر في التربة.[٦] وتصنف حسب نوع الشحنة الى ( الأيونية وغير الأيونية) وتشمل الايونية النسبة العظمى من هذا النوع وخصوصا الايونية السالبة الشحنة[٧] كما تصنف الى محبة للماء (Hydrophilic) وكاره للماء(Hydrophobic) حسب الفتها الى امتصاص الماء،[٨] 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 بيولوجيا في الطبيعة ولا

* Corresponding author at: Continuous Education Center, Mustansiriyah University, , Baghdad, Iraq;
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5859-6212 .Mobil:777777
E-mail address: dean_coll.science@uoanbar.edu.iq

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، لمطعمة، المتراكبة والمخاليط البوليمرية)[١٠] جميع الاصناف تعمل على هدف واحد هو امتصاص اكبر كمية من الماء والاحتفاظ بها لزمن اطول لغرض ترطيب التربة ومنع الذبول للنباتات.[١١] حضرت بوليمرات الاحتجاز لأول مرة عام ١٩٥٠[١٢] واستعملت في تصنيع العدسات اللاصقة ( Contact Lens)، وقامت منظمة الزراعة الامريكية عام ١٩٧٠ باستخدام بوليمرات الاحتجاز المائي لتطوير الانتاج،[١٣] وفي عام ١٩٩٠ توسع استخدام هذه البوليمرات تجاريا في الحقل الزراعي،

ومن الباحثين في (SAP) (Andry) [١٤] الذي درس المحتوى الرطوبي بعد استخدام الهلام المائي, والباحثين Kazanskii and Dubrovskii [١٥] اللذين صنعوا الهلام المائي بطرق تجارية و وكذلك الباحث (Dorraji) [١٦] 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 ($H^1$NMR, 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.

**طرائق العمل:**

**تحضير بوليمرات الهايدروجل:**

حضرت أربعة بوليمرات هايدروجل متنوعة ( **متراكبة، محورة، مطعمة ومشتركة)** بطريقة الجذور الحرة وباستخدام بادئ (APS) **Ammonium persulfate في درجة حرارة ثابتة $C^0$ ٧٠.**

**الطريقة العامة للبلمرة:**

في دورق رباعي الفوهة ( مفاعل للبلمرة) سعة ٥٠٠مل 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 البونوللیمر بأستخدام الميثانول ثم يرشح ويجفف تحت ضغط مخلخل.

**تحضير البوليمر المحور فينايل الكحول(PVA ) :**

g1 من (PVA) المذاب في(٢٥ مل) من الماء المقطر. أضيف اليه مع التحريك المستمر (١٥ مل) من (٠.٥%) NaOH لمدة ٣٠ دقيقة بعدها أضيف (٠.٩%) من كلور حامض الخليك(CL-CH2-COOH من قمع الإضافة مع التحريك المستمر لمدة ١ ساعة. ترك المزيج في درجة حرارة المختبر لمدة ٢٤ ساعة، رشح الناتج وجفف بدرجة حرارة ٨٠ م. حفظ البوليمر في مجفف زجاجي(Desiccator) لمدة ٧٢ ساعة تحت ضغط منخفض لإكمال التجفيف. شخص البوليمر بمطيافية FT-IR, $H^1$NMR ودرس ثباته الحراري باستخدام(DSC) ،

**تحضير هيدروجيل متراكب من حامض الاكريليك /البنتونايت:**

٣١ غم من مونومر حامض الاكريليك ( مقطر وجاف) المضاف الية (١١غم NaOH المذاب في ١٠مل من الماء المقطر) وضع في مفاعل البلمرة مع التحريك لمدة ٣٠ دقيقة. ٣غم بنتونايت حجم ٥٣µ ميكروي أضيف الى مزيج التفاعل مع استمرار التحريك لمدة ٢٥ دقيقة. ٠.٩ غم APS (بادئ البلمرة) تم أضافته مع استمرار التحريك لمدة ١٥ دقيقة. ٠.٠٠٤غم (MBA) **Amide N[1]_Methylen bis-acryl**، كمادة رابطة للمتراكب أضيف مع التحريك المستمر لمدة ١٢٠ دقيقة، بعدها تم غمر المزيج بالإيثانول وترك لمدة ٢٤ ساعة في درجة حرارة المختبر. رشح الناتج وجفف بدرجة حرارة ٨٥ م لمدة ١٠ ساعات و اكمل التجفيف في مجفف زجاجي (Desiccator) تحت ضغط مخلخل لمدة ٧٢ ساعة. علما بأن التفاعل تم في جو من النيتروجين النقي والجاف وبدرجة حرارة ثابتة ٧٠م. شخص البوليمر بمطيافية FT-IR, $H^1$NMR ودرس ثباته الحراري باستخدام. DSC

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

٣٠غم من مونومر فنايل بايرولودون (VP) المقطر والجاف وضع في مفاعل البلمرة مع التحريك المستمر لمدة ٣٠ دقيقة تحت جو من النايتروجين النقي والجاف. ١٥غم بوليمر PVA المحور (بإضافة ١٥مل من ٠.٥%_كلورو حامض الخليك من ٠.٩%) أضيف الى مزيج التفاعل مع التحريك المستمر لمدة ١٥ دقيقة. ٠,٩غم من البادي APS اضيف الى المزيج مع التحريك المستمر لمدة ٢٥ دقيقة بعدها أضيف ٠.٠٤غم من المادة الرابطة MBA مع التحريك لمدة ٤ ساعات حتى تكون الهلام. تم ايقاف التحريك بعدها غمر البوليمر بالايثانول لمدة ٢٤ ساعة ، رشح الناتج وجفف لمدة ٣ ساعة بدرجة ٨٠م ولإتمام التجفيف وضع البوليمر في مجفف زجاجي لمدة ٧٢ ساعة. سجل للبوليمر طيف $H^1$NMR, FT-IR، وكذلك تم قياس المنحنى الحراري باستخدام DSC .

**تحضير ا لبوليمر المشترك حامض الاكريليك – مشترك – خلات الفانيل:**

الى مفاعل البلمرة أضيف مزيج ١غم من مونومر حامض الأكريلك $AA_C$ مع ١غم من مونومر خلات الفاينيل VAc. 0.02 غم من البادي بيروكسيد البنزويل BP اضيف مع التحريك لمدة ٥ دقيقة. ٠.٠٠٥ من المادة الرابطة MBA اضيفت الى مزيج التفاعل مع التحريك المستمر لمدة ٣٠ دقيقة. تم ايقاف التفاعل مع مشاهدة تكون الجل. ٢ مل من NaOH (٤%) أضيف للمزيج لمعادلة حموضة $AA_C$ مع التحريك لمدة ٣٠ دقيقة. غمر المزيج بالايثاتول لمدة ٢٤ ساعة بعد التخلص من القاعدة. تم الحصول على البوليمر المطعم بالترشيح ثم التجفيف بدرجة ٨٠م لمدة ٨ ساعات. أكمل تجفيف الناتج بالمجفف الزجاجي تحت الضغط المنخفض لمدة ٨ ساعات. سجلت أطياف $H^1$NMR ، FT-IR, للبوليمر مع المنحنى الحراري بجهاز DSC.

**تشخيص البوليمرات:**

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

**قياس امتصاص الماء:**

أجري حساب كمية الماء الممتص من قبل الهايدروجل حيث أخذ وزن معلوم من البوليمر الجاف وغمر في الماء المقطر بدرجة حرارة الغرفة لمدة ٢٤ 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( ٥٠مل) يومياً وبعد مرور عدة أيام من نمو النبات اضيف (٠.٧ 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.

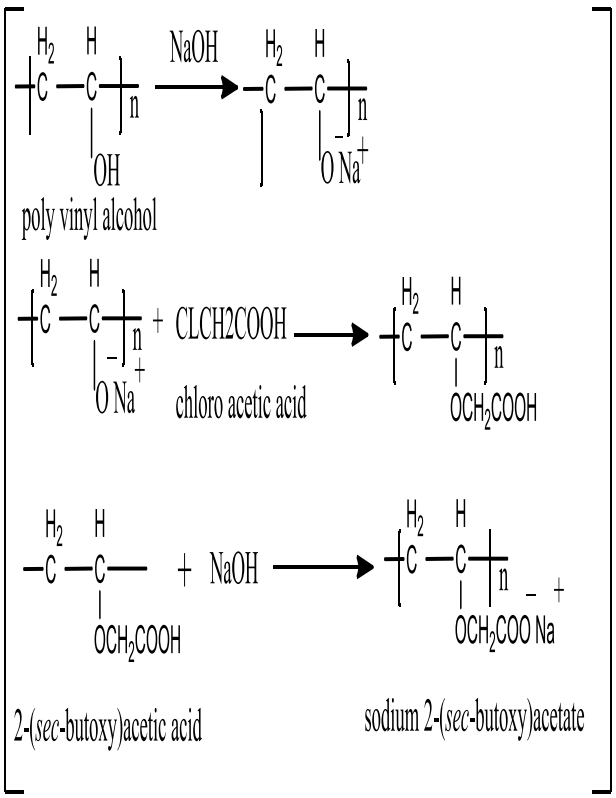
**النتائج والمناقشة :**

**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 (Modification of PVA Polyvinyl alcohol).**

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 احداهما تعود للحوامض الكربوكسيلية والاخرى لا ملاحها **جدول ( 1 )** ،وأظهر منحني التحلل الحراري DSC شكل (٢)، ان البوليمر في حالة الجل وعدم ظهور قمة للحالة البلورية، Tg تساوي (c ٥٢°) ، ودرجة انصهاره كانت $c^0$ ٢٣٨ ،والجدول (٢) يوضح الخواص الحرارية للبوليمرات المحورة.

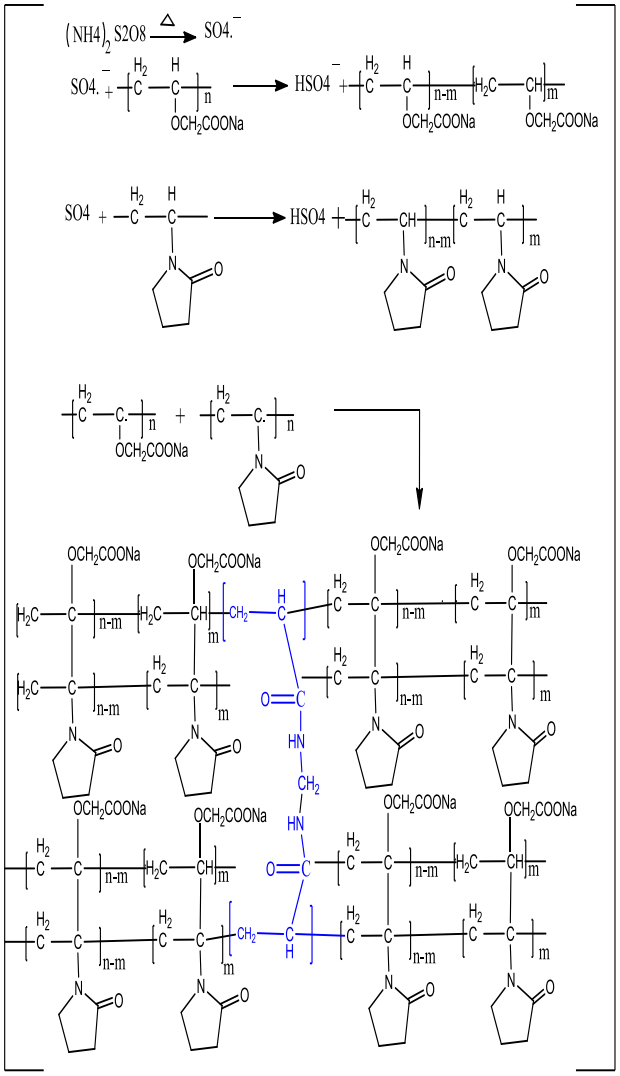
**جدول (٢) الخواص الحرارية للبوليمر المحور PVA**

| Sample | Melt Onset Temperature °C | Melt Endset Temperature $^0$C | Melt peak Temperature $^0$C | Tg |
|---|---|---|---|---|
| Modification PVA | 220 | ٢٣٨ | ٢٣١ | ٥٢ |

ويبين طيف $H^1$NMR 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 (٣) والجدول (٣).

**حضر البوليمر المطعم البولي فينايل الكحول- مطعم- فينايل بايروليدون (PVA – g– VPy):**

من تفاعل مونمر فينيل 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 (٤ ) حزم امتصاص متعددة موضحة في الجدول (١).

**جدول (3) حزم امتصاص الاشعة تحت الحمراء FTIR للبوليمر المحور PVA والبوليمر المطعمPVA-g-VPy**

| Compound | O-H $\nu_S$ Bonding | O-H $\nu_S$ Non bonding | C-H $\nu_S$ aliphatic | C=O $\nu_S$ Carboxylic Acid | Carboxylic Acid | $\nu_S$ C-O Ethers | $\nu_S$ C-C Aliphatic | $\nu_S$ C-N Amide |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PVA( Modified) | 3430 | ٢٦٣٠ | ٢٨٩٩ | ١٧٠٨ | ١٦٧٠ | ١٠٤٩ | ٩١٦ | ------ |

| PVA (un modified) | ٣٤١٤ | ٢٧٩٢ | ٢٨٨٧ | ------- | ------- | ------- | ٩٢١ | ------- |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PVA-g-VPy Grafted polymer | ٣٤٧٥ | ٣٦٢٥ | ٢٨٤٠ | ١٧٠٥ | ١٦٦٦ | ١٠٨٠ | ١٠٤٩ | ١٤٤٨ |

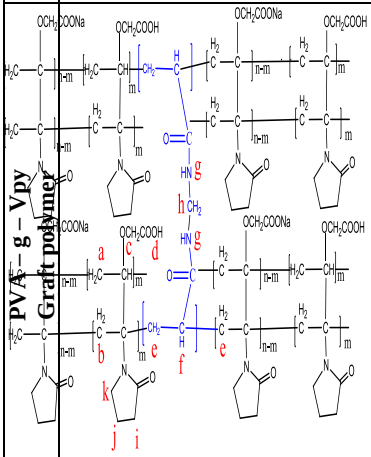
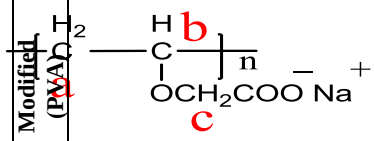
وعند دراسة الخواص الحرارية ولتحديد ثبات البوليمر تجاه الظروف الحرارية باستخدام جهاز DSC حيث يظهر منحنى الحرارة الشكل (٥) مسار التحلل الحراري للبوليمر المطعم PVA –g-VPy كما يبين الجدول (٤) قيم التحولات الحرارية لهذا الهيدروجيل والذي اعطى قمة واحدة.

**جدول (٤) الخواص الحرارية للبوليمر المطعم PVA –g–VPy**

| Sample | Melt Onset Temperature 0C | Melt Endset Temperature 0C | Melt peak Temperature 0C | TgC0 |
|---|---|---|---|---|
| PVA-g-VPy | ١٥٠.٠٤ | ١٥٨.٩٥ | ١٥٢.٠٣ | ٧٨ |

اظهرت اطياف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $H^1NMR$ للبوليمر المحضر من نوع Graft (PVA–g–Vpy) المبين في الجدول (٥) والشكل (٦)، وجود قمة ثنائية عند الازاحة الكيميائية ($\delta$=1.2 ) تمثل بروتونات مجموعة ($-CH_2-$) ، وقمم متعددة عند الازاحة الكيميائية ($\delta$=1.9 ) تمثل بروتونات مجموعة (–CH–) ، وقمة ثلاثية عند الازاحة الكيميائية ($\delta$=2.1 ) تمثل بروتونات مجموعة (C–H) للحلقة الغير متجانسة، وقمم متعددة عند الازاحة الكيميائية($\delta$=2.2 ) تمثل بروتونات مجموعة (–CH–N)و (CH=O) للحلقة الغير متجانسة، وقمة احادية واضحة عند الازاحة الكيميائية ($\delta$=2.5 ) تمثل بروتونات المذيب DMSO ، ,وقمم اخرى وضحها الجدول السابق.

**جدول (٥) اطياف الرنين النووي المغناطيسي $H^1NMR$ للبوليمر المطعم PVA – g – VPy و المحور PVA**

| Compound Name | structure | Chemical shift (δ=ppm) | No. of protons | Group |
|---|---|---|---|---|
| PVA – g – Vpy Graft polymer |  | ١.٢<br>١.٩<br>٢.١<br>٢.٢<br>٢.٥<br>٣.٢<br>٣.٤<br>٤.٥<br>٥.٦<br>٧.٤ | ٢<br>٥<br>٣<br>٢<br>١<br>١<br>١<br>٣<br>٣<br>١ | e<br>f<br>j<br>k،i<br>DMSO<br>C<br>b،a<br>g<br>h<br>d |
| Modified (PVA) |  | ١.٤<br>٤.٢<br>4.5 | ٤<br>٤<br>١ | RAFI |

**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 المونتمورلونايت Montmorillonite 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 ٦٠%، وبذلك تتكون سلسلة البوليمر من اكريليت الصوديوم. يضاف البنتونايت بحجم مايكروي ٥٣ مع التحريك ثم يضاف البادئ للبلمرة APS tتتكون 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.[٢٣] وأظهر طيف FT-IR للبوليمر المتراكب شكل (٧)، حزم امتصاص متعددة موضحة في الجدول ( ٦).

**جدول ( ٦) حزم امتصاص FT-IR للبوليمر المتراكب (AAc/ Bentonite)**

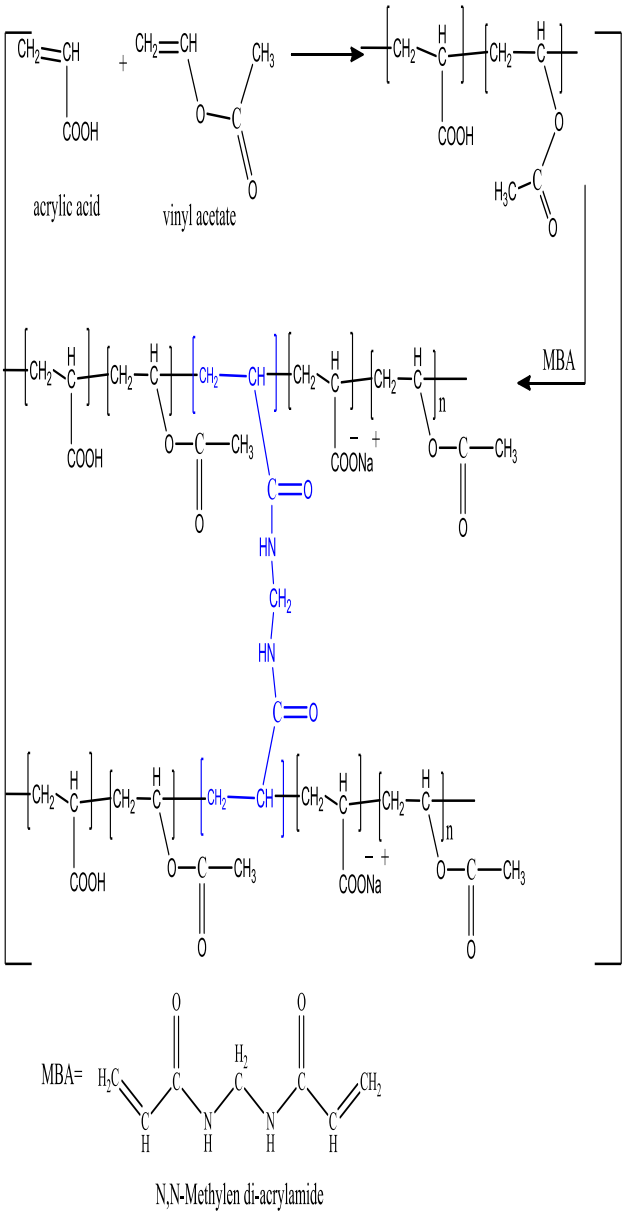
| Composite | VsO-H carboxyl bonding | VsO-H carboxyl non bonding | VsN-H amide symmetric | VsN-Hamide assymmetr | VsC-H aliphatic | VsC=O acrylic acid | VsC-N amide | VsSi-o | VsC-C aliphatic |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Acrylic acid / bentonite | 3622 | 3485 | 3441 | 3288 | 2908 |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

ويوضح منحني التحلل الحراري لمتراكب / DSC PAAC Bentonite شكل (٨)، حصول التفاعل وتكون قمة انصهار عريضة ناتجة من تأثير الطين على سلوك البوليمر ، كما لم تعط التراكيب مناطق بلورية مما يعني تكون الهايدروجيل ، والجدول (٧) يلخص الخواص الحرارية للمتراكبات.

**جدول (٧) الخواص الحرارية للبوليمر المتراكب AAc/ Bentonite**

| Composite | Melt Onset Temperature $C^0$ | Melt Endset Temperature $C^0$ | Melt peak Temperature $C^0$ | $T_g$ $^0C$ |
|---|---|---|---|---|
| AAc/ Bentonite | 111.70 | ١٤٤.١٤ | ١٢٦.٤٧ | ٤٤ |

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.و يظهر الشكل (٩) طيف FTIR للبوليمر (المشترك) حامض الاكريليك- مشترك- خلات الفاينيل (**AAC- CO -VAc**) والجدول (٨) يبين حزم الامتصاص المهمة.




MBA= 

N,N-Methylen di-acrylamide

**جدول (٨) حزم امتصاص FT–IR للبوليمر المشترك AAC- CO - VAc**

| Compound | O-H $v_S$ Bonding | O-H $v_S$ Non bondin | N-H $v_S$ amide | C-H $v_S$ aliphatic | C=O $v_S$ Carboxylic Acid | C=C $v_S$ | $v_S$ C-Nv | $v_S$ C-O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AAC-CO-VAc Copolymer | ٣٦٨٧ | ٣٥٤٤ | ٣٤٦٣ | ٢٣٦٨ | ١٦٢٣ | ------ | ١٤٣٠ | ١١١٠ |
| Acrylic acid | ٣١٩٦ | ------ | ------ | ٢٩٤١ | ١٧٠٧ | ١٦٣٥ | ------ | ١١٨٦ |
| Vinyl acetate | ------ | ------ | ------ | ٣٠٩٣ | ١٧٦٢ | ١٦١٥ | ------ | ١٠٢٢ |
| Vinyl pyrrolidone | ------ | ------ | ٣٥٦٨ | ٢٩٧٤ | ١٧٠١ | ١٦٢٧ | ١٤٢٣ | ------ |

الشكل (١٠) يوضح المنحني الحراري**DSC** للبوليمر المشترك الذي اعطى قمة واحدة عريضة ، كما يبين الجدول (٩) الخواص و المدى الحراري لهذا البوليمر المشترك. **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[٢٥]. استخدمت العلاقة الاتية لحساب كمية الماء الممتص الموضحة في جدول (١٠).

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

**جدول (٩) 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 | ٦٣.٠٢ | ١١٩.٦٤ | ٩٦.٤٣ | ... |

**جدول (١٠) 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 | ١.٦٥٧١ | ٤٤٨.٨ |
| AAc / bentonite (composite) | ٠.٣٠٣٢ | ٢.٤٣٧٨ | ٧٠٤ |
| Graft PVA- g-Vpy | ٠.٣٠٠٣ | ١.٩٦٦٨ | ٥٥٤.٩ |
| Copolymer AAc - CO-VAc | ٠.٢٢٣١ | ٧.٢٧٦٨ | ٣١٦١.٧ |

**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 ٥٠ سم$^3$ 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 (١) و (٢).

**صورة (١) نبات القمح بعد اضافه البوليمر المحور والمتراكب** حيث ان العينات ١ – ٣ اضيف اليها البوليمر المحور والعينات ٤ – ٦ اضيف اليها البوليمر المتراكب. العينة (٧) تمثل المرجع بدون اضافة.

**صورة (٢) نبات الذرة الصفراء بعد اضافه البوليمر المشترك** حيث ١–٣ عينات الذرة الصفراء المضاف اليها البوليمر المشترك والعينة (٤) تمثل المرجع.

**الأستنتاجات:** أظهرت هذه الدراسة النتائج الاتية

١- نجاح السيطرة على عمليات البلمرة في تحضير الهلام المائي ذو درجة التشابك الواطئة.

٢- نجاح عمليات التحوير حيث تم زيادة سعة الامتصاص بإدخال مجاميع هايدروفيلية مستقطبة

٣- استطاع الهلام المحضر من امتصاص كميات كبيرة من الماء بلغت في أقصاها٣١٦٣ wt / wt

٤- يمكن استخدام البوليمرات نوع الهلام المائي كطريقة كيميائية لتقليل نفوذ الماء في التربة الصحراوية

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.

[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.,SreekalaM.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 in single molecular level,"polymer. (2008)." 49:3353-3361.

[7] Döll, P. “Impact of Climate Change and Variability on Irrigation Requirements:A GlobalPerspective.” 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.

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

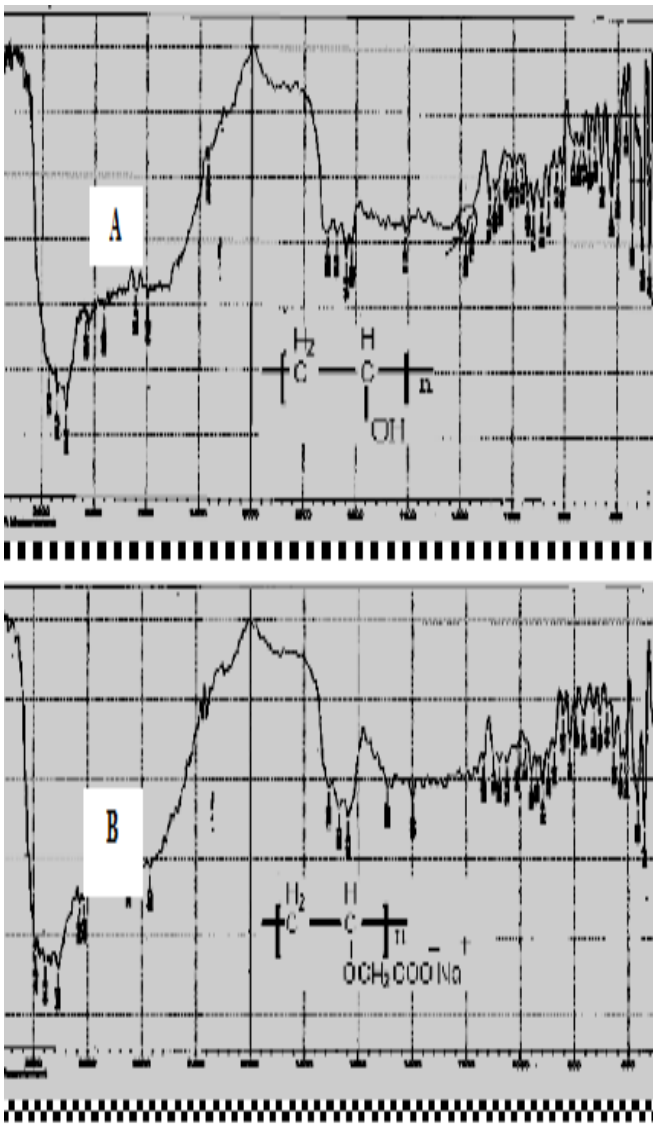
[12] Kasgoz H., Durmus A., Kasgoz A. Enhancedswelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel Nano composites for heavy metal ion removal", Polym. Adv. ,( 2008)." Tech, 19,213- 220.

[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-

[24] Raghunadh Acharyulu S.,Gomathi T., Sudha P.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., Okieimen F. Epolymer applications in agriculture" ,B iokemistri. ., (2011), vol.23,NO.2, 81—89.




**شكل (١) طيف PVA (B) .,FTIR (A) PVA المحور.**

[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 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.

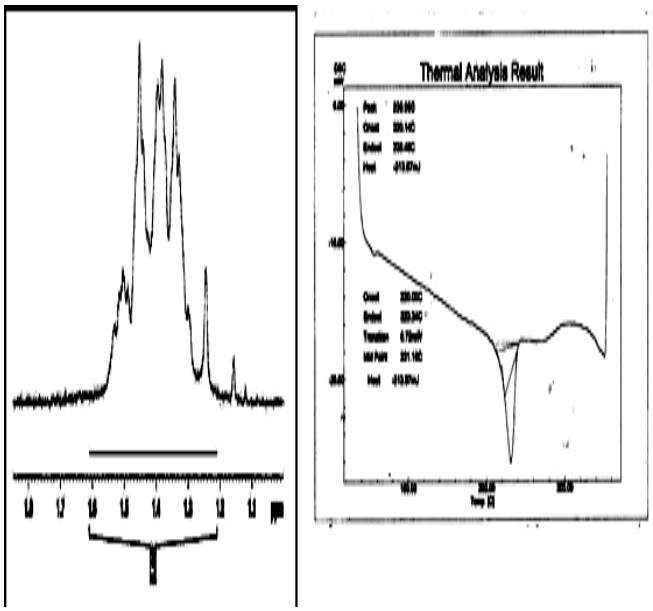
[20] Pourjavadi A., Kurdtabar M., Mahdavinia G.R.,Hosseinzadeh H.Synthesis and uper-swellingbehavior of a novel protein-based superabsorbent hydrogel", Polym Bull. . (2006)," 57, 813-824.

[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.

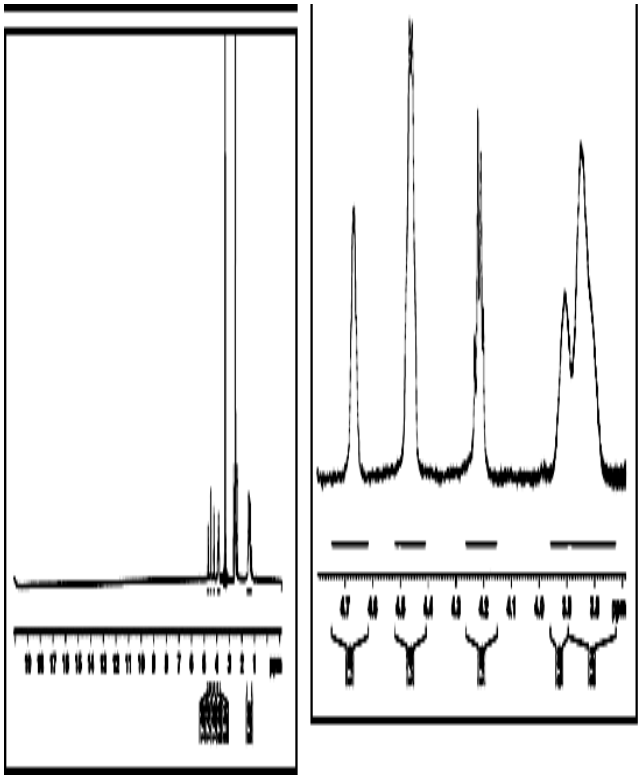
[22] Sarvaš M., PavlendaP., andTakáovčá E. Effect of hydrogel application on survival and growth of pine seedlings in reclamations",Journal of Forest Science. ,(2007), 53(5): 204-209.

[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.

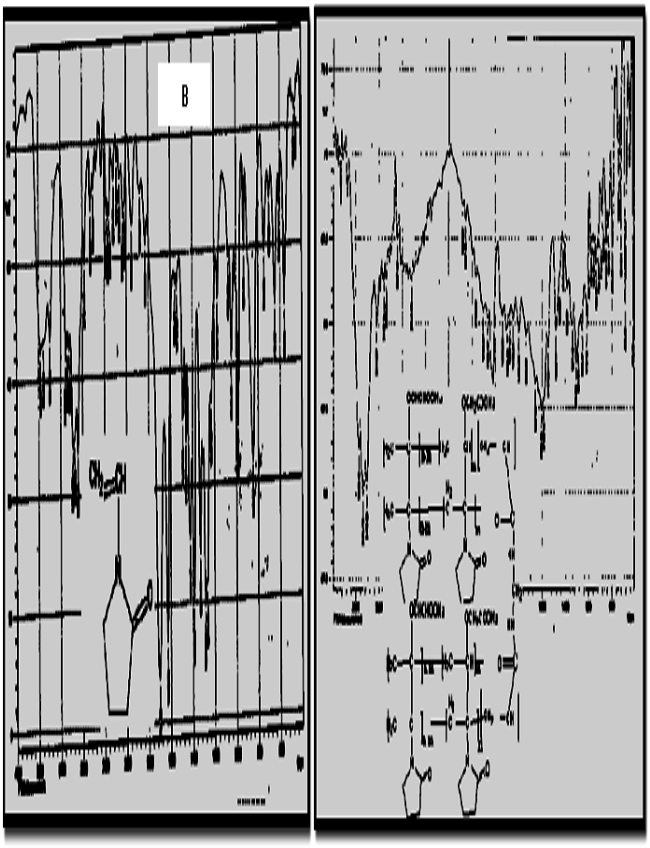
P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2015 ,( 9), ( 1 ) :94-108
(*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة
Open Access



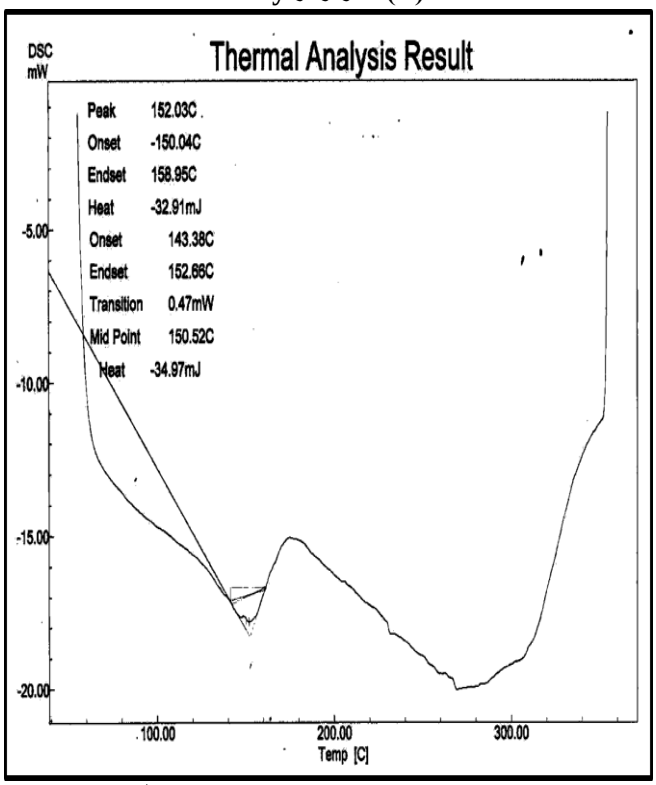

شكل (٢) منحنى التحلل الحراري DSC للبوليمر المحور.PVA



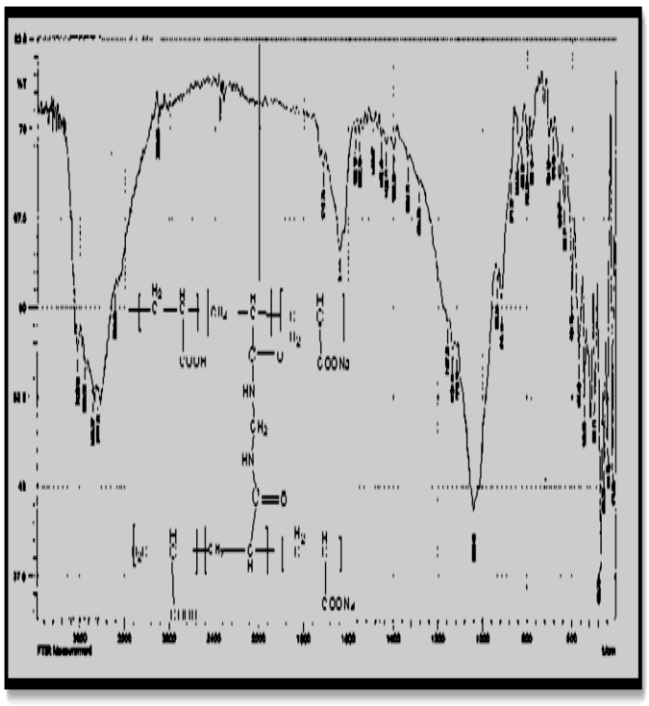
شكل (٣) طيف $H^1NMR$ للبوليمر المحور PVA



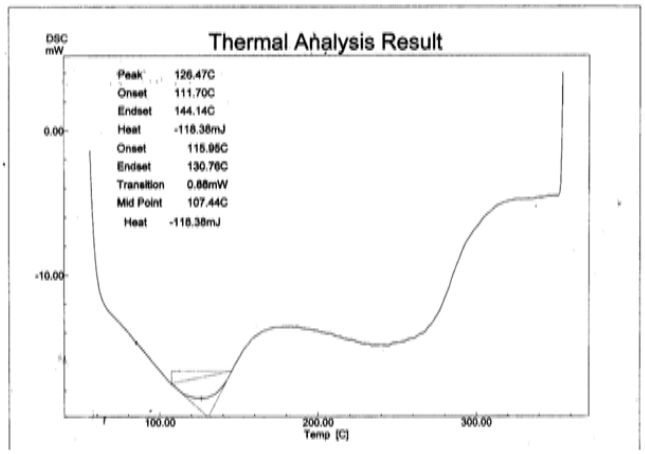
شكل (٤) طيف FTIR، (A) البوليمر المطعم PVA - g - VPy.
(B) المونومر VPy

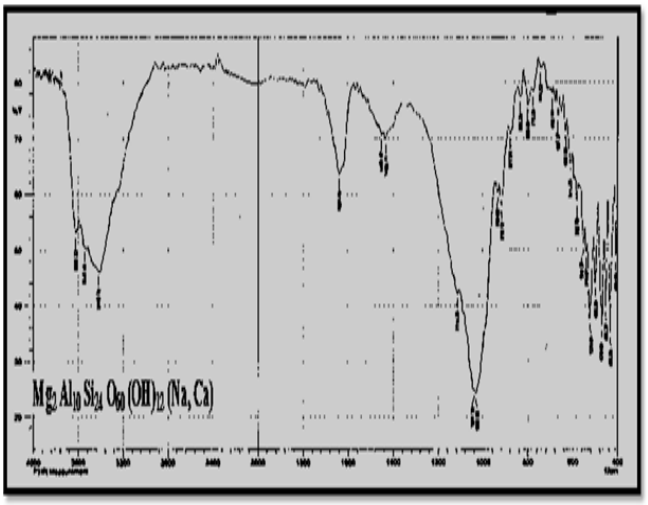


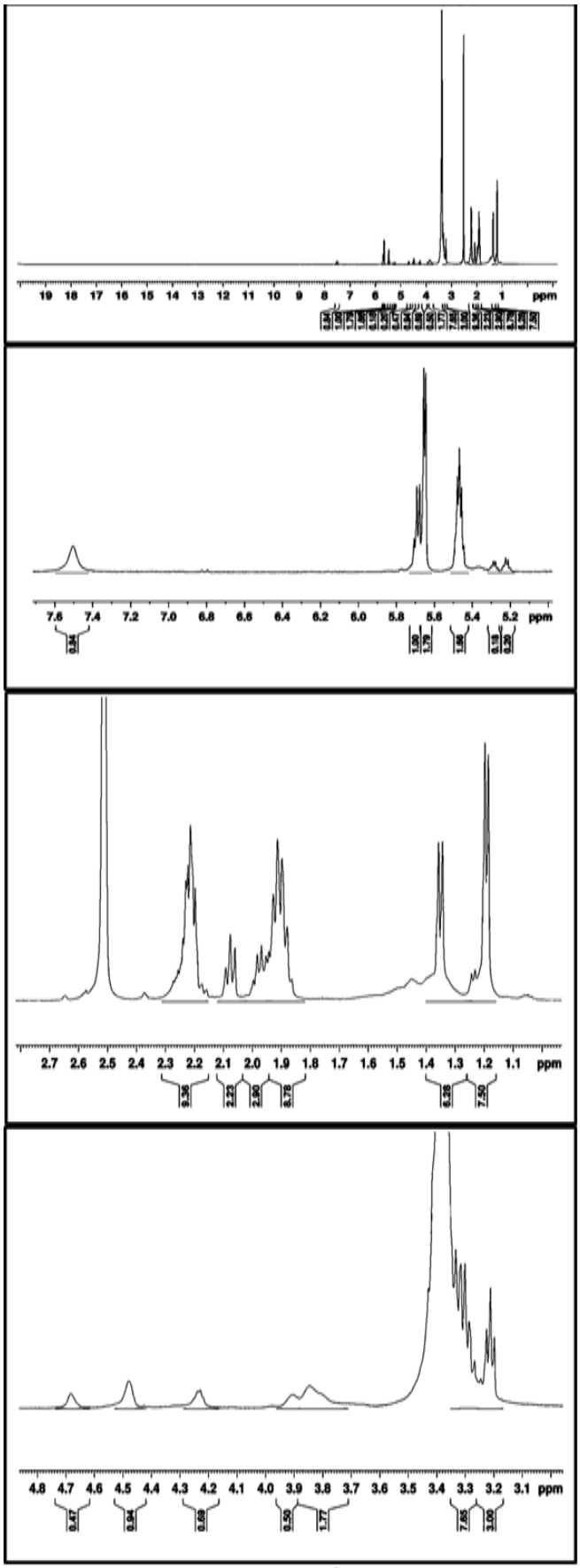

شكل (٥) منحنى التحلل الحراري DSC للبوليمر المطعم ( PVA – g- VPy)



شكل( ٧) طيف FTIR:(A)متراكب حامض AAc / (بنتونايت) (B) البنتونايت(C) حامض الاكرليكAAc

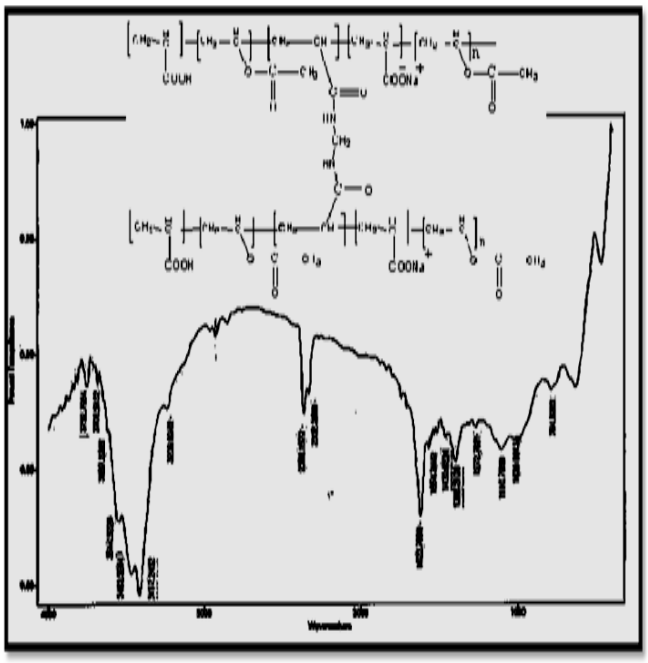


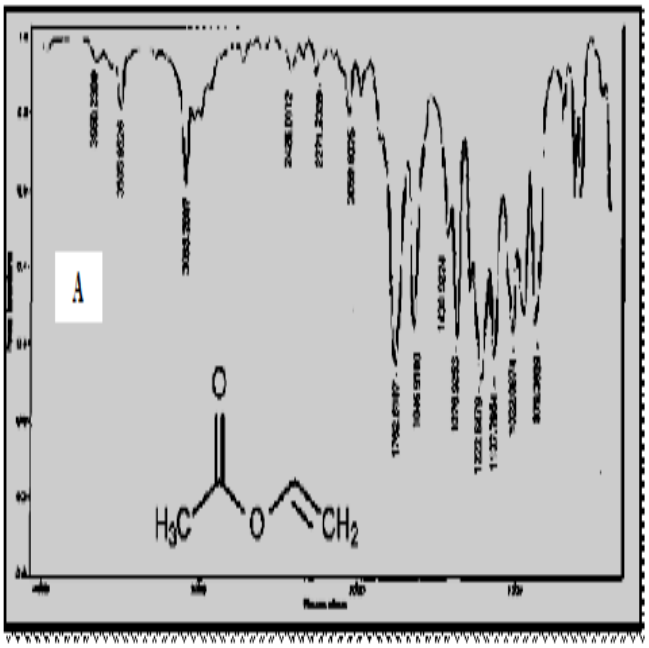



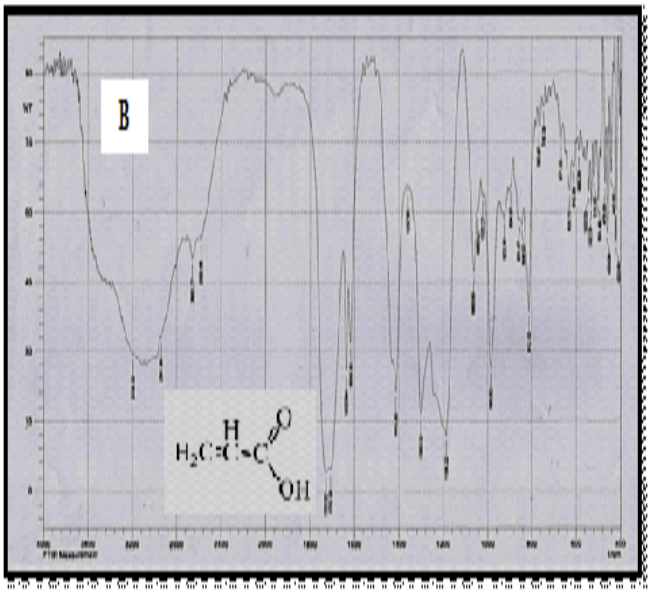

شكل (٦) طيف $H^1$-NMR للبوليمر المطعم PVA-g –Vp

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2015 ,( 9), ( 1 ) :94-108
(JUAPS) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة
Open Access

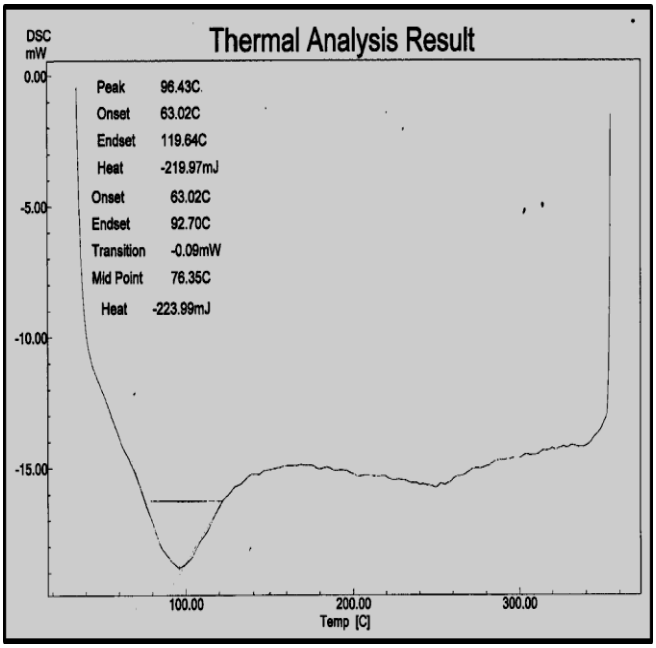


الشكل(9) طيف FTIR: (A)للبوليمر المشترك (AAc-CO-VAc)، (B) خلات الفانيل VAc




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




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

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2015 ,( 9), ( 1 ) :94-108

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

**Tariq A.mindeel Tamara A.AL-Salmani**

**E.mail:** dean_coll.science@uoanbar.edu.iq

**Abstract**

Using hydrophilic monomers, four new polymers for water retention has been prepared with 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 ), ($H^1$NMR, FT-IR ) Spectroscopy were using for products characterization, and Differential Scanning Calorimetry (DSC) for thermals stability study. Water absorption capacity for hydrogel wasn448 to 3163wt / wt).