

مروری بر ساخت پلیمرهای با درصد بالای تخلخل PolyHIPE: اثر عوامل موثر بر ساختار و ریخت‌شناسی فوم (کف)

زهرا عباسیان، محمد رضا مقبلی*

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

پیام نگار: mr_moghbeli@iust.ac.ir

چکیده

پلیمرهای بسیار متخلخل و نفوذ پذیر PolyHIPE^۱ به روش پلیمریزاسیون (بسپارش) امولسیون‌های فاز پیوسته امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی^۲ تولید می‌شوند. امولسیون با درصد بالای فاز درونی، امولسیونی است که فاز درونی (پراکنده) در آن بیش از ۷۴٪ حجم کل امولسیون ($\phi \geq 74\%$) را تشکیل می‌دهد. قطر حفرات پلیمر، بین ۵ تا ۱۰۰ μm ، با تغییر پایداری و شرایط تهیه امولسیون، قابل کنترل است. با بهینه ساختن نوع و مقدار مواد سازنده امولسیون، می‌توان از PolyHIPE جهت کاربردهای متنوعی از جمله ساخت پایه کاتالیزگر، جاذب‌ها، غشاهای جداسازی مواد شیمیایی، تهیه داربست‌ها در مهندسی بافت و غیره استفاده کرد. نوع و مقدار مونومر، عامل شبکه‌ای کننده، عامل سطح فعال، حلال و ذره پرکننده معدنی در فاز پیوسته آلی امولسیون، بر ویژگی‌های ساختاری PolyHIPE اثر قابل ملاحظه‌ای دارد. سطح ویژه پلیمر متخلخل با جایگزینی بخشی از فاز پیوسته با حلال، به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. در این مقاله پس از معرفی پلیمرهای PolyHIPE به خواص، کاربردها و همچنین عوامل موثر بر ساختار سلولی و ریخت‌شناسی پلیمرهای متخلخل فوق اشاره می‌شود.

کلمات کلیدی: پلیمرهای متخلخل PolyHIPE، امولسیون با درصد بالای فاز درونی، پلیمر متخلخل، ریخت‌شناسی،

داربست سلولی، بسپارش امولسیونی

۱- مقدمه

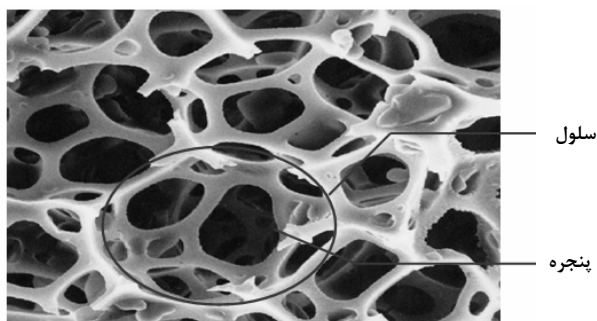
پلیمرهای متخلخل PolyHIPE از بسپارش مونومرهای موجود در فاز پیوسته یک امولسیون با درصد بالای فاز درونی، برای اولین بار توسط شرکت یونیلور^۳ با عنوان PolyHIPE نام گذاری شدند. امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی، امولسیون‌هایی هستند که

فاز درونی پراکنده، بیش از ۷۴٪ حجم آنها را تشکیل می‌دهد. نوع مونومرهای تشکیل دهنده فاز پیوسته آلی امولسیون توسط شیمی فیزیک سامانه امولسیون تعیین می‌شود. برای مثال، جهت تشکیل امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی آب در روغن^۴ پایدار، نیاز به مونومرهای آب گریز می‌باشد. به منظور ساخت PolyHIPE اغلب از واکنش بسپارش رادیکال آزاد امولسیونی واکنشگرهای موجود در فاز

1. Poly(High internal phase emulsions)
2. HIPE, High Internal Phase Emulsion
3. Unilever

4. Water in Oil (W/O) HIPE

کربن در آب، تهیه کرد [۲]. تهیهٔ امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی به روش دی اکسید کربن در آب، مشکل استفاده از حلال آلی ناسازگار با آب را برای تهیهٔ امولسیون‌های روغن در آب و نیز مشکل جداسازی حلال را پس از واکنش بسپارش مرتفع می‌کند. با استفاده از این روش، امکان تولید مواد با چگالی بسیار پایین و حجم حفرهٔ نسبتاً بالا از مونومرهای وینیلی محلول در آب، مانند اکریل آمید و هیدروکسی اتیل آکریلات، وجود دارد. از این رو می‌توان محدودهٔ وسیعی از زیست ماده‌های عاری از حلال را تهیه کرد. مشکل تهیهٔ این نوع امولسیون‌ها عامل سطح فعال، گران قیمت و تجزیه ناپذیر پر فلورو پلی اتر آمونیوم است [۳ و ۴].



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی پلیمر متخلخل PolyHIPE [۲].

۲- خواص PolyHIPEs

پلیمرهای PolyHIPE به علت ساختار بسیار متخلخل و حفرهٔ باز خود دارای چگالی کمتر از 0.1 g cm^{-3} می‌باشند. اندازهٔ حفره‌ها و یا سلول‌ها در محدودهٔ ۵ تا $100 \text{ }\mu\text{m}$ تغییر می‌کند. با وجود این، اندازهٔ حفرات در مقایسه با حفرات رزین‌های تبادل یونی Poly(St/DVB) نسبتاً بزرگ است. از این رو، پلیمرهای PolyHIPE دارای سطح ویژهٔ درونی پایین‌تری ($\Delta \text{m}^2 \text{g}^{-1}$) هستند. با وجود این، با افزایش فاز پراکندهٔ درونی تا ۹۰ درصد و اضافه کردن یک حلال غیرقابل تبدیل به پلیمر در فاز آلی پیوستهٔ مونومری می‌توان پلیمرهای متخلخلی با سطح ویژهٔ بسیار بالا ($350 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) به دست آورد. حلال‌های خوب برای پلی استایرن، مانند تولوئن، بیشترین اثر را در افزایش سطح ویژه PolyHIPE نشان می‌دهند. با استفاده از یک مخلوط ۱:۱ از تولوئن به کل مونومرها به همراه درصد بالای عامل شبکه‌کننده (0.8) پلیمرهای متخلخلی با سطح ویژهٔ بالا نزدیک به $350 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ تولید می‌شود [۱].

پیوسته همراه با مرحله آغاز و تجزیهٔ حرارتی یک آغازگر در فاز پراکنده استفاده می‌شود. آغازگر در این نوع از سیستم‌ها اغلب در فاز پراکندهٔ آبی حل می‌شود و مرحلهٔ شروع واکنش بسپارش در این فاز آغاز می‌گردد و بدنبال آن، مراحل رشد و اختتام رادیکال‌ها در فاز پیوستهٔ آلی ادامه می‌یابد. در حالیکه بسپارش رادیکال آزاد یکی از روش‌های مناسب جهت تهیه PolyHIPE محسوب می‌شود، استفاده از روش بسپارش تراکمی بمنظور ساخت PolyHIPE می‌تواند با مشکلاتی همراه باشد. به عبارت دیگر، تشکیل محصول جانبی آب در این نوع بسپارش و همچنین وجود فاز درونی آبی در امولسیون می‌تواند سرعت بسپارش تراکمی را به شدت کاهش دهد. تاکنون بیشتر سیستم‌های PolyHIPE آب در روغن مطالعه شده از طریق بسپارش امولسیون‌های آب در مونومرهای استایرن و عامل شبکه‌ای‌کنندهٔ دی وینیل بنزن تهیه شده اند [۱]. به عبارتی فاز آلی امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی شامل مخلوطی از استایرن، دی وینیل بنزن و عامل سطح فعال غیر یونی می‌باشد. دو نوع آغازگر محلول در آب، مانند پرسولفات پتاسیم، و محلول در فاز آلی، ۲ و ۲- آزو بیس- ایزو بوتیرو نیتریل^۱، می‌توانند به ترتیب در فاز آبی و آلی امولسیون‌های تغلیظ یافته به کار روند. پس از تهیهٔ امولسیون و قالبگیری آن در یک محفظه با شکل معین، با بالا بردن درجه حرارت، واکنش بسپارش آغاز می‌شود و در نهایت مادهٔ پلیمری شبکه‌ای شدهٔ جامد حاوی فاز پراکندهٔ آبی حاصل می‌گردد. با خارج سازی فاز آب از طریق تبخیر و حذف مواد باقیمانده در ساختار پلیمر (عامل سطح فعال) با استفاده از دستگاه سوکسوله^۲ و همچنین خشک کردن آن در شرایط خلأ، کف پلیمری با چگالی بسیار پایین و تخلخل بسیار بالا تولید می‌شود. ریخت‌شناسی و ساختار پلیمر متخلخل می‌تواند به کمک دستگاه میکروسکوپ الکترونی پوششی^۳ مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد. در شکل (۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی پلیمر متخلخل PolyHIPE نشان داده شده است. سلول‌های کف‌های PolyHIPE معمولاً کوچکتر از سلول‌های حاوی گاز کف‌های پلی استایرن معمولی می‌باشند. پلیمرهای متخلخل PolyHIPE را می‌توان از بسپارش امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی روغن در آب و یا دی اکسید کربن در آب، تهیه کرد [۲].

1. AIBN
6. Soxhlet
7. Scanning Electron Microscopy, SEM

جامد^۲ استفاده شده است. ژل پلی آمید به همراه زمینه پلی استایرن متخلخل با خواص مکانیکی مطلوب می‌تواند محیط مناسبی برای ساخت پپتیدها فراهم آورد [۸]. از مواد PolyHIPE جهت جذب و نگهداری مایعات در آزمون‌های مربوط به انتقال ایمن مایعات فوق العاده اشتعال پذیر و حساس نیز استفاده می‌شود [۵]. از مواد پلیمری متخلخل میکروسلولی PolyHIPE در برخی مطالعات جهت شبیه‌سازی گازها در آزمایش‌های فیزیکی با انرژی بالا به علت داشتن دو ویژگی: اندازه کوچک سلول و نیز چگالی بسیار پایین مابین هوا و پلیمر، استفاده شده است. همچنین، از مواد PolyHIPE به عنوان زمینه‌های متخلخل خنثی جهت ساکن کردن سلول‌ها و آنزیم‌ها نیز استفاده می‌گردد.

مواد PolyHIPE Poly(St/DVB) به عنوان پایه جهت تولید پلیمرهای رسانا به کار می‌روند. با نشان دادن پوشش نازکی از پلی پیرول بر روی سطح داخلی پلیمر متخلخل از طریق جذب یک محلول غیریونی شامل اکسیدکننده، سپس خشک کردن جزئی و به دنبال آن اضافه کردن محلول پیرول، مواد کامپوزیتی با رسانایی بالا تولید می‌شوند.

همانطور که اشاره شد PolyHIPE می‌تواند به عنوان رزین‌های تبادل یونی به کار رود. ویکن و همکاران [۹] در سال ۱۹۹۸ پس از تولید پلیمرهای PolyHIPE بازسلول بسیار متخلخل و همگن، به کمک سولفوناسیون به اصلاح خواص سطحی آنها پرداختند. با وارد کردن یون های Na⁺ بر روی سطوح داخلی PolyHIPE سولفونه شده یکسری رزین تبادل یونی مستعد تبادل یون با یون‌های فلزی درون محلول تهیه گردید. ایزوترم (تکدما)های به دست آمده از نمونه‌های PolyHIPE با درجات مختلفی از میزان سولفوناسیون با اطلاعات بدست آمده از رزین‌های تبادل یونی تجاری موجود مقایسه شدند. نتایج تحقیق، بیانگر افزایش ظرفیت PolyHIPE با افزایش درجه سولفوناسیون است. PolyHIPE حاصل در آزمون‌های جذب سطحی دینامیکی یک طرفه ستونی، کارایی بهتری در مقایسه با رزین‌های تجاری نشان داد. دیوکار و همکاران [۱۰] نیز با سولفوناسیون کف‌های PolyHIPE، کف‌های پلی (استایرن/دی وینیل بنزن) سولفوناتی با ظرفیت اسیدی ۳/۷۸ meq/g تولید کردند و از آنها به عنوان رزین‌های تبادل یون مناسبی جهت جداسازی آلایندگی‌های آلی از آب همانند کاتالیزورهای ناهمگن استفاده کردند.

پیتر کراجنگ و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۰۵ پایه‌های مونولیتی پلی (گلی سیدیل متا اکریلات - اتیلن گلیکول دی متا اکریلات) را از

مواد PolyHIPE بازسلول از توانایی بالای جذب حلال‌ها برخوردار می‌باشند [۵]. فرو بردن ساده قطعه‌ای از این نوع مواد در درون مایع و جایگزینی هوای درون قطعه توسط سیال، سبب جذب مقدار قابل توجهی از حلال می‌گردد. این فرایند تا زمانی که تمام حفرات پر شوند ادامه می‌یابد. همچنین، امکان عبور سیالات و یا برخی کلویدها از طریق پمپاژ مایع بر روی قطعاتی از PolyHIPE به عنوان غشاءهای متخلخل بازسلول در فرایندهای میکرو اولترافیلتراسیون امکان پذیر است. اندازه سلول‌های نسبتاً بزرگ این مواد، سبب کاهش فشار برگشتی در فرایندهای جداسازی می‌گردد. این ویژگی، کارایی این نوع مواد را در کاربردهای جداسازی به روش کروماتوگرافی مایع نیز افزایش می‌دهد. PolyHIPE پلی (استایرن/دی وینیل بنزن) خواص مکانیکی مشابهی با فوم‌های پلی استایرن معمولی حاوی سلول‌های گاز دارد، اگرچه اندازه کوچکتر سلول و تقارن هندسی کروی بیشتر در مواد PolyHIPE منجر به استحکام فشردگی بالاتری می‌شود. در تنش‌های بالای فشاری، ساختار کف‌های PolyHIPE با رسیدن به میزان استحکام فشردگی^۱ دگرگون می‌شود و در واقع ساختار کف بازسلول از بین می‌رود [۶]. با کاهش چگالی کف، استحکام فشاری کاهش می‌یابد و با کاهش مدول یانگ، کف به مقدار بیشتری فشرده می‌شود. غلظت عامل سطح فعال در امولسیون نیز خواص مکانیکی PolyHIPE را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بیشینه استحکام فشاری و مدول یانگ در غلظت بهینه عامل سطح فعال جهت پایدار ساختن امولسیون مشاهده می‌شود. کف‌های تهیه شده از مونومر استایرن مدول فشاری پایین‌تری نسبت به کف‌های شبکه ای شده (استایرن/دی وینیل بنزن) دارند [۷].

۳- کاربرد PolyHIPEs

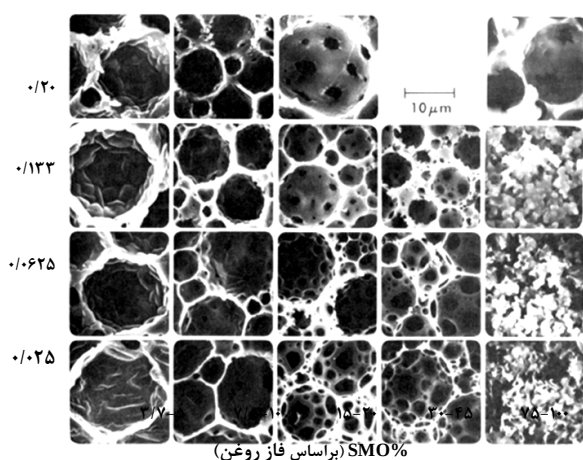
PolyHIPE به دلیل تخلخل بالا، درجه بالای اتصالات درونی و نیز ساختار سلول باز با اندازه حفرات میکرو تا نانومتری برای بسیاری از کاربردهای صنعتی نظیر فرایندهای جداسازی، صاف کردن، ساخت پایه کاتالیزورها، کروماتوگرافی، ساخت اسکلت (داربست) بافت‌های ریست‌شناختی، حسگرهای الکتروشیمیایی، رزین‌های تبادل یونی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین از PolyHIPE به عنوان عامل نگهدارنده ژل‌های پلی آمیدی و در ساخت انواع پپتیدهای فاز

2. Solid phase peptide synthesis (SPPS)

1. Crush strength

تهیه امولسیون با درصد بالای فاز درونی، سوربیتان مونولات^۵ با مقدار توازن (آبدوستی - روغندوستی) ۴/۳ می‌باشد. ویلیامز [۱۴] رابطه بین توازن (آبدوستی - روغندوستی) یکسری از عوامل کمک سطح فعال را بر پایداری امولسیون‌های آب در فاز آلی (شامل استایرن، دی وینیل بنزن، سوربیتان مونولات و عامل کمک سطح فعال) مورد بررسی قرار داد. نتایج تحقیقات وی نشان داد که استفاده از مقدار بسیار کمی از عامل کمک سطح فعال با مقدار توازن (آبدوستی - روغندوستی) بالاتر، منجر به تشکیل قطرات بزرگ در امولسیون و در نتیجه ایجاد حفرات بزرگ در کف پلیمری تولیدی می‌شود. علاوه بر توازن (آبدوستی - روغندوستی) عامل سطح فعال، ماهیت و میزان عامل سطح فعال از جمله پارامترهای مؤثر جهت پایداری امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی است. اگرچه جهت تهیه polyHIPE حداقل ۴٪ عامل سطح فعال نسبت به کل فاز آلی مورد نیاز است، با وجود این، برای تهیه امولسیون شامل بیش از ۸۰٪ عامل سطح فعال ماده ای با سلول بسته حاصل می‌شود. ویلیامز و همکاران [۶] نشان دادند که ترکیب امولسیون شامل (استایرن/دی وینیل بنزن/سوربیتان مونولات/آب) اثر مهمی در باز بودن سلول‌های کف حاصل از سپارش امولسیون دارد. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که تغییر در میزان باز بودن سلول‌ها بیش از مقدار فاز آلی به میزان عامل سطح فعال به کار رفته در فاز آلی وابسته است (شکل (۲)).

(g/cm²) فاز روغن



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی ریزساختار پلیمرهای PolyHIPE با میزان مختلف عامل سطح فعال [۶]

5. SMO

طریق سپارش رادیکالی فاز پیوسته یک امولسیون با درصد بالای فاز درونی آب در یک فاز پیوسته آلی جهت جداسازی اجزای مخلوط استاندارد پروتئین شامل میو گلوبین، کونال بومین و بازدارنده تریپسین تولید کردند. بازدهی جداسازی کف‌های حاصل نسبتاً بالا و در حد قابل مقایسه ای با مونولیت‌های متا اکریلاتی تجاری به دست آمد.

از جمله کاربردهای PolyHIPE به عنوان حسگر، می‌توان به تحقیق آندرا باربتا و همکاران [۱۲] اشاره کرد. این محققین پس از سنتز PolyHIPE Poly(St/DVB) و Poly(St/EHA/DVB)، جهت تهیه حسگرهای الکتروشیمیایی، قطعه ای از غشاء PolyHIPE را در یک بشر شیشه ای شامل محلولی از پتاسیم یونوفور^۱، بیس (۲- اتیل هگزیل)سبکات^۲ و ماده افزودنی آنیونی روغندوست پتاسیم تتراکیس (۴-کلرو فنیل)بورات^۳ در تتراهیدروفوران قرار دادند. پس از تبخیر حلال، با جذب عوامل فعال توسط PolyHIPE الکترودهای یون پتاسیم به دست آمد. ایرنا پالکو و همکاران [۱۳] پلیمرهای PolyHIPE حامل ۴- نیترو فنیل اکریلات عامل دار شده را جهت جداسازی آتزازین از آب تهیه کردند. تاکنون بیشتر روش‌های جداسازی آتزازین از آب با استفاده از جاذب‌های مختلفی با تکیه بر تعادل (جذب - دفع) گزارش شده‌اند. همچنین گزارش‌هایی مبنی بر استفاده از پلیمرهای متخلخل جهت جداسازی آتزازین از طریق پیوند کووالانسی آن با زمینه پلیمری ارائه شده‌اند. در مقایسه با روش‌های ذکر شده، پلیمرهای PolyHIPE حامل ۴- نیترو فنیل اکریلات عامل دار، به دلیل تخلخل بسیار بالا و اتصالات درونی، کارایی بیشتری دارند.

۴- عوامل مؤثر بر ساختار سلولی و ریخت‌شناسی

کف‌های PolyHIPEs

۴-۱ عامل سطح فعال

محققان در یونیلور طی تحقیقاتی به این نتیجه رسیدند که مقدار توازن (آبدوستی - روغندوستی) عامل سطح فعال استفاده شده در فاز آلی امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی، می‌بایست در محدوده بین ۲ تا ۶ باشد. یکی از عوامل سطح فعال معمول جهت

1. Ionophore Potassium
2. bis(2-ethylhexyl)sebacate (BEHS)
3. potassium tetrakis(4-Chlorophenyl)borate, PTCB
4. Hydrophilic-Lipophilic Balance, HLB

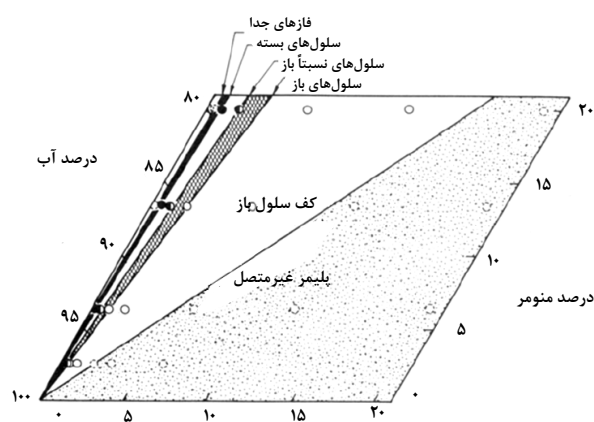
حاصل از امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی پایدار بدون استفاده از نمک را نیز عملی می‌سازد. امولسیون‌های شامل این نوع عوامل سطح فعال در دمای اتاق تهیه می‌شوند و در دماهای بالاتر تا 90°C پلیمریزه می‌شوند.

به طور شگفت آوری مشخص شد که غلظت عامل سطح فعال در مقایسه با کسر حجمی فاز درونی از اهمیت بیشتری در تعیین ریخت‌شناسی و ساختار نهایی کف برخوردار است. برای مثال، در یک ماده تهیه شده از یک امولسیون با درصد بالای فاز درونی شامل ۹۷٪ حجمی و ۵٪ عامل سطح فعال، محصول نهایی، یک پلیمر با سلول بسته است [۶]. به نظر می‌رسد افزایش غلظت عامل سطح فعال سبب نازک شدن فیلم‌های بین قطرات مجاور فاز پراکنده می‌شود. مصرف بیشتر از یک میزان معین از عامل سطح فعال، سبب تشکیل فیلم‌های بسیار نازک بین قطرات می‌شود که در طی فرایند بسپارش پنجره‌هایی را در نقاط تماس بین قطرات مجاور ایجاد می‌کند. یک توصیف جامع در زمینه تشکیل پنجره‌ها تاکنون ارائه نشده است. باید به این نکته اشاره کرد که در حین فرآیند بسپارش امولسیونی هرگونه آسیب وارده بر فیلم‌های ساخته شده می‌تواند پایداری امولسیون را از بین ببرد و سبب به هم آمیختگی قطرات فاز پراکنده و کاهش شدید کیفیت محصول نهایی گردد. از طرف دیگر، با انجام بسپارش و انقباض حجمی فاز آلی (مونومرها)، امکان تشکیل پنجره‌های بین حفرات از طریق پاره شدن و شکستن فیلم‌های نازک وجود دارد [۱۶].

۴-۲- عامل شبکه ای کننده دی وینیل بنزن

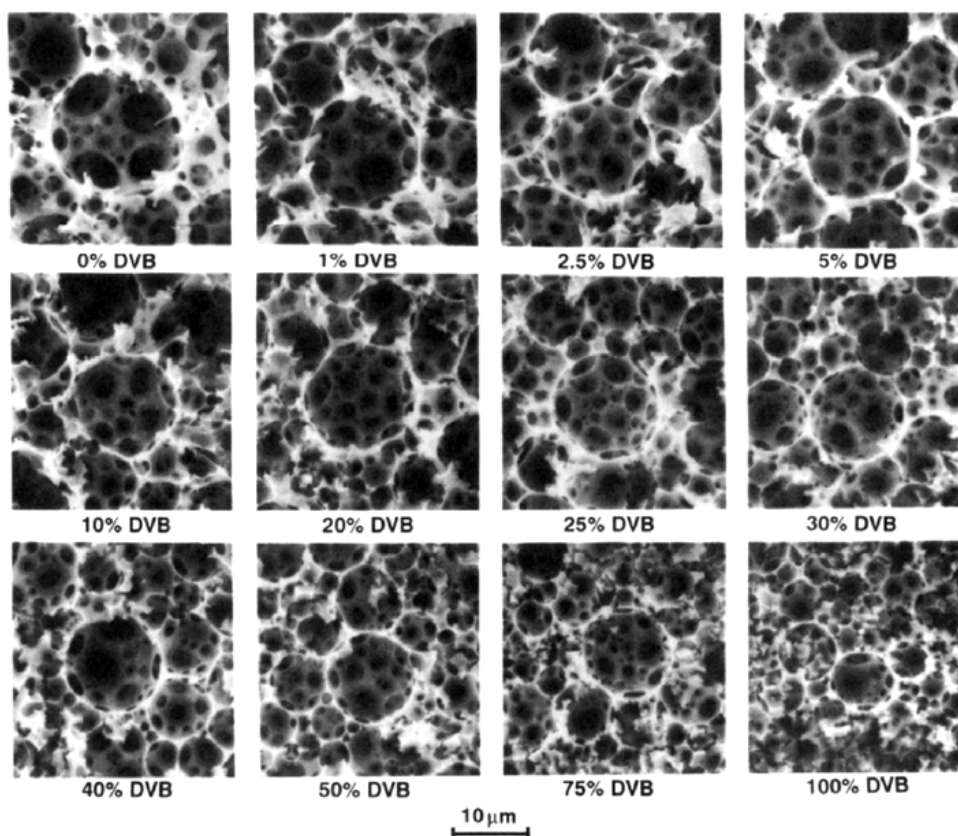
ویلیامز و همکارانش [۷] اثر تغییر میزان دی وینیل بنزن فاز آلی را بر ساختار سلولی کف حاصل مورد بررسی قرار دادند. در تحقیقات آنها حجم فاز درونی، عامل سطح فعال و غلظت آغازگر ثابت نگه داشته شد در حالی که میزان دی وینیل بنزن از صفر تا ۱۰۰٪ افزایش یافت. با افزایش عامل شبکه ای کننده اندازه متوسط سلول‌ها از $15\text{ }\mu\text{m}$ به $6\text{ }\mu\text{m}$ کاهش یافت و در مقابل، آگریزی به مقدار زیادی افزایش یافت (شکل (۴)). افزایش دی وینیل بنزن در مقایسه با استایرن به دلیل آگریزتر بودن آن منجر به تشکیل امولسیونی پایدارتر و با اندازه قطرات کوچکتر و تشکیل کف با اندازه سلولی کوچکتر می‌شود.

مطابق شکل، امولسیون‌های (استایرن/دی وینیل بنزن) (۱:۱) تولید شده با ۵۰-۲۰٪ سوربیتان مونولات (بر اساس وزن مونومر) در هر نسبتی از فاز آلی به فاز آبی دارای ریخت‌شناسی کامل سلول باز هستند. از طرف دیگر، کوتاه‌ترین مرحله ی خشک شدن امولسیون‌های پلیمریزه شده در ۱۰٪ عامل سطح فعال مشاهده گردید. حداکثر استحکام فشردگی و مدول‌های یانگ نیز در ۱۰٪ عامل سطح فعال به دست آمد. میزان بهینه عامل سطح فعال برای هر نوع ترکیبی از مونومرها باید به طور تجربی تعیین گردد. این محققان یک نمودار فازی جهت ساخت کف‌های حاصل از امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی را ارائه کردند (شکل ۳).



شکل ۳- نمودار فازی ترکیبی نشان‌دهنده مناطقی با ریز ساختارهای متخلخل سلول باز و سلول بسته [۶]

علاوه بر این، نتایج به دست آمده توسط محققان فوق نشان داد جهت ساخت امولسیون‌های با درصد بسیار بالای فاز درونی آب در استایرن می‌توان از عوامل سطح فعال کوپلیمر بلوکی نیز استفاده کرد. استون مورک و همکاران [۱۵] مجموعه ای از عوامل سطح فعال کوپلیمری با کارایی بالا را جهت تهیه امولسیون‌های آب در روغن مورد استفاده قرار دادند. یکی از ویژگی‌های بارز این نوع از عوامل سطح فعال با زنجیر اصلی کوپلیمر بلاک (پلی بوتیل اکساید/پلی اتیلن اکساید)، ایجاد پایداری قابل توجه امولسیون تنها با استفاده از درصد بسیار کم عامل سطح فعال است. آنها همچنین از برخی عوامل سطح فعال با قابلیت واکنش و حضور در ساختار زنجیر اصلی کف پلیمری استفاده کردند. عوامل سطح فعال کوپلیمری بلاک (پلی بوتیل اکساید/پلی اتیلن اکساید) امکان تهیه کف‌های پلیمری



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پلیمرهای PolyHIPE با میزان مختلف عامل شبکه ای کننده [۷]

طور کلی، استفاده از الکترولیت‌ها و یا محلول‌های نمک در فاز آبی با ایجاد ممانعت از وقوع پدیده Ostwald ripening بر اثر کاهش انحلال پذیری فاز آبی در فاز آلی و همچنین کاهش نیروهای جاذبه بین قطرات آبی مجاور، سبب افزایش پایداری امولسیون می‌گردد. ضریب شکست برای فازهای آلی در حدود $1/4$ و برای محلول‌های آبی نزدیک به $1/3$ است. از این رو، با اضافه کردن الکترولیت و یا گلیسرول (با ضریب شکست $1/47$) به فاز آبی، نیروهای جاذبه بین قطرات امولسیونی کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، اضافه کردن الکترولیت در فاز آبی با کاهش کشش بین سطحی دو فاز منجر به افزایش جذب سطحی عوامل سطح فعال در فصل مشترک (آب/روغن) و افزایش پایداری امولسیون می‌شود.

۴-۴ دما

افزایش دما به علت افزایش سرعت به هم پیوستن قطرات فاز پراکنده در نتیجه افزایش انرژی گرمایی، سبب کاهش پایداری

در اغلب تحقیقات صورت گرفته جهت تهیه امولسیون با درصد بالای فاز درونی آب در روغن از عامل شبکه‌ای کننده دی وینیل بنزن استفاده شده است. از آنجا که تشکیل PolyHIPE همگن نیاز به تشکیل امولسیونی پایدار دارد، استفاده از دی وینیل بنزن به دلیل خاصیت آگریزی بالا می‌تواند به تشکیل امولسیونی پایدارتر کمک کند.

۳-۴ الکترولیت

الکترولیت موجود در فاز آبی از دیگر عوامل موثر بر خواص پلیمرهای PolyHIPE است. به طور مثال، استفاده از آغازگر (۲ و ۲-آزو بیس-ایزو بوتیرو نیتریل)، یک آغازگر غیر الکترولیت، به عنوان جایگزین پر سولفات پتاسیم، منجر به افزایش قطر متوسط سلول‌ها می‌شود. از این رو، جهت کاهش اندازه سلول می‌بایست از یک الکترولیت خنثی نظیر سولفات پتاسیم در فاز پراکنده آبی به همراه آغازگر (۲ و ۲-آزو بیس-ایزو بوتیرو نیتریل) استفاده کرد. به

امولسیون می‌شود. همچنین افزایش دما به دلیل افزایش کشش بین سطحی، سبب بزرگتر شدن اندازه متوسط قطرات و در نتیجه بزرگتر شدن سلول‌های کف می‌شود.

۳-۵ حلال

همان طور که اشاره شد پلیمرهای PolyHIPE به علت ساختار میکرو سلولی دارای سطح ویژه متوسطی (کمتر از $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) هستند. شرینگتون با به کارگیری روش تهیه و ایجاد ریخت‌شناسی متخلخل در دانه‌های رزینی (استایرین/دی وینیل بنزن) معمولی، مواد PolyHIPE با دیواره‌هایی با حفرات بسیار ریز تولید کرد. وی با افزایش میزان عامل شبکه ای کننده تا ۲۰٪ و با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها، ریخت‌شناسی کاملاً مجزایی در دیواره‌های سلولی ایجاد کرد. در این روش، عامل سطح فعال به کار رفته در امولسیون با درصد بالای فاز درونی به عنوان یک حلال غیر قابل تبدیل به پلیمر (ماده تشکیل دهنده منافذ ریز بر روی دیواره) عمل می‌کند. در نهایت با اضافه کردن اتر نفت و تولوئن به عنوان حلال، تخلخل دیواره به مقدار بسیار زیادی افزایش یافت. در این حالت، جدایی فاز در فاز پیوسته طی واکنش بسپارش منجر به افزایش میزان تخلخل در دیواره‌های بین حفرات می‌گردد [۱].

هاینی و همکاران [۱۷] نیز در سال ۱۹۹۱ تعدادی از پلیمرهای PolyHIPE را بوسیله بسپارش فاز پیوسته (استایرین/دی وینیل بنزن) امولسیون‌هایی با درصد بالای فاز درونی تهیه کردند. این محققان با افزودن دو نوع حلال آلی اتر نفت و تولوئن به فاز پیوسته توانستند نوع دومی از حفرات بسیار ریز نانو اندازه را که از جدایی فاز (حلال/پلیمر) در فاز پیوسته در هنگام بسپارش ایجاد می‌شود، در ساختار دیواره حفرات ایجاد نمایند. از این رو، استفاده از حلال آلی در فاز پیوسته می‌تواند به مقدار قابل توجهی تخلخل را افزایش دهد.

نیل کامرون و آندرا بارتا [۱۸] اثر اضافه کردن حلال‌های مختلف (تولوئن، کلرو بنزن، ۲- کلرو اتیل بنزن و ۱- کلرو ۳- فنیل پروپان) به فاز پیوسته امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی، ریخت‌شناسی کف‌های PolyHIPE حاصل را مورد بررسی قرار دادند. مطابق نتایج به دست آمده حلال به عنوان یک عامل کمک سطح فعال در امولسیون‌ها موجب کاهش قابل توجه اندازه حفرات کف‌های حاصل

گردید. علاوه بر این، حضور حلال در فاز آلی امولسیون‌ها منجر به افزایش اندازه پنجره‌های متصل‌کننده حفرات مجاور شد و در برخی موارد به از بین رفتن ریخت‌شناسی سلولی انجامید. با نزدیک شدن پارامتر انحلال‌پذیری حلال به پلیمر، سطح ویژه به مقدار قابل توجهی افزایش یافت. با وجود این، کف‌ها با بالاترین سطح ویژه با از دست دادن ریخت‌شناسی سلولی خود از استحکام مکانیکی بسیار پایینی برخوردار بودند. لذا، با استفاده از مخلوط حلال‌ها مشکل پایین بودن خواص مکانیکی پلیمرها تا اندازه ای رفع شد و پلیمرهایی با سطح ویژه نزدیک به $554 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ با ریخت‌شناسی سلول باز و خواص مکانیکی بهبود یافته حاصل گردید.

آندرا بارتا و نیل کامرون [۱۹] در تحقیق دیگری کف‌های جامد PolyHIPE پلی (دی وینیل بنزن) را با اضافه کردن حلال‌های تولوئن، کلرو بنزن، ۲- کلرواتیل بنزن، ۱ و ۲- دی کلرو بنزن و ۱- کلرو ۳- فنیل پروپان به فاز آلی تهیه کردند. نتایج به دست آمده از تحقیق آنها بیانگر اثر بسیار مهم ماهیت حلال بر ریخت‌شناسی و سطح ویژه کف‌های به دست آمده است. طبق نتایج به دست آمده ساختار کف جامد تهیه شده از امولسیون حاوی Span80 به عنوان عامل سطح فعال به پارامترهای (i) توانایی حلال برای متورم کردن شبکه در حال رشد، (ii) قطبیت حلال و (iii) توانایی حلال برای جذب در سطح تماس امولسیون وابسته است. حلال‌های نسبتاً قطبی که قادر به انتقال آب از درون فاز پیوسته امولسیون می‌باشند (در اثر پدیده ی Ostwald ripening) سطح ویژه پایین تری را نسبت به رزین‌های مشابه تهیه شده بوسیله بسپارش محلول همگن دی وینیل بنزن تنها در حضور حلال فراهم می‌نمایند. در این حالت، عامل سطح فعال نقش اساسی ایفا می‌کند. Span80 به دلیل داشتن انتهای آبگریز با آرایش سپس از تجمع موثر مولکول‌های عامل سطح فعال در سطح تماس مشترک بین دو فاز جلوگیری می‌کند. در تحقیق دیگری [۲۰] یک سیستم سه مولفه ای از عوامل سطح فعال به کار رفت که با تشکیل یک فیلم فشرده در سطح تماس از پدیده Ostwald ripening ممانعت به عمل آورد. نتایج این تحقیق نشان داد که حلال‌های استفاده شده، بجز ۱ و ۲- دی کلرو بنزن، منجر به سطح ویژه بالاتری، در مقایسه با کف اصلی تهیه شده با عامل سطح فعال Span80، می‌شود. پدیده Ostwald ripening در اثر تغییر حجم فاز درونی در امولسیون شامل ترکیب سه عامل سطح فعال، در

مقایسه با امولسیون شامل Span80، بسیار کاهش می‌یابد و در نتیجه سطح ویژه بالاتری ایجاد می‌کند. رفتار خاص ۱ و ۲-دی کلرو بنزن در مقایسه با سایر حلال‌ها به اثرگذاری بیشتر آن بر مولکول‌های عامل سطح فعال در فصل مشترک دو فاز مربوط می‌شود.

۴-۶ پرکننده معدنی

در سالهای اخیر محققان، تحقیقاتی رادر خصوص افزایش خواص مکانیکی پلیمرهای متخلخل PolyHIPE به انجام رساندند. این نوع پلیمرها به دلیل ساختار بسیار متخلخل، دارای خواص مکانیکی ضعیفی می‌باشند. برخی از محققان با اضافه کردن یک شبکه معدنی به شبکه آلی PolyHIPE و با تهیه مواد هیبریدی (آلی-معدنی) جدید، باعث بهبود خواص مکانیکی شدند و همچنین پایداری حرارتی پلیمرهای PolyHIPE را بهبود بخشیده‌اند.

میشل سیلوراستین و همکاران [۲۱] با ساخت شبکه پلیمری در هم نفوذ کرده PolyHIPE، کف‌هایی با خواص مکانیکی مناسب در محدوده دمایی گسترده‌ای جهت استهلاک و میرایش انرژی ارتعاشی تهیه کردند. PolyHIPE هیبریدی که ترکیب یک شبکه پلی سیلوکسان معدنی با یک شبکه پلی استایرین آلی است، از خواص مکانیکی و پایداری حرارتی بهبود یافته‌ای برخوردار است.

آنجلیکا منر و همکاران [۲۲ و ۲۳] در سال ۲۰۰۶ با استفاده از پلی (اتیلن گلیکول دی متیل آکریلات) به عنوان ماده شبکه‌کننده، افزایش فاز پیوسته امولسیون تا ۴۰٪ و همچنین تولید ذرات سیلیس در پلیمر (استفاده از ماده متا اکریلو کسی پروپیل تری متوکسی سیلان) توانستند مدول یانگ کف‌های پلیمری حاصل را تا ۳۶۰٪ نسبت به کف بدون عامل تقویت کننده افزایش دهند. جنی نرماتو و میشل سیلورستین [۲۴]، PolyHIPE هیبریدی با شبکه در هم نفوذ کرده (پلیمری-معدنی)^۱ را با اضافه کردن تترا اتیل ارتو سیلیکات به مونومرهای فاز آبی تهیه کردند. تشکیل شبکه در هم نفوذ کرده پلیمری-معدنی سبب افزایش دمای Tg و نیز پهن تر شدن تابع اتلاف انرژی $\delta \tan$ کف گردید. با افزایش میزان تترا اتیل ارتو سیلیکات، مدول کوپلیمرها افزایش یافت.

محققان دیگری با ساخت مواد هیبریدی (آلی-معدنی) علاوه بر

افزایش خواص مکانیکی و پایداری حرارتی پلیمرهای متخلخل، از این روش برای تهیه پایه‌های کاتالیزگرها نیز استفاده کردند. الکساندر دیس فورگس و همکاران [۲۵] مواد هیبریدی (آلی-معدنی) جدیدی را جهت ساخت کاتالیزگرهای همگن تهیه کردند. مواد هیبریدی حاصل از بسپارش امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی به منظور پیشرفت رشد نانو ذرات پالادیم بر روی سطوح داخلی کف‌های عامل دار تهیه گردید. توانایی پایه‌های پلیمری نهایی، جهت تسریع واکنش جفت کاتالیزی (سوزوکی-میورا)^۲ مورد آزمایش قرار گرفت.

برای اولین بار در سال ۲۰۰۷ نیز (کدریک فرال-مارتین) و همکاران [۲۶] با نشان دادن لایه ای نازک از نانو ذرات طلا بر روی سطح درونی مواد PolyHIPE میکروسلولی، پایه‌های کاتالیزوری هیبریدی (آلی-معدنی) به نام Au@PolyHIPE را تهیه کردند. سنتز پایه‌های کاتالیزوری بر اساس هسته زایی تصادفی نانو ذرات طلا به دست آمد. مواد هیبرید (آلی-معدنی) جدید جهت واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن به ویژه برای کاهش Eosiny در حضور $NaBH_4$ مورد آزمایش قرار گرفتند که فعالیت بسیار مطلوبی در این واکنش مشاهده گردید. تمامی پارامترهای سینتیکی بحث شده بر اساس سطح درونی (تخلخل)، سطح خارجی (شکل)، دما و میزان طلا بیانگر یک واکنش درجه یک بودند. این مواد، قادر به استفاده مجدد در آزمایش‌های کاتالیزوری چرخه‌ای می‌باشند و همچنین به خاطر حالت یکپارچه‌ای که دارند به آسانی از راکتور جدا می‌شوند. به عبارت دیگر، این گونه‌های کاتالیزوری از لحاظ سرعت و سهولت عملیات بازیافت، در مقایسه با سایر گونه‌ها، از مزایای بالاتری برخوردار هستند.

۵- نتیجه‌گیری

از آنجا که پلیمرهای متخلخل PolyHIPE دارای خواص منحصر به فردی شامل ساختار بسیار متخلخل با حفره باز، چگالی پایین و ریخت‌شناسی قابل کنترل می‌باشند، از کاربردهای وسیعی در فرایندهای جداسازی، صاف کردن، ساخت پایه کاتالیزورها، کروماتوگرافی، ساخت اسکلت (داربست) بافتهای زیست شناختی، حسگرهای الکتروشیمیایی، رزین‌های تبادل یونی و کاربردهای دیگر

2. Suzuki-miyaura

1. Interpenetrating polymer-inorganic network

- [10] Deokar S. B., Palimkar S. S., Mule S. A., Chaudhari S., Rajan C. R., Ponrathnam S., "Modified high internal phase emulsion Polymers in catalysis applications" Polymer Science, (2002).
- [11] Krajnc P., Leber N., Stefanec D., Kontrec S., Podgornik A., "Preparation and characterisation of Poly (high internal phase emulsion) methacrylate monoliths and their application as separation media", Journal Of Chromatography A, 1065, 69 (2005).
- [12] Barbetta A., Carnachan R.J., Smith K.H., Zhao C., Cameron N.R., Katak R., Hayman M., Przyborski S.A., Swan M., "Porous Polymers by emulsion templating", Macromolecules, 226, 203 (2005).
- [13] Pulko I., Kolar M., Krajnc P., "Atrazine removal by covalent bonding to piperazine functionalized PolyHIPEs", Science of Total Environment, 386, 114 (2007).
- [14] Williams J. M., "High internal phase water-in-oil emulsions: Influence of surfactant and cosurfactant on emulsion stability and foam quality", Langmuir, 7, 1370(1991).
- [15] Mork S.W., Rose G.D., Green D.P., "High-performance Poly(butylenes oxide)/Poly(ethylene oxide)block coPolymer surfactants for the preparation of water-in-oil high internal phase emulsions", Journal of Surfactants and Detergents, 4, 127 (2001).
- [16] Williams J. M., "Toroidal microstructures from water-in-oil emulsions", Langmuir, 4, 44 (1988).
- [17] Hainey P., Huxham I.M., Rowatt B., Sherrington D.C., "Synthesis and ultrastructural studies of styrene-divinylbenzene PolyHIPE Polymers", Macromolecules, 24, 117(1991).
- [18] Cameron NR., Barbetta A., "The influence of porogen type on the porosity area and morphology of Poly(divinylbenzene) PolyHIPE foams", Journal of Materials Chemistry, 10, 2466 (2000).
- [19] Barbetta A., Cameron NR., "Morphology and surface area of emulsion-derived (PolyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: span 80 as surfactant", Macromolecules, 37, 3188 (2004).
- [20] Barbetta A., Cameron NR., "Morphology and surface area of emulsion-derived (PolyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: Three-Component surfactant system", Macromolecules, 37, 3202 (2004).
- [21] Silverstein M.S., Tai H., Sergienko A., Lumelsky Y., Pavlovsky S., "PolyHIPE: IPNs, hybrids, nanoscale porosity, silica monoliths and ICP-based sensors", Polymer, 46, 6682 (2005).
- [22] Menner A., Haibach K., Powell R., Bismarck A., "Tough reinforced open porous Polymer foams via concentrated emulsion templating", Polymer, 47, 7628 (2006).

برخورد دارند. به علت پتانسیل بالای این نوع پلیمرهای متخلخل، بررسی عوامل مؤثر بر ساختار سلولی و ریخت‌شناسی نهایی آنها توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. از جمله این عوامل می‌توان به نوع و میزان عامل سطح فعال، عامل شبکه‌ای کننده، دما و حضور الکترولیت، حلال و یا یک شبکه معدنی در امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی اشاره کرد. با بهینه کردن میزان عوامل فوق و کنترل ریخت‌شناسی، پلیمرهای متخلخل PolyHIPE با کاربردهای ویژه تولید می‌شوند. در بین پارامترهای مؤثر بر ریز ساختار و درصد تخلخل بالا می‌توان به میزان و نوع عامل سطح فعال اشاره کرد که از اهمیت بیشتری در مقایسه با سایر پارامترها از جمله درصد فاز درونی برخوردار است. استفاده از حلال‌های مختلف جهت افزایش تخلخل کف‌های PolyHIPE، به طور گسترده‌ای مورد توجه محققان می‌باشد. تولید کف‌های متخلخل هیبریدهای (آلی- معدنی) منجر به بهبود خواص مکانیکی و افزایش پایداری حرارتی کف‌های متخلخل PolyHIPE و در نتیجه افزایش دامنه کاربرد این نوع مواد پلیمری می‌شود. در این خصوص، مطالعات محققان به منظور بهینه کردن خواص پلیمرهای PolyHIPE کماکان ادامه دارد.

مراجع

- [1] Cameron NR, Sherrington D.C., "High internal phase emulsions(HIPEs)", Adv Polym Sci, 126, 165(1996).
- [2] Cameron NR, "High internal phase emulsion templating as a rout to well-defined porous Polymers", Polymer, 46, 1439(2005).
- [3] Cooper AI, "Porous materials and supercritical fluids", Advanced Materials, 15, 1049 (2003).
- [4] Butler R., Hopkinson I., Cooper A.I., "Synthesis of porous emulsion-templated Polymers using high internal phase CO₂-in-water emulsions", Journal of the American Chemical Society, 125, 14473 (2003).
- [5] Barby D., Haq Z., European Patent 0,060,138, (1982).
- [6] Williams J. M., Wroblewski D. A., "Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. Open and closed microcellular foams from cross-linked Polystyrene", Langmuir, 4, 656 (1988).
- [7] Williams J. M., Gray A. J., Wilkerson M. H., Langmuir, 6, 437 (1990).
- [8] Small PW, Sherrington DC, Chem Soc, Chem Commun, 1589 (1989).
- [9] Wakeman RJ, Bhumgara ZG, Akay G, "Ion exchange modules formed from PolyHIPE foam precursors", Chemical Engineering journal, 70, 133 (1998).

- [23] Haibach K., Menner A., Powell R., Bismarck A., "Tailoring mechanical properties of highly porous Polymer foams: silica particle reinforced Polymer foams via emulsion templating", *Polymer*, 47, 4513 (2006).
- [24] Normatov J., Silverstein M.S., "Porous interpenetrating network hybrids synthesized within high internal phase emulsions", *Polymer*, 1 (2007).
- [25] Desforges A., Backov R., Deleuze H., Mondain-Monval O., "Generation of palladium nanoparticles within macrocellular Polymeric supports: Application to heterogeneous catalysis of the Suzuki-Miyaura coupling reaction", *Advanced Functional Materials*, 15, 1689 (2005).
- [26] Feral-Martin C., Birot M., Deleuze H., Desforges A., Backov R., "Integrative chemistry toward the first spontaneous generation of gold nanoparticles within macrocellular PolyHIPE supports (Au@PolyHIPE) and their application to eosin reduction", *Reactive & Functional Polymers*, 67, 1072 (2007).