

تهیه و ارزیابی خصوصیات ابرجاذب‌های کشاورزی با استفاده از پرتوالکترونی

حافظی مقدم، رضا- توکل، مسلم*

سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، مجتمع پژوهشی ایران مرکزی

چکیده:

ابرجاذب‌ها در سال‌های اخیر به عنوان یکی از ابزارهای کاهش مصرف آب و افزایش بازدهی کشاورزی و فضای سبز مورد توجه قرار گرفته‌اند. در کار پژوهشی حاضر، ابرجاذب پلیمری بر پایه پلیمر آنیونی آکریل آمید با استفاده از پرتو الکترونی تهیه شد. برای این کار، محلول آبی پلیمر در معرض پرتوالکترون قرار گرفت و اثر غلظت و وزن مولکولی پلیمر و دز پرتو دهی بر خصوصیات ابرجاذب مطالعه شد. در نهایت، وزن مولکولی ۱۰۰۰۰ گرم بر مول، غلظت ۵٪ وزنی و دز ۲۵ کیلوگری به عنوان شرایط بهینه انتخاب گردید. همچنین، ابرجاذب تهیه شده در شرایط بهینه، در دوره های مکرر جذب و واجذب، خواص تورمی خود را از دست نداد.

کلمات کلیدی: ابرجاذب، پلی آکریل آمید آنیونی پتاسیمی، پرتوالکترون، میزان تورم، محتوای ژل

مقدمه:

ابرجاذب‌های پلیمری، شبکه‌های سه‌بعدی از پلیمرهای آبدوست هستند که قادرند بیش از ۱۰۰ برابر وزن اولیه خود، آب را جذب کنند. زمانی که این مواد به بستر پرورش گیاه و درخت افزوده شوند، در هنگام آبیاری یا بارش باران مقداری از آب و مواد معدنی و آلی همراه آب را جذب می‌کنند و به تدریج آن‌ها را به محیط خشک اطراف خود رها می‌کنند. این مواد می‌توانند موجب جلوگیری از هدر رفت آب آبیاری و بارندگی، افزایش فواصل آبیاری، جلوگیری از شستشوی کود و برخی فواید دیگر در کشاورزی شوند [۱، ۲]. برای تهیه ابرجاذب‌ها، عموماً پلیمرهای آبدوست طبیعی مانند کربوکسی متیل سلولز یا سنتزی مانند پلی آکریل آمید با ترکیبی از آن‌ها با روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی شبکه‌ای می‌شوند. ابرجاذب‌های تهیه شده با روش شبکه‌ای شدن فیزیکی، در برابر تغییرات pH، غلظت نمک و دما پایدار نبوده و خیلی سریع در خاک به حالت غیر شبکه‌ای در می‌آیند. از مهمترین یون‌های استفاده شده برای شبکه‌ای کردن فیزیکی پلی آکریل آمید می‌توان به کروم و آلومینیوم اشاره کرد. نوع تهیه شده با استفاده از واکنش‌های شیمیایی، عموماً دارای پایداری مناسب‌تری است ولی بزرگترین مشکل آن باقی ماندن واکنشگر سمی در ژل و تولید مواد سمی در اثر تجزیه این ابرجاذب‌ها است. از مهمترین عوامل شبکه‌ساز شیمیایی پلی آکریل آمید، فرمالدهید، هگزامتیلن تترآمین و مشتقات بیس آکریل آمید هستند [۳].

شبکه‌ای شدن شیمیایی به وسیله پرتوهای یون‌ساز، روشی است که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته و دارای چند مزیت است؛ در این روش نیازی به استفاده از عوامل شبکه‌ساز شیمیایی و صرف هزینه برای حذف باقیمانده آن‌ها در ابرجاذب نیست، زمان و تعداد مراحل فرآیند در مقایسه با سایر روش‌های شیمیایی کوتاه‌تر است و در صورت نیاز می‌توان محصول را در طول فرآیند تولید به وسیله پرتو سترون کرد [۴]. در مطالعه حاضر برای تهیه ابرجاذب پلیمری مورد استفاده در کشاورزی، پلی‌آکریل آمید آنیونی با روش پرتو دهی الکترون شبکه‌ای شده و اثر متغیرهای فرآیند بر خواص ابرجاذب تولیدی بررسی شده است.

روش کار:

پلی‌آکریل‌امید آنیونی با وزن‌های مولکولی مختلف از شرکت زیتائو- چین تهیه و تمامی حلال‌ها و مواد شیمیایی دیگر از شرکت‌های تولید کننده مواد آزمایشگاهی با خلوص قابل قبول آزمایشگاهی خریداری شد. برای تهیه محلول پلیمری با غلظت‌های مختلف (۲-۵٪ وزنی)، مقدار مورد نیاز پلیمر به تدریج به آب اضافه و تا بدست آمدن یک محلول یکنواخت، با همزن مکانیکی به هم زده شد. سپس محلول پلیمری در کیسه‌های پلی‌اتیلنی زخیم قرار گرفته و پس از خارج کردن هوای بالای محلول، دوخت انجام شد. سپس نمونه تحت پرتو دهی با دز بین ۱۰ تا ۵۰ کیلوگری با استفاده از دستگاه شتاب‌دهنده الکترون مستقر در مجتمع پژوهشی ایران مرکزی قرار گرفت. پس از پرتو دهی، ابرجاذب در آون خلأ در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. سپس در مش دلخواه آسیاب و برای استفاده بعدی در کیسه‌های پلی‌اتیلنی قرار گرفته و در محیط خشک نگهداری گردید.

برای تعیین ظرفیت عملی جذب (میزان تورم تعادلی) و محتوای ژل، میزان ۰/۱ گرم از ابرجاذب خشک (W_0) در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور شد تا کاملاً متورم شود. سپس، محیط بر روی یک فیلتر فلزی ریخته شده تا آب جذب شده خارج گردد و وزن گردید (W_{w24}). سپس، هیدروژل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک و وزن گردید (W_{d24}) [۲]. میزان تورم تعادلی و محتوای ژل ابرجاذب به ترتیب با استفاده از رابطه ۱ و ۲ محاسبه گردید:

$$\text{Equilibrium Swelling Degree (ESD)} = \frac{W_{w24} - W_0}{W_0} \quad \text{رابطه (۱)}$$

$$\text{Gel Content (G\%)} = \frac{W_{d24}}{W_0} \quad \text{رابطه (۲)}$$

برای بررسی تغییرات رفتار سوپرجاذب در چرخه‌های متناوب جذب و واجذب، آزمون میزان تورم تعادلی ۸ مرتبه تکرار گردید.

تحلیل آماری پاسخ‌ها با روش تحلیل پراکندگی آنوا و با استفاده از نرم افزار مینی تب نسخه ۱۴ انجام گرفت. سطح معنی داری تفاوت، ۵ درصد در نظر گرفته شد. تمام آزمایش با سه مرتبه تکرار انجام شدند. داده‌های بدست آمده به صورت میانگین تکرارها در متن ارائه شده‌اند.

نتایج:

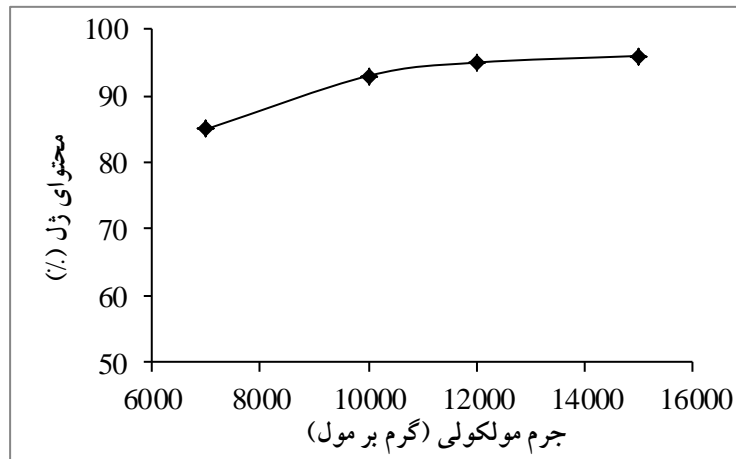
واکنش شبکه‌ای شدن پلی‌آکریلامید در مواجهه با پرتو یون‌ساز، در نتیجه ایجاد رادیکال‌های آزاد روی زنجیره پلیمری آغاز می‌شود. در اثر حمله ماکرومولکول‌های رادیکالی تولید شده به زنجیر پلیمری دیگر، یک ماکرومولکول رادیکالی بزرگتر شکل گرفته و با واکنش دو ماکرومولکول رادیکالی با یکدیگر ضمن ایجاد شبکه، واکنش اختتام انجام می‌شود. در نتیجه انجام واکنش‌های متعدد با مکانیسم بالا یک شبکه سه بعدی پلیمری شکل می‌گیرد. در شکل ۱ تصویر نمونه‌ای از محصول ساخته شده با روش پرتودهی الکترون قبل و بعد از جذب آب نشان داده شده است.



شکل شماره (۱) - تصویر نمونه محصول ابرجاذب قبل و بعد از تورم

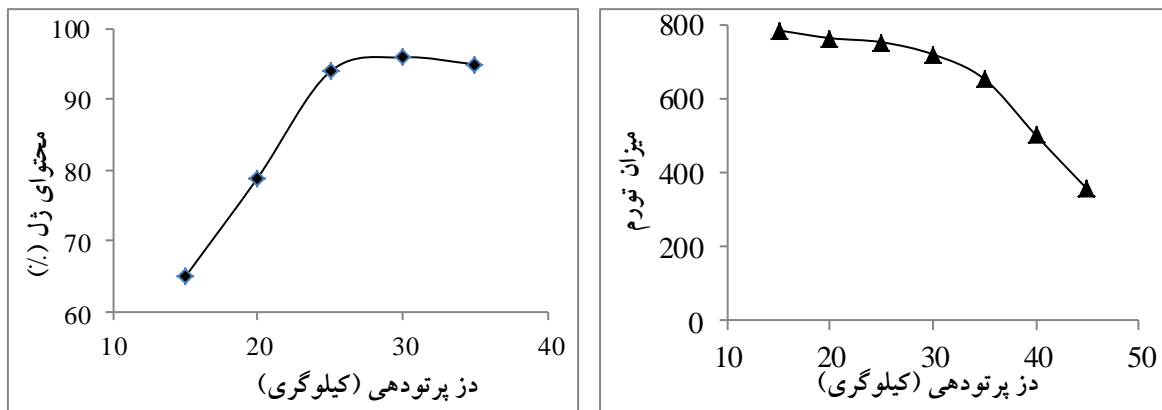
وقتی ذرات خشک ابرجاذب در محیط آبی قرار می‌گیرند به واسطه حضور گروه‌های آبدوست و باردار در ساختار، آب شروع به نفوذ در ساختار هیدروژل نموده و نفوذ آب تا آپوشی کامل گروه‌های یاد شده ادامه می‌یابد. در این بین، اتصالات موجود در ساختار ژل در برابر فشار تورم مقاومت و از تورم بیشتر و انحلال شبکه جلوگیری می‌کنند. مهم‌ترین عوامل مؤثر در رفتار تورمی هیدروژل، اندازه ذرات، چگالی گروه‌های قطبی و آبدوست، وزن مولکولی پلیمر، چگالی شبکه‌ای شدن و pH و قدرت یونی محیط تورم است [۵، ۶]. اثر جرم مولکولی پلی‌آکریل‌آمید بر روی محتوای ژل ابرجاذب تهیه شده با شدت پرتودهی ۲۵ کیلوگری در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور مشاهده می‌شود با افزایش جرم مولکولی پلیمر تا ۱۰۰۰۰ گرم بر مول، محتوای ژل به ۹۳٪ افزایش می‌یابد و پس از آن روند افزایشی کندتر می‌گردد. افزایش محتوای ژل با افزایش جرم مولکولی می‌تواند به شانس بیشتر زنجیرهای پلیمری بلندتر برای شرکت در واکنش شبکه‌ای

شدن به دلیل وجود تعداد بیشتری گروه مستعد تشکیل رادیکال آزاد در طول زنجیر پلیمری و احتمال بالاتر گیر افتادن ماکرومولکول‌های بزرگتر در ساختار شبکه‌ای هیدروژل نسبت داده شود [۷].



شکل شماره (۲) - اثر جرم مولکولی پلی‌آکریلامید بر محتوای ژل ابرجاذب

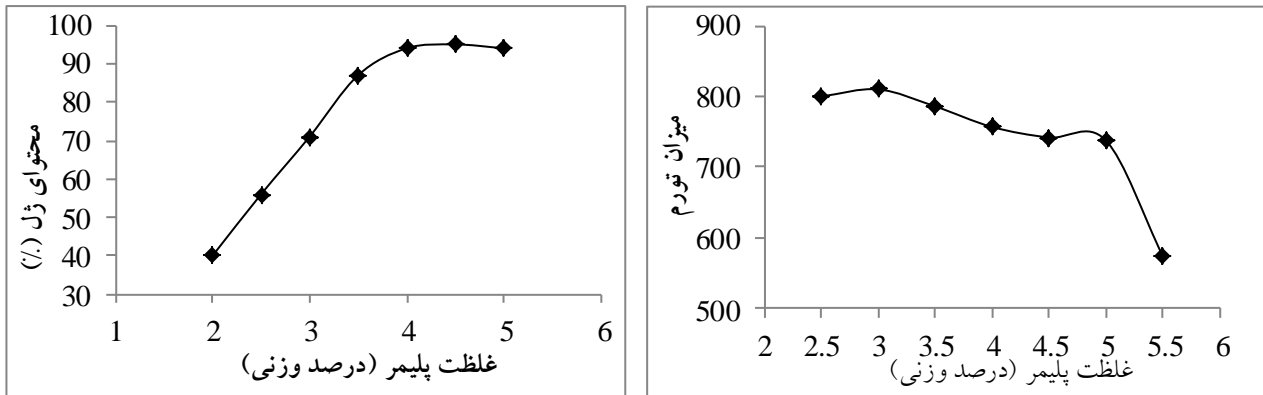
با افزایش وزن مولکولی پلیمر میزان تورم با شدت بسیار کمی افزایش می‌یابد. در حقیقت در فرآیند تورم از یک طرف افزایش درصد ژل و افزایش وزن مولکولی موجب بهبود میزان تورم شده و از طرف دیگر تشکیل شبکه مستحکم‌تر در مقابل تورم مقاومت می‌کند. به دلیل افزایش زیاد گرانیوی محلول در وزن مولکولی‌های بالا و در نتیجه عدم امکان تهیه محلول دارای غلظت مناسب، استفاده از وزن مولکولی‌های بالاتر از ۱۰۰۰۰ علاوه بر بعد فنی از نظر اقتصادی نیز قابل توجیه نیست. بنابراین، برای ادامه مطالعه از پلیمر با جرم مولکولی ۱۰۰۰۰ گرم بر مول، به عنوان وزن مولکولی با رفتار تورمی و محتوای ژل مناسب، استفاده گردید. اثر دز پرتودهی بر روی محتوای ژل و رفتار تورمی ابرجاذب تهیه شده بر پایه پلی‌آکریل آمید آنیونی (با جرم مولکولی ۱۰۰۰۰ گرم بر مول) در شکل ۳ آورده شده است.



شکل شماره (۳) - اثر دز پرتودهی بر محتوای ژل و میزان تورم تعادلی ابرجاذب در آب مقطر

همانطور که مشاهده می‌گردد، افزایش دز پرتودهی موجب کاهش میزان تورم تعادلی ابرجاذب شده است. با افزایش دز پرتودهی تا ۲۵ kGy محتوای ژل افزایش یافته و پس از آن روند افزایش خیلی کند می‌گردد. افزایش دز پرتودهی موجب افزایش تشکیل رادیکال‌های آزاد و به دنبال آن افزایش شبکه سازی در ساختار پلیمر شده و در نتیجه باعث افزایش محتوای ژل می‌شود. با توجه به نتایج مطالعات گذشته هر چند محتوای ژل در دزهای بالاتر پرتودهی تقریباً ثابت می‌شود، ولی به دلیل افزایش تشکیل رادیکال‌های آزاد، روند افزایشی چگالی شبکه‌ای شدن با افزایش دز ادامه خواهد یافت [۷]. در نتیجه با افزایش دز پرتودهی، مقاومت شبکه در مقابل تورم و تلاشی و ممانعت از حرکت آزادانه زنجیرهای پلیمری بیشتر شده و توان جذب آب کاهش می‌یابد. کاهش درجه تورم در دزهای بالاتر از ۲۵ کیلوگری علی‌رغم کاهش شیب محتوای ژل می‌تواند به افزایش چگالی شبکه‌ای شدن نسبت داده شود [۶]. گفتنی است که در دزهای پرتودهی پایین‌تر از ۱۵، چگالی شبکه‌ای شدن و محتوای ژل آنقدر پایین است که شبکه در مواجهه با آب به سرعت متورم شده و حتی در دزهای پایین‌تر شبکه ژلی بعد از چند روز از هم واپاشیده می‌شود. دلیل این مسئله این است که تعداد اتصالات برای جلوگیری از تورم سریع کافی نیست و بسیاری از زنجیرهای پلیمری به صورت شبکه‌ای نشده باقی مانده‌اند. در دزهای ۱۵-۲۰ کیلوگری، هر چند میزان تورم مقداری بالاتر از دز ۲۵ کیلوگری هست ولی محتوای ژل بدست آمده پایین است و هیدروژل دارای استحکام مکانیکی مناسب نیست و پایداری آن در محیط آبی پایین است. بنابراین، برای ادامه مطالعه از دز ۲۵ کیلوگری برای پرتودهی استفاده شد.

با توجه به شکل ۴، با افزایش غلظت پلیمر تا ۴/۰ درصد وزنی، محتوای ژل ابرجاذب افزایش می‌یابد و بعد از آن روند تقریباً ثابت می‌گردد. در ابتدا با افزایش غلظت محلول پلیمری به دلیل حضور بیشتر زنجیره‌های خطی پلی آکریلامید در محلول‌های با غلظت بالاتر و افزایش غلظت رادیکال‌های آزاد، احتمال فرآیند شبکه‌سازی بالاتر رفته و محتوای ژل افزایش می‌یابد. در ادامه افزایش غلظت، عدم نفوذ کامل آب و دسترسی ناکامل زنجیره‌های پلیمری به آب موجب افزایش واکنش شکست زنجیر می‌شود که در نهایت می‌تواند موجب کاهش محتوای ژل شبکه گردد [۶]. با توجه به تغییرات بسیار کم محتوای هیدروژل در بازه غلظت ۴-۵ درصد وزنی و با توجه به کاهش اندک میزان تورم در این بازه، با توجه به رعایت مسائل اقتصادی، در این مطالعه غلظت ۵ درصد وزنی پلیمر به عنوان غلظت بهینه برای تولید ابرجاذب انتخاب شد.



شکل شماره (۴) - اثر تغییر غلظت پلی آکریل آمید برمحتوای ژل و رفتار تورمی ابرجاذب

نتایج حاصل از آزمون بررسی رفتار هیدروژل در چرخه‌های متوالی جذب و واجذب در جدول ۱ برای سوپرجاذب تهیه شده در شرایط بهینه آورده شده است.

جدول ۱- نتایج حاصل از آزمون بررسی رفتار هیدروژل در چرخه‌های متوالی جذب و واجذب

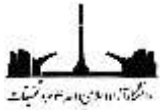
| شماره چرخه | ۱ | ۲ | ۳ | ۴ | ۵ | ۶ | ۷ | ۸ |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| محتوای ژل (درصد) | ۹۳ | ۹۸ | ۹۹ | ۹۷ | ۹۸ | ۹۸ | ۹۷ | ۹۸ |
| میزان تورم | ۷۲۴ | ۸۰۸ | ۸۳۶ | ۸۴۹ | ۸۴۸ | ۸۵۲ | ۸۵۵ | ۸۵۵ |

بحث و نتیجه گیری:

با توجه به نتایج ارائه شده، با کنترل دز پرتودهی، غلظت محلول پلیمری و وزن مولکولی پلیمر مورد استفاده می‌توان ابرجاذبی با ویژگی‌های دلخواه با روش پرتودهی الکترون تولید نمود. در مجموع با در نظر گرفتن افزایش میزان تورم و محتوای ژل و همچنین امکان افزایش مقیاس و صرفه اقتصادی، استفاده از پلیمر دارای وزن مولکولی ۱۰۰۰۰ گرم بر مول، غلظت ۰.۵٪ وزنی و دز پرتودهی ۲۵ کیلوگری به عنوان شرایط بهینه برای تولید ابرجاذب انتخاب گردید. شایان ذکر است که ابرجاذب تهیه شده، در دوره‌های مکرر جذب و واجذب، خواص تورمی خود را از دست نداد.

مراجع:

1. Khoylou F. and Naimian F., Radiation Synthesis of Superabsorbent Polyethylene Oxide/Tragacanth Hydrogel. *Radiation Physics and Chemistry*, **78**, 195-198, 2009.
2. J. Z.M. and K. K., Superabsorbent Polymer Materials: A Review. *Iranian Polymer Journal*, **17**, 451-47. ۲۰۰۸, ۷



3. Li X. and Cui Y., Ultraviolet-Induced Decomposition of Acrylicacid-Based Superabsorbent Hydrogels Crosslinked with N,N-Methylenebisacrylamide. *Journal of Applied Polymer Science*, **108**, 3435-3441, 2008.
4. El-Rehim H.A.A., Hegazy E.-S.A., and El-Mohdy H.L.A., Radiation Synthesis of Hydrogels to Enhance Sandy Soils Water Retention and Increase Plant Performance. *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, 1360-1371, 2004.
5. Ibrahim S.M., El Salmawi K.M., and Zahran A.H., Synthesis of Crosslinked Superabsorbent Carboxymethyl Cellulose/Acrylamide Hydrogels through Electron-Beam Irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, **104**, 2003-2008, 2007.
6. Tavakol M., Dehshiri S., and Vasheghani-Farahani E., Electron Beam Irradiation Crosslinked Hydrogels Based on Tyramine Conjugated Gum Tragacanth. *Carbohydrate Polymers*, **152**, 504-509, 2016.
7. Yoshii F., Zhao L., Wach R.A., Nagasawa N., Mitomo H., and Kume T., Hydrogels of Polysaccharide Derivatives Crosslinked with Irradiation at Paste-Like Condition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **208**, 320-324, 2003.