

# Hydrophobicity Modification of Water-soluble Polymers

Mohammad Kohestanian\* and Hossein Bohendi  
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 10 August 2014, Accepted: 9 June 2015

## Abstract

Polymer modification technique is a valuable synthetic approach which leads to modified polymers with unique composition, structure, and properties that cannot be readily achieved by direct polymerization of monomers. Since 1990, polymer modification technique has become a most important method for improving the properties of polymers and extending the range of their application. Nowadays, the modified polymers such as cellulose and poly acrylic acid are available on a commercial scale in the world. Hydrophobically modified polymers (HMPs) have attracted a great deal of interest because of their unusual rheological properties. These polymers consist of water-soluble hydrophilic backbones and a small amount (typically < 2-5 mol%) of covalently bonded hydrophobic moieties called "stickers". The molecular architecture as well as the characteristics of the hydrophilic chain and stickers can vary widely. Therefore, the diverse structural architectures of these modified polymers (random, block or hydrophobically end-capped) produce diverse physicochemical properties, which lead to useful applications in pharmaceuticals, dispersants, thickening agents, cosmetics and oil recovery.

## Keywords

polymer modification,  
hydrophilic,  
hydrophobic,  
water-soluble polymers,  
applications

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: m.kohestanian@ippi.ac.ir

بسپارش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال پنجم، شماره ۲

صفحه ۴۸-۳۶، ۱۳۹۴

ISSN: 2252-0449

## اصلاح آبگریزی پلیمرهای محلول در آب

محمدکوهستانیان\*، حسین بوهندی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۳/۵/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۴/۳/۱۹

اصلاح پلیمرها نشانگر روش ارزشمند ترکیبی برای رسیدن به پلیمرهایی با ساختار، ترکیب و خواص مناسب است که از راه پلیمر شدن مستقیم مونومرها به آسانی امکان پذیر نیست. اصلاح پلیمر از سال ۱۹۹۰ تبدیل به روش اصلی برای بهبود خواص و وسعت دادن به دامنه کاربرد پلیمرها شده است. امروزه، تولید پلیمرهای اصلاح شده، همچون سلولوزها و پلی آکرلیک اسید اصلاح شده، در جهان به طور تجاری، وجود دارند. پلیمرهای اصلاح شده آبگریز به علت ویژگی‌های رئولوژیکی غیرمعمول بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این پلیمرها شامل یک زنجیر اصلی آبدوست و مقدار کمی (به طور معمول  $> 5-2\%$  مولی) از گروه‌های آبگریزند که برچسب (sticker) نامیده می‌شوند. این گروه‌ها با پیوند کووالانسی به زنجیر اصلی متصل‌اند. معماری مولکول‌ها و همچنین ویژگی آبدوستی زنجیر پلیمر و برچسب‌ها به‌طور گسترده می‌تواند متغیر باشد. بنابراین، از غنی بودن معماری پلیمرهای مرتبط (تصادفی، قطعه‌ای و آبگریزی انتهای زنجیر) تنوع خواص شیمیایی و فیزیکی حاصل می‌شود که موجب کاربرد آنها در دارورسانی، پراکنده‌سازها، غلظت‌دهنده‌ها، لوازم آرایشی و پالایش نفت کاربرد دارند.

### چکیده



محمد کوهستانیان



حسین بوهندی

### واژگان کلیدی

اصلاح پلیمر، آبدوست، آبگریز، پلیمرهای محلول در آب، کاربردها

## مقدمه

پلیمرهای پایه آکریلیک، پلیمرهای معدنی، پلی ایمین ها، پلی اکسیدها و پلیمرهای وینیلی [۲].

## ساختار

خواص محلول و رفتار پلیمرهای انحلال پذیر در آب به وسیله مشخصه های ساختاری ویژه در ساختار پلیمر معین می شود. از عوامل ساختاری موثر بر رفتار پلیمر، ماهیت واحدهای مونومر از نظر طول پیوند و ترکیب آن است. درشت مولکول ممکن است، خطی یا شاخه ای باشد که روی خواص پلیمر اثر زیادی دارد. در کوپلیمرها ساختار ممکن است یک در میان منظم، تصادفی، دسته ای یا پیوندی باشد که در هر مورد پلیمر رفتار متفاوتی را نشان می دهد. عامل دیگر موثر بر رفتار پلیمرهای انحلال پذیر در آب، نوع آرایش فضایی و آثار درون مولکولی مثل پیوند هیدروژنی و آثار یونی است. پارامتر سوم موثر بر خواص پلیمر نوع و شدت آثار بین مولکولی است [۳].

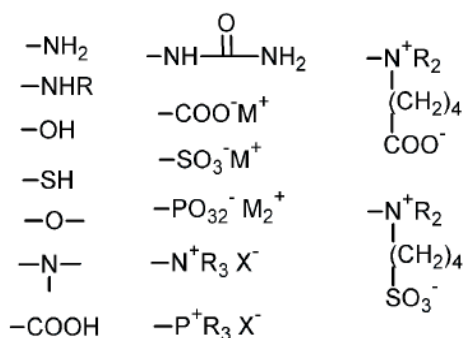
علت انحلال پذیری پلیمر، قرار گرفتن واحدهای عاملی یا مونومرهای آبدوست در طول زنجیر پلیمر است. در شکل ۱ گروه های عاملی دارای قطبیت، بار یا پیوند هیدروژنی کافی برای انحلال پذیری، نشان داده شده است. بعضی از این گروه های عاملی ترکیبات یونی هستند که در حالت وجود در پلیمر خاصیت پلی الکترولیتی به محلول آبی می دهند. پلی الکترولیت ها پلیمرهای دارای گروه های عاملی در زنجیر خود هستند. این پلیمرها به سه دسته تقسیم می شوند:

- پلی آنیون (بار منفی)،

- پلی کاتیون (بار مثبت) و

- آمفوترها (هم بار مثبت و هم بار منفی).

برای این که سامانه از نظر الکتریکی خنثی باشد، یون دیگری همراه پلی یون است که به آنها یون مخالف (counterion) می گویند. پلی الکترولیت های انحلال پذیر در آب در بعضی از جهات خواصی مشابه



شکل ۱- گروه های عاملی محلول در آب [۴].

اکثر پلیمرهای شناخته شده در آب انحلال ناپذیرند. این گونه پلیمرها در برابر نفوذ آب از خود مقاومت نشان می دهند. ولی گروه اندکی از پلیمرها آبدوست بوده و به رزین های محلول در آب معروف هستند. پلیمرهای محلول در آب به طور گسترده در دامنه وسیعی از محصولات صنعتی استفاده می شوند و در فرایندهایی از جمله، مواد غذایی، داروها، محصولات آرایشی، رنگ و پوشش ها، مواد ساختمانی، چسب، کاغذسازی، تصفیه آب و پساب و غیره کاربرد دارند. پلیمرهای محلول در آب ممکن است، منشا طبیعی یا سنتزی داشته باشند و از مونومرهایی با ساختار و اندازه های متفاوت تشکیل می شوند. اگر چه اغلب این پلیمرها در غلظت های بسیار کم اثر قابل توجهی بر خواص کلی محصولات و فرایند تولید آنها دارند. تعدادی از این آثار این پلیمرها روی محصولات عبارتند از:

- افزایش گرانی محلول،

- تشکیل ژل فیزیکی،

- تثبیت پراکندگی و امولسیون ها با جذب روی ذرات - قطره های کوچک و مهار تجمع،

- القای تجمع ذرات به منظور تسهیل جداسازی جامد و مایع،

- اصلاح خواص سطحی برای کنترل خواص رطوبتی و ممانعت از رسوب،

- حل کردن ترکیبات آبگریز به وسیله کمپلکس و

- تسهیل کنترل رهایش و تحویل در ترکیبات فعال [۱].

## تقسیم بندی پلیمرهای محلول در آب

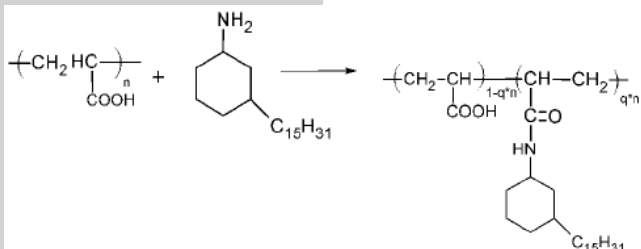
پلیمرهای محلول در آب به سه گروه عمده زیر تقسیم می شوند:

۱- پلیمرهای طبیعی، از طبیعت به دست آمده و مستقیماً مصرف می شوند. آنها به سه دسته پروتئین ها، پلی ساکاریدها و پلی نوکلئوتیدها تقسیم می شوند. این پلیمرها سازگاری زیادی با بدن انسان داشته و از لحاظ شیمیایی بسیار پایدارند، ولی اشکال عمده ای که وجود دارد و قیمت زیاد آنهاست.

۲- پلیمرهای نیمه طبیعی، دسته ای هستند که اساساً از طبیعت به دست می آیند، ولی با روش های شیمیایی اصلاح می شوند. مهم ترین گروه این پلیمرها، پایه سلولوزی و نشاسته دارند، مانند متیل سلولوز، اتیل سلولوز، کربوکسی متیل سلولوز، استات نشاسته و هیدروکسی اتیل نشاسته.

۳- پلیمرهای مصنوعی، مشابه پلیمرهای طبیعی اند که با کاربردهای متنوع ساخته و استفاده می شوند.

مثال هایی از پلیمرهای سنتزی انحلال پذیر در آب عبارتند از:



طرح ۱- اصلاح پلی آکرلیک اسید با ترکیب ۳-پنتادی سیکلو-هگزیل آمین [۷].

بهداشتی است که در ادامه به این موضوع پرداخته می شود.

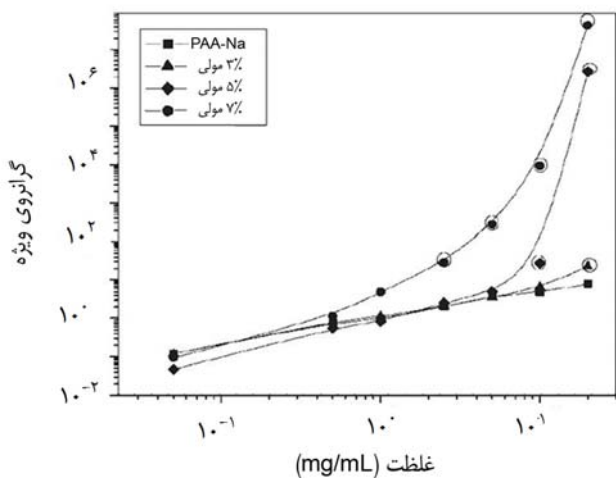
### غلظت دهنده ها

غلظت دهنده های انحلال پذیر در آب، پلیمرهایی با جرم مولکولی زیادند که در صنایع غذایی، دارویی، رنگ، چسب و غیره کاربرد فراوان دارند. از کاربردهای پلیمرهای محلول در آب، غلظت دهنده ها هستند که غلظت های کم آنها در محلول، گرانیوی محلول را به مقدار زیادی افزایش می دهند. غلظت دهنده ها به عنوان بهبود دهنده خواص رئولوژیکی سیالات محسوب می شوند.

اصلاح پلی آکرلیک اسید به وسیله پیوند با ترکیب ۳-پنتادی سیکلو هگزیل آمین که از منابع تجدید پذیر به دست می آید با نسبت های مولی مختلف از ترکیب آبگریز همان طور که در طرح ۱ مشاهده می شود، انجام شده است [۷].

شکل ۲ اثر درصد ترکیب آبگریز را روی گرانیوی پلیمر را نشان می دهد. پلی آکرلیک اسید حاوی ۷٪ ترکیب آبگریز ۳-پنتادی سیکلو هگزیل آمین در آب نامحلول است.

گزارش شده، همان طور که در شکل ۲ دیده می شود، با پیوند



شکل ۲- اثر درصد ترکیب آبگریز روی گرانیوی پلیمرهای اصلاح شده و نشده [۷].

پلیمرهای غیر یونی دارند. در هر حال به دلیل وجود بار روی درشت مولکول تفاوت هایی نیز مشاهده می شود. به عنوان مثال، محلول های پلی الکترولیتی به نمک ها حساس هستند و گرانیوی آنها با وجود نمک ها کاهش می یابد. برهم کنش بین بارهای ثابت روی زنجیر پلیمر در محلول های رقیق باعث انبساط ابعاد کلاف (در اثر نیروی دافعه) یا انقباض آن (در اثر نیروی جاذبه) می شود. پلی الکترولیت های دارای زنجیر انعطاف پذیر و چگالی بار زیاد نسبت به پلیمرهای غیر یونی، به ویژه در استحکام یونی کم بیشتر منبسط می شوند. دافعه الکتروستاتیک، نه تنها باعث افزایش حجم هیدرودینامیکی می شود، بلکه باعث افزایش حساسیت به سرعت برش یا رفتار غیر نیوتونی می شود [۴].

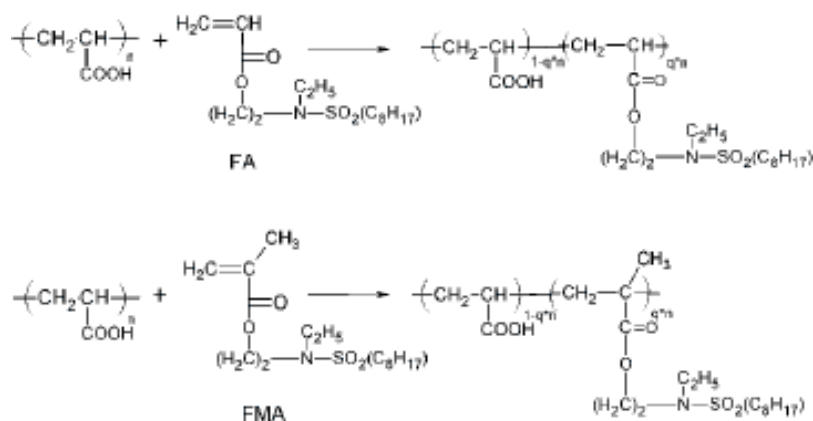
پلیمرهای انحلال پذیر در آب کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارند که به تعدادی از آنها در زیر اشاره می شود:

- ۱- چسب سازی و کاغذ سازی به عنوان رزین،
- ۲- محصولات کشاورزی به عنوان ابرجاذب آب در محافظت از گیاه در فصول خشک سالی،
- ۳- امولسیون آسفالت،
- ۴- به عنوان ابر روان ساز در خمیر سیمان،
- ۵- شوینده ها به عنوان غلظت دهنده،
- ۶- داروسازی به عنوان سامانه دارورسانی،
- ۷- غلظت دهنده ها برای مواد مختلف مانند رنگ یا مواد خوراکی مانند ژله ها برای افزایش گرانیوی و
- ۸- معادن و حفاری برای تهیه ژل های حفاری.

### اصلاح پلیمرها

اصلاح پلیمرها نشانگر یک روش ارزشمند ترکیبی برای رسیدن به پلیمرهایی با ساختار، ترکیب و خواص مناسب است که از راه پلیمر شدن مستقیم مونومرها به آسانی امکان پذیر نیست. به طور کلی، این روش جدید نیست، اما از سال ۱۹۹۰ به یک روش اصلی برای بهبود خواص و وسعت دادن به دامنه کاربرد پلیمرها تبدیل شد. امروزه محصولات پلیمرهای اصلاح شده در جهان به طور تجاری (برای مثال سلولوزهای اصلاح شده) وجود دارند [۵،۶].

اصلاح آبگریزی اغلب به دو روش پیوند زنی گروه های آبگریز به زنجیر پلیمر یا از راه کوپلیمر شدن به وسیله کو مونومرهای آبگریز حاصل می شود. نوعی اصلاح آبگریزی که در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته، اصلاح آبگریزی با گروه های اتری است که کاربرد بسیار زیادی در صنایع مختلف پیدا کرده است. از مشتریان عمده این نوع پلیمرهای اصلاح شده، صنایع بتن، رنگ، سرامیک، سوخت و



طرح ۲- کوپلیمر شدن آکریل آمید با دو مونومر آبگریز [۸].

سولفون آمینواتیل متاکریلات) همان طور که در طرح ۲ مشاهده می شود، انجام شده است [۸].

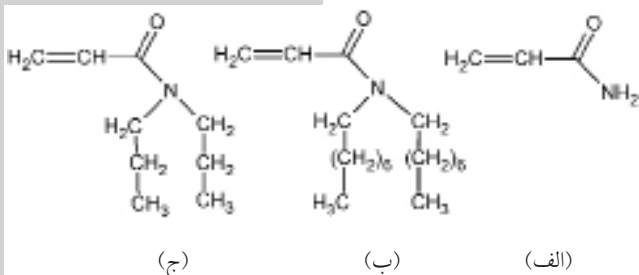
در محلول های آبی برای نمونه های مختلف با درصدهای وزنی متفاوت از FA و FMA تغییرات گرانروی کوپلیمرها بررسی شده است (جدول ۱). همان طور که شکل ۳ نشان می دهد، زمانی که ۰/۵٪ مولی کومونومرهای اصلاح شده استفاده می شود، تغییرات گرانروی تقریباً مانند پلی آکرلیک اسید است. با افزایش درصد کومونومرهای اصلاح شده و غلظت و رسیدن به یک غلظت خاص برای هر نمونه، افزایش ناگهانی گرانروی دیده می شود. این افزایش گرانروی در FMA سریع تر و با غلظت کمتر نسبت به FA شروع می شود. به عبارت دیگر، در محلول آبی بیش از یک غلظت بحرانی کوپلیمر با افزایش غلظت، افزایش گرانروی شدیدی را در مقایسه

دادن مقدار کم (۳٪) ۳-پنتادی سیکلو هگزیل آمین گرانروی پلیمر اصلاح شده مانند گرانروی پلی آکرلیک اسید اصلاح نشده است. اما گرانروی، برای درصدهای بیشتر ترکیب آبگریز (۵ و ۷٪) در غلظت های کم به علت برهم کنش های درون مولکولی تجمع های آبگریز نسبت به پلی آکرلیک اسید کمتر است. با افزایش غلظت، گرانروی شروع به افزایش می کند. در یک غلظت خاص، به علت تجمع بین مولکولی قوی بین گروه های آبگریز، که تمایل به رفتار کردن مانند یک شبکه با پل های فیزیکی به هم متصل دارند، گرانروی شروع به افزایش شدید می کند.

اصلاح پلی آکریل آمید به روش کوپلیمر شدن به وسیله دو کومونومر اصلاح شده آبگریز آکریلاتی (FA: ۲-N-اتیل پرفلوئوروآکتان سولفون آمینواتیل آکریلات) و (FMA: ۲-N-اتیل پرفلوئوروآکتان

جدول ۱- نسبت های مختلف کومونومرهای آبگریز در نمونه های مختلف [۸].

مقدار FA/FMA در پلیمر (mol%)	مقدار فلئور در خوراک (wt%)	مقدار FA/FMA در خوراک (mol%)	نمونه
۰	۰	۰	PNaAA
۰/۳۳	۱/۱۱	۰/۵	FA-50
۰/۸۰	۲/۶۲	۱/۰	FA-100
۱/۳۳	۴/۲۶	۱/۵	FA-150
۱/۶۵	۵/۱۸	۲/۰	FA-200
۰/۴۴	۱/۴۶	۰/۵	FMA-50
۰/۸۴	۲/۷۶	۱/۰	FMA-100
۱/۱۸	۳/۸۱	۱/۵	FMA-150
۱/۷۷	۵/۵۲	۲/۰	FMA-200



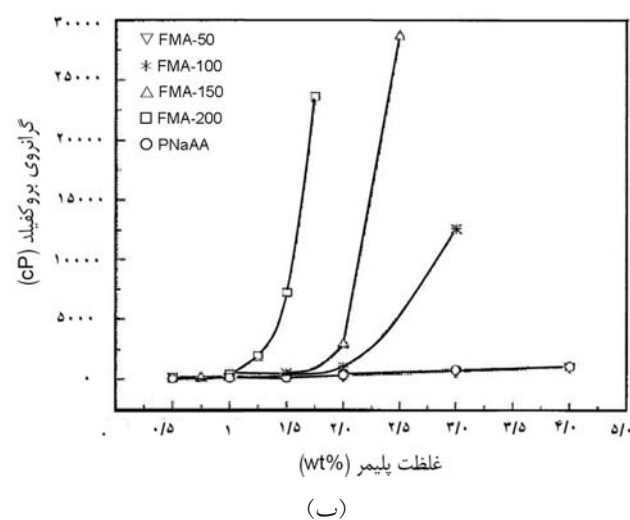
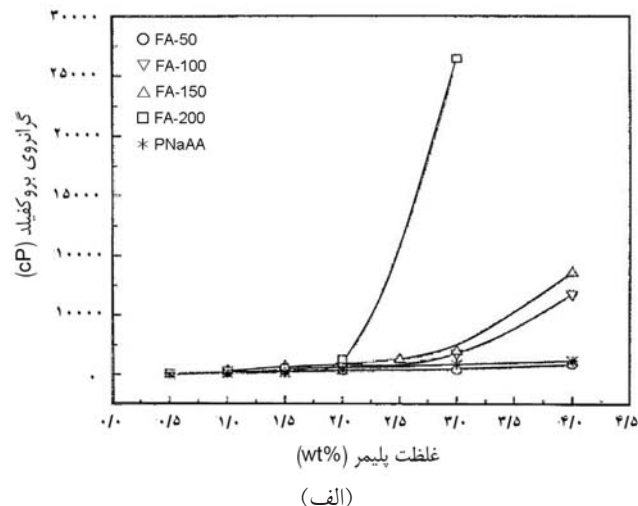
شکل ۴- ساختار شیمیایی مونومرهای: (الف) آکریل آمید، (ب) دی-N-اکتیل آکریل آمید و (ج) دی-N-پروپیل آکریل آمید [۹].

با پلی آکرلیک اسید نشان می‌دهد. این رفتار ناشی از تشکیل تجمع‌های آبگریز بین مولکولی در گروه‌های آویزان فلئوئوردار است. غلظت بحرانی برای افزایش گرانی برای ۱/۶ mol FA و برای ۱ mol FMA است.

در پژوهش دیگری، مونومر آکریل آمید با دو کومونومر آبگریز دی-N-پروپیل آکریل آمید (DPAM) و دی-N-اکتیل آکریل آمید (DOAM) با نسبت‌های مختلف مونومرهای آبگریز مطابق جدول ۲ کوپلیمر شدند [۹].

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، این دو کومونومر دارای زنجیر آلکیلی با طول متفاوت در ساختار خود هستند. این زنجیرهای آلکیلی به مونومر خاصیت آبگریزی می‌دهند.

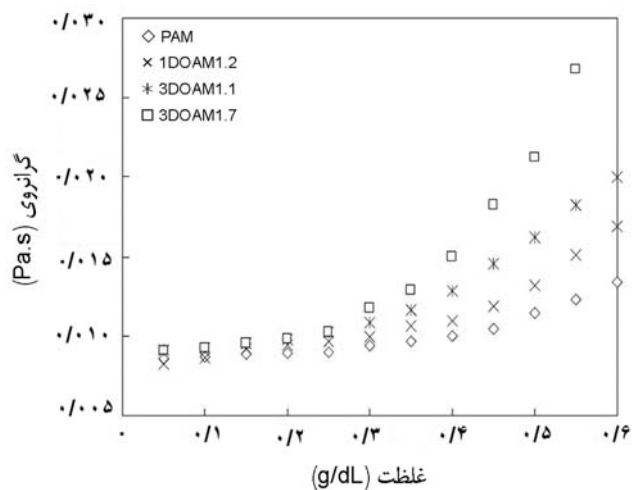
مانند بررسی‌های گذشته، نتایج این بررسی هم نشان می‌دهد، با افزایش غلظت کومونومرهای آبگریز، افزایش واضحی در گرانی رخ می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، این افزایش در کوپلیمر حاوی کومونومر آبگریز تر PAM/DOAM بیشتر بوده و



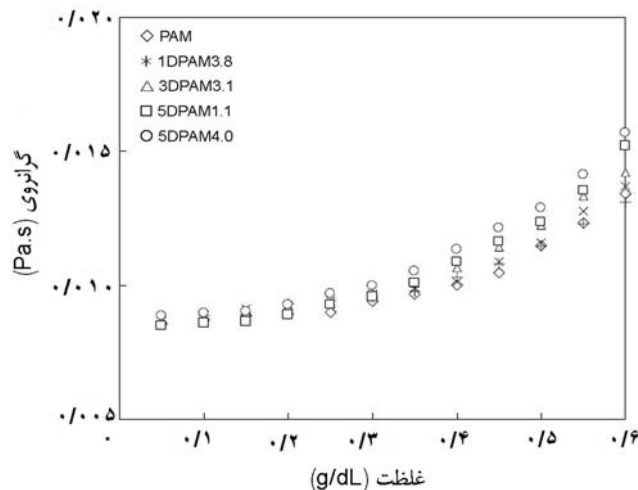
شکل ۳- اثر تغییر غلظت کومونومرها در کوپلیمر روی گرانی کوپلیمر [۸].

جدول ۲- نسبت‌های مختلف کومونومرهای آبگریز در نمونه‌های مختلف [۹].

بازده (wt%)	مقدار متوسط آبگریزی در کوپلیمر (mol%)	تعداد مونومرهای آبگریز در میسل	غلظت ماده سطح فعال طی پلیمر شدن (mol%)	غلظت آبگریز اولیه (mol%)	نمونه
-	-	-	۰/۰۳۴۷	-	PAM
۸۸	۲/۲۱	۴/۰	۱/۳	۲/۲۴۲	5DPAM4.0
۷۶	۲/۳۳	۱/۱	۰/۴۳۳۵	۲/۲۴۲	5DPAM1.1
۸۸	۱/۳۸	۳/۱	۰/۱۰۴	۱/۳۶	3DPAM3.1
۹۵	-	۳/۸	۰/۰۳۵	۰/۴۶	1DPAM3.8
۸۳	-	۱/۲	۰/۰۵۲۰	۰/۲۴	1DOAM1.2
۶۰	۰/۷۲۱	۱/۱	۰/۱۱۷۰۳	۰/۷۱۷۷	3DOAM1.1
۳۹	۰/۷۲۳	۱/۷	۰/۰۷۸۰	۰/۷۱۷۷	3DOAM1.7



(ب)



(الف)

شکل ۵- اثر تغییر غلظت کومونومرها در کوپلیمر به وی گرانیوی کوپلیمر [۹].

تورم در هیدروژل افزایش پیدا می‌کند که روی بحث دارورسانی اثرگذار است.

بررسی اثر اصلاح آبگریزی هیدروژل‌ها بر سرعت رهایش داروهای مختلف با خصلت آبدوستی متفاوت نشان داد، خواص هیدروژل آبدوست پس از اصلاح تغییر یافته است. داروهای بسیار آبدوست مانند تیوفیلین و کافئین با اصلاح هیدروژل به وسیله گروه‌های آبگریز، همان‌طور که در شکل نیز مشاهده می‌شود، به علت تشکیل تجمع‌های آبگریز باعث افزایش اندازه منافذ موجود در هیدروژل اصلاح شده نسبت به هیدروژل اصلاح نشده می‌شود. از آنجا که این داروها با مجتمع‌های آبگریز برهم‌کنش ندارند، باعث افزایش سرعت رهایش این داروها به وسیله هیدروژل اصلاح شده نسبت به هیدروژل اصلاح نشده می‌شود. همچنین، داروهای با آبدوستی متوسط (پروپانولول کلرید) و آبدوستی کم (ایندومتاسین) با اصلاح آبگریزی هیدروژل، به علت اینکه این داروها با مجتمع‌های آبگریز برهم‌کنش دارند، باعث کاهش سرعت این داروها می‌شود.

#### پایدارکننده امولسیون روغن در آب (W/O)

از کاربردهای پلیمرهای محلول در آب به عنوان پایدارکننده امولسیون روغن در آب است. پلیمرهای اصلاح شده با گروه‌های آبگریز با پیوند زنجیرهای جانبی آبگریز و زنجیر اصلی آبدوست نتایج عالی در پایداری امولسیون روغن در آب دارند، مانند مشتقات سلولوز، مشتقات پلی (آکریلیک اسید)، مشتقات پروتئین و مشتقات پلی ساکارید.

اصلاح آبگریزی پلی آکریلیک اسید با پیوند گروه‌های آبگریز

وابسته به طول و افزایش محتوای آبگریزی است.

#### هیدروژل‌ها

هیدروژل‌ها از پلیمرهای آبدوست‌اند که کاربردهای مختلفی از جمله کاربردهای بهداشتی، کشاورزی و پزشکی دارند. هیدروژل‌ها به علت جذب آب زیاد، محیطی مانند اندام بدن را مهیا می‌کنند. به همین دلیل، در دارورسانی از آنها به طور گسترده استفاده می‌شود. هیدروژل‌ها به عنوان پلیمرهای آبدوست کاربردهای فراوان در بحث دارورسانی دارند. مقدار تورم و همچنین ماهیت هیدروژل‌ها بحث دارورسانی را تحت تاثیر خود قرار می‌دهند.

اصلاح آبگریزی هیدروژل‌های پلی آکریلیک اسید با پیوند گروه‌های اولیگومری متیل متاکریلات و اثر مقدار پیوند اولیگومر و طول آن بر خواص تورم بررسی شده است [۱۰]. با افزایش مقدار پیوند اولیگومر در هیدروژل به علت تشکیل بیشتر مجتمع‌های آبگریز (طرح ۳)، که مانند شبکه‌های فیزیکی عمل می‌کنند، مقدار تورم هیدروژل کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش وزن مولکولی اولیگومر، به علت تشکیل کمتر مجتمع‌های آبگریز مقدار



طرح ۳- هیدروژل پلی آکریلیک اسید اصلاح شده با گروه‌های آبگریز [۱۰].

آب دو نمونه از پلی‌آکریلیک اسید اصلاح شده با گروه آبگریز و امولسیون اصلاح نشده را نشان می‌دهد.

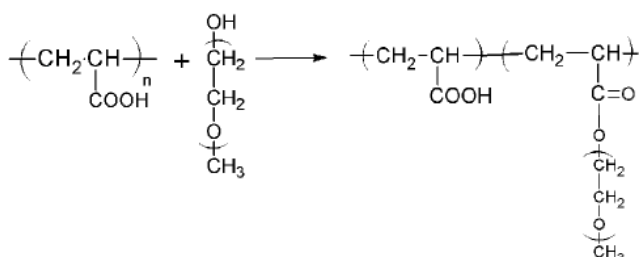
همان‌طور که مشاهده می‌شود، زمانی که از پلی‌(آکریلیک اسید) اصلاح نشده برای پایداری امولسیون روغن در آب استفاده شود، متوسط قطر ذرات  $39/18 \mu\text{m}$  بود. در حالی که استفاده از پلی‌(آکریلیک اسید) اصلاح شده با گروه‌های آبگریز موجب کاهش متوسط قطر ذرات تا  $34/04 \mu\text{m}$  شد. همچنین، توزیع اندازه قطر قطره‌ها، همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود، دافعه الکتروستاتیکی و ازدحام فضایی بیشتر حاصل از اصلاح با گروه‌های آبگریز ناشی می‌شود که مانع از پیوستن ذرات به هم شده و در نتیجه قطر قطره‌ها کاهش می‌یابد.

### پراکنده‌ساز تعلیق‌ها

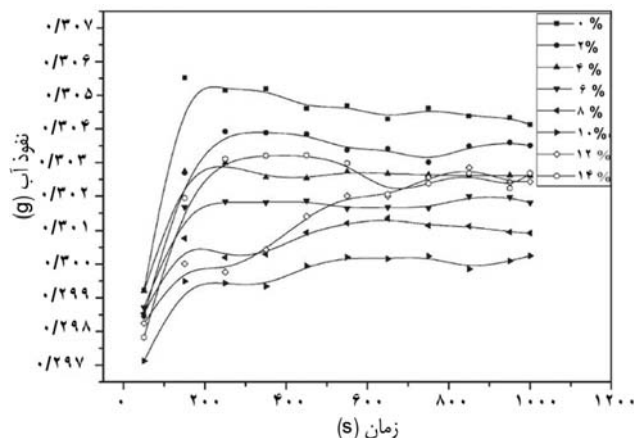
از کاربردهای دیگر پلیمرهای محلول در آب، استفاده از آنها به عنوان پراکنده‌ساز تعلیق‌های کلوئیدی ترکیبات مختلف است. نمونه‌های پلیمری اغلب به تعلیق کلوئیدی اضافه می‌شوند. آنها با جذب شدن روی سطح ذرات کلوئیدی و تشکیل یک سد فضایی مانع از متراکم شدن ذرات پلیمر می‌شوند و نقش بسزایی در پایداری تعلیق ایفا می‌کنند.

پلی‌(آکریلیک اسید) دارای گروه‌های کربوکسیل ( $\text{COOH}$ ) است که در  $\text{PKa}$  بیشتر از ۷ یونی شده و تبدیل به گروه‌های  $\text{COO}^-$  می‌شود. این پلیمر قابلیت جذب شدن روی معدنی را دارد و با ایجاد ازدحام فضایی و دافعه الکتروستاتیکی باعث پایداری و کاهش گرانیوی آنها می‌شوند.

پراکنده‌سازها اغلب از راه کوپلیمر شدن مونومر آکریلیک اسید با کومونومرهای آبگریز یا از راه پیوندزنی قسمت‌های آبگریز به زنجیر پلی‌(آکریلیک اسید) حاصل می‌شود. پراکنده‌سازها در حوزه‌های متفاوتی همچون پایداری تعلیق‌های سرامیک‌ها، یا تعلیق ذرات معدنی مانند  $\text{CaCO}_3$ ، رنگ‌ها و سوخت‌های فسیلی و غیره کاربرد دارند.



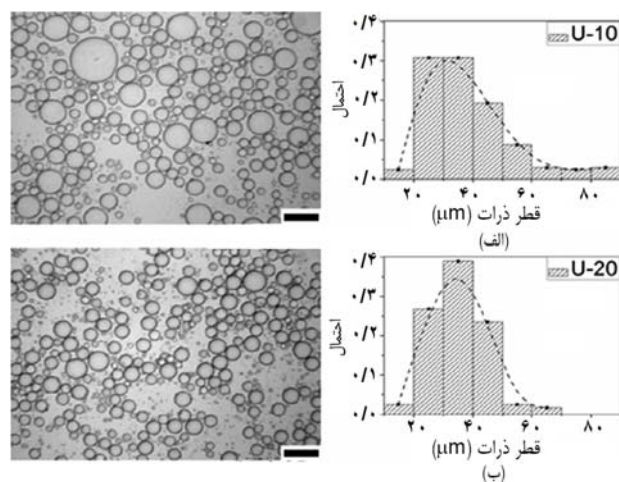
طرح ۴- اصلاح پلی‌آکریلیک اسید به وسیله پیوند با ترکیب متوکسی پلی‌اتیلن اکسید [۱۲].



شکل ۶- اثر تغییر غلظت ترکیب آبگریز در پلیمر روی نفوذ آب [۱۱].

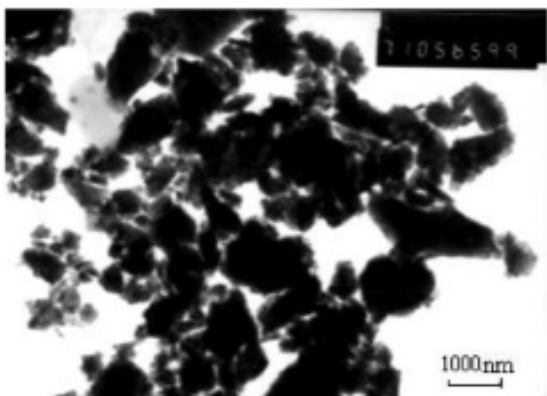
آلکیلی ( $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$ ) با نسبت‌های مختلف ۰ تا ۱۴٪ انجام شد [۱۱]. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، اثر مقدار درجه پیوند روی مقدار نفوذ آب در پلی‌آکریلیک اسید اصلاح شده و اصلاح نشده بررسی شده است. با افزایش درجه پیوندزنی از ۰٪ تا ۱۰٪ تشکیل مجتمع‌های آبگریز بین‌مولکولی ناشی از وجود گروه‌های آبگریز پیوند شده روی زنجیرهای پلی‌(آکریلیک اسید) باعث افزایش گرانیوی محلول می‌شود که در نتیجه مقدار نفوذ آب کاهش می‌یابد. در افزایش ۱۰٪ تا ۱۴٪ اگرچه مجتمع‌های مولکولی می‌تواند قوی‌تر باشد، اما مجتمع‌های تشکیل شده اغلب درون مولکولی بوده و باعث کاهش گرانیوی محلول می‌شود که در نتیجه نفوذ آب افزایش می‌یابد.

در شکل ۷ تصویر میکروسکوپ نوری امولسیون روغن در

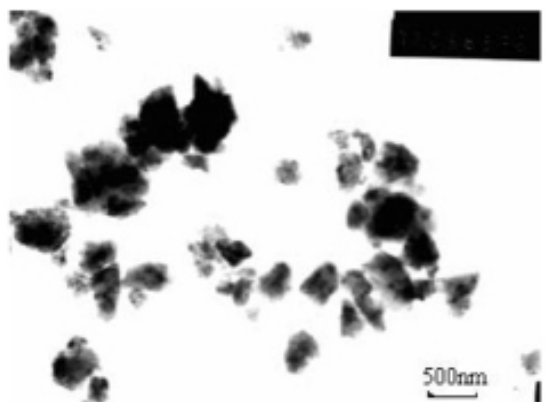


شکل ۷- تصویر میکروسکوپ نوری از امولسیون روغن در آب با بزرگ‌نمایی  $100 \mu\text{m}$ : (الف) حاوی ۰/۰۵٪ پلیمر اصلاح نشده و (ب) حاوی ۰/۰۵٪ پلیمر اصلاح شده با گروه‌های آبگریز [۱۱].





(الف)

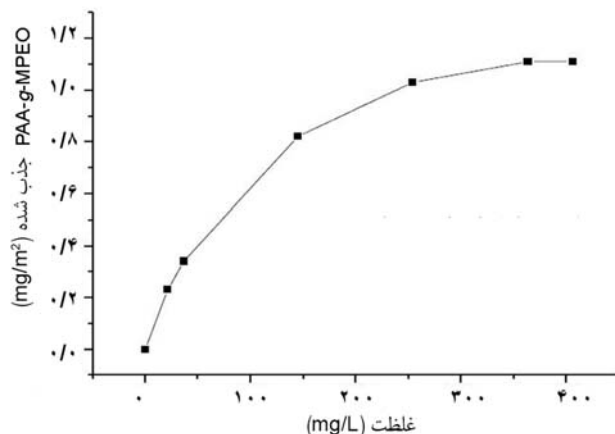


(ب)

شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از تعلیق: (الف) پلیمر اصلاح نشده و (ب) پلیمر اصلاح شده [۱۲].

همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، گرانیروی تعلیق‌ها با افزایش سرعت برش کاهش می‌یابد و تعلیق‌ها رفتار شبه‌پلاستیکی نشان می‌دهند. در سرعت برش برابر، گرانیروی تعلیق دارای ذرات پلیمر کمتر از تعلیق بدون آنها بوده و سیالیت تعلیق اصلاح شده، به‌ویژه در مقایسه با تعلیق  $\text{CaCO}_3$ ، بهبود یافته است. کاهش در گرانیروی تعلیق اصلاح شده با افزایش سرعت برش، به علت دفعه الکتروستاتیکی زنجیر اصلی و ازدحام فضایی دندان‌های MPEO جذب شده روی سطح ذرات  $\text{CaCO}_3$  کاهش یافتن اندازه ذرات معلق است.

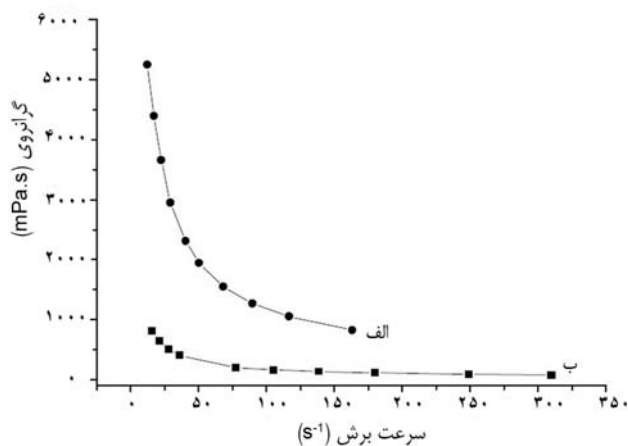
شکل ۱۰ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از تعلیق آبی با جزء وزنی ثابت (۳٪ وزنی جامد) در بود و نبود PAA-g-MPEO را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تعلیق بدون ذرات پلیمر، مجتمع شده و پنخش ضعیفی دارند. در مقابل، پنخش در تعلیق با ذرات پلیمر به علت دفعه الکتروستاتیکی و ازدحام فضایی PAA-g-MPEO جذب شده روی سطح ذرات  $\text{CaCO}_3$  بهبود یافته است.



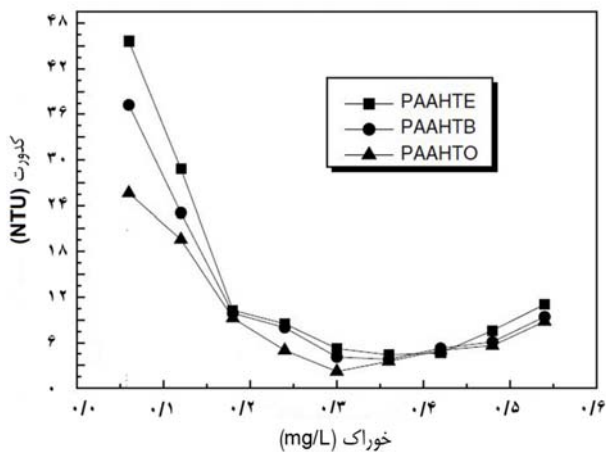
شکل ۸- اثر غلظت پلیمر اصلاح شده بر جذب روی سطح ذرات کلسیم کربنات ( $\text{CaCO}_3$ ) [۱۱].

مقدار جذب پلیمر روی ذرات تعلیق، از عوامل معین کننده در کارایی پراکنده‌سازهاست. در پژوهشی، پلی‌آکرلیک اسید با پیوندزنی به زنجیر پلیمری متوکسی پلی‌اتیلن اکسید (طرح ۴) اصلاح شده و مقدار جذب پلیمر اصلاح شده روی سطح ذرات تعلیق کلسیم کربنات بررسی شد [۱۲].

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار غلظت پلی‌آکرلیک اسید اشباع شده، به علت جاذبه الکتروستاتیکی بین پلیمر اصلاح شده (PAA-g-MPEO) با ذرات  $\text{CaCO}_3$  مقدار جذب روی ذرات افزایش می‌یابد تا زمانی که دیگر با افزایش بیشتر غلظت پلیمر تغییری در جذب مشاهده نمی‌شود. همان‌طور که این نمودار نشان می‌دهد، جذب زنجیر PAA-g-MPEO روی سطح ذرات  $\text{CaCO}_3$  در  $370 \text{ mg/L}$  اشباع شده است. شکل ۹ تغییرات گرانیروی ظاهری تعلیق  $\text{CaCO}_3$  و AA-g-MPEO/ $\text{CaCO}_3$  را در سرعت‌های برش مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۹- اثر سرعت برش بر گرانیروی ظاهری: (الف) تعلیق بدون پلیمر و (ب) تعلیق با پلیمر [۱۲].

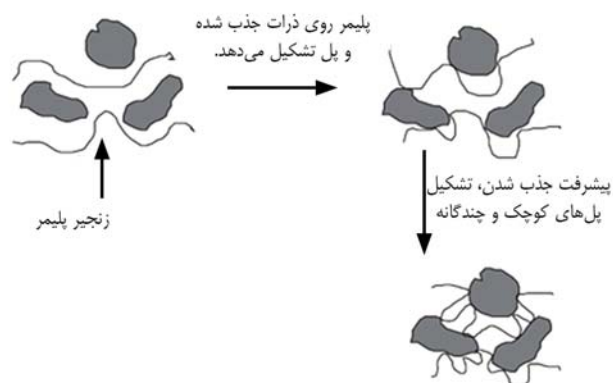


شکل ۱۱- اثر مقدار غلظت کومونومر آبگریز در کوپلیمر روی کدورت [۱۳].

صنعتی روز به روز در حال رشد است. به طور کلی، لخته‌سازها دارای زنجیرهای بسیار بلندند که اطراف ذرات را احاطه کرده و باعث لختگی می‌شوند. طرح ۵ چگونگی لختگی ذرات را به وسیله لخته‌ساز نشان می‌دهد.

در یک پژوهش، همان‌طور که در طرح ۶ نشان داده شده، مونومر آکریل آمید با سه کومونومر آبگریز بر پایه ترکیب ۳-آکریل آمیدو-۲-هیدروکسی پروپیل تری‌آکیل آمونیوم با گروه‌های آلکیلی با طول متفاوت کوپلیمر شده و اثر آن بر حذف کدورت و لخته‌سازی بررسی شد [۱۳].

شکل ۱۱ اثر مقدار غلظت کومونومر آبگریز در کوپلیمر بر حذف کدورت تعلیق کائولن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار غلظت سه نوع کوپلیمر کدورت تعلیق کائولن ابتدا کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد. PAAHTO نسبت به دو کوپلیمر دیگر کدورت را بهتر حذف می‌کند. این موضوع را می‌توان به بلندتر بودن طول زنجیر جانبی آبگریز و افزایش مجتمع‌های بین مولکول‌های پلیمر و ذرات آبگریز کائولن نسبت

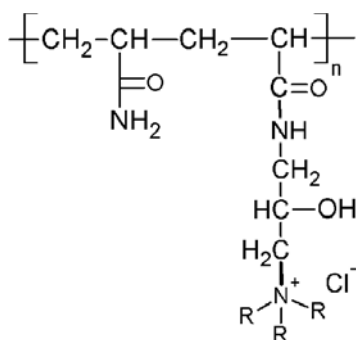


طرح ۵- سازوکار لخته سنتزی به وسیله پلیمر [۱].

### لخته‌سازها

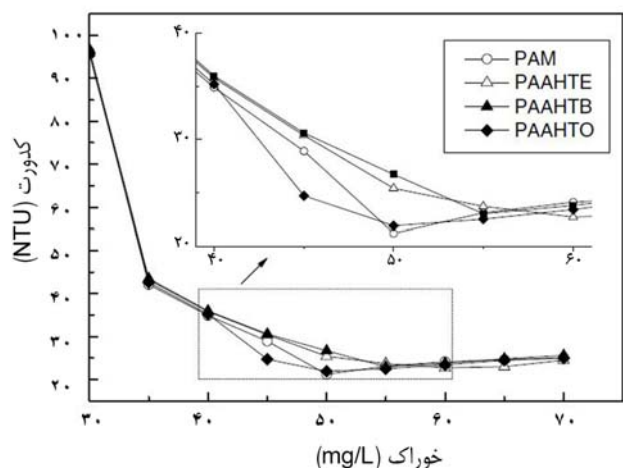
از کاربردهای پلیمرهای محلول در آب به عنوان لخته‌ساز و منعقد کننده در صنعت است. انعقاد فرایندی است که طی آن بار منفی آلودگی‌های موجود در آب خنثی شده، سبب می‌شود تا آلودگی‌ها یکدیگر را جذب کرده و منعقد شوند. ترکیبات لخته‌ساز و منعقد کننده برای جداسازی فاز جامد معلق در فاز مایع به کار گرفته می‌شوند. این مواد معلق شامل اجزای آلی و معدنی هستند که با لخته‌سازها تبدیل به ماده‌ای لزج و غلیظ می‌شوند. مواد معلق با وزن مولکولی کم و اجزای کوچکتر تمایل کمتری به ته‌نشینی دارند. برعکس، مواد معلق با وزن مولکولی زیاد و اجزای حجیم‌تر و بزرگتر تمایل بیشتری به ته‌نشینی نشان می‌دهند (طرح ۵). اگر از ترکیب مناسب منعقد کننده (لخته‌ساز) استفاده شود، می‌توان سرعت رسوب‌دهی یا ته‌نشینی مواد جامد موجود در تعلیق را افزایش داد و امکان جداسازی آنها را با صاف کردن یا مرکزگریزی فراهم کرد.

امروزه به دلیل محدودیت‌های زیست‌محیطی و اهمیت روزافزون بازیابی پساب‌ها به‌منظور کاهش مصرف آب، استفاده از ترکیبات منعقد کننده و لخته‌ساز برای جداسازی مواد جامد از پساب‌های



- ۳-آکریل آمیدو-۲-هیدروکسی پروپیل تری‌آکیل آمونیوم PAAHTE: R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- ۳-آکریل آمیدو-۲-هیدروکسی پروپیل تری‌بوتیل آمونیوم PAAHTB: R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>
- ۳-آکریل آمیدو-۲-هیدروکسی پروپیل تری‌اکتیل آمونیوم PAAHTO: R=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

طرح ۶- ساختار مولکولی ۳ نوع کوپلیمر اصلاح شده [۱۳].

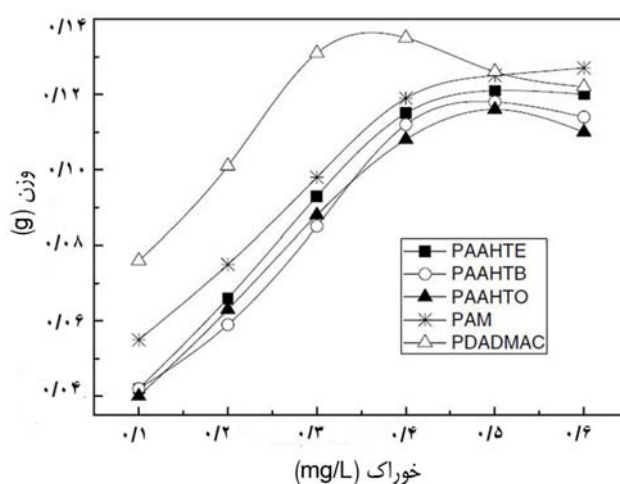


شکل ۱۳- اثر مقدار غلظت پلیمرهای مختلف بر مقدار حذف کدورت پساب کارخانه شکر [۱۳].

شکل ۱۳ کارایی حذف کدورت پلی آکریل آمید و کوپلیمرهای آن را در پساب یک کارخانه تولید شکر نشان می‌دهد. با توجه به این شکل کوپلیمرهای آکریل آمید، به‌ویژه PAAHTO کارایی زیادی در حذف کدورت پساب دارند. این کارایی زیاد به ساختار کوپلیمر مربوط به گروه‌های آبریز نسبت داده شده است. گروه‌های آلکیل آویزان در ذرات کلونیدی در پساب، راهی برای مجتمع شدن است. آنها قابلیت ایجاد پل را با پلیمرهای دارند. این کار باعث لختگی می‌شود و لختگی را آسان‌تر می‌کند. بنابراین، زنجیر با شاخه‌های جانبی بلندتر قابلیت کاهش کدورت بیشتری دارد.

### ابروان‌ساز

یکی دیگر از کاربردهای مهم پلیمرهای آبدوست اصلاح شده با گروه‌های آبریز در صنعت بتن و سرامیک به عنوان ابروان‌ساز



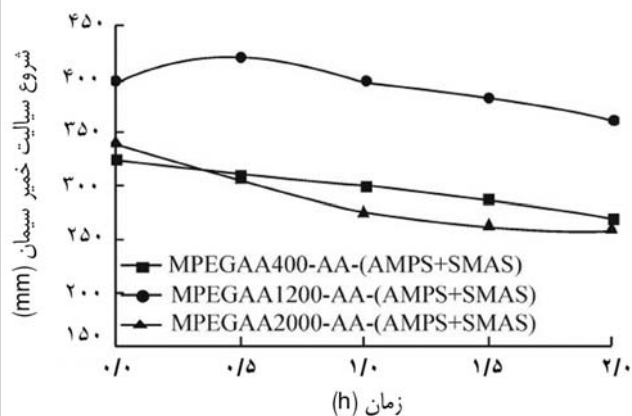
شکل ۱۲- اثر مقدار غلظت پلیمر روی سرعت ته‌نشینی [۱۳].

داد که با سهولت بیشتری با هم جمع شده و تجمع آبریز را به وجود می‌آورند. با افزایش مقدار خوراک کدورت باقی‌مانده به علت دافعه بین مولکول‌های لخته‌ساز و زنجیرهای مولکولی قبلا جذب شده روی ذرات افزایش می‌یابد.

شکل ۱۲ قابلیت حذف آب از لجن را برای چند نمونه نشان می‌دهد. کمترین حذف آب (بیشترین آب باقی‌مانده در لجن) مربوط به PDADMAC (پلی‌دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید، یک نمونه صنعتی برای حذف کدورت) است که مربوط به فشردگی ضعیف توده‌ها و نگره‌داری زیاد آب در آنهاست. همچنین، PAM حذف آب کمی نسبت به کوپلیمرهای آکریل آمید دارد. در بین این کوپلیمرها PAAHTO بیشترین حذف آب را به علت زنجیر بلندتر و مجتمع‌های آبریز قوی‌تر دارد. همچنین، وزن لجن از مقدار خوراک ۰/۵ mg/L و بیشتر به علت افزایش مجتمع‌های آبریز تشکیل شده و نگره‌داری کم آب در لجن کاهش می‌یابد.

جدول ۳- سازوکار ابروان‌سازی در خمیر سیمان با پلیمرها [۱۴].

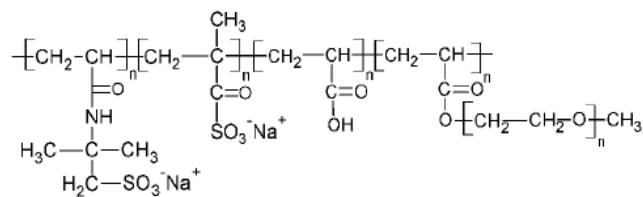
مرحله	ترکیب کردن	جذب شدن	پراکنده شدن
تابع	سازوکار مخلوط شدن	جذب فیزیکی جذب شیمیایی	دافعه الکتروستاتیکی پایداری فضایی
طرح	ذرات سیمان ابروان‌ساز		



شکل ۱۵- اثر مقدار طول زنجیر مونومر MPEGAA بر شروع سیالیت خمیر سیمان [۱۵].

متوکسی پلی گلیکول مونومتیل اترآکریلات (MPEGAA) یک مونومر آبگریز است. اثر درصد مولی MPEGAA را در شروع سیالیت سیمان با شرایط ثابت دیگر بررسی شد. همانطور که در شکل ۱۴ نشان می‌دهد تا ۰/۱٪ مولی بیشترین شروع سیالیت را داراست. از آنجا که ازدحام فضایی MPEGAA با افزایش بیشتر از ۰/۱٪ مولی زیاد می‌شود و این ازدحام فضایی کوپلیمر شدن را سخت می‌کند، نویسنده درصدهای زیادی MPEGAA را پیشنهاد نمی‌کند.

اثر طول زنجیر پلی اتیلن در MPEGAA در شروع سیالیت سیمان با سایر شرایط ثابت نیز بررسی شد (شکل ۱۵). مشاهده شد، با ازدیاد طول شاخه جانبی آبگریز شروع سیالیت به تدریج افزایش و قدرت نگهداری سیالیت کاهش می‌یابد. زمانی که وزن مولکولی MPEGAA برابر ۱۲۰۰ است، سیالیت اولیه خمیر سیمان به بیشترین حد خود می‌رسد، اما نگهداری سیالیت آن نسبت به خمیر سیمان دارای MPEGAA با وزن مولکولی ۴۰۰ کمتر است. علت این است، زمانی که زنجیر جانبی بلندتر می‌شود، لایه‌ای که روی ذرات سیمان را می‌گیرد، ضخیم‌تر می‌شود. در نتیجه ازدحام فضایی بیشتر می‌شود که سیالیت بیشتری را برای خمیر سیمان به ارمغان می‌آورد. در مقابل با افزایش طول شاخه جانبی آبگریز دسترسی به گروه‌های  $\text{COO}^-$  در ساختار کوپلیمر سخت‌تر می‌شود. در نتیجه قدرت اتصال ابرروان‌ساز به ذرات سیمان کاهش می‌یابد. بنابراین، نگهداری سیالیت به تدریج کاهش می‌یابد. هنگامی که وزن مولکولی MPEG ۲۰۰۰ است، هم مقدار سیالیت اولیه و هم نگهداری سیالیت کم است و زنجیرهای جانبی کوتاه دارای سیالیت اولیه کمی هستند. با این اوصاف داشتن یک طول زنجیر جانبی بهینه برای یک ابرروان‌ساز ضروری است.

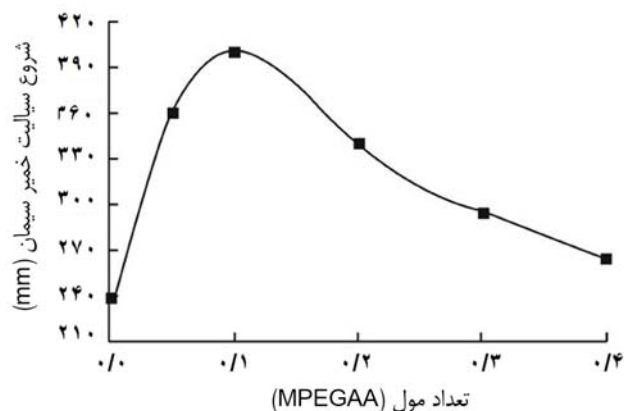


طرح ۷- ساختار شیمیایی کوپلیمر [۱۵].

است. ابرروان‌سازها موادی با فعالیت سطحی زیادند که فعالیت سطحی آنها در سطح مشترک دو فاز غیرقابل اختلاط باعث برهم‌کنش نیروهای فیزیکی و شیمیایی در سطح می‌شود. این مواد با فعالیت سطحی زیاد از لحظه ورود به خمیر سیمان یا خمیر سرامیک به‌وسیله ذرات سرامیک یا سیمان جذب می‌شوند. زنجیرهای جانبی موجود در ساختار مولکولی موجب ایجاد بار منفی در ذرات می‌شوند.

ذرات باردار شده (بارهای هم‌نام منفی) بر اثر دافعه الکتروستاتیکی، همدیگر را دفع می‌کنند و از یکدیگر دور می‌شوند. همچنین، بار منفی به وجود آمده در اطراف ذرات سیمان و سرامیک سبب به وجود آمدن پوسته‌ای منظم از مولکول‌های آب در اطراف هر ذره شده و از این راه نیز موجب جدا نگه‌داشتن ذرات از هم می‌شود. بنابراین توده‌های متشکل از خمیر سیمان همان‌طور که در جدول ۳ نشان داده روی یکدیگر می‌لغزند و از هم دور نگه‌داشته می‌شوند.

کوپلیمر شدن مونومرهای آکرلیک اسید (AA) و پلی گلیکول مونومتیل اترآکریلات آکرلیک (MPEGAA) و سدیم متیل آلیل سولفونات (SAMS) و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) گزارش شده که منجر به تولید کوپلیمر با ساختار آمده در طرح ۷ می‌شود [۱۵].



شکل ۱۴- اثر مقدار غلظت مونومر MPEGAA بر شروع سیالیت خمیر سیمان [۱۵].

گروه‌های آبگریز می‌توان به پایداری امولسیون روغن در آب با قطر کوچک‌تر ذرات کمک کرد.

تعلیق آبی  $\text{CaCO}_3$ : پراکندگی ذرات  $\text{CaCO}_3$  در تعلیق آبی آن با PAA-g-MPEO با توجه به دافعه الکتروستاتیک و ازدحام فضایی بهبود یافته است.

لخته سازها: بازده لخته‌سازی از کوپلیمرهای آبگریز اصلاح شده، از لحاظ حذف کدورت، بیش از PAM اصلاح نشده و تجمع آب در رسوب لخته شده با کوپلیمرهای آبگریز اصلاح شده کمتر از PAM است. گروه‌های آبگریز می‌تواند خواص لخته‌سازی را افزایش دهد. هر چه گروه آبگریز بزرگ‌تر باشد، می‌تواند لخته‌سازی را بهتر انجام دهد. ابرروان‌ساز: سیالیت اولیه خمیر سیمان به تدریج افزایش می‌یابد. زمانی که گروه‌های آبگریز بلندتر می‌شوند، قدرت نگهداری سیالیت کاهش می‌یابد.

پلیمرهای آبدوست کاربردهای زیادی در صنعت و همچنین در بحث‌های پزشکی و کشاورزی و غیره دارند. بسته به نیاز و برای افزایش کارایی پلیمرهای آبدوست آبگریزی این پلیمرها اصلاح می‌شود که چند نمونه از این اصلاحات در این مقاله ارائه شد. در اینجا خلاصه‌ای از نتایج اصلاحات ذکر می‌شود:

غلظت‌دهنده‌ها: در اصلاح غلظت‌دهنده‌ها با گروه‌های آبگریز، پس از رسیدن به یک غلظت بحرانی، تشکیل مناطق آبگریز باعث افزایش شدید گرانش می‌شود.

هیدروژل‌ها: تشکیل مناطق آبگریز می‌تواند مقدار تورم هیدروژل‌ها را تحت تاثیر قرار دهد. همچنین، تشکیل مناطق آبگریز می‌تواند سرعت رهایش داروهای آبدوست را افزایش دهد.

پایداری روغن در امولسیون آب: با اصلاح پلیمر آبدوست با

## مراجع

- Williams P.A., *Handbook of Industrial Water Soluble Polymer*, Oxford, UK, 1-2, 2007.
- Finch C.A., *Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers*, Plenum, New York, 1-19, 1985.
- Eliot T., *Introduction, Water-Soluble Synthetic Polymers Properties and Behavior*, CRC, Florida, USA, 1-15, 1983.
- Shalaby W., Charles L., and Georg B., *Water-soluble Polymers: Synthesis, Solution Properties, and Applications*, USA, 1-22, 1991.
- Meister J.J., *Polymer Modifications, Principles, Techniques and Applications*, Marcel Dekker, New York, 3-4, 2000.
- Charles E. and Carraher J., *Polymer Modification*, Plenum, New York and London. V-VI, 1997.
- Shedge A.S., Lele A.K., Wadgaonkar P.P., Hourdet D., Perrin P., Chassenieux C., and Badiger M.V., Hydrophobically Modified Poly(acrylic acid) Using 3-Pentadecylcyclohexylamine: Synthesis and Rheology, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 464-472, 2005.
- Zhou H., Song G.Q., Zhang Y.X., Chen J., Jiang M., Hogenesch T.E., Dieing R., Ma L., and Haeussling L., Hydrophobically Modified Polyelectrolytes, 4. Synthesis and Solution Properties of Fluorocarbon-Containing Poly(acrylic acid), *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 3057-3064, 2001.
- Xue W., Hamley I.W., Castelletto V., and Olmsted P.D., Synthesis and Characterization of Hydrophobically Modified Polyacrylamides and some Observations on Rheological Properties, *Eur. Polym. J.*, **40**, 47-56, 2004.
- Inoue T., Chen G., Nakamae K., and Hoffman A.S., A Hydrophobically-modified Bioadhesive Polyelectrolyte Hydrogel for Drug Delivery, *J. Control. Release*, **49**, 167-176, 1997.
- Li Q. and Yuan R., Study on the Molecular Behavior of Hydrophobically Modified Poly(acrylic acid) in Aqueous Solution and its Emulsion-stabilizing Capacity, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 206-215, 2013.
- Wu S., Luo Y., Ran Q., and Shen J., Effects of Comb Copolymer PAA-g-MPEO on Rheological and Dispersion Properties of Aqueous  $\text{CaCO}_3$  Suspensions, *Polym. Bull.*, **59**, 363-370, 2007.
- Ren H., Chen W., Zheng Y., and Luan Z., Effect of Hydrophobic Group on Flocculation Properties and Dewatering Efficiency of Cationic Acrylamide Copolymers, *React. Funct. Polym.*, **67**, 601-608, 2007.
- Fiat D., Lazar M., Baciu V., and Hubca G., Superplasticizer Polymeric Additives Used in Concrete, *Mater. Plast.*, **49**, 62-67, 2012.
- Chen B., Synthesis and Properties of an AMPS-modified Polyacrylic Acid Superplasticizer, *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, **28**, 566-573, 2013.