

تحضير بعض المتراكبات البوليمرية ودراسة سلوكها الانتفاخي في بعض الكحولات

وقابلية سحبها للحوامض العضوية

علا علي الوتار

قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البصرة

الملخص

تم تحضير اربع تراكيب بوليمرية هلامية مكونة من بولي فنيل الكحول مع الجيلاتين بوجود الكلوتيرالديهيد كعامل شابك . درست قيم نسب الانتفاخ لجميع التراكيب المحضرة بالماء المقطر والميثانول والايثانول والبيوتانول ودرس كذلك نسب الانتفاخ لها في محاليل 0.1 M حامض الخليك والسكسينك و3- امينو بيوتيريك والريسورسينول . درس كذلك قابلية التراكيب البوليمرية المحضرة على ازالة حامض الخليك والسكسينك من محاليلها ، واخيرا درست النسبة المئوية لأسترجاع هذين الحامضين بالماء المقطر من التراكيب البوليمرية .

المقدمة

بتشابكها كيميائيا وهذه تتم بعدة طرق مثل استخدام بلمرة الجذور الحرة او باستخدام مواد شابكة مثل الكلوتيرالديهيد او الايبي كلوروهيدرين [Berger et al., 2004] او ممكن ان تتم باستخدام أشعة الضوء فوق البنفسجية أو اشعة كاما [Tasdelene et al., 2004] ، ويمكن السيطرة على اهم خصائص البوليمرات الهلامية وهي خصائصه الانتفاخية بالسيطرة على نسبة التشابك [Hennik and Nostrum., 2002] .

يعود الاهتمام المتزايد بهذه البوليمرات الهلامية الى التطبيقات الواسعة لها ابتداءً من التطبيقات الصيدلانية ، كيمياء الاغذية ، الطب ، التقنيات الحياتية ، والزراعة وغيرها كثير [Pal et al., 2007] . من المعروف ان الحوامض العضوية تدخل في الكثير من الاستخدامات والصناعات الكيميائية وخاصة حوامض الخليك والسكسينك واللاكتيك والتارتاريك [Rodrigues et al., 2006] . ان عملية التخمر للأنتاج الحوامض العضوية تعتبر طريقة

تعد الهلاميات احد اصناف الشبكات البوليمرية ثلاثية الابعاد الحاوية على مجاميع محبة للماء والتي تستخدم في تطبيقات متعددة وكثيرة . هذه البوليمرات لاتذوب بالماء ولكنها تنتفخ بشكل كبير نتيجة لامتصاصها الماء من المحاليل، تكون بهيئة زجاجية وذات حجم صغير جدا ومنكمش في الحالة الجافة وتتحول الى هيئة هلام مرن محتفظة بشكلها الاصلي عند وجودها في المحاليل المائية [Pal et al., 2006 , Sadeghi and Hoss., 2008] . بصورة عامة عندما يمتص البوليمر كمية من الماء بحدود 20% من وزنها فيسمى البوليمر عندها بالبوليمر الهلامي ولكن عند امتصاصها اكثر من 95% من وزنها ماء فأنها تسمى بالبوليمرات الهلامية ذات الامتصاص الفائق [Dimitrov et al., 2003] . عادة يمكن تحضير البوليمرات الهلامية بعدة طرق ابتداءً من مونمرات او من بوليمرات اولية او من بوليمرات خيطية ذائبة بالماء وذلك

الكحولات المختلفة والماء المقطر ثم درست قابليتها على ازالة الحوامض العضوية من المحاليل المائية .

2. الجزء العملي

1.2 المواد المستخدمة

بولي فنيل الكحول (وزنه الجزيئي 31000-50000 ونسبة تحلل 99%) ، حامض 3-امينو بيوتابريك والريسورسينول مجهز من شركة Aldrich ، جيلاتين و حامض السكسينيك مجهز من شركة BDH ، كحولات الميثانول والايتانول والكلوتيرالديهيد مجهزة من شركة Fluka ، كحول البيوتانول مجهز من شركة Chem Pol Co. وحامض الخليك الثلجي مجهز من شركة Chem-supply Co. وهيدروكسيد الصوديوم مجهز من شركة Thomas Baker جميع المواد استخدمت بدون إجراء أي عمليات تنقية إضافية.

2.2 تحضير التراكيب البوليمرية

أذيب 1 غم من بولي فنيل الكحول في 100 مل ماء مقطر ثم اضيف 1 غم من الجيلاتين مع المزج الجيد بدرجة حرارة 40 درجة مئوية لحين اكتمال إذابته ، يضاف (20% حجم) وزن 0.4 مل) من الكلوتيرالديهيد مع المزج الجيد ورفع درجة الحرارة إلى 70 درجة مئوية مع إضافة 3 قطرات من حامض الكبريتيك المركز لمدة ساعة . جفف الناتج بدرجة حرارة الغرفة ثم غسل بالماء المقطر مع الرج الجيد للتخلص من المواد الذائبة بالماء لعدة مرات ثم جفف الناتج بدرجة حرارة الغرفة . يبين الجدول (1) كمية المواد الداخلة في التراكيب البوليمرية المحضرة .

ملائمة للبيئة وتستخدم مصادر قابلة للتجديد ولكن واحدة من اهم مشاكل هذه العملية هو ان الحوامض الناتجة تكون بتركيز واطنة . وضعت عدة طرق ولفصل هذه الحوامض من محاليل التخمر منها الاستخلاص بالمذيبات والتي تستخدم لتنقية الحوامض العضوية ولكن سمية بعض المذيبات شكلت مشكلة اخرى . استخدمت كذلك طرق الديلزة الكهربائية ولكنها أيضا تسحب بعض الشوائب مع الحوامض العضوية ولكن هذه الطريقة تحتاج الى مواد كيميائية أخرى لأسترجاع الحوامض العضوية من الراتنجات . [Uslu and Inci 2007] أجريت الكثير من الدراسات لأسترجاع الحوامض العضوية من المحاليل المائية ، الجندي وجماعته استخدموا المناخل الجزيئية لامتصاص حامض اللاكتيك [AlJundi 2005] et al., [Inci, 2003] جرب امدصاص العديد من الحوامض العضوية على الكربون المنشط و [Uslu 2007] استخلص حامض التارتاريك مع الأمين 336 [Alamin 336] . بالرغم من كل هذه الدراسات ولكن هنالك عدد محدود جدا من الدراسات حول ازالة الحوامض العضوية من المحاليل المائية باستخدام البوليمرات الهلامية [Selim and Husdemir, 2008] اذ استخدمنا البولي اكريل امايد المتشابك للأزالة بعض الحوامض العضوية مثل حامض الخليك والستريك واللاكتيك والتارتاريك ووجدنا ان للبولي اكريل امايد المتشابك قابلية سحب لهذه الحوامض بين (28 - 75) % اعتمادا على كمية البوليمر الهلامي وعلى نوع الحامض العضوي .

يتضمن البحث الحالي دراسة بعض التراكيب البوليمرية الهلامية من الجيلاتين مع بولي فنيل الكحول وذلك بتشابكها مع الكلوتيرالديهيد ومن ثم دراسة صفاتها الانتفاخية بوجود

الجدول (1) : كمية المواد المستخدمة في تحضير التراكيب البوليمرية الهلامية

التراكيب البوليمرية	بولي فنيل الكحول (غم)	جيلاتين (غم)	كلوتيرالديها (مل)	ماء مقطر (مل)	بولي فنيل الكحول جيلاتين :
M1	3	1	0.8	100	1 : 3
M2	1	3	0.8	100	3 : 1
M3	3	2	1	100	1 : 1.5
M4	3	3	1.2	100	1 : 1

تسحيحه مع قاعدة مقيسة من NaOH ، بعد ذلك تم اضافة التراكيب الهلامية الى ورق مخروطي بسعة 100 مل يحتوي 100 مل من الماء المقطر وتركت لمدة 24 ساعة ثم عين تركيز الحامض الطلق .

3. النتائج والمناقشة

يعتبر كل من بولي فنيل الكحول الغير متشابك والجيلاتين من صنف البوليمرات الذائبة بالماء ، ولغرض تحويلها الى بوليمرات هلامية فقد تم تشابكها سوية مع الكلوتيرالديهايد عامل شابك. ان وجود مجموعتي الالديهايد في عامل التشابك ستعمل على تشابك وربط السلاسل الخيطية فيما بينها بواسطة أواصر الازوميثان (-CH=N-) بين مجاميع الامين في الجيلاتين مع مجموعتي الالديهايد في الكلوتيرالديهايد [Hennik and.Nostrum, 2002] وفي نفس الوقت ربط مجاميع الهيدروكسيل في بولي فنيل الكحول ما بين السلاسل البوليمرية مع مجموعتي الالديهايد لتنتج مجاميع رابطة من الاسيتال. من جهة أخرى بسبب إضافة الكلوتيرالديهايد إلى مزيج الجيلاتين وبولي فنيل الكحول المذابين سوية في الماء المقطر فهناك إمكانية لحدوث ارتباطات بين سلاسل الجيلاتين مع سلاسل البولي فنيل الكحول مما تؤدي الى تكوين نوع من التراكيب البوليمرية التي تسمى بالبوليمرات شبكية التداخل المتصلة (Joint IPNs) لذلك فإن التراكيب البوليمرية الهلامية المحضرة بهذه الدراسة ممكن ان تسمى بالخلائط البوليمرية

2 دراسة الخصائص الانتفاخية للتراكيب البوليمرية المحضرة

يوضع 1 غم من التركيبة البوليمرية في 100 مل ماء مقطر ويترك لمدة 24 ساعة ثم تنشف الطبقة الخارجية للبوليمر بواسطة ورق التنشيف بلطف ثم يوزن . نسبة الانتفاخ (Q) تعين بالعلاقة التالية

$$Q = (W_s - W_d) \div W_d \quad (\text{غم ماء} \div \text{غم جيل})$$

اذ ان W_s هو وزن البوليمر المنتفخ و W_d هو وزن البوليمر الجاف

عينت كذلك نسبة الانتفاخ للتراكيب البوليمرية في كحولات الميثانول والايثانول والبيوتانول ، اخيرا عينت نسبة الانتفاخ كذلك في محاليل 0.1 M في حوامض الخليك والسكسينيك و حامض 3-امينو بيوتاريك والريسورسينول

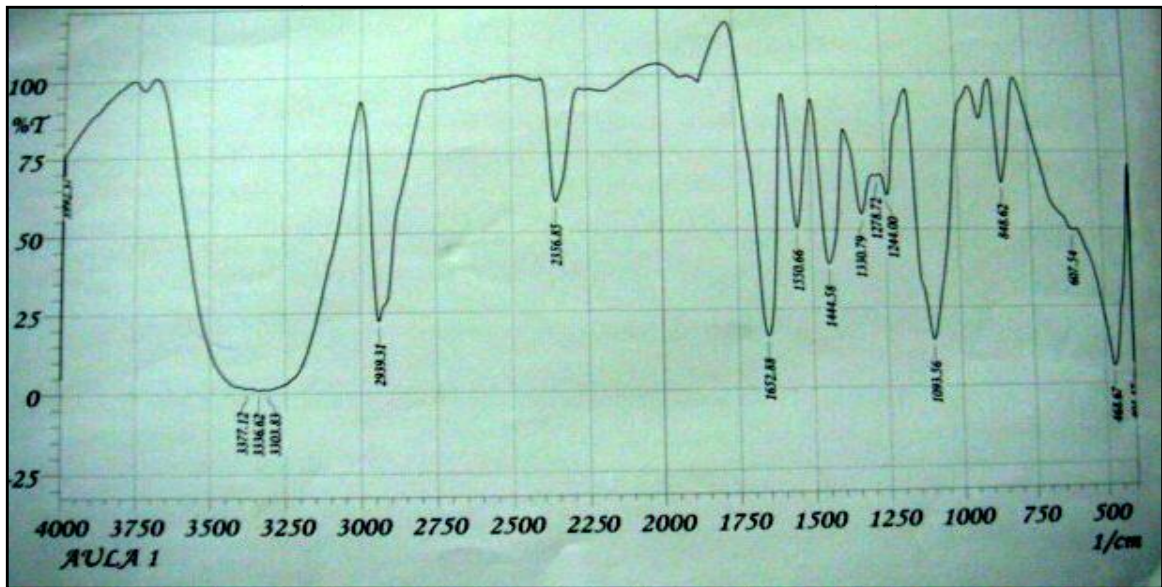
4.2 دراسة إزالة الحوامض العضوية

وضع في ورق مخروطي سعة 100 مل تركيز معروف من الحوامض العضوية (0.1 M) ثم اضيفت التراكيب البوليمرية بأوزان 0.1 غم و 0.2 غم و 0.3 غم الى هذه المحاليل وتركت لمدة 24 ساعة ثم عينت تراكيز الحوامض في المحلول المتبقي بعد رفع التراكيب الهلامية منه بطريقتين الاولى باستخدام مطيافية الاشعة فوق البنفسجية من نوع (Du 530 \ Beckman cooler) والاخرى

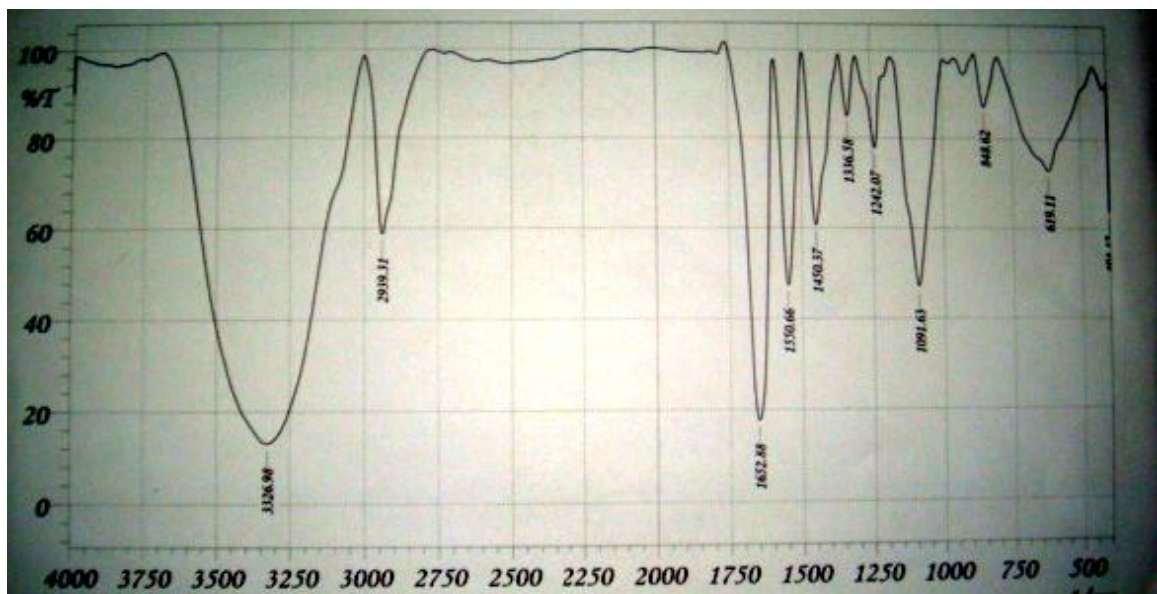
ونفس الكلام يمكن تطبيقه على شدة الحزمة التابعة لمجاميع الهيدروكسي في التركيبة البوليمرية M1 أعلى بكثير من شدتها في التركيبة البوليمرية M4 بسبب احتواء التركيبة البوليمرية M1 على نسبة اكبر من البولي فنيل الكحول كذلك يمكن أن نلاحظ وجود حزمة للاصرة للازوميثان عند 1550 سم⁻¹ واصرة الاسيتال الاثرية عند 1093-1091 سم⁻¹.

(Polymeric blends) وبسبب احتمالية تكون ارتباطات بين سلاسل الجيلاتين مع بولي فنيل الكحول فيمكن أن تكون بوليمرات شبكية التداخل المتصلة (J-IPNs)

يوضح الشكلان (1) و (2) نموذجين لطيف الأشعة تحت الحمراء حيث نلاحظ إن شدة الحزمة التابعة للكاربونيل عند 1652 سم⁻¹ في الشكل (2) أعلى من شدتها في الشكل (1) وذلك يعود إلى أن نسبة الجيلاتين في التركيبة البوليمرية M4 اكبر من نسبتها في التركيبة البوليمرية M1 .



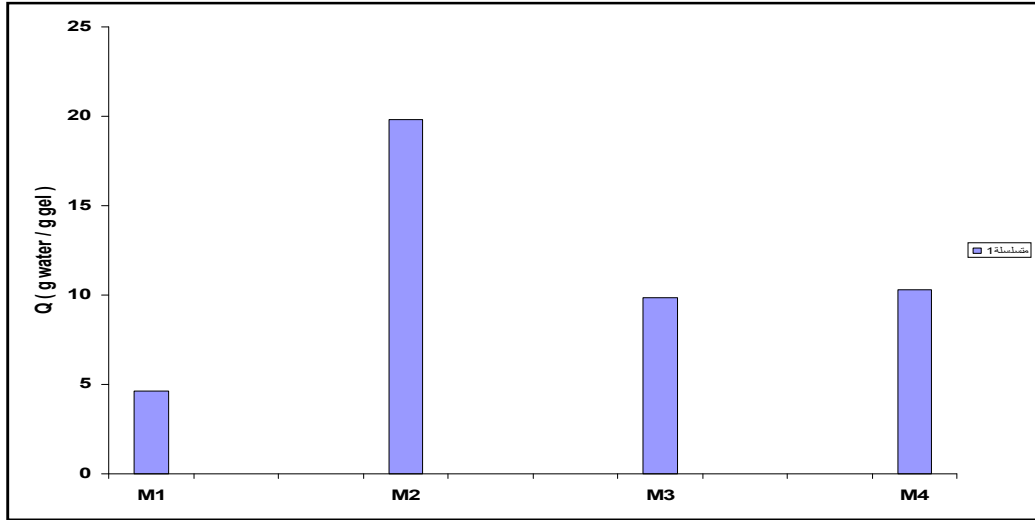
الشكل (1) : يبين طيف الأشعة تحت الحمراء للتركيبة البوليمرية M1



الشكل (2) : يبين طيف الأشعة تحت الحمراء للتركيبة البوليمرية M4

الشكل (3) يوضح قيم نسب الانتفاخ في الماء المقطر ونلاحظ أن نسبة الانتفاخ للتركيب البوليمرية تكون بالترتيب :

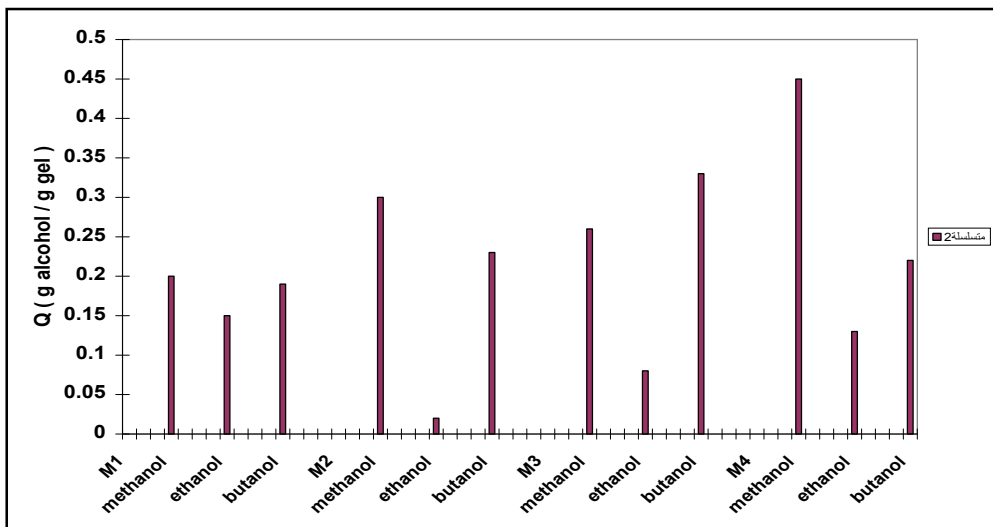
$$M2 > M4 > M3 > M1$$



الشكل (3) : يوضح قيم نسب الانتفاخ للتركيب البوليمرية بالماء المقطر

مقارنة قيم نسب الانتفاخ في مذيبي الميثانول والايثانول ولكنه يشذ كثيرا في حالة كحول البيوتانول والسبب في ذلك هو استخدامنا لكحولي الميثانول والايثانول المطلقين بينما كحول البيوتانول كان يحتوي نسبة من الماء بحدود 2% في تركيبه ونعتقد هذا الشيء هو سبب زيادة نسبة الانتفاخ لجميع التركيب البوليمرية المحضرة بهذه الدراسة في كحول البيوتانول.

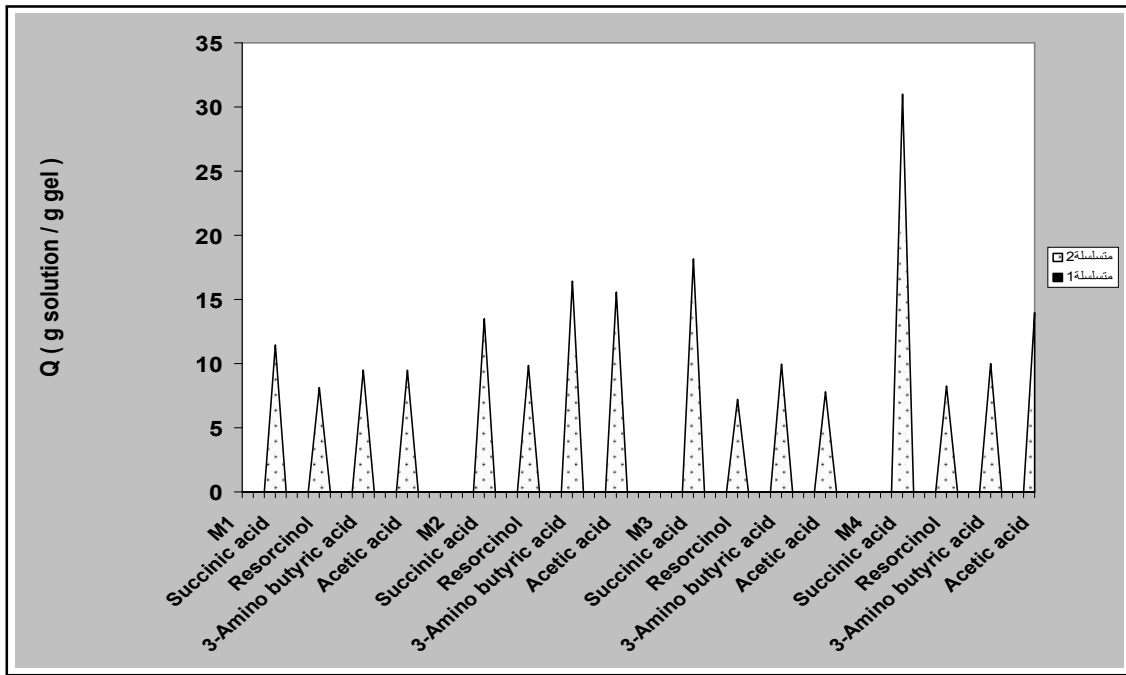
وهذا بسبب ان التركيبة البوليمرية M2 تتكون من نسبة عالية جدا من الجيلاتين ذو قابلية الانتفاخ الفائقة وتقل كميته حسب الترتيب اعلاه اذ ان نسبته في M4 اعلى من M3 وهذه بدورها اعلى من M1 . اما في الشكل (4) فنلاحظ ان قيمة نسبة الانتفاخ تختلف في قيمتها من كحول الى كحول اخر ولكن بصورة عامة وجد ان قيم نسب الانتفاخ للبوليمر تقل بزيادة عدد ذرات الكربون في الكحولات [Zafar et al. , 2008] وهذا الشيء ينطبق تماما بالدراسة الحالية عند



الشكل (4) : يوضح قيم نسب الانتفاخ للتركيب البوليمرية بالكحولات

[lussier et al., 2008] مما تؤدي الى زيادة نسب الانتفاخ وهذا يظهر جليا ان قيم نسب الانتفاخ في الريسورسينول بقت هي الاقل لجميع التراكيب المحضرة بسبب ضعف تأثيرها على المحاميع الرابطة في التراكيب البوليمرية المحضرة .

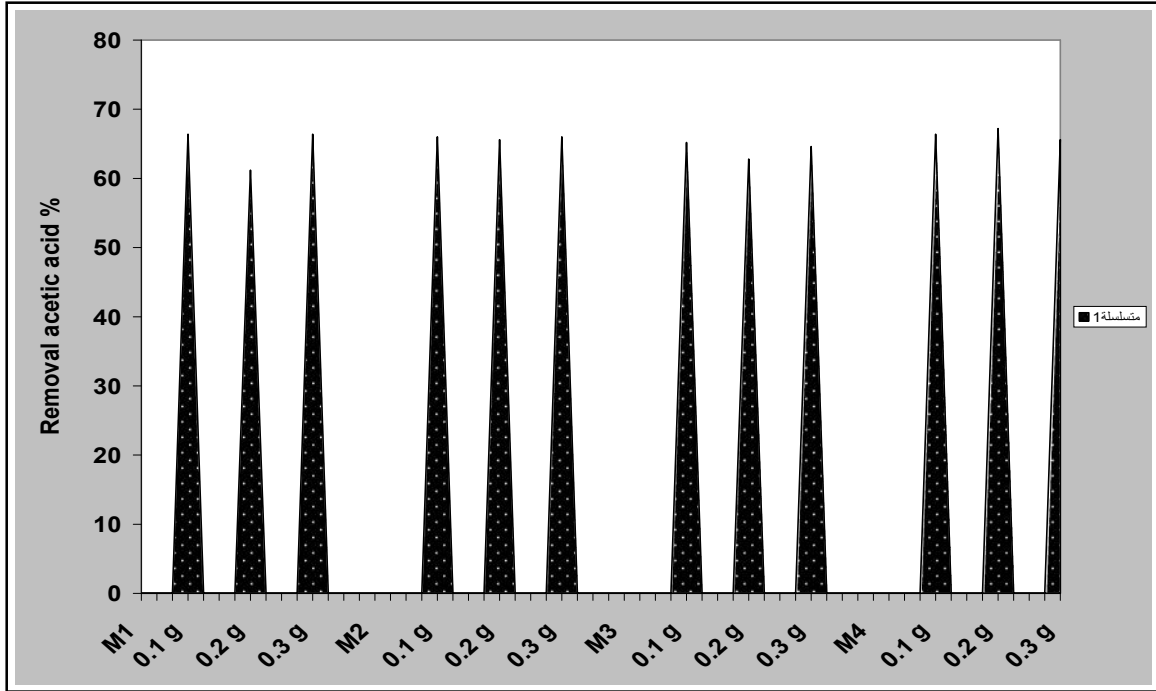
عند الانتقال الى الشكل (5) نلاحظ ان قيم نسب الانتفاخ لجميع التركيب البوليمرية المحضرة في محاليل 0.1M من الحوامض العضوية المستخدمة والفينول كانت أعلى من قيم الانتفاخ في الماء المقطر وهذا يعود الى تأثير الحوامض العضوية على اواصر الازوميثان اذ تعمل على تقليل نسبة التشابك في التراكيب المحضرة بتحلل عدد من هذه الاواصر



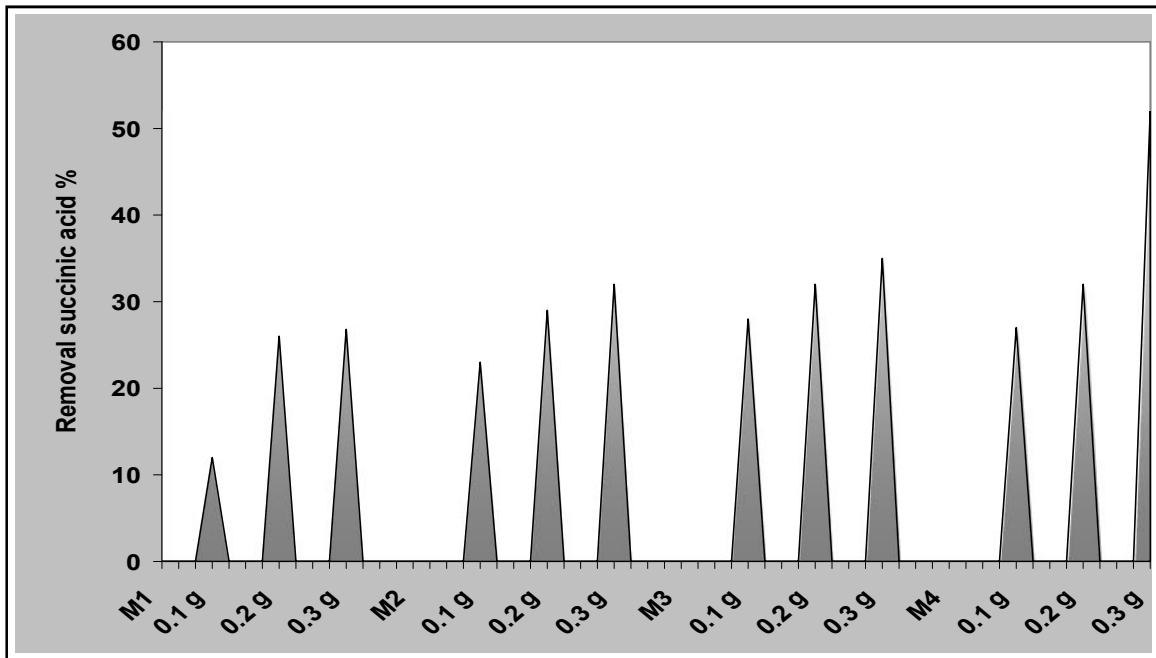
الشكل (5) : يوضح قيم نسب الانتفاخ للتراكيب البوليمرية في محاليل الحوامض العضوية والريسورسينول

التسحيح وتم اجراء عملية التسحيح ثلاث مرات لكل مكرر . الشكليين (6 و 7) يوضحان نسبة حامض الخليك وحامض السكسينيك المزالين عند استخدام ثلاث اوزان من التراكيب البوليمرية الهلامية المحضرة ووجد انه لا يوجد تأثير كبير عند زيادة وزن التركيبة البوليمرية وكانت نسبة ازالة حامض الخليك جيدة جدا اذ كانت اعلى من 60% من كميته بينما لم تتجاوز 45% من كمية حامض السكسينيك للتركيبة البوليمرية M4 وبوزن 0.3 غم بينما بقية التراكيب البوليمرية ولجميع الاوزان كانت ضمن معدل ازالة قدرها 30% تقريبا .

بالرغم من ندرة البحوث حول موضوع ازالة الحوامض العضوية من محاليلها باستخدام البوليمرات الهلامية الا اننا حاولنا ان ندرس قابلية التراكيب البوليمرية الهلامية المحضرة على سحب الحوامض العضوية من محاليلها واستخدمت طريقتين لتعيين النسبة المئوية للحامض المزال الاولى باستخدام الاشعة فوق البنفسجية والثانية باستخدام طريقة التسحيح مع محلول قياسي من NaOH وحسب ما مطبق بالادبيات [Dimitrov et al.,2003] وكانت النتائج المستحصل عليها متقاربتين جدا لذلك تم اخذ المعدل لجميع القراءات اذ استخدمت ثلاث مكررات بطريقة مطياف الاشعة فوق البنفسجية وثلاث مكررات اخرى لطريقة



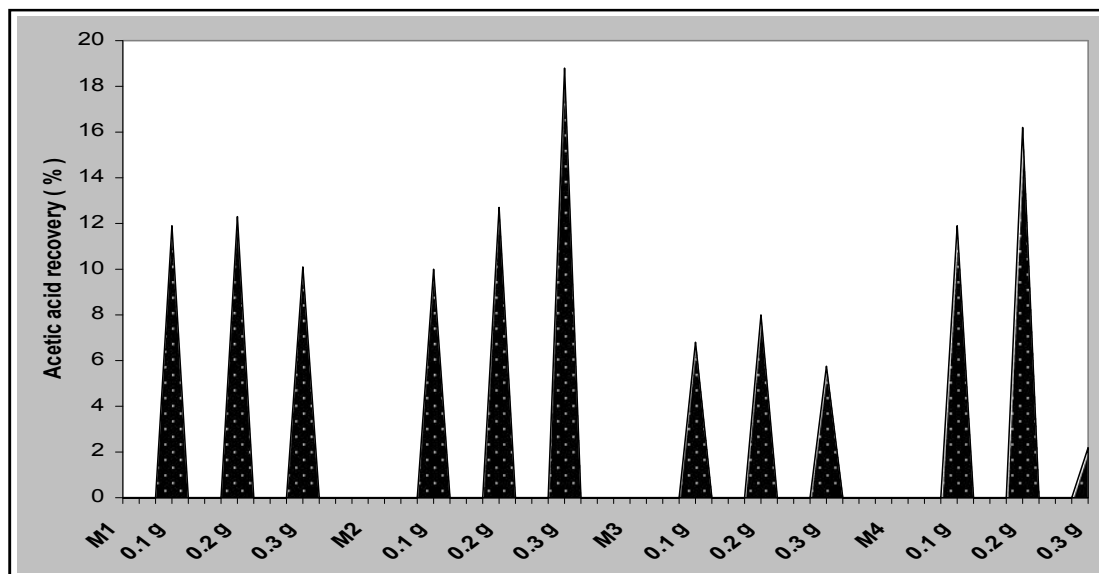
الشكل (6) : يوضح النسبة المئوية المنوية لحمض الخليك المزال من محلوله بوساطة اوزان مختلفة من التراكيب البوليمرية المحضرة



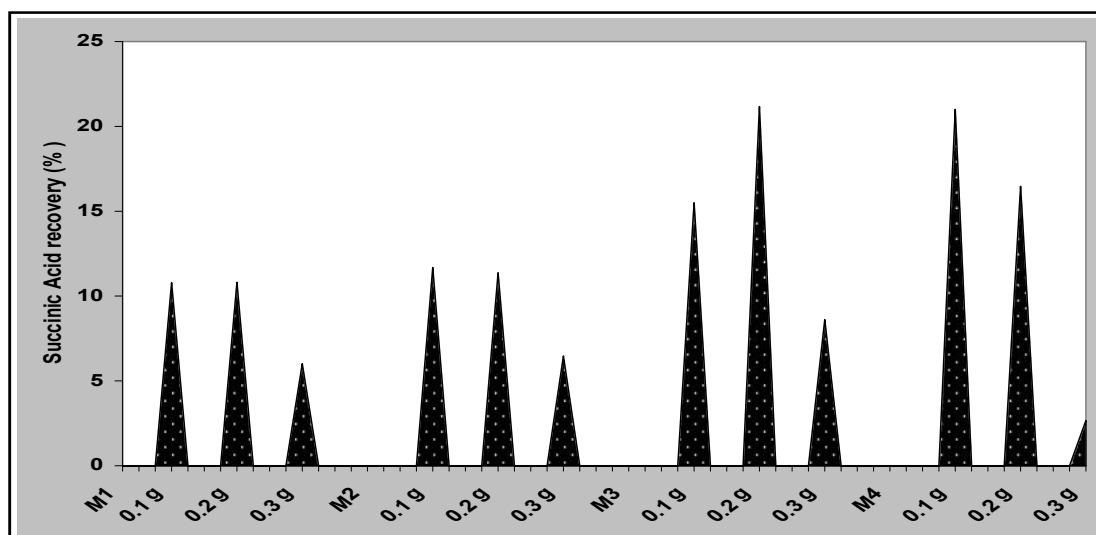
الشكل (7) : يوضح النسبة المئوية المنوية لحمض السكسنيك المزال من محلوله بوساطة اوزان مختلفة من التراكيب البوليمرية المحضرة

ساعة وهنا ايضا وجد خلافا للتوقعات ان اقل قيمة استرجاع للحوامض كانت عند استخدام الاوزان الاعلى من التراكيب البوليمرية .

وكان المهم في هذه الدراسة هو ايجاد قابلية استرجاع الحامض من التراكيب البوليمرية وكما موضح في الشكلين (8 و 9) نلاحظ ان نسبة استرجاع الحامضين قيد الدراسة كانت بمعدل مقبول نوعا ما وهو بحدود 10 % خلال 24



الشكل (8): نسبة حامض الخليك المسترجعة من التراكيب البوليمرية المحضرة الى الماء المقطر



الشكل (9): نسبة حامض السكسينيك المسترجعة من التراكيب البوليمرية المحضرة الى الماء المقطر

اخيرا نستنتج من هذه الدراسة ان التراكيب البوليمرية الهلامية المحضرة لها القابلية على ازالة بعض الحوامض العضوية من محاليتها ولها القابلية على استرجاعها مرة اخرى ووجد ان استخدام اوزان عالية من التراكيب ابوليمرية لم تعطي نتائج مميزة اكثر عند مقارنتها باستخدام اوزان اقل منها .

لم تتم دراسة ازالة المركبين (3 - امينو حامض البيوتيريك و الريسورسينول) بسبب تعذر ايجاد تقنية جيدة لمتابعة تراكيزها اذ كانت النتائج متذبذبة في طريقة مطياف الاشعة فوق البنفسجية وعدم فعالية طريقة التسحسح مع هذين المركبين .

المصادر

- Aljundi I. , Belovich and Talu O. , “Adsoption of lactic acid from fermentation broth and aqueous solution on zeolite moleculer sieves “ , Chem. Eng . Sci, 60 (18) , 5004-5009, 2005 .
- Berger J. , Reist M. , Mayer J. , Felt O. , Peppas N. and Gurny R. , “ Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosane hydrogels for bio medical applications “ ,Europaen J . of pharma . and biopharm . , 19-34 ,57 (2004).
- Dimitror M . , Lambov , Shenko S. , Dossevn V. and Baranovski , “Hydrogels based an the chemically Crosslinked poly acrylic acid : Bio pharmaceutical characterization Acta pharmaceutical “ , Acta pharm . , 25-31 , 53 (2003) .
- Hennik W. and Nostrum C . ,” Novel crosslinking methods to design hydrogels “ Adv . Drug Del . Rev . , 13- glycolic acid by activated 36 , 54 (2002) .
- Inci I. “Adsoption of carbon “ , Rev . Chim . 54(3) , 199-201 , 2003 .
- Lussier L . , Sandorfy , Thanh H . and Vocelle D . , “ The effect of acids on the infrared spectra of schiff base -11 . imin containing the C=C-C=N and C=C-C=C-C=N units “ , Photobiology , Vol . 45, Issue S1 , 801-808 (2008) .
- Pal K . , Banthia A . and Majumdar D . , “ Preparation of transparent starch based hydrogel membrane with potential application as wound dressing “ , Trends Biomater . Artif . Organs , Vol 20 (1) , 59-67 (2006) .
- Pal K . . Banthia A . and Majumdar D . . “ Preparation and characterization of poly vinyl alcohol - Gelatin hydrogel membranes for biomedical applications “ , AAPS Pharm Scitech , 8(1) Article 21 , 2007 .
- Rodrigues M . , Munoz M . , Alvares L . and Coca J . , “ Extractive ultra filtration for the removal of carboxylic acids “ J . Membr . Sci . , 274 , 209-218 , 2006 .
- Sadeghi M . and Hosseinzadeh H . , “ Synthesis and swelling behavior of starch-poly (sodium acrylate – Co – acrylamide) super absorbent hydrogel “ , Turk . J .Chem . , 375-388 , 32 (2008) .
- Selin Y . and Husdemir M . , “Removal of some carboxylic acids from aqueous solutions by hydrogels J . Chem . Eng . data 53 , 2351-2355 , 2008 .
- Tasdelen B . , Apohan N . , Guven O . and Baysal B . , “ P^H thermoreversable hydrogels . I .synthesis and characterization of poly (N – iso propyl acrylamide \ maleic acid) copolymeric hydrogels J . rad . Phys . Chem. . , 69 , 303-310 , (2004) .
- Uslumd H . and Inci I . , “(Liquid + Liquid) equilibria of the (water +propionic acid + aliquat 336 + organic solvents) at T = 198.15 “ , J . Chem . Thermodyn . 39 , 804 – 809 , 2007 .
- Uslu H . “(Liquid + Liquid) equilibria of the (water +tartaric acid + alamino 336 + organic solvents) at T = 198.15 “ , Fluid phase equilibria , 253 (1) , 12-18 , 2007 .

Zafar Z . ,Malana M . Perves H . , Shad M .
and Momina K . “ Synthesis and swelling
kinetic of a cross – linked PH – sensitive

ternary copolymer gel system “ , polymer (korea) , Vol . 32 , No , 3 , 219-229 (2008) .

Preparation of Polymeric Composites and Study Their Swelling Behavior with some Alcohols and Their Ability to Remove Carboxylic Acids

Aula A. AL- Wattar

Dept. of Chemistry, College of Science, University of Basrah, Basrah, IRAQ

Abstract

Four polymeric composites from gelatin with poly vinyl alcohol were prepared with gluteraldehyde as crosslinking agent . The swelling ratio was studied for all prepared polymeric composites in distilled water, methanol , ethanol and butanol , also the swelling ratio was determined in 0.1 M from acetic acid , succinic acid , 3-amino butyric acid and resorcinol . Finally the percentage of acid removal by the prepared polymeric composites was studied and determined the recovery of these acids from the polymeric composites in distilled water .
