قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۴،
صفحه ۳۰۰-۲۹۱، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

تهیه پلی‌الکترولیت آنیونی برپایه آکریل‌آمید به عنوان تثبیت کننده خاک

احمد ربیعی*، مهدی گیلانی، هاجرجمشیدی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۹/۱۱/۲۷، پذیرش: ۹۰/۶/۲۹

چکیده

پلیمرهای محلول در آب بر پایه آکریل‌آمید در زمینه تثبیت خاک و بیابان‌زدایی کاربردهای زیادی یافته‌اند. در این پژوهش، پلی‌الکترولیت آنیونی بر پایه آکریل آمید به روش پلیمرشدن رادیکالی در محلول تهیه شد. پلیمرشدن مونومر آکریل آمید با استفاده از آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل به عنوان آغازگر رادیکالی و سدیم هیدروکسید به عنوان عامل آب‌کافت در محیط آبی برای تهیه پلی‌الکترولیت آنیونی با درصدهای مختلف آب‌کافت شامل ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد انجام شد. به کمک طیف‌سنجی زیرقرمز ساختار شیمیایی نمونه‌های سنتزی تأیید شد. پیش‌رفت واکنش آب‌کافت پلیمر به روش تیترکردن معین شد. رفتار ریولوژیکی محلول پلیمرها به کمک گرانروی‌سنج بروکفیلد ارزیابی شد. طبق نتایج در پلیمرهای حاصل گرانروی با افزایش سرعت برش کاهش می‌یابد. وزن مولکولی نمونه‌های تهیه شده با دستگاه پراکندگی نور لیزری مشخص شد. وجود سدیم و پراکندگی آن در ساختار نمونه‌های پلیمری با آزمون‌های EDX و SEM بررسی شد که پراکندگی یکنواخت سدیم را در سطح نمونه‌ها نشان می‌دهد. اثر پلیمرهای تهیه شده با مقادیر متفاوت آب‌کافت شامل ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد روی سختی خاک‌رس ارزیابی شد. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد، پلی‌الکترولیت آنیونی بر پایه آکریل آمید می‌تواند ضمن چسبندگی بهتر ذرات خاک موجب تقویت خواص آن نیز شود.

واژه‌های کلیدی

پلی‌الکترولیت آنیونی،
پلی‌آکریل آمید،
چگالی بار،
آب‌کافت،
خواص خاک

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
a.rabbii@ippi.ac.ir

Archive of SID

www.SID.ir

مقدمه

یکی از دغدغه‌های امروز کشورهای جهان بیابان‌زدایی است. توجه به مقوله بیابان‌زدایی برای کشوری هم‌چون ایران که ۴۳ میلیون هکتار، یعنی معادل یک چهارم وسعت آن را بیابان فرا گرفته، ضرورتی انکارناپذیر است. حال آن که ۶ میلیون هکتار از این سطح وضعیتی بحرانی دارد و تنها دو میلیون هکتار آن مهار شده است. متأسفانه بیابان‌ها هر سال گسترش می‌یابند و یکی از علل آن قطع بی‌رویه درختان و تخریب مراتع است.

فرسایش خاک و بیابانی‌شدن از جمله فرایندهایی هستند که منابع آب و خاک کشور ما را به شدت تهدید می‌کنند. هر چند این دو پدیده طبیعی بوده و جلوگیری از آنها اجتناب‌ناپذیر است، اما کاهش سرعت پدیده‌های مزبور امکان‌پذیر است. این هدف جز با شناخت فنی این پدیده‌ها و اندازه‌گیری کمی آنها به دست نخواهد آمد [۱].

برای جلوگیری از بیابانی شدن خاک از انواع روش‌ها استفاده می‌شود که یکی از آنها مالچ‌پاشی است. به طور کلی، مالچ (mulch) در لغت به معنی پوشش است، اما در بیابان‌زدایی و کشاورزی از آن به عنوان خاک‌پوش یاد می‌شود. مالچ به عنوان لایه‌ای محافظ روی زمین پخش می‌شود و سطح خاک را می‌پوشاند. مالچ‌ها به دو نوع نفتی و غیرنفتی دسته‌بندی می‌شوند.

مالچ‌های نفتی شامل مالچ‌های قیری‌اند که در واقع ته‌مانده برج تقطیر در پالایشگاه‌ها هستند. دلیل استفاده از مالچ نفتی این است که اثر سریع و آنی دارد و قابلیت به‌کارگیری آن در زمان کوتاه و در سطحی وسیع فراهم است. مهم‌تر از همه این که منبع تأمین این مواد داخل کشور است و نیاز به منابع ارزی ندارد. اما، از آن جا که این مواد حاوی سرب هستند، استفاده از آنها خسارت‌های زیست محیطی زیادی ایجاد می‌کند. وزش مداوم باد در مناطق بیابانی، موجب پراکندگی این آلودگی‌ها می‌شود. هم‌چنین، ۸۰ درصد افرادی که اقدام به پاشش این ماده می‌کنند، دچار مشکلات ریوی می‌شوند [۱،۲].

از مالچ‌های غیرنفتی که به منظور جلوگیری از فرسایش خاک به کار می‌روند، می‌توان کاه، کودهای حیوانی، پشم شیشه و برگ گیاهان را نام برد. امروزه استفاده از مالچ‌های غیرنفتی پلیمری از جمله به کارگیری پلیمرهای بر پایه آکریل آمید به دلیل دوست‌دار محیط زیست بودن، ایمنی و قیمت ارزان آنها در حال گسترش است. پلیمرهای محلول در آب بر پایه آکریل آمید بر حسب نوع بار موجود یا عدم وجود بار در زنجیر پلیمر به چهار نوع آنیونی، کاتیونی، دوخصلتی (آمفوتری) و غیریونی دسته‌بندی می‌شوند. هر کدام از این انواع بر حسب نوع بار زنجیر پلیمر دارای کاربردهای متنوعی هستند. پلی‌آکریل آمید آنیونی دارای بار منفی است و بر حسب چگالی بار و قدرت اسیدی گروه‌های عاملی به کار رفته در ساختار آن، به نوع قوی و ضعیف با چگالی بار زیاد یا کم دسته‌بندی می‌شوند. وزن مولکولی و چگالی بار دو مشخصه اصلی پلیمرهای آنیونی است که باعث می‌شود تا این نوع پلیمرها کاربردهای متفاوتی در معادن، ازدیاد برداشت از چاه‌های نفت، تصفیه آب و پساب و صنایع کشاورزی داشته باشند. در زمینه بیابان‌زدایی، از این پلیمرها به عنوان تثبیت‌کننده خاک به منظور جلوگیری از فرسایش آن استفاده می‌شود. نحوه برهم‌کنش این پلیمرهای باردار با ذرات خاک با سه ساز و کار جذب، پل‌زدن و خنثی‌سازی بار انجام می‌شود [۳].

سپاس‌خواه و همکاران برای جلوگیری از فرسایش خاک پلیمرهای بر پایه آکریل آمید را با مقادیر ۰، ۱، ۲، ۳ و ۴ kg/ha (کیلوگرم بر هکتار) در زمین‌هایی با شیب ۲/۵، ۵ و ۷/۵ درصد در زیر شبیه‌ساز باران به کار بردند. وزن مولکولی پلیمر به کار رفته 5×10^6 g/mol بود. نتایج به دست آمده از پژوهش آنها نشان داد، مقدار ۴ kg/ha در شیب ۵ درصد کمترین مقدار فرسایش خاک را موجب می‌شود [۴].

شکفته اثر پلی‌آکریل آمید را بر فرسایش و پایداری خاک‌دانه‌ها، در خاک‌های لومی شنی و لومی رسی زیر دو بارش ۳۹ و ۷۹ mm/h مطالعه کرد. نتایج پژوهش وی نشان داد، تمام سطوح خاک حاوی پلی‌آکریل آمید، نسبت به نمونه شاهد اختلاف معنی‌داری در کاهش مقدار فرسایش دارد. خاک لومی رسی (شاهد) در شدت بارش ۷۹ mm/h بیشترین مقدار فرسایش و خاک لومی حاوی ۲ kg/ha پلیمر با شدت بارش ۳۹ mm/h کمترین مقدار فرسایش و خاک از دست رفته را داشته است [۵].

Ben-Hur کاربرد پلی‌آکریل آمید در کاهش فرسایش خاک و افزایش عملکرد محصول را در دو خاک لومی و رسی با آبیاری خطی مطالعه کرد. وی مشاهده کرد، استفاده از ۲۰ kg/ha پلیمر روی سطح خاک پیش از فصل آبیاری فرسایش را به طور معنی‌داری کاهش داده است [۶].

Lu و همکاران اثر وجود نمک را بر مقدار جذب پلیمر به وسیله خاک بررسی کردند. آنها نمک‌های سدیم کلرید و کلسیم کلرید را به مقدار مشخص به محلول‌های استاندارد پلی‌آکریل آمید آنیونی اضافه کردند.

نتایج بررسی آنها نشان داد، با افزایش مقدار نمک در محلول پلیمر مقدار جذب زیاد می‌شود. علت این امر به کاهش نیروی دافعه الکتروستاتیک بین پلیمر آنیونی و ذرات خاک با بار منفی نسبت داده شده است که ساز و کار برهم‌کنش پلیمر با خاک در بخش نتایج و بحث به طور کامل توضیح داده می‌شود [۷].

Archive of SID

در این پژوهش، پلی‌الکترولیت آنیونی بر پایه آکریل آمید با وزن مولکولی بیش از 10×10^{6} g/mol به عنوان تثبیت‌کننده خاک تولید و اثر آن بر خواص خاک بررسی شد. استفاده از مالچ پلیمری بر پایه آکریل آمید با زمان ماندگاری طولانی، ارزان و هم‌چنین عدم وجود آلاینده‌های محیطی در آن نسبت به مالچ‌های نفتی از ویژگی‌های پلیمر تهیه شده است. دلیل استفاده از عامل آب‌کافت‌کننده حاوی یون سدیم در مقایسه با سایر عناصر، شعاع مناسب این عنصر است که باعث ایجاد اتصال محکم‌تر بین پلیمر و اجزای خاک می‌شود. هم‌چنین، سایر دلایل استفاده از این یون فراوانی سدیم، ارزانی این عنصر و سنخیت آن با اجزای خاک است که از راه واکنش شیمیایی به ساختار پلیمر وارد شده است. از یافته‌های نوین این پژوهش در مقایسه با کار سایر پژوهشگران می‌توان به دست‌یابی به پلیمر با وزن مولکولی زیاد نیز اشاره کرد.

تجربی

مواد

از مونومر آکریل‌آمید با خلوص ۹۹/۹ درصد و آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر رادیکالی استفاده شد که هر دو محصول شرکت Merck بودند. متانول صنعتی به عنوان ضدحلال از منابع داخلی تهیه و بدون خالص‌سازی استفاده شد. خاک رس نیز از منابع داخلی تهیه شد. از سدیم هیدروکسید محصول شرکت Merck به عنوان عامل آب‌کافت‌کننده استفاده شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، برای شناسایی ساختار شیمیایی نمونه‌ها از طیف‌سنج زیرقرمز Brucker (FTIR) مدل IFS48 و برای بررسی رفتار ریولوژی پلیمرها از گرانروی‌سنج چرخشی مدل ST DIG IT R استفاده شد. pHسنج رقمی مدل Corning 240 برای اندازه‌گیری قدرت اسیدی نمونه‌ها، میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل VEGA ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک مجهز به آشکارساز EDX مدل INCA ساخت Oxford Instron انگلستان برای تشخیص وجود عنصر سدیم و ارزیابی نحوه پراکندگی این عنصر در سطح پلیمر استفاده شد. دستگاه پراکندگی نور لیزری مدل SEMATech633 برای اندازه‌گیری وزن مولکولی نمونه‌ها به کار گرفته شد. سختی نمونه‌ها به وسیله دستگاه سختی‌سنج رقمی Zwick مدل 7206.07/00 ساخت کشور آلمان اندازه‌گیری شد.

روش‌ها

سنتز نمونه‌های پلی‌الکترولیت

برای سنتز نمونه‌های پلی‌الکترولیت آنیونی، ابتدا محلول ۱۰ درصد وزنی از مونومر آکریل‌آمید در آب تهیه و سپس ۰/۳ mol سدیم هیدروکسید (برای تولید نمونه با ۳۰ درصد آب‌کافت) به محتوای درون راکتور افزوده شد. دمای مخلوط واکنش به ۳۵°C رسانده شد و به مدت ۳۰ min مخلوط واکنش زیر جو نیتروژن گاززدایی شد تا کاملا عاری از اکسیژن شود. سپس، ۰/۰۱ mol آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل به آن اضافه شد و دمای واکنش تا ۸۵°C افزایش یافت. واکنش به مدت ٤ h در این دما ادامه یافت تا pH محیط واکنش به ۹ کاهش یابد (pH اولیه ۱۲بود). پس از تکمیل واکنش، مخلوط واکنش درون متانول سرد در حال هم‌زدن با هم‌زن مغناطیسی رسوب داده شد. محصول حاصل در گرم‌خانه خلاء در دمای ۵۰°C تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. در نهایت، نمونه خشک شده با آسیاب خرد شد تا محصول به شکل ذرات پودر یکنواخت سفید رنگ حاصل شود [۳]. به همین ترتیب، نمونه‌های پلی‌الکترولیت آنیونی شامل ۱۰ و ۲۰ درصد آب‌کافت با تغییر نسبت مولی عامل آب‌کافت کننده به مونومر تهیه شد.

محاسبه درصد آب‌کافت نمونه‌های سنتزی

مقدار پیش‌رفت واکنش آب‌کافت نمونه‌های تهیه شده به روش تیترکردن معین شد. به این ترتیب که مقدار مشخصی از نمونه آب‌کافت شده (۰/۱ g) در ۲۰۰ mL آب مقطر حل شد. pH محلول با افزودن کلریدریک اسید ۰/۱ N به کمک pHسنج رقمی روی ۳/۳ تنظیم شد. سپس، این محلول با محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ N تیتر شد تا pH آن به ۷ افزایش یافت. تعداد اکی‌والان گرم سدیم هیدروکسید مصرف شده برای افزایش pH محلول از ۳/۳ به ۷ برابر با تعداد گروه‌های کربوکسیل موجود در نمونه پلیمر است [۸]. با توجه به حجم محلول سدیم هیدروکسید مصرف شده، درجه آب‌کافت پلیمر (چگالی بار منفی موجود در ساختار پلیمر) محاسبه شد که برابر تعداد گروه‌های کربوکسیل موجود در پلیمر است. ۲۰۰ mL آب مقطر نیز به عنوان نمونه شاهد به همین روش تیتر شد.

شناسایی نمونه‌ها

از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای شناسایی نوع گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی نمونه‌ها استفاده شد. پس از اختلاط پلیمر خشک شده با KBr و تهیه قرص، طیف‌سنجی نمونه‌ها در محدوده $4000-500$ cm^{-1} انجام شد.

Archive of SID

www.SID.ir

اندازه‌گیری گرانروی ظاهری نمونه‌ها

ابتدا از پلیمرهای تهیه شده محلول‌های g/L ۵ تهیه شد و گرانروی ظاهری آنها در دمای ۲۵°C در سرعت‌های مختلف، به وسیله گرانروی‌سنج چرخشی بروکفیلد به دست آمد. سپس، تغییرات گرانروی نمونه‌ها بر حسب سرعت برش رسم شد تا منحنی گرانروی ظاهری نمونه‌ها به دست آید [۹].

اندازه‌گیری وزن مولکولی نمونه‌ها

وزن مولکولی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراکندگی نور لیزری در طول موج ۶۳۳ nm اندازه‌گیری شد. با توجه به داده‌های معلوم (d_n/d_c=۰/۱۶۳) برای ترکیبات پلی‌آکریل آمید و با استفاده از آب به عنوان حلال، از نمونه‌ها چهار غلظت C، C/2، C/4 و 3C/4 تهیه شد و با تابش نور در طول موج یاد شده، وزن مولکولی آنها محاسبه شد. برای به دست آوردن غلظت محلول اصلی (C)، g ۰/۲۵ از نمونه‌ها در بالن mL ۵۰ حل و سپس از این محلول سه غلظت دیگر در حجم mL ۲۵ تهیه شد که با استفاده از دستگاه پراکندگی نور لیزری بررسی شد [۱۰].

آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی

برای تأیید وجود یون‌های سدیم در نمونه‌های پلیمر و بررسی نحوه پراکندگی این عنصر در سطح پلیمر از آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی بهره گرفته شد. برای انجام این آزمون، ابتدا نمونه‌های پلی‌الکترولیت آنیونی آسیاب شده در آب حل و مجددا با متانول صنعتی رسوب داده شدند تا ذرات سدیم، که احتمالا به شکل فیزیکی با پلیمر واکنش داده‌اند، در آب حل شده و از پلیمر جدا شوند. نمونه پودر شده با لایه‌ای نازک از طلا پوشانده شد تا رسانا شود. هم‌چنین برای مقایسه و تأیید نتایج، مقداری از این پلیمر به مدت h ۲ داخل کوره با دمای ۷۰۰°C قرار گرفت و سوزانده شد. از خاکستر به دست آمده آزمون EDX به عمل آمد.

اثر پلیمر تولید شده بر تثبیت‌کنندگی خاک

برای بررسی اثر تثبیت‌کنندگی پلیمرهای تهیه شده با مقادیر متفاوت شامل ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد آب‌کافت روی خاک‌رس، mL ۲۰۰ محلول با غلظت g/L ۲ از نمونه‌های پلی‌آکریل آمید تهیه و روی m^2 ۱ از خاک رس به طور یکنواخت پخش شد تا خاک از پلیمر اشباع شود. برای مقایسه نتایج، از خاک رس بدون پلیمر که فقط با آب اشباع شده بود، به عنوان نمونه شاهد استفاده شد. پس از h ۲۴ نمونه‌های خاک با شیب ۵ درصد به فاصله cm ۴۰ زیر بارش آب با شدت mm/h ۲۳ به مدت min ۱۵ قرار داده شدند. شدت و زمان ریزش آب با توجه به نتایج پژوهش‌های مشابه انجام شده در این زمینه انتخاب شد [۴،۱۱].

اندازه‌گیری سختی خاک

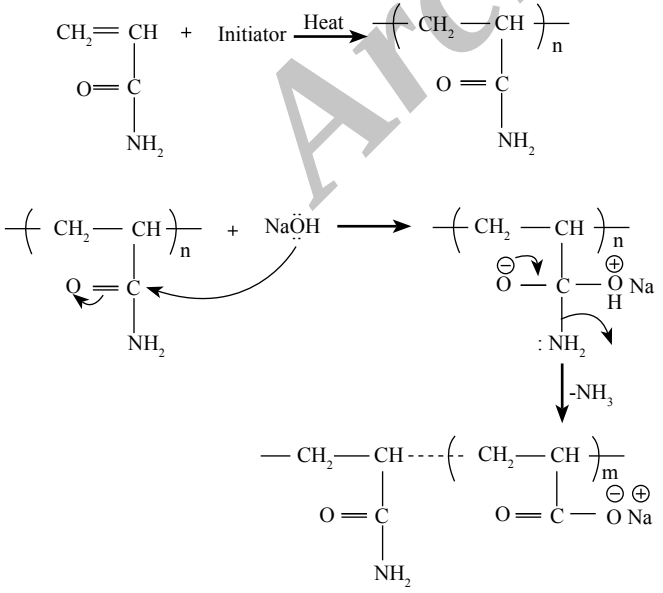
برای بررسی اثر پلیمر بر سختی خاک، مقدار g ۰/۲ از هر یک از نمونه‌های پلیمر با چگالی بار مختلف پس از انحلال در آب به مقدار معینی خاک رس افزوده شد. پس از h ۲۴ سختی هر یک از نمونه‌ها با سختی‌سنج اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

پلی‌الکترولیت آنیونی بر پایه آکریل آمید در اثر پلیمرشدن رادیکالی مونومر آکریل آمید در محلول حاصل می‌شود. مقدار پیش‌رفت واکنش به مقدار عامل آب‌کافت‌کننده استفاده شده بستگی دارد (طرح ۱) و با اندازه‌گیری کاهش pH محیط واکنش معین می‌شود. زمانی که pH مخلوط واکنش به ۹ کاهش یابد، واکنش کامل و بار منفی به مقدار مورد نظر (۱۰ تا ۳۰٪ نسبت به مونومر آکریل آمید) در ساختار پلیمر ایجاد می‌شود.

شناسایی نمونه‌ها

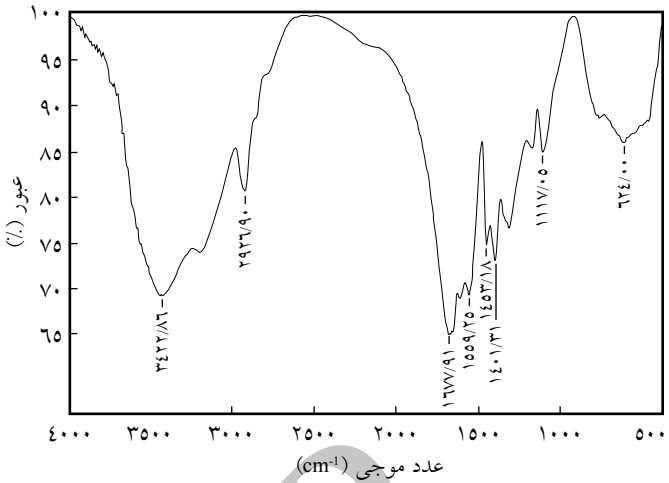
ساختار شیمیایی نمونه‌های تهیه شده به کمک طیف‌سنجی FTIR تأیید شد. در شکل ۱، طیف FTIR نمونه پلیمر با ۳۰ درصد آب‌کافت نشان داده شده است. نوارهای جذبی در نواحی ۳۱۹۰ و cm^{-1} ۳۴۲۲



طرح ۱- ساختار شیمیایی پلی‌آکریل آمید آنیونی و ساز و کار تهیه آن.

Archive of SID

www.SID.ir



شکل ۱- طیف زیرقرمز پلی‌آکریل آمید آنیونی تهیه شده با ۳۰ درصد آب‌کافت.

به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های NH_2 و OH است. نوار جذبی در ناحیه $2926\ cm^{-1}$ به ارتعاش کششی CH در زنجیر اصلی پلیمر، نسبت داده شده است. ارتعاش کششی گروه‌های C-N و C-O به ترتیب در نواحی ۱۴۵۳ و $1320-1200\ cm^{-1}$ ظاهر شده‌اند. نوار جذبی در ناحیه $1677\ cm^{-1}$ مربوط به گروه کربوکسیلات و نشانه آب‌کافت گروه آمیدی است [۱۲]. هر چه درجه آب‌کافت پلیمر بیشتر شود، تعداد گروه‌های کربوکسیلات بیشتر و از تعداد گروه‌های آمید کم می‌شود. هیچ پیک اولفینی در ناحیه $1635-1630\ cm^{-1}$ ظاهر نشده است که دلیل بر حذف پیوند C=C و عدم وجود ناخالصی مونومر در محصول است. بدین ترتیب، با بررسی طیف زیرقرمز نمونه‌های پلیمر و شناسایی پیک‌های مشخصه در طیف FTIR آنها، ساختار پلیمرهای سنتز شده تأیید شد.

بررسی درصد آب‌کافت نمونه‌های سنتزی

همان طور که در بخش مقدمه گفته شد، چگالی بار یکی از مشخصه اصلی پلیمرهای آنیونی است که روی عملکرد این ترکیبات در کاربردهای مختلف مؤثر است. منظور از چگالی بار تعداد گروه‌های کربوکسیلیک در ساختار پلیمر است که در اثر واکنش آب‌کافت جای‌گزین گروه‌های آمید پلیمر شده‌اند. وجود بار منفی در ساختار پلیمر بر اتصال اجزای خاک با پلیمر مؤثر است. به طوری که هر چه چگالی بار پلیمر بیشتر باشد، کیفیت تثبیت و چسبندگی ذرات خاک بهتر می‌شود [۱۳]. برای تعیین درصد بار منفی در ساختار پلیمر از روش تیترکردن مقدار معینی از پلیمر با محلول سدیم هیدروکسید استفاده شد [۸]. نتایج حاصل در جدول ۱ نشان می‌دهد، درصد آب‌کافت نمونه‌ها از نظر تجربی و نظری مطابقت خوبی دارد.

جدول۱- مقایسه درصد آب‌کافت نمونه‌های تهیه شده بر اساس نتایج نظری و تجربی.

شماره نمونه	حجم سدیم هیدروکسید مصرفی (mL)		درصد آب‌کافت	
	نمونه تهیه شده	نمونه شاهد	نظری	تجربی
۱	۱/۲	۰/۱	۱۰	۱۰/۷۵
۲	۲/۳	۰/۱	۲۰	۲۱
۳	۳/۲	۰/۱	۳۰	۳۰/۵۹

بررسی گرانروی ظاهری نمونه‌ها

اندازه‌گیری گرانروی نمونه‌ها برای ارزیابی آنها در کاربردهای خاص اطلاعات مهمی به دست می‌دهد. اندازه‌گیری‌ها روی گرانروی محلول‌های رقیق گرانروی ذاتی را می‌دهد که به طور مستقیم نشان‌دهنده حجم هیدرودینامیکی زنجیر پلیمر است. در این پژوهش، رفتار ریولوژیکی محلول پلیمرها به کمک گرانروی‌سنج چرخشی بروکفیلد بررسی شد و نتایج در جدول ۲ آمده است. همان طور که در این جدول مشاهده می‌شود، در تمام نمونه‌های آب‌کافت شده و نشده، با افزایش سرعت برش (سرعت هم‌زن) گرانروی ظاهری نمونه‌ها کم می‌شود. این امر حاکی از رفتار غیرنیوتنی محلول این نمونه‌هاست [۱۲].

بررسی وزن مولکولی نمونه‌ها

وزن مولکولی یکی دیگر از مشخصه‌های اصلی پلی‌الکترولیت‌هاست که بر نوع کاربرد این ترکیبات در صنایع مختلف مؤثر است. به طور کلی در زمینه تقویت خواص خاک، پلی‌الکترولیت‌هایی با وزن مولکولی بیش از $10^7\ g/mol$ کاربرد دارند که باعث به هم‌پیوستگی بیشتر ذرات خاک می‌شوند. یکی از دلایل امر این است که پلیمرها با

جدول ۲- تغییرات گرانروی ظاهری (cP) نمونه‌ها با درصدهای مختلف آب‌کافت بر حسب سرعت برش.

شماره نمونه	درصد آب‌کافت	سرعت برش (rpm)			
		۵۰	۶۰	۱۰۰	۲۰۰
۱	۰	۲۵/۴۴	۲۳/۸۴	۲۰/۱۶	۱۶/۳۲
۲	۱۰	۱۱۹/۰۴	۹۵/۴۱	۵۴/۵۲	۳۵/۱۸
۳	۲۰	۱۵۲/۱	۱۴۲/۱۸	۱۰۸/۳	۸۹/۲۵
۴	۳۰	۱۱۱/۵۲	۱۰۱/۶	۸۳/۶۲	۶۰/۳۲

Archive of SID

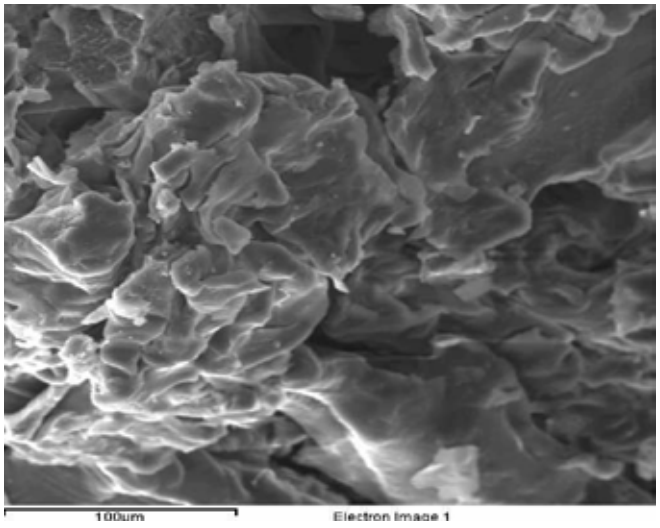
وزن مولکولی بیشتر به دلیل داشتن طول زنجیر بلندتر امکان برقراری اتصال را با تعداد بیشتری از ذرات خاک فراهم می‌کنند [١٤].

در پژوهش حاضر، تهیه نمونه‌ها با وزن مولکولی زیاد مدنظر قرار گرفت. از آن جا که تمام نمونه‌ها در شرایط یکسان تهیه شدند، انتظار می‌رفت، وزن مولکولی آنها نیز در یک محدوده نزدیک به هم باشد. وزن مولکولی نمونه‌ها به روش پراکندگی نور لیزری اندازه‌گیری شد که با توجه به شرایط یکسان واکنش برای تهیه تمام نمونه‌ها، وزن مولکولی نمونه‌های تهیه شده حدود $1/2 \times 10^{7}$ g/mol به دست آمد.

بررسی وجود یون سدیم در نمونه‌ها

برای تأیید وجود یون‌های سدیم در نمونه‌های پلیمر و نحوه پراکندگی این عنصر در سطح پلیمر از آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی بهره گرفته شد. در شکل ٢ تصویر نقشه عنصری سدیم (Na Map) از سطح نمونه پلی‌آکریل‌آمید آنیونی با ٣٠ درصد آب‌کافت نشان داده شده است. این تصویر ضمن تأیید وجود عنصر سدیم، پراکندگی یکنواخت این عنصر را در سطح پلیمر و هم چنین پیوند شیمیایی ذرات سدیم را با ساختار پلیمر به خوبی نشان می‌دهد. در شکل ٣ تصویر میکروسکوپی الکترونی پویشی برای بررسی شکل‌شناسی نمونه پلیمر با ٣٠ درصد آب‌کافت نشان داده شده است که از یکنواختی بسیار خوبی برخوردار است. هم چنین، از خاکستر این پلیمر پس از قراردادن نمونه در کوره با دمای ٧٠٠°C به مدت ٢ h نیز آزمون EDX به عمل آمد که نتایج وجود عنصر سدیم را در ساختار پلیمر تأیید می‌کند (شکل ٤).

شکل٢- تصویر نقشه عنصری سدیم (Na Map) از سطح نمونه پلی‌آکریل‌آمید آنیونی با ٣٠ درصد آب‌کافت.

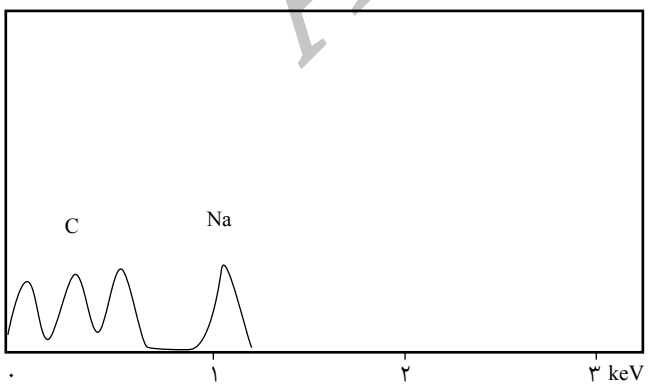


شکل ٣ - تصویر SEM از سطح نمونه پلی‌آکریل‌آمید آنیونی با ٣٠ درصد آب‌کافت.

اثر پلیمر تولید شده بر تثبیت‌کنندگی خاک رس

اثر تثبیت‌کنندگی پلیمرهای تهیه شده با مقادیر متفاوت آب‌کافت شامل ١٠، ٢٠ و ٣٠ درصد روی خاک رس و نمونه شاهد (خاک رس بدون پلیمر) در شکل‌های ٥ و ٦ نشان داده شده است. در مقایسه با نمونه شاهد، نمونه‌های حاوی پلیمر از پیوستگی خوبی برخوردار بوده و در زیر بارش آب هیچ شکنندگی در سطح این نمونه‌ها مشاهده نشده است.

در این تصاویر یکنواختی سطح خاک‌رس در نمونه‌های حاوی پلیمر در مقایسه با نمونه شاهد به وضوح قابل مشاهده است. سطح خاک رس بدون پلیمر شکننده و شکاف‌دار است، اما نمونه‌های حاوی پلیمر کاملاً یکنواخت و از پیوستگی خوبی برخوردارند. به طور کلی، جذب پلیمر به اجزای خاک به خواص پلیمر (وزن



شکل ٤- بررسی وجود عنصر سدیم به وسیله آزمون EDX در خاکستر پلی‌آکریل آمید آنیونی تهیه شده.

Archive of SID

(الف)

(ب)

شکل ۵- نمونه‌های خاک رس ۲٤ h پس از افزودن آب: (الف) نمونه شاهد و (ب) نمونه حاوی پلیمر.

مولکولی، نوع و چگالی بار پلیمر) و خواص و ساختار خاک (نوع و بافت خاک، مقدار مواد آلی و نوع یون‌های موجود در آن) بستگی دارد. خاک‌های رس متداول معمولا سیلیکات لایه‌ای هستند. شبکه بلوری آنها شامل لایه‌های دوبعدی است که در هر لایه زنجیری از چهاروجهی‌های سیلیس اکسیژن به طور متوالی به هم متصل شده‌اند. بین این لایه‌ها کاتیون‌های فلزی قابل تعویض از قبیل سدیم، منیزیم، آلومینیم و لیتیم وجود دارد.

به طور کلی، ذرات خاک دارای ماهیت بار منفی روی سطح هستند. از این رو، در پلی‌الکترولیت آنیونی بر خلاف پلیمرهای غیریونی دافعه بار روی زنجیر پلیمر و ذرات خاک مانع از ورود این ترکیبات به داخل فضای لایه‌های سیلیکاتی خاک می‌شود. بنابراین، در پلیمرهای آنیونی جذب به سطح بیرونی قابل دسترس لایه‌های خاک محدود می‌شود. ماهیت برهم‌کنش بین پلیمر آنیونی و سطح خاک هنوز به طور کامل شناخته نشده است، اما پیوند هیدروژنی و تبادل لیگاند دو ساز و کار پیشنهادی برای برهم‌کنش این ترکیبات با خاک است [۷].

تشکیل پیوند هیدروژنی معمولا بین گروه آمید پلیمر و گروه‌های هیدروکسیل آزاد سطح خاک اتفاق می‌افتد، در حالی که در تبادل لیگاند، گروه‌های کربوکسیلیک در ساختار پلیمر برای تشکیل کمپلکس کوئوردیناسیونی وارد لایه کوئوردینانس داخلی آلومینیم قرار گرفته در لبه سطح خاک می‌شود. از طرفی، چون پلیمر آنیونی و سطح خاک هر دو بار منفی دارند، نیروی دافعه الکتروستاتیک بین آنها از جذب پلیمر روی خاک به روش هیدروژنی و تبادل لیگاند ممانعت می‌کند. بنابراین، فرایند جذب براساس رقابت بین برهم‌کنش جاذبه پلیمر با ذرات خاک و نیروهای دافعه الکتروستاتیک بین آنها کنترل می‌شود. در این شرایط، وجود یون مثبت سدیم در ساختار پلیمر به عنوان یون تک‌ظرفیتی با بار مخالف و داشتن قابلیت غربال‌گیری بار قوی و تشکیل لایه دوگانه الکتریکی موجب کاهش دافعه الکتروستاتیک بین ذرات منفی شده و امکان دسترسی و جذب بیشتر مولکول‌های پلی‌الکترولیت آنیونی را روی سطح خاک فراهم می‌کند [۷،۱۵،۱٦]. پلیمر شبیه کاه در ساختار کاه گل اما بسیار سخت‌تر و با زمان ماندگاری طولانی‌تر با اجزای خاک تشکیل کامپوزیت می‌دهد. به این ترتیب، موجب به هم پیوستگی ذرات خاک و تقویت خواص آن می‌شود.

شکل ٦ – نمونه خاک رس حاوی پلیمر حین بارش آب.

Archive of SID

www.SID.ir

اثر چگالی بار پلیمر بر سختی خاک

در بررسی اثر افزودن نمونه‌های پلیمری حاوی چگالی بار ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد به خاک رس دیده شد که هر چه مقدار چگالی بار پلیمر بیشتر می‌شود، سختی خاک افزایش می‌یابد. مطابق نتایج، با افزایش چگالی بار پلیمر از ۱۰ تا ۳۰ درصد مقادیر سختی خاک به ترتیب برابر با ۵۳/۱، ۸۱/۵ و ۸۶/۳ Shore A می‌شود. به طور کلی، مقدار چگالی بار در پلیمرهای آنیونی برای کاربردهای خاک از ۲ تا ۴۰ درصد می‌تواند تغییر کند. پلیمرها با چگالی بار کم (۲٪) به دلیل کم بودن نیروی دافعه بین بارهای منفی تمایل به تشکیل ساختار مارپیچ محکم دارند. پلیمرها با چگالی بار زیاد نیز به دلیل تمایل ترکیبی زیاد بین بار منفی و کاتیون مثبت ساختار مارپیچ دارند. اما، مقدار چگالی بار ۳۰ درصد بیشینه مقدار بار است که مانع از تشکیل ساختار مارپیچ شده و ساختار پلیمر را برای تشکیل توده بزرگ به شکل زنجیر نگه می‌دارد. در این پژوهش نیز بار منفی به مقدار ۳۰ درصد به عنوان مقدار بهینه انتخاب شده است که با نتایج سایر پژوهشگران مطابقت دارد [۱۷،۱۸].

به طور کلی، کاربرد پلی‌آکریل آمید آنیونی در تثبیت خاک بر این اساس است که با اتصال ذرات ریز خاک به یک‌دیگر موجب تشکیل ذرات بزرگ‌تر می‌شود. این امر موجب مقاوم شدن خاک در برابر فروپاشی، پراکنش و نیروهای برشی می‌شود و در نتیجه استحکام خاک افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، پلی‌آکریل آمید آنیونی از راه دو ساز و کار افزایش انبوهش ذرات ریز و نیز جلوگیری از تفکیک ذرات موجب اصلاح و بهبود پایداری خاک می‌شود. افزون بر این، پلی‌آکریل آمید آنیونی با افزایش حجم خلل و فرج و نفوذپذیری خاک موجب افزایش نفوذ و کاهش فرسایش خاک می‌شود [۱۷،۱۸]. شایان ذکر است، پلی‌آکریل آمید به آهستگی در اثر فرایندهای شیمیایی، زیستی، نورشیمیایی و مکانیکی (مانند سایش، یخ‌زدگی یا گدازش) در خاک تخریب می‌شود. طبق پژوهش‌های انجام شده پلی‌آکریل آمید هرساله به مقدار تقریبا ۱۰ درصد تخریب و به کربن و نیتروژن تبدیل می‌شود، بدین ترتیب باعث افزایش منابع مغذی خاک نیز می‌شود [۱۹].

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، پلی‌الکترولیت آنیونی بر پایه آکریل آمید با درصدهای مختلف آب‌کافت به روش پلیمرشدن رادیکالی در محلول تهیه و ساختار شیمیایی نمونه‌های تهیه شده به روش طیف‌سنجی تأیید شد. وزن مولکولی نمونه‌های تهیه شده با دستگاه پراکندگی نور لیزری حدود $1/2 \times 10^{7}$ g/mol مشخص شد. با بررسی رفتار ریولوژیکی محلول پلیمرها به روش گرانروی‌سنجی مشخص شد، در پلیمرهای حاصل گرانروی با افزایش سرعت برش کاهش می‌یابد. این امر حاکی از رفتار غیرنیوتنی محلول این پلیمرهاست. تصاویر نقشه عنصری سدیم، میکروسکوپی الکترونی پویشی و آزمون EDX وجود سدیم و پراکندگی یکنواخت آن را در سطح پلیمر و نیز در نمونه خاکستر حاصل از پلیمر به خوبی نشان می‌دهد. در نهایت، کارایی پلی‌الکترولیت آنیونی بر پایه آکریل‌آمید تهیه شده با وزن‌های مولکولی یکسان و مقادیر مختلف بار منفی به عنوان تثبیت‌کننده خاک ارزیابی شد. نتایج نشان می‌دهد، پلی‌الکترولیت آنیونی بر پایه آکریل آمید با ۳۰ درصد وزنی بار منفی نسبت به نمونه‌های دارای ۱۰ و ۲۰ درصد بار منفی، باعث پیوستگی و چسبندگی بهتر ذرات خاک شده و به این ترتیب موجب تقویت خواص خاک می‌شود. از سوی دیگر، استفاده از پلی‌آکریل آمید آنیونی با زمان ماندگاری طولانی و دوست‌دار محیط زیست بودن نسبت به مالچ‌های نفتی از ویژگی‌های پلیمر تهیه شده در کاربردهای بیابان‌زدایی است. از این رو، می‌توان با تولید پلیمرهای با وزن‌های مولکولی زیاد دارای عناصر معدنی در ساختار آنها سبب افزایش چسبندگی خاک به ویژه در بافت‌های سبک برای کاربرد در بیابان‌زدایی شد.

مراجع

1. Jahanjo B., *The Chemical Effect of Polyacrylamide on the Diffusion and Soil Erosion Control in the Irrigation,* MSc Thesis, Faculty of Agricultural, Tehran University, 2000.
2. Ahmadi H., *Applied Geomorphology, Water-Erosion*, Tehran University, **1**,1996.
3. Kurenkov V.F and Myagchenkov V.A., *Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamon J.C. (Ed.), CRC, **1**, 47-61, 1996.
4. Sepaskhah A.R. and Bazrafshan-Jahromi A.R., Controlling Runoff and Erosion in Sloping Land with Polyacrylamide under a Rainfall Simulator, *Biosystem. Eng*., **93**, 469–474, 2006.
5. Shekofteh H., The Chemical Effect of Polyacrylamide on the Soil Erosion, *Iran. J. Agricul. Sci*., **36**, 177-186, 2006.

Archive of SID
www.SID.ir

6. Ben-Hur M., Faris J., Malik M., and Letey J., Polymer as Soil Conditioners under Consecutive Irrigations and Rainfall, *Soil Sci. Soc., Am. J.*, **53**, 1173-1177, 1989.
7. Lu J.H., Wu L., and Letey J., Effects of Soil and Water Properties on Anionic Polyacrylamide Sorption, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 578-584, 2002.
8. Rabiee A., Zeynali M.E., and Baharvand H., Synthesis of High Molecular Weight Partially Hydrolyzed Polyacrylamide and Investigation on Its Properties, *Iran. Polym. J.*, **14**, 603-608, 2005.
9. Russel W.B., Saville D.A., and Schowalter W.R., *Colloidal Dispersions*, Cambridge University, UK, 258-309, 1991.
10. Ye M., Han D., and Shi L., Studies on Determination of Molecular Weight for Ultra-high Molecular Weight Partially Hydrolyzed Polyacrylamide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 317-322, 1996.
11. Vahabi J. and Nikkami D., Assessing Dominant Factors Affecting Soil Erosion Using a Portable Rainfall Simulator, *Int. J. Sediment. Res.*, **23**, 376-386, 2008.
12. Zeynali M.E., Rabiee A., and Baharvand H., Synthesis of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide and Investigation of Solution Properties (Viscosity Behaviour), *Iran. Polym. J.*, **13**, 479-484, 2004.
13. Entry J.A. and Sojka R.E., Polyacrylamide Preparations for Protection of Quality Threatened by Agricultural Runoff Contaminants, *Environment Pollution*, **120**, 191–200, 2002.
14. Green V.S., Stott D.E., Norton L.D., and Graveel J.G., Polyacrylamide Molecular Weight and Charge Effects on Infiltration under Simulated Rainfall, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **64**, 1786–1791, 2000.
15. Rabiee A., Acrylamide-Based Anionic Polyelectrolytes and their Applications: A Survey, *J. Vinyl Add. Technol.*, **16**, 111-119, 2010.
16. Green V.S. and Stott D.E., Polyacrylamide: A Review of the Use, Effectiveness and Cost of a Soil Erosion Control Amendment, *10th International Soil Conservation Organization Meeting*, Purdue University and the USDA-ARS National Soil Erosion Research Laboratory, 384-389, May 24-29, 1999.
17. Arjunan J., *Application of Polyacrylamide to Enhance Silt Fence Performance*, MSc Thesis, Kongu Engineering College, Bharathiar University, Erode, India, 2001,
18. Malik M. and Letey J., Adsorption of Polyacrylamide and Polysaccharide Polymers on Soil Materials, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**, 380-383, 1991.
19. Entry J.A. and Sojka R.E., Carbon and Nitrogen Stable Isotope Ratios can Estimate Anionic Polyacrylamide Degradation in Soil, *Geoderma*, **145**, 8–16, 2008.

Archive of SID

www.SID.ir