



سنتز و خواص رئولوژیکی پلی (آکریل آمید-کو-آکرلیک اسید) مورد استفاده به‌عنوان تثبیت‌کننده خاک

محمدرضا منافی

دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، تهران، ایران
mr_manafi@azad.ac.ir

پدرام منافی

گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، واحد ماهشهر، ماهشهر، ایران
Pedram_manafi@aut.ac.ir

هبه دقه

پژوهشکده فیزیک، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
Hebeh.deghaeh@gmail.com

چکیده

امروزه استفاده از مالچ‌های پلیمری از جمله پلیمرهای بر پایه آکریل آمید به دلیل دوست‌دار محیط‌زیست بودن، ایمنی و قیمت ارزان آن‌ها در حال گسترش است. در این پژوهش برای اولین بار از کوپلیمر بر پایه آکریل آمید و آکرلیک اسید در مقیاس کرت کوچک و در شرایط آزمایشگاهی جهت استفاده در خاک برای پیوستگی و جلوگیری از هدررفت آن استفاده گردید. ابتدا این کوپلیمر با روش پلیمریزاسیون رادیکالی و محلول در آب سنتز و با استفاده از طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری و تجزیه گرم‌اوزن‌سنجی شناسایی شد. همچنین برای محاسبه چگالی بار منفی نمونه‌های سنتزی از روش تیتراسیون استفاده شد. با افزایش چگالی بار منفی زنجیر پلیمری، ویسکوزیته ظاهری با نرخ بیشتری کاهش می‌یابد. بنابراین، در حضور آکرلیک اسید، یون‌های منقبض و کروی شده، کانفورماسیون کلافی شکل به خود می‌گیرند. در نهایت، هدررفت خاک به وسیله کوپلیمر سنتز شده در تیمارهای پژوهش که شامل کوپلیمر با مقادیر مختلف مصرف $0.4, 0.6, 1, 2, 3, 4, 6$ به روش محلول در آب و اسپری روی سطح خاک قبل از اجرای بارش مصنوعی تعیین شد و همچنین پیوستگی آن در 30 min بارندگی مورد مطالعه قرار گرفت.

کلید واژه‌ها: کوپلیمر، هدررفت خاک، آکریل آمید، آکرلیک اسید، خواص رئولوژیکی.

مقدمه

بر اساس تعریف کنوانسیون بیابان‌زایی، بیابان‌زایی یا بیابانی شدن پدیده‌ای است که در اثر عملکرد نادرست طبیعت و انسان پدید می‌آید. به عبارت بهتر، تخریب سرزمین در مناطق خشک و نیمه‌خشک و خشک نیمه مرطوب در اثر عواملی مانند عوامل انسانی و عوامل طبیعی. شایان ذکر است، این پدیده، یک ششم جمعیت جهان، ۷۰٪ اراضی خشک که بیش از ۶ میلیارد هکتار می‌شود و همچنین یک چهارم مساحت جهان را تحت تأثیر اثرات منفی خود قرار می‌دهد. متأسفانه بیابان‌ها هر سال گسترش می‌یابند و یکی از علل آن قطع بی‌رویه درختان و تخریب مراتع است. فرسایش خاک و بیابانی شدن از جمله فرآیندهایی هستند که منابع آب و خاک کشور ما را به شدت تهدید می‌کنند.

دو عامل اصلی را می‌توان علت وقوع فرسایش خاک دانست: از بین رفتن پوشش گیاهی طبیعی خاک و کشت گیاهانی که پوشش گیاهی کافی فراهم نموده و قسمتی از خاک را برهنه می‌گذارند. کشت نباتات کرتی مانند ذرت و سیب‌زمینی، به‌خصوص اگر کرت‌ها در جهت شیب زمین باشد، پوشش کافی به خاک نداده، فرسایش و از بین رفتن خاک را تشدید می‌کنند. هرچند این پدیده طبیعی بوده و جلوگیری از آن اجتناب‌ناپذیر است، اما کاهش سرعت فرسایش خاک امکان‌پذیر است [۱].

امروزه استفاده از مالچ‌های پلیمری از جمله پلیمرهای بر پایه آکریل آمید به دلیل دوست‌دار محیط‌زیست بودن، ایمنی و قیمت ارزان آن‌ها در حال گسترش است. پلی آکریل آمیدها، بی‌بو، بی‌رنگ و بدون خاصیت آلایندگی در آب‌های سطحی و زیرزمینی، بافت‌های گیاهی و خاک می‌باشند. بار فعال متصل به پیکره شیمیایی پلی آکریل آمید تعیین‌کننده نوع آن می‌باشد که بر این اساس با توجه به خصوصیات آن به چهار نوع آنیونی، کاتیونی، دوخصلتی (آمفوتری) و غیریونی دسته‌بندی می‌شوند که نوع آنیونی آن در کشاورزی دارای اهمیت است. پلی آکریل آمید آنیونی دارای بار منفی است و

چگالی بار و قدرت اسیدی گروه‌های عاملی به کار رفته در ساختار آن نقش مهمی را ایفا می‌کنند و به نوع قوی و ضعیف با چگالی بار زیاد یا کم دسته‌بندی می‌شوند [۲-۴].

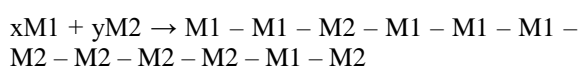
انجام پژوهش در ارتباط با استفاده از افزودنی‌های پلیمری به منظور اصلاح خصوصیات فیزیکی خاک به‌عنوان یکی از تیمارهای مهم مدیریت منابع خاک و آب از اوایل سال ۱۹۵۰ شروع شد. اما کاربرد پیشرفته پلی آکریل آمید به اواخر دهه ۱۹۹۰ برمی‌گردد [۵]. هرچند پژوهش‌های مختلفی در رابطه با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خاک در اثر کاربرد پلی آکریل آمید در نقاط مختلف جهان گزارش شده است [۶-۱۳]. ولی کاربردهای محدودتری برای مهار فرسایش خاک و تولید رسوب گزارش شده است. در همین خصوص، پژوهشگران با هدف کنترل غلظت رسوب و فسفر خروجی از افزودنی پلی آکریل آمید در سه سطح ۵/۱ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر از آب آبیاری استفاده کردند. نتایج حاصل از پژوهش آن‌ها، نشان دهنده تأثیر پلی آکریل آمید در کاهش رسوب و عدم تأثیر آن در کاهش فسفر محلول در آب بوده است [۱۴]. ربیعی و همکاران در سال ۲۰۱۰ پلی الکترولیت آنیونی بر پایه آکریل آمید با وزن مولکولی بیش از $10 \times 10^6 \text{ g/mol}$ به‌عنوان تثبیت‌کننده خاک تولید و اثر آن بر خواص خاک را بررسی کردند. طبق نتایج در پلیمرهای حاصل، گرانیوی با افزایش سرعت برش کاهش یافت. نتایج بررسی‌ها نشان داد، پلی الکترولیت آنیونی بر پایه آکریل آمید می‌تواند ضمن چسبندگی بهتر ذرات خاک موجب تقویت خواص آن نیز شود و سازوکار نحوه برهمکنش این پلیمرهای باردار با ذرات خاک با سه سازوکار جذب، پلزدن و خنثی‌سازی بار انجام می‌شود [۱۵].

Awad و همکاران (۲۰۱۴) اثر چند نوع پلیمر از جمله پلی آکریل آمید به‌منظور بهبود ساختمان خاکدانه‌ها و کاهش فرسایش خاک را بررسی کردند و اظهار داشتند این ترکیب پلیمری ضمن بهبود خصوصیات فیزیکی خاک می‌تواند در

انجام شد. همچنین برای منومر آکرلیک اسید، یک قطره از منومر بین یک زوج از صفحات صیقل یافته سدیم کلرید (NaCl) قرارداده شدند تا لایه نازکی از منومر بین دو صفحه تشکیل گردد. تجزیه وزن سنجی گرمایی برای اندازه گیری تغییرات جرم نمونه به عنوان تابعی از دما به کار می رود و دستگاه TGA تغییرات وزن ماده را به صورت کمی اندازه گیری می کند. نمونه ها از دمای اتاق تا 600°C با نرخ حرارتی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در دستگاه با مدل STA 1640 ساخت کشور انگلستان تحت اتمسفر نیتروژن بررسی شدند. از pH سنج رقمی مدل Corning 240 ساخت کشور آمریکا برای اندازه گیری قدرت اسیدی استفاده شد. جرم مولکولی نمونه ها با استفاده از دستگاه پراکندگی نور لیزری مدل SEMATech 633 در طول موج 633 nm و ساخت کشور فرانسه اندازه گیری شد.

سازوکار واکنش کopolymerizاسیون مونومر آکرلیک اسید و مونومر اکریل آمید

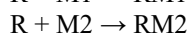
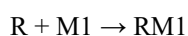
در این پژوهش از روش پلیمریزاسیون زنجیره ای و محلول در آب استفاده می شود. به طور کلی کopolymerizاسیون مونومر آکرلیک اسید و مونومر اکریل آمید به صورت زیر بیان می شود:



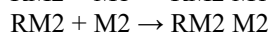
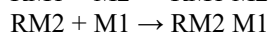
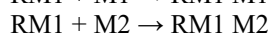
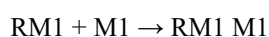
که در اینجا $M1$ مونومر آکرلیک اسید و $M2$ مونومر اکریل آمید می باشد.

همچنین سازوکار واکنش به صورت زیر می باشد:

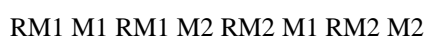
مرحله آغازین



مرحله انتشار



مرحله پایانی



دسترسی و تجزیه بقایای گیاهی نیز تأثیر مثبت داشته باشد [۱۶].

Shin و همکاران (۲۰۱۳) اثر افزودن پلی آکریل آمید به همراه چند افزودنی دیگر شامل خاک اره، کاه و کلش و ژپس، و اثر آن ها بر کاهش روان آب و آلاینده های غیر نقطه ای را بررسی کردند که در صورت افزودن پلی آکریل آمید، مقدار روان آب $63/3$ درصد کاهش پیدا کرده و تقریباً هیچ گونه رسوبی از پلات ها تولید نشد [۱۷]. در این پژوهش برای اولین بار از کopolymer بر پایه آکریل آمید و آکرلیک اسید در مقیاس کرت کوچک و در شرایط آزمایشگاهی جهت استفاده در خاک برای پیوستگی و جلوگیری از هدررفت آن استفاده گردید. ابتدا این کopolymer با روش پلیمریزاسیون زنجیره ای رادیکالی و محلول در آب سنتز و با استفاده از طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه و تجزیه گرماوزن سنجی شناسایی شد. همچنین برای محاسبه چگالی بار منفی نمونه های سنتزی از روش تیتراسیون و برای تعیین جرم مولکولی از ویسکومتر و معادله های مربوط به آن استفاده شد. در نهایت، هدررفت خاک همراه و بدون کopolymer سنتزی برآورد گردید و همچنین پیوستگی آن مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش ها

مونومر اکریل آمید و مونومر آکرلیک اسید از شرکت سیگما آلدریچ تهیه شدند و مواد شیمیایی استفاده شده شامل سدیم هیدروکسید، پتاسیم پرسولفات، اسید کلریدریک و اتانول بودند که از شرکت مرک تهیه گردیدند.

دستگاه ها و شناسایی نمونه ها

از دستگاه طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه FTIR-Bruker مدل EQUINOX 55 ساخت کشور آمریکا برای شناسایی گروه های عاملی موجود در ساختار شیمیایی کopolymer سنتز شده استفاده گردید. پس از اختلاط کopolymer خشک شده و همچنین مونومر آکریل آمید که جامد است با KBr و تهیه قرص، طیف سنجی نمونه ها در محدوده $4000-600\text{ cm}^{-1}$

سنتر نمونه‌های پلی الکترولیت

برای سنتر نمونه‌های پلی الکترولیت آنیونی، ابتدا محلول M ۱/۲۵ از مونومرهای آکریل آمید و آکرلیک اسید به‌طور جداگانه در آب تهیه، سپس محلول‌های آکریل آمید و آکرلیک اسید را طبق نسبت‌های موجود در جدول ۱ داخل بالون دو دهانه که یک دهانه ورودی گاز خنثی نیتروژن و دهانه دیگر جهت رفلاکس بوده، افزوده گردید به طوری که حجم محلول ۱۰۰ ml شود و همچنین مجموع غلظت مونومر آکریل آمید و مونومر آکرلیک اسید M ۱/۲۵ می‌باشد. گاز نیتروژن به مدت ۱۰ min از مخلوط واکنش عبور داده شد تا مخلوط کاملاً عاری از اکسیژن شود. سپس ۱ ml آغازگر پتاسیم پر سولفات ۱۰ mmol به آن اضافه‌شده و دمای واکنش تا ۶۵ °C افزایش یافت. واکنش به مدت ۴ hr در این دما ادامه یافت تا پس از تکمیل واکنش، این مخلوط درون اتانول هم زده و رسوب داده شد. محصول در دمای ۶ °C در خلأ خشک شد و در نهایت به همین ترتیب، نمونه‌های پلی الکترولیت آنیونی با نسبت‌های مولی متفاوت تهیه گردیدند که در جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه کوپلیمر تهیه شده در محلول آبی می‌باشد. همچنین لازم به ذکر است که ظاهر نمونه‌ها یک مایع گرانبه و شفاف بود که پس از افزایش الکل کاملاً رسوب کرد و دارای رنگ سفید شد. مقدار آغازگر و زمان واکنش در همه نمونه‌ها ثابت بودند و بر ظاهر نمونه‌ها اثر نداشتند.

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی نمونه کوپلیمر تهیه شده در محلول آبی

نمونه	محلول ۱/۲۵M آکریل آمید (ml)	محلول ۱/۲۵M آکرلیک اسید (ml)
PA۱۰	۱۰	۹۰
PA۲۰	۲۰	۸۰
PA۳۰	۳۰	۷۰
PA۴۰	۴۰	۶۰
PA۵۰	۵۰	۵۰

محاسبه چگالی بار منفی نمونه‌های سنتزی

مقدار چگالی بار منفی نمونه‌های سنتزی تهیه شده به روش تیتراژ کردن به دست آمد. ۱ گرم از کوپلیمر در ۲ لیتر آب مقطر حل شد. pH سنج رقمی بعد از افزودن کلریدریک اسید ۰/۱ نرمال به محلول، روی ۳/۴ تنظیم شد. سپس، این محلول با محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال تیتراژ شد تا pH آن تا خنثی شدن پیش رفت. تعداد گروه‌های اکریلات موجود در نمونه پلیمر برابر با تعداد اکی والان گرم سدیم هیدروکسید مصرف شده برای افزایش pH محلول از ۳/۴ به ۷ می‌باشد. چگالی بار منفی در ساختار پلیمر برابر تعداد گروه‌های اکریلات موجود در پلیمر است که با توجه به حجم محلول سدیم هیدروکسید مصرف شده محاسبه می‌گردد.

اندازه‌گیری ویسکوزیته

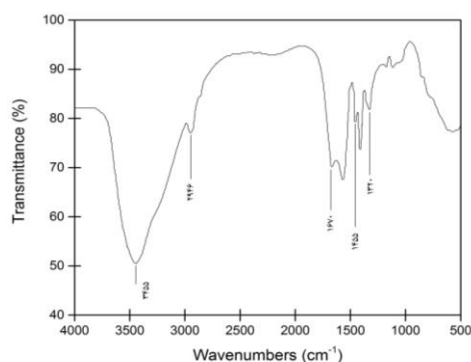
از حل پلیمرهای خشک در محلول آبی NaCl، محلول‌های پلیمری ساخته شدند. ویسکوزیته ذاتی نمونه‌ها توسط ویسکومتر آبلود در دمای ۲۵ °C انجام شد. برون‌یابی از پنج غلظت (۰/۰۳، ۰/۰۶، ۰/۰۹، ۰/۱۲ و ۰/۱۵) محلول‌ها برای دستیابی به ویسکوزیته ذاتی استفاده شد.

برای به دست آوردن گرانبه‌های ظاهری، از پلیمرهای تهیه شده محلول‌های ۵ g/L تهیه شد و آن‌ها در دمای ۲۵ °C و نرخ‌های برش مختلف (۲۰، ۳۰، ۵۰، ۶۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ rpm)، به وسیله گرانبه‌های سنج چرخشی بروکفیلد به دست آمد. سپس، تغییرات گرانبه‌های نمونه‌ها برحسب نرخ برش رسم شد تا منحنی گرانبه‌های ظاهری نمونه‌ها به دست آید [۱۸].

- تیمارها و کرت‌های مورد استفاده در پژوهش

تیمارهای پژوهش که شامل کوپلیمر با مقادیر مختلف مصرف ۰/۴، ۰/۶، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۶ گرم در مترمربع به روش محلول در آب و اسپری روی سطح خاک قبل از اجرای بارش مصنوعی به سبب مؤثر بودن آن در مهار فرسایش انجام شد. تعداد کل تیمارهای آزمایشی در مجموع ۲۴ عدد بوده

وجود پیک مشخصه در 1670 cm^{-1} نشان دهنده گروه CONH_2 و همچنین پیک در محدوده 3455 cm^{-1} بیانگر ارتعاش کششی گروه های هیدروکسیلی می باشد. پیک در محدوده 2946 cm^{-1} وجود گروه های CH در زنجیره اصلی را ثابت می کند. عدم ظهور پیک در ناحیه $1630-1635\text{ cm}^{-1}$ نمایانگر پیشرفت کامل واکنش می باشد چراکه تمام مونومرها مصرف شده و پیوند $\text{C}=\text{C}$ وجود ندارد. بررسی این نتایج، اثباتی برای سنتز کوپلیمر پلی آکریل آمید و پلی آکرلیک اسید می باشد.



شکل ۱: طیف زیر قرمز کوپلیمر آکریل آمید و پلی آکرلیک اسید

تجزیه گرماوزن سنجی

از دیگر روش های ارزیابی برای بررسی و حصول اطمینان از سنتز کوپلیمر، روش تجزیه گرماوزن سنجی آن است. دمانگاشت کاهش وزن نمونه در شکل ۲ نشان داده شده است و همان طور که نمودار آنالیز وزن سنجی گرمایی کوپلیمر نشان می دهد کاهش وزن در سه مرحله صورت می گیرد. مرحله اول ۱۰٪ وزن کوپلیمر در محدوده دمایی $200-250\text{ }^\circ\text{C}$ کم می شود که وزن کم شده در این مرحله به دلیل وجود مولکول های آب به دلیل آب دوستی زیاد این کوپلیمر می باشد و همچنین، تشکیل انیدرید به وسیله پلی آکرلیک اسید باقیمانده و از دست دادن گروه های آمونیاکی این کاهش جرم اتفاق می افتد. مرحله دوم از دمای $300\text{ }^\circ\text{C}$ - ۲۰۰ شروع و حدود ۳۰٪ از وزن کوپلیمر کم می شود که احتمالاً گروه های انیدریدی پلی آکرلیک اسید حذف می شوند. مرحله سوم کوپلیمر بیشترین وزن خود که

است. هر کدام از مقادیر مورد استفاده در ۲۰۰ میلی لیتر از آب شهری حل و پس از حل شدن کامل کوپلیمر، محلول توسط آبپاش به صورت یکنواخت روی خاک اسپری شد. مقادیر هدایت الکتریکی و pH، مورد پژوهش بر اساس نتایج آزمایشگاهی، به ترتیب $137/3$ میکروموس بر سانتی متر و $8/2$ بوده است. نمونه های خاک با شیب ۵٪ به فاصله ۴۰ cm زیر بارش آب با شدت ۲۳ mm/h به مدت ۱۵ min با توجه به سایر پژوهش ها تعیین شدند [۱۹].

اندازه گیری هدررفت خاک

به منظور تعیین روند تغییرات هدررفت خاک و رسوب خروجی از سطح مطالعاتی با افزایش مقدار کوپلیمر در مدت ۳۰ دقیقه بارش، در تمام تیمارها، اقدام به نمونه برداری روان آب و رسوب در گام های زمانی مشخص شامل سه نمونه در هر دو دقیقه پس از شروع روان آب، سه نمونه در هر سه دقیقه و هر ۵ دقیقه تا انتهای بارش شد. سپس تا انتهای مدت زمان بارش طبق گام های زمانی ذکر شده، نمونه ها رأس زمان در نظر گرفته شده از خروجی سطح مطالعاتی به درون ظروف پلاستیکی جمع آوری شدند. سپس با استفاده از استوانه مدرج مقدار روان آب محتوی رسوب قرائت شد. از کلیه نمونه ها یک نمونه یکنواخت از روان آب و رسوب خروجی به میزان ۱۰۰ میلی لیتر جدا گردید. سپس به مدت ۲۴ ساعت درون آن در دمای $105\text{ }^\circ\text{C}$ قرار داده شد. با توجه به تیمارها، تکرارها و گام های زمانی مطالعاتی در مجموع، ۲۱۶ نمونه روان آب و آنالیزهای مربوطه برای آن ها اجرا و برداشت گردید.

یافته ها و بحث

طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه

ساختار شیمیایی نمونه های تهیه شده به کمک طیف سنجی FTIR در **Error! Reference source not found** نشان داده شده است. ارتعاش کششی گروه های C-O و C-N به ترتیب در نواحی 1320 و 1455 cm^{-1} به دست آمده است.

بلندتر امکان برقراری اتصال را با تعداد بیش‌تری از ذرات خاک فراهم می‌کند [۲۳-۲۴].

جدول ۲- چگالی بار و جرم مولکولی نمونه‌ها

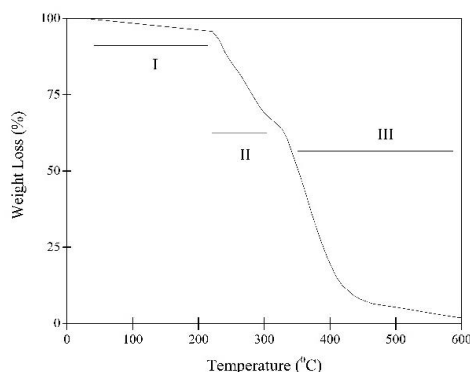
جرم مولکولی $\times 10^6$ (gr/mol)	چگالی بار منفی (%)	حجم سدیم هیدروکسید مصرفی نمونه شاهد (ml)	حجم سدیم هیدروکسید مصرفی تهیه‌شده (ml)	مقدار آکریل آمید (%)	نمونه
۹/۸۸	۴۸/۲	۰/۱	۱/۲۷	۵۰	۵۰ PA
۸/۰۷	۵۷/۶	۰/۱	۲/۱۲	۴۰	۴۰ PA
۷/۰۵	۶۸/۳	۰/۱	۳/۴۵	۳۰	۳۰ PA
۴/۸۶	۷۸/۹	۰/۱	۴/۷۴	۲۰	۲۰ PA
۳/۶۰	۸۸/۵	۰/۱	۵/۹۵	۱۰	۱۰ PA

همان‌طور که از جدول ۲ مشخص است با کاهش میزان مونومر آکریل آمید جرم مولکولی کوپلیمر افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد مونومر آکریل آمید در واکنش کوپلیمریزاسیون نقش اساسی برای افزایش جرم مولکولی ایفا می‌نماید [۲۵]. جرم مولکولی نمونه‌ها همان‌طور که در قسمت‌های قبل گفته شد با کمک دستگاه پراکندگی نور لیزری محاسبه شد و با توجه به شرایط یکسان واکنش برای تهیه تمام نمونه‌ها، جرم مولکولی نمونه‌های تهیه شده در محدوده $g/mol \times 10^6$ ۹/۸۸-۳/۶۰ به دست آمد.

بررسی گرانروی کوپلیمرها

به دلیل وجود برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین گروه‌های بار منفی در زنجیره‌های پلیمری، محلول‌های پلی‌الکترولیت رفتار کاملاً متفاوتی با پلیمر خالص دارند. برای محاسبه ویسکوزیته ذاتی، نمودار η_{sp}/C برحسب C رسم می‌گردد. اما از آنجایی که این منحنی دارای بیشینه است، نمی‌توان از آن برون‌یابی کرد. برای رفع این مشکل از راه‌حل‌های مختلفی از جمله معادله فلدور^۱ یا افزودن برخی نمک‌هایی که خاصیت بار ظاهری دارند، استفاده می‌گردد

حدود ۶۰٪ است در دماهای بین ۳۰۰-۶۰۰ °C از دست می‌دهد. دلیل وقوع این پدیده سوختن زنجیره اصلی و تخریب کوپلیمر می‌باشد. همچنین در این محدوده دمایی (بالای ۴۵۰ °C)، کربونیزاسیون نیز اتفاق می‌افتد [۲۰-۲۱].



شکل ۲: دمانگاشت کوپلیمر پلی آکریل آمید و پلی آکرلیک اسید

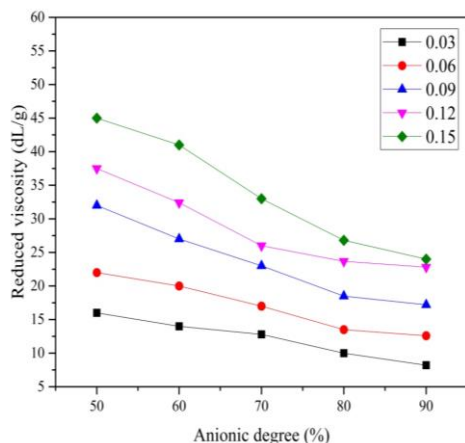
بررسی چگالی بار کوپلیمر آکریل آمید و آکرلیک اسید سنتز شده

منظور از چگالی بار تعداد گروه‌های COOH در ساختار پلیمر است که در اثر کوپلیمریزاسیون به دست آمده است. تثبیت و چسبندگی ذرات خاک با افزایش چگالی بار منفی بهبود پیدا می‌کند یعنی وجود گروه‌های عاملی کربوکسیلیک در پلیمر باعث اتصال اجزای خاک با پلیمر می‌گردد [۲۲]. با استفاده از روش تیتراسیون درصد بار منفی محاسبه شد که با افزایش میزان مونومر اولیه، بار منفی در کوپلیمر حاصل افزایش یافت، به عبارت بهتر با افزایش گروه‌های کربوکسیلیک در ساختار پلیمر، سازگاری خاک با آن افزایش یافته است (جدول ۲). بررسی جرم مولکولی نمونه‌ها شاخص بسیار مهم در افزایش کاربری پلی‌الکترولیت‌ها در صنعت کشاورزی، جرم مولکولی آن‌ها می‌باشد. 10^7 gr/mol و بیش‌تر، جرم مولکولی مناسب پلیمر برای افزایش خواص خاک کشاورزی می‌باشد و باعث پیوستگی بیش‌تر ذرات خاک با یکدیگر می‌شود که دلیل این امر می‌تواند افزایش سطح مشترک بین پلیمر و خاک باشد. به عبارت بهتر، وزن مولکولی بیش‌تر به دلیل داشتن طول زنجیر

حضور آکرلیک اسید، یون‌های منقبض و کروی شده، کانفورماسیون کلافی شکل به خود می‌گیرند. به عبارت بهتر، حجم هیدرودینامیکی زنجیرها کاهش یافته و در نتیجه گرانروی بیش‌تر کاهش می‌یابد [۲۹]. جرم مولکولی با استفاده از معادله مارک-هاوینک محاسبه می‌گردد [۳۰]:

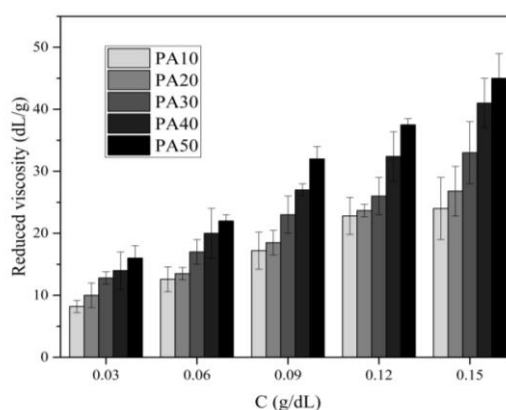
$$M_w = (10000 \times [\eta] / 3.73)^{\frac{1}{0.66}} \quad (1)$$

همان‌طور که از جدول ۲ مشاهده می‌گردد مقادیر جرم مولکولی بالا می‌باشد. طبق این مقادیر مشاهده می‌شود که با افزایش میزان آکرلیک اسید، جرم مولکولی کاهش می‌یابد. گرانروی کاهشی با جرم مولکولی نسبت مستقیم دارد، بنابراین، می‌توان انتظار روند کاهشی از M_w ، η_{sp}/C و چگالی بار منفی را داشت که به دلیل تأثیر دافعه مونومر آکرلیک اسید بر پلیمرهای آنیونی است. در ادامه، با پیش رفتن واکنش بسپارش در مقادیر وزنی ۵۰-۹۰٪ از آکرلیک اسید، سرعت واکنش به علت تجمع بارهای منفی کاهش یافته و جرم مولکولی کوپلیمر با افزایش درجه آنیونی کوپلیمرها کاهش می‌یابد. دلیل این پدیده می‌تواند این باشد که، نیروهای دافعه بین ماکرورادیکال‌ها و مونومرها مسئول کاهش ثابت نرخ رشد زنجیرها است که در نهایت کوپلیمر با کاهش جرم مولکولی روبروست [۳۱].



شکل ۴: تغییرات ویسکوزیته کاهشی برحسب مقادیر مختلف آکرلیک اسید در کوپلیمر

[۲۶-۲۷]. در این پژوهش از شیوه دوم استفاده شد تا از برهمکنش بارهای بین سگمنت‌های کوپلیمر صرف‌نظر گردد. پس، گرانروی ذاتی باروش برون‌یابی در کوپلیمرهای محلول در نمک NaCl، ۰/۵ M بررسی شد. تغییرات گرانروی کاهشی (η_{sp}/C) برحسب C کوپلیمرها در محلول نمکی آبی در شکل ۳ نمایش داده شد. مشاهده می‌گردد که گرانروی کاهشی با افزایش غلظت پلیمر، افزایش می‌یابد.



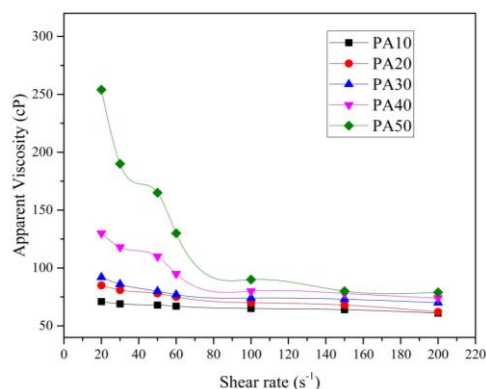
شکل ۳: تغییرات گرانروی کاهشی کوپلیمرها برحسب غلظت آن‌ها در محلول آبی نمکی در دمای ۲۵ °C

وزن مولکولی پلیمرها متأثر از متغیرهای عملیاتی فرآیند پلیمریزاسیون مانند دما، فشار، ترکیب و غلظت مونومرها و دیگر افزودنی‌ها می‌باشد. در پلیمریزاسیون زنجیری به محض شروع واکنش، پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا تولید می‌شود. تغییرات وزن مولکولی با درجه تبدیل نسبتاً کم است. از این رو افزایش ویسکوزیته به‌واسطه افزایش میزان پلیمر در مخلوط واکنش صورت می‌گیرد. از آنجایی که هدف، به‌دست آوردن کوپلیمر با جرم مولکولی بالا می‌باشد، باید غلظت آغازگر در کم‌ترین میزان خود و در دمای بهینه، استفاده شود [۲۸]. غلظت مونومر نیز از عواملی است که بر جرم مولکولی تأثیر می‌گذارد. اثر درجه آنیونی شدن بر گرانروی کاهشی و جرم مولکولی بررسی شد. کاهش گرانروی برحسب مقادیر درجه آنیونی کوپلیمر در شکل ۴ نمایش داده شد. گرانروی کاهشی با افزایش مقادیر بار منفی در زنجیره‌های کوپلیمر در مقادیر مختلف آن دیده شد. در

اثر نرخ برش بر گرانروی ظاهری

رفتار ریولوژیکی محلول رقیق پلیمرها با گرانروی سنج چرخشی بروکفیلد بررسی شد. حجم هیدرودینامیکی زنجیر پلیمر رابطه مستقیمی با گرانروی ذاتی دارد که فقط در محلول‌های رقیق می‌توان آن را به دست آورد. با توجه به مقادیر به دست آمده می‌توان دریافت که با افزایش نرخ برش، گرانروی ظاهری نمونه‌ها کم شد، یعنی محلول رفتار غیرنیوتنی رقیق شدن^۲ از خود نشان داد [۳۲]. شکل ۵ مشخص کرد که گرانروی ظاهری (η_{app})، با افزایش نرخ برش، کاهش می‌یابد. این کاهش نشان‌دهنده این مطلب است که نیروهای ویسکوز وارد بر محلول، برهمکنش‌های الکترواستاتیک ممکن بین ذرات را ضعیف می‌کند. بنابراین، با افزایش نرخ برش، زنجیرهای پلیمری در جهت جریان آرایش می‌یابند که سبب کاهش ویسکوزیته یا وقوع رفتار رقیق شدن می‌شود. با افزایش چگالی بار منفی زنجیر پلیمری، ویسکوزیته ظاهری با نرخ بیش‌تری کاهش می‌یابد. بنابراین، در حضور آکرلیک اسید، یون‌های منقبض و کروی شده، کانفورماسیون کلانی شکل به خود می‌گیرند [۲۸].

این پدیده باعث مقاومت در برابر تغییر شکل ساختار در اثر برش می‌گردد که در نهایت موجب کاهش در گرانروی می‌شود. به عبارت بهتر، با کاهش حجم هیدرودینامیکی زنجیرها، گرانروی ظاهری کاهش می‌یابد. علاوه بر این، وجود گروه‌های آب‌گریز مانند CH_3 ، در کنار گروه‌های آب‌دوست، ممکن است به مقاومت برشی کمک نماید [۳۳].



شکل ۵: اثر نرخ برش بر ویسکوزیته ظاهری کوپلیمر در دمای ۲۵ °C

نتایج حاصل از اندازه‌گیری هدررفت خاک

تغییرات هدررفت خاک حاصل از تیمارهای مختلف در فاصله زمانی‌های مختلف و تغییرات هدررفت تجمعی خاک حاصل از تیمارهای مختلف نسبت به زمان به ترتیب در شکل ۶ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که بیش‌ترین هدررفت خاک در تیمار شاهد و کم‌ترین مقدار آن در تیمار 6 gr/m^2 اتفاق افتاده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در این بخش اثر کوپلیمر با افزایش میزان آن در کاهش هدررفت خاک مؤثر است. با استفاده از نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری هدررفت خاک مجموع هدررفت خاک در مدت ۳۰ دقیقه بارندگی و میزان هدررفت خاک در هر گام زمانی مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. نتایج مؤید کاهش میزان این متغیرها در اثر استفاده از کوپلیمر نسبت به تیمار شاهد بوده است. بیش‌ترین میزان مجموع هدررفت خاک در تیمار شاهد با مقدار ۴۶ گرم و کم‌ترین میزان آن در تیمار ۶ گرم در مترمربع با مقدار ۱۱/۲۴ گرم به دست آمد. PAM از دو سازوکار باعث کاهش هدررفت خاک می‌گردد: سازوکار اول PAM در پیوستگی خاک این‌گونه است که از اتصال خاک‌های ریزتر، خاک‌های با اندازه درشت‌تر ایجاد می‌نماید که باعث افزایش مقاومت توده خاک در برابر نیروهای خارجی وارد بر آن می‌گردد و در نهایت استحکام توده خاک را افزایش می‌دهد. به عبارت بهتر، PAM از راه افزایش انبوهش ذرات ریز و نیز جلوگیری از تفکیک ذرات موجب اصلاح و بهبود پایداری خاک می‌شود و هدررفت خاک را کاهش می‌دهد.

در سازوکار دوم، PAM با افزایش حجم خلل و فرج و نفوذپذیری خاک موجب افزایش نفوذ و کاهش فرسایش خاک می‌شود [۳۴]. به همین منظور، در سطح 0 gr/m^2 از PAM که بدون کوپلیمر می‌باشد شاهد بیش‌ترین هدررفت می‌باشیم. از طرف دیگر، در بیش‌ترین میزان مصرف از PAM یعنی 6 gr/m^2 ، کم‌ترین هدررفت خاک به دست آمد.

است. بین این لایه ها کاتیون های فلزی قابل تعویض مثل سدیم، منیزیم، آلومینیم و لیتیم وجود دارد.

در مجموع، خاک دارای ماهیت بار منفی روی سطح خود می باشد و پلی الکترولیت آنیونی به علت دافعه بار روی زنجیر خود و ذرات خاک، به داخل فضای لایه های سیلیکاتی خاک وارد نمی گردد. به عبارت بهتر، پلی الکترولیت با سطح بیرونی و دسترس خاک ارتباط برقرار می کند. پیوند هیدروژنی و تبادل لیگاند، دو سازوکار پیشنهادی برای برهمکنش این ترکیبات با خاک است [۳۵].

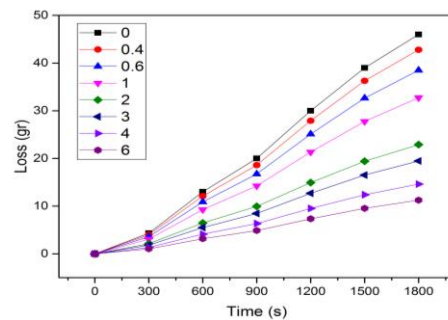
بین گروه آمید پلیمر و گروه های هیدروکسیل آزاد سطح خاک معمولاً پیوند هیدروژنی اتفاق می افتد، اما در تبادل لیگاند، گروه های کربوکسیلیک در ساختار پلیمر برای تشکیل کمپلکس کوئوردیناسیونی وارد لایه کوئوردینانس داخلی آلومینیم قرار گرفته در خارجی ترین لایه سطح خاک می شود. به عبارت ساده تر می توان گفت که با افزایش جرم مولکولی، این پدیده ها بیش تر اتفاق می افتند. از طرفی، چون پلیمر آنیونی و سطح خاک هر دو بار منفی دارند، نیروی دافعه الکتروستاتیک بین آن ها از جذب پلیمر روی خاک به روش هیدروژنی و تبادل لیگاند ممانعت می کند. بنابراین، فرآیند جذب، براساس رقابت بین برهمکنش جاذبه پلیمر با ذرات خاک و نیروهای دافعه الکتروستاتیک بین آن ها کنترل می شود.

نتیجه گیری

کوپلیمر بر پایه آکریل آمید و آکرلیک اسید با روش پلیمریزاسیون زنجیره ای و محلول در آب سنتز گردید و نتیجه های زیر را می توان از این مطالعه برداشت نمود:

- با استفاده از طیف سنجی FTIR مشخص شد که سنتز با موفقیت انجام شده و پلی الکترولیت دارای گروه های کربوکسیلیکی و آمینی می باشد. همچنین به دلیل عدم وجود مونومر، واکنش به طور کامل انجام شده است.

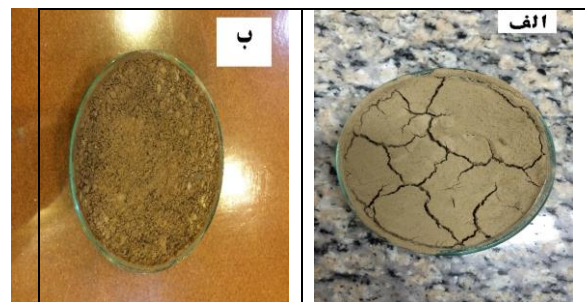
- با کمک آزمون TGA مقادیر گروه های عاملی کربوکسیلیکی و آمینی در کوپلیمر مشخص گردید.



شکل ۶: الگوی تغییرات هدررفت تجمعی خاک حاصل از تیمارهای مختلف کوپلیمر در زمان

اثر کوپلیمر بر تثبیت کنندگی خاک رس

اثر تثبیت کنندگی کوپلیمر تهیه شده روی خاک رس و نمونه شاهد در شکل ۷ نشان داده شده است. در مقایسه با نمونه شاهد، نمونه های حاوی کوپلیمر پیوسته بوده و در زیر بارش آب نیز این پیوستگی را حفظ نموده است. در این تصاویر یکنواختی سطح خاک رس در نمونه های حاوی پلیمر در مقایسه با نمونه شاهد به وضوح قابل مشاهده است. نمونه شاهد ۲۴ ساعت بعد از افزودن آب بسیار از هم گسسته گردیده و درز و شکاف بین آن به وجود آمد، اما نمونه های دارای کوپلیمر بعد از این مدت زمان پیوستگی خود را نگه داشتند.



شکل ۷: نمونه های خاک رس یک روز بعد از افزودن آب: (الف) نمونه شاهد و (ب) نمونه حاوی کوپلیمر سنتزی

همان طور که بحث گردید، جذب کوپلیمر به اجزای خاک به خواص آن از جمله وزن مولکولی، نوع و چگالی بار پلیمر و خواص خاک مثل نوع و بافت خاک، مقدار مواد آلی و نوع یون های موجود در آن بستگی دارد. خاک های رس متداول معمولاً از نوع سیلیکات لایه ای هستند و ساختار شبکه بلوری آن لایه های دوبردی است که در هر لایه زنجیری از چهار وجهی های سیلیس، اکسیژن به طور متوالی متصل شده

منابع

- [1] Berendse, F., van Ruijven, J., Jongejans, E., Keesstra, S. *Ecosystems*, 18, 881-888, 2015.
- [2] Myagchenkov, V., Kurenkov, V., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 30, 109-135, 1991.
- [3] Kurenkov, V. F., *Handbook of Engineering Polymeric Materials*, 61-72, 1997.
- [4] Kurenkov, V., Abramova, L., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 31, 659-704, 1992.
- [5] Green, V. S., Stott, D., Polyacrylamide: a review of the use, effectiveness, and cost of a soil erosion control amendment, in: *The 10th International Soil Conservation Organization Meeting*, Purdue University and the USDA-ARS National Soil Erosion Research Laboratory, 1999, pp. 384-389.
- [6] Zhang, X., Miller, W., *Soil Science Society of America Journal*, 60, 866-872, 1996.
- [7] Zhang, X., Miller, W., *Soil Science Society of America Journal*, 60, 860-865, 1996.
- [8] Smith, H., Levy, G., Shainberg, I., *Soil Science Society of America Journal*, 54, 1084-1087, 1990.
- [9] Orts, W., Glenn, G., Nobes, G., Use of natural polymer flocculating agents to control agricultural soil loss, in: *Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society*, Amer Chemical Soc 1155 16th St, Nw, Washington, Dc 20036 USA, 1999, pp. U495-U495.
- [10] Orts, W. J., Sojka, R. E., Glenn, G. M., *Industrial Crops and Products*, 11, 19-29, 2000.
- [11] Ajwa, H. A., Trout, T. J., *Soil Science Society of America Journal*, 70, 643-650, 2006.
- [12] Lado, M., Inbar, A., Sternberg, M., Ben-Hur, M., *Land Degradation & Development*, 2015.
- [13] Chen, Z., Chen, W., Li, C., Pu, Y., Sun, H., *Science of The Total Environment*, 554, 26-33, 2016.
- [14] Goodson, C. C., G. Schwartz, C. Amrhein, *Journal of environmental quality*, 35, 1072-1077, 2006.
- [15] Rabiee, A., *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 16, 111-119, 2010.
- [16] Mahmoud Awad, Y. S. Ok, Y. Kuzyakov, Effects of polyacrylamide, biopolymer, and biochar on decomposition of soil organic matter and ¹⁴C-labeled plant residues as determined by enzyme activities, in: *EGU General Assembly Conference Abstracts*, 2014, pp. 16529.
- [17] Shin, M.H., C.H. Won, J.R. Jang, Y.H. Choi, Y.C. Shin, K.J. Lim, J.D. Choi, *Paddy and Water Environment*, 11, 493-501, 2013.
- [18] Russel, W.B., D.A. Saville, W.R. Schowalter, *Colloidal dispersions*, Cambridge university press, 1992.
- [19] Vahabi, J. D., Nikkami, *International Journal of Sediment Research*, 23, 376-386, 2008.
- [20] Moharram, M.A., M.A. Allam, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 3220-3227, 2007.
- [21] Krusic, M. K. E., Džunuzović, S., Trifunović, J., Filipović, *European polymer journal*, 40, 793-798, 2004.
- [22] Entry, J.A., R. Sojka, M. Watwood, C. Ross, *Environmental Pollution*, 2002, 120-191.
- [23] Green, V. S., Stott, D., Norton, L. Graveel, J., *Soil Science Society of America Journal*, 64, 1786-1791, 2000.
- [24] Barvenik, F. W., *Soil Science*, 158, 235-243, 1994.
- [25] Klein, J. R., Heitzmann, *Die Makromolekulare Chemie*, 179, 1895-190
- [26] Ghimici, L., Popescu, F., *European polymer journal*, 34, 13-16, 1998.
- [27] Dragan, S. M., Mihai, L., Ghimici, *European Polymer Journal*, 39, 1847-1854, 2003.
- [28] Rabiee, A., M. E. Zeynali, H. Baharvand, *Iranian Polymer Journal*, 14, 603, 2005.
- [29] Klein, J., Heitzmann, R., *Die Makromolekulare Chemie*, 179, 1895-1904, 1978.
- [30] Wang, Y., Wu, Y. Y., Yu, J., Xu, Q., Chen, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 2379-2385, 2006.
- با استفاده از روش تیتراسیون درصد بار منفی محاسبه شد که با افزایش میزان مونومر اولیه، بار منفی در کوپلیمر حاصل افزایش یافت و این باعث بهبود سازگاری با خاک می‌شود.
- مشخص گردید که با افزایش مونومر آکریل آمید جرم مولکولی کوپلیمر افزایش می‌یابد.
- با پیش رفتن واکنش بسپارش در مقادیر وزنی ۵۰-۹۰٪ از آکرلیک اسید، سرعت واکنش به علت تجمع بارهای منفی کاهش یافته و جرم مولکولی کوپلیمر با افزایش درجه آنیونی کوپلیمرها کاهش می‌یابد.
- با افزایش چگالی بار منفی زنجیر پلیمری، ویسکوزیته ظاهری با نرخ بیش‌تری کاهش می‌یابد. بنابراین، در حضور آکرلیک اسید، یون‌های منقبض و کروی شده، کانفورماسیون کلافی شکل به خود می‌گیرند.
- تغییرات هدررفت خاک حاصل از تیمارهای مختلف در فاصله زمان‌های مختلف و تغییرات هدررفت جمعی خاک حاصل از تیمارهای مختلف نسبت به زمان بررسی شد. بیش‌ترین میزان هدررفت نمونه‌ها در تیمار شاهد با مقدار ۴۶ گرم و کم‌ترین میزان آن در تیمار ۶ گرم در مترمربع با مقدار ۱۱/۲۴ گرم به دست آمد.
- مشخص گردید که با افزایش میزان کوپلیمر در خاک، هدررفت نیز کاهش می‌یابد. این ناشی از سازگاری خوب کوپلیمر با خاک می‌باشد.
- اثر تثبیت‌کنندگی نمونه‌ها در خاک رس نشان داد که در مقایسه با نمونه شاهد، نمونه‌های حاوی کوپلیمر پیوسته بوده و در زیر بارش آب نیز این پیوستگی را حفظ نموده است.
- فرآیند جذب، بر اساس رقابت بین برهمکنش جاذبه پلیمر با ذرات خاک و نیروهای دافعه الکتروستاتیک بین آن‌ها کنترل می‌شود.

سپاسگزاری

از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، برای حمایت مالی از این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی می‌شود.

- [31] Paredes. N. A, Rodríguez-Galán. J, Puiggali, Journal of Polymer Science Part A :Polymer Chemistry, 36, 1271-1282,1998.
- [32] Zeynali. M. E, Rabii. A, Baharvand. H, Iranian Polymer Journal, 13, 479-484, 2004.
- [33] Sabhapondit. A. A, Sarmah. A, Borthakur, I. Haque, Journal of applied polymer science, 85, 1521-1529, 2002.
- [34] Arjunan. J. S, Yeri. E, Stevens. B, Barfield. K, Gasem, Bharathiar University, Erode, 7, 2001.
- [35] Lu. J, Wu. L, Letey. J, Soil Science Society of America Journal, 66, 578-584, 2002.