

Precipitation Polymerization: Features and Applications

Mojgan Mirzataheri*, Maryam Damghani, Marzieh Moghiseh, and
Anahita Homavand

Iran Polymer & Petrochemical Institute, P.O.Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 19 November 2014, Accepted: 8 February 2015

Abstract

Precipitation polymerization is one of the latest polymerization procedures used for producing micro- and nanopolymer particles. It is also favorable for producing various kinds of copolymers or inorganic-organic nanocomposites. Due to catalytic or indicator properties of these materials, precipitation polymerization has received much attention in literature. Nanoprecipitation polymerization, as a novel procedure in precipitation polymerization, is used in production block copolymers. The behavior of this type of polymerization depends on the various factors such as the initiator and monomer concentrations and especially the kind of non-solvent used. In this article, the effect of these factors, separation methods and the available scientific theories for the synthesis of various kinds of copolymers or inorganic-organic nanocomposites are investigated. The considerable advantages of precipitation polymerization including a better control of molecular weight and particle morphology in absence of stabilizers compared to other kinds of polymerization techniques are studied and analyzed.

Keywords

precipitation polymerization,
nanoprecipitation polymerization,
barrier,
non-solvent,
block copolymer

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

پلیمر شدن رسوبی: ویژگی‌ها و کاربردها

مژگان میرزاطاهری*، مریم دامغانی، مرضیه مقیسه، آناهیتا هماوند
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۳/۸/۲۸، پذیرش: ۱۳۹۳/۱۱/۱۹

پلیمر شدن رسوبی از جدیدترین روش‌های پلیمر شدن است که به تازگی با هدف تولید میکرو و نانوذرات پلیمری و همچنین انواع کوپلیمرها، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. به کمک پلیمر شدن رسوبی و نانوذرات، تولید نانوکامپوزیت‌های آلی-معدنی با خواص کاتالیزوری و شناساگری رو به افزایش نهاده است. پلیمر شدن نانورسوبی زیرشاخه‌ای از این نوع پلیمر شدن است که به تازگی در تولید کوپلیمرهای قطعه‌ای کاربرد یافته است. غلظت آغازگر و مونومر، نوع ضدحلال و بسیاری از عوامل دیگر معین کننده رفتار این‌گونه پلیمر شدن هستند. در این مقاله، اثر این عوامل روی پلیمر شدن، انواع روش‌های جداسازی، نظریه‌های موجود درباره تولید انواع کوپلیمرها و نانوکامپوزیت‌های آلی-معدنی ساخته شده به این روش بررسی می‌شوند. همچنین، مزایای قابل توجه پلیمر شدن رسوبی نسبت به سایر انواع از جمله کنترل بهتر روی جرم مولکولی، شکل‌شناسی ذرات، عدم استفاده از انواع پایدار کننده‌ها بررسی و بحث می‌شود.

چکیده



مژگان میرزاطاهری



مریم دامغانی



مرضیه مقیسه



آناهیتا هماوند

واژگان کلیدی

پلیمر شدن رسوبی،
پلیمر شدن نانورسوبی،
سدگر،
ضدحلال،
کوپلیمر قطعه‌ای

مقدمه

پلیمر شدن رسوبی واکنشی است که شروع آن در یک سامانه همگن است که تمام اجزای واکنش در حلال حل شده‌اند. به محض تشکیل پلیمر، حلال واکنش برای پلیمر تبدیل به یک ضدحلال شده و موجب رسوب زنجیرهای پلیمر می‌شود. بنابراین از انواع پلیمر شدن‌های ناهمگن (چندفازی) محسوب می‌شود [۱،۲]. این روش نسبت به سایر روش‌های پلیمر شدن، ویژگی‌هایی چون کنترل گرمای تولید شده و شکل‌شناسی ذرات پلیمر، سهولت جداسازی، پایداری مکانیکی و شیمیایی بهتر پلیمر تولیدی، آزادی عمل بیشتر برای طراحی (ابعاد مولکولی متفاوت)، داشتن سرعتی بیش از پلیمر شدن در محلول و آهسته‌تر از پلیمر شدن پراکنشی، زمان پلیمر شدن کوتاه (در حدود چند ساعت) و وابستگی زمان رسوب پلیمر به انحلال‌پذیری آن دارد [۲]. پلیمر شدن رسوبی از انواع پلیمر شدن‌های مورد توجه در دهه‌های اخیر بوده که به‌طور گسترده بررسی و استفاده شده است. اخیراً با این روش، میکروذرات پلیمری تولید شده‌اند. اما نسل جدیدتر نانوذرات پلیمری، نانوکامپوزیت‌هایی است که به‌عنوان کاتالیزور، شناساگرهای فوتونی، الکترونیکی و غیره به کار می‌روند. همچنین، از پلیمر شدن رسوبی برای تولید کوپلیمرها نیز استفاده می‌شود. ساخت کوپلیمرهای دارای اتصالات عرضی از این روش به خاطر مزایای زیر بسیار مورد توجه است:

- عدم استفاده از انواع امولسیون‌کننده‌ها و پایداری‌کننده،
- افزایش استحکام محصول نهایی،
- افزایش مقاومت گرمایی محصول نهایی و
- خواص ضدلغزش محصول نهایی.

تولید نانوذرات پلیمری از روش پلیمر شدن نانورسوبی نیز میسر است. این روش از فنون جدید برای تولید انواع کوپلیمرها و نانوذرات است که غلظت اولیه آغازگر و مونومر از عوامل اساسی در تعیین رفتار پلیمر شدن هستند. در این روش، درجه متوسط عددی و وزنی پلیمر شدن به‌طور مستقیم به زمان واکنش وابسته است. محصول واکنش و درجه پلیمر شدن عددی و وزنی به نوع و فرایند خالص‌سازی و همچنین ضدحلال وابسته است. اگر پارامتر انحلال‌پذیری پلیمر و ضدحلال نزدیک به هم باشد، M_w و M_n افزایش می‌یابد. مطالعات نشان می‌دهد، شاخص پراکندگی پلیمر شدن رسوبی کمتر از پلیمر شدن‌های همگن و ناهمگن رادیکال آزاد است که در پلیمر شدن رسوبی آکرلیک اسید به آن اشاره می‌شود [۱،۲]. در این نوشتار سعی بر آن است تا در دو بخش کلی پلیمر شدن رسوبی و پلیمر شدن نانورسوبی که زیرمجموعه آن است، بحث و به کاربردهای این دو مورد نیز اشاره شود.

اثر نوع ضدحلال و فرایند خالص‌سازی آن بر پلیمر شدن

رسوبی آکرلیک اسید و پوشش‌های آلی

پلی‌آکرلیک اسید و پلی‌آکریل آمید پلیمرهای محلول در آب‌اند. چند روش برای پلیمر شدن رادیکال آزاد مونومرهای محلول در آب وجود دارد که پلیمر شدن توده و در محلول از انواع همگن آن به شمار می‌آیند. در پلیمر شدن در محلول، آب به عنوان حلال برای پلیمر، مونومر و آغازگر عمل می‌کند. سازوکار واکنش نیز مشابه سامانه توده است. پلیمر شدن امولسیون و تعلیقی انواع ناهمگن پلیمر شدن این مونومرها هستند [۱،۳]. آکرلیک اسید با روش ابربحرانی کربن دی‌اکسید و روش پلیمر شدن رسوبی تهیه می‌شود. از یک سو، Liu و همکاران [۴،۵] اثر پارامترهای واکنشی را بر پلیمر شدن رسوبی این ماده و از سوی دیگر Xu و همکاران [۶] نیز اثر کمک‌حلال را بر این پلیمر شدن بررسی کرده‌اند. پلیمر شدن رسوبی آکرلیک اسید در تولوئن نیز توسط Avela و همکاران [۷] بررسی شد. نتیجه بر آن شد، تجزیه آغازگر در فاز پیوسته و رشد و اختتام آنها در ذرات پلیمری انجام می‌شود. بنابراین بررسی، سرعت پلیمر شدن و تبدیل مونومر، مرتبط با کسر حجمی فاز پراکنده است. از این رو، توانستند با این روش گرانیروی مخلوط را محاسبه کنند. Bunyakkan و همکاران [۸] نیز مدل سینتیکی برای پلیمر شدن رسوبی مونومرهای محلول در آب، نظیر آکرلیک اسید و آکریل آمید ارائه دادند. به طوری که، سرعت پلیمر شدن با ضریب توزیع رادیکال و آغازگر و مونومر در ارتباط بود.

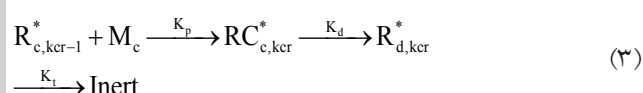
در این پژوهش، آکرلیک اسید در تولوئن پلیمر شد. M_n و M_w با روش گرانیروی ذاتی معین و سپس PDI محاسبه شد. به منظور کامل شدن واکنش، پلیمر سنتزی در تماس با ضدحلال قرار گرفت و اثر ضدحلال و نوع آن بر تبدیل مونومر و M_n و M_w و نیز تغییرات وزن مولکولی و درجه تبدیل در برابر انحلال‌پذیری زنجیرهای پلیمر در فاز پیوسته و نقش زنجیرهای با طول بحرانی (K_{cr}) بر وزن مولکولی و درجه تبدیل بررسی شده است. از روش مرکزگریزی به منظور جداسازی ذرات پلیمری استفاده و سپس اثر آن بر محصول و متوسط‌های واکنش بررسی شده است [۸].

اصول پلیمر شدن رسوبی

در پژوهشی آکرلیک اسید و بازدارنده اتر مونومیل هیدروکینون به‌عنوان مونومر، تولوئن و استون به عنوان رقیق‌کننده و ضدحلال، آغازگر ۲،۲-آزوبیس(۴-دی‌متیل والرونیتریل) (ADVN)، سدیم هیدروکسید به عنوان عامل تیرکردن و آب مقطر به عنوان حلال پلیمر برای آزمون‌های گرانیروی سنتزی استفاده شد. واکنش

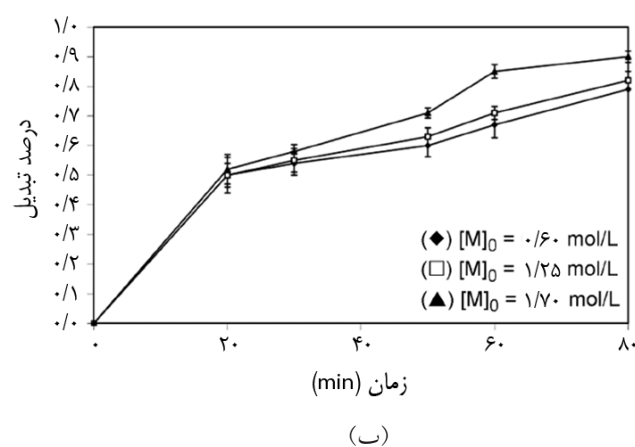
در نتیجه کندی سرعت پلیمر شدن انجام نمی‌شود. همچنین، در غلظت بیش از ۱/۷ به سبب تشکیل ژل، واکنش رخ نمی‌دهد [۱،۲]. شکل ۱ اثر غلظت اولیه مونومر را بر طول زمان واکنش نشان می‌دهد (دما ۵۲°C و $[M_0] = 8/5 \text{ mol/L}$ است) [۱].

با افزایش غلظت اولیه مونومر، مقدار تبدیل مونومر افزایش می‌یابد که با روش وزنی محاسبه می‌شود. در پلیمر شدن رادیکال آزاد، واکنش اختتام در فاز پیوسته، مطابق معادله (۳) انجام می‌شود [۱۰]:



k_{cr} طول بحرانی زنجیر در فاز پیوسته و c و d نشانه فازهای پیوسته و پراکنده هستند. اختتام در پلیمر شدن رسوبی، اختتامی دومولکولی است. به همین دلیل، مقدار اولیگومرها (به‌ویژه زنجیرهای پلیمر با طول کمتر از k_{cr}) در این پلیمر شدن، بیش از سایر پلیمر شدن‌های همگن است [۱۰]. در شکل ۲ اثر استون به عنوان ضدحلال بررسی شده است. مقدار زنجیرهای پلیمر با وزن مولکولی کم (با واحد تکراری کمتر از k_{cr}) در فاز پیوسته، با کاهش غلظت مونومر، افزایش می‌یابد که کاهش محصول واکنش را به همراه دارد [۱۰]. در مطالعه دیگری رابطه تبدیل مونومر با کسر حجمی فاز پراکنده (مقدار ذرات پلیمر) بررسی شده است. طبق نظر Avela و همکاران [۷]، واکنش رشد و اختتام در ذرات پلیمری انجام شده و تبدیل مونومر با معادله زیر ارائه می‌شود:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{K_p}{K_t^{0.5}} \frac{\phi_d^{0.5}}{1 - \phi_d} (1 - P) [I]^{0.5} \quad (4)$$



پلیمر شدن رسوبی در بالون سه‌دهانه مجهز به چگالنده انجام شد. محصولات صاف شده با استفاده از ضدحلال یا روش مرکزگریزی خالص‌سازی شدند [۱،۴]. اندازه‌گیری وزن مولکولی با گرانروی سنج آبلهود با معادلات زیر انجام شد:

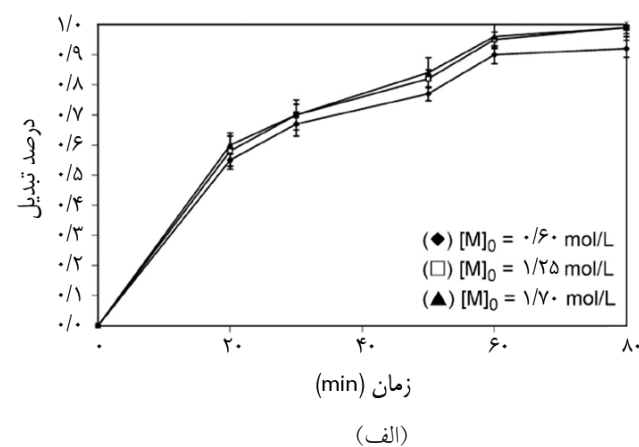
$$[\eta] (\text{mL/g}) = 15.47 \times 10^{-3} \bar{M}_n^{0.9} \quad (1)$$

$$[\eta] (\text{mL/g}) = 124 \times 10^{-3} \bar{M}_w^{0.5} \quad (2)$$

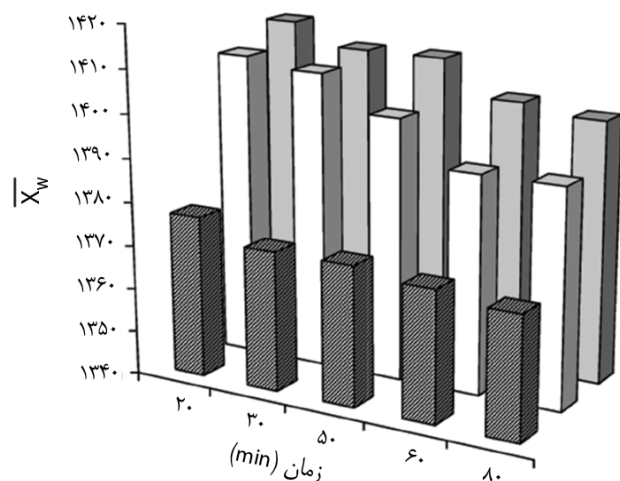
معادله (۱) در شرایط NaCl یک مولار و دمای ۲۵°C و معادله (۲) در NaBr یک مولار و دمای ۱۵°C تهیه و پلیمر شدن رسوبی در دمای ۵۰°C انجام شد. افزایش دما در طول پلیمر شدن به دلیل کم بودن غلظت مونومر و گرفتن گرما به وسیله رقیق کننده، اهمیت زیادی ندارد. ابتدا واکنش تک‌فاز و همگن است. پس از گذشت چند دقیقه از شروع واکنش، می‌توان ذرات سفید جامد را بر دیواره راکتور مشاهده کرد. در این لحظه، ذرات پلیمر به شکل پودر با قطر ۵۰-۲۰۰ nm تشکیل می‌شوند. پس از افزودن آغازگر، سامانه ناهمگن می‌شود و ذرات پلیمری در محلول رسوب می‌کنند. با افزایش زمان پلیمر شدن، کسر حجمی پلیمر نیز افزایش یافته و سرعت واکنش نیز تا مقدار بیشینه افزایش می‌یابد [۹].

اثر غلظت مونومر

غلظت اولیه مونومر در واکنش، $[M_0] = 0.6-1/7 \text{ mol/L}$ است. واکنش در غلظت مونومر زیر ۰/۶، به دلیل کم بودن غلظت مونومر و

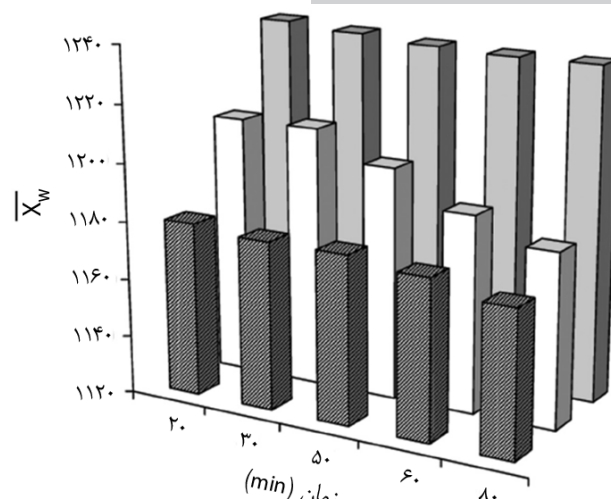


شکل ۱- اثر غلظت اولیه مونومر روی درجه تبدیل بر حسب زمان برای: (الف) تولوئن به عنوان ضدحلال و (ب) استون به عنوان ضدحلال $[I_0] = 8/5 \text{ mol/L}$



(الف) $[M_0] = 0.60 \text{ mol/L (SD\% = 7/2)}$ $[M_0] = 1/25 \text{ mol/L (SD\% = 6/3)}$
 $[M_0] = 1/70 \text{ mol/L (SD\% = 6/4)}$

(ب)



(ب) $[M_0] = 0.60 \text{ mol/L (SD\% = 7/2)}$ $[M_0] = 1/25 \text{ mol/L (SD\% = 6/3)}$
 $[M_0] = 1/70 \text{ mol/L (SD\% = 6/4)}$

(الف)

شکل ۲- اثر غلظت اولیه مونومر روی درجه تبدیل بر حسب زمان برای: (الف) تولوئن به عنوان ضدحلال و (ب) استون به عنوان ضدحلال است ($[I_0] = 8/5 \text{ mol/L}$) [۱].

پلیمر در فاز پیوسته برای تعیین محصول واکنش استفاده نمی‌شود [۸]. مطابق معادله (۵) کسر حجمی فاز پراکنده و تبدیل واکنش، با افزایش غلظت مونومر افزایش می‌یابد [۱]. شکل‌های ۲ و ۳ و جدول ۱، داده‌های درجه پلیمر شدن عددی و وزنی و گرانی و ذاتی محلول پلیمر را ارائه می‌دهد. مشاهده می‌شود، درجه پلیمر شدن عددی و وزنی، با افزایش غلظت اولیه مونومر زیاد می‌شود. این رفتار می‌تواند با معادله مشابه با معادله مایو توجیه شود [۱۰]:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{\tau} \quad (6)$$

$$\tau = \frac{K_{tp} R_p}{K_{pp}^2 [M]^2} + \frac{K_{tr,M}}{K_{pp}} + \frac{K_{tr,s}}{K_{pp}} \quad (7)$$

سرعت واکنش پلیمر شدن با معادله زیر محاسبه می‌شود:

ϕ_d کسر حجمی فاز پراکنده، P درجه تبدیل مونومر و $[I]$ غلظت آغازگر است.

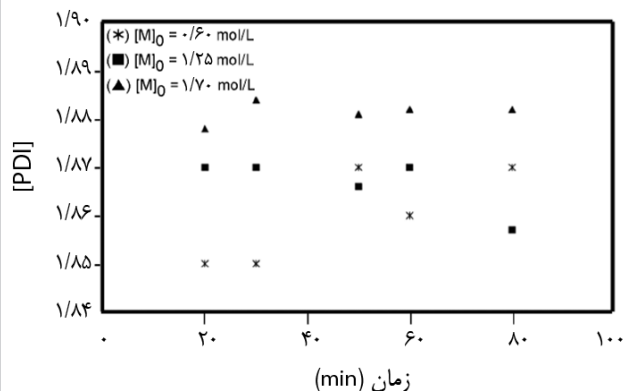
Bunyackan و همکاران [۸] فرض کردند، واکنش پلیمر شدن به‌طور همزمان در دو فاز پیوسته و پراکنده انجام می‌شود و رابطه تبدیل مونومر و کسر حجمی فاز پراکنده را به شکل زیر ارائه دادند:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{K_p}{K_t^{0.5}} \frac{\gamma (2K_d \alpha [I][M])^{0.5} (1 - P^{ker})^{0.5}}{\delta^{0.5}} \quad (5)$$

α ، β و γ به ترتیب ضریب توزیع آغازگر، درشت‌رادیکال و مونومر، P احتمال واکنش رشد و k_{cr} طول بحرانی زنجیر هستند [۱۰]. طبق معادلات (۴) و (۵) مقدار تبدیل مونومر وابسته به کسر حجمی فاز پراکنده و غلظت پلیمر در فاز پراکنده است و مقدار زنجیرهای

جدول ۱- اثر غلظت اولیه مونومر بر گرانی ذاتی پلیمر ($[I_0] = 1/25 \text{ mol/L}$)، I ضدحلال تولوئن و II ضدحلال استون است [۱].

[M ₀] = ۱/۷ mol/L				[M ₀] = ۱/۲۵ mol/L				[M ₀] = ۰/۶ mol/L				زمان (min)
II		I		II		I		II		I		
نمونه ۲	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۱	
۳۹/۵۸	۳۷/۰۵	۲۷۷/۵	۲۵۰/۴	۳۹/۳۶	۳۶/۶۰	۲۷۰/۸	۲۴۸/۳	۳۹/۰۴	۳۶/۱۴	۲۶۵/۷	۲۴۰/۵	۲۰
۳۹/۵۰	۳۷/۰۲	۲۷۷/۵	۲۴۹/۴	۳۹/۵۰	۳۶/۶۰	۲۷۲/۵	۲۴۸/۳	۳۸/۹۴	۳۶/۱۱	۲۶۴/۰	۲۴۰/۱	۳۰
۳۹/۵۰	۳۶/۹۷	۲۷۴/۲	۲۴۹/۴	۳۹/۳۶	۳۶/۴۲	۲۷۰/۱	۲۴۳/۹	۳۸/۹۷	۳۶/۱۱	۲۶۳/۳	۲۴۰/۵	۵۰
۳۹/۳۶	۳۶/۹۷	۲۷۳/۵	۲۴۹/۰	۳۹/۲۲	۳۶/۱۰	۲۶۹/۱	۲۴۰/۵	۳۸/۹۴	۳۶/۱۴	۲۶۲/۳	۲۴۰/۵	۶۰
۳۹/۳۷	۳۶/۹۷	۲۷۲/۵	۲۴۹/۰	۳۹/۲۲	۳۵/۸۰	۲۶۹/۱	۲۳۹/۰	۳۸/۹۴	۲۶/۱۰	۲۶۲/۳	۲۴۰/۵	۸۰

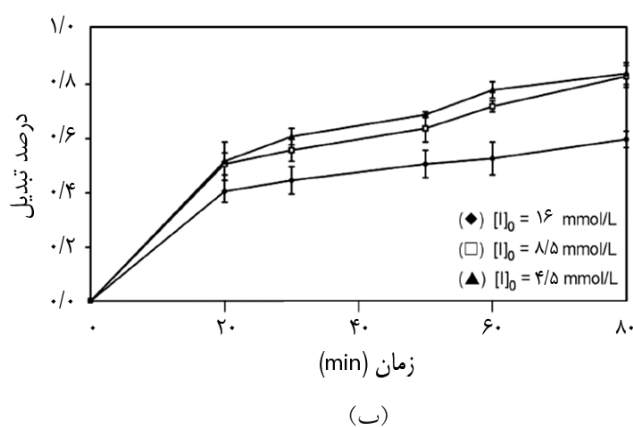


شکل ۳- اثر غلظت اولیه مونومر بر PDI [۱].

واکنش بین ۱/۸ تا ۱/۹ باقی مانده است [۶].

اثر غلظت آغازگر

اثر غلظت اولیه آغازگر در منحنی زمان-درجه تبدیل پلیمر شدن رسوبی در شکل ۴ نشان داده شده است. پلیمر شدن رسوبی در شکل، درجه تبدیل مونومر با کاهش غلظت اولیه آغازگر، کاهش می‌یابد. کم شدن غلظت آغازگر، موجب کاهش غلظت رادیکال‌ها در فاز پراکنده و پیوسته شده و غلظت زنجیرهای پلیمر در دو فاز را کاهش می‌دهد [۱]. سرعت پلیمر شدن با معادله (۶) ارائه می‌شود. مطابق معادلات (۵) و (۶) درجه تبدیل مونومر با افزایش غلظت آغازگر افزایش می‌یابد. انواع گرانیروی ذاتی و درجه پلیمر شدن عددی و وزنی با غلظت‌های متفاوت آغازگر در جدول ۲ و شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. تمام این پارامترها با افزایش غلظت اولیه آغازگر، کاهش می‌یابند.



$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = \frac{K_p^{0.5} \gamma (2K_d' \alpha [I])^{0.5} [M]^{1.5} (1 - P^{ker})^{0.5}}{K_t} \quad (8)$$

ثابت‌های سرعت انتقال به مونومر و حلال، کمتر از ثابت‌های واکنش رشد در معادله ۸ است. بنابراین می‌توان آن را ناچیز در نظر گرفت:

$$= \frac{K_p R_p}{K_{pp} [M]} \quad (9)$$

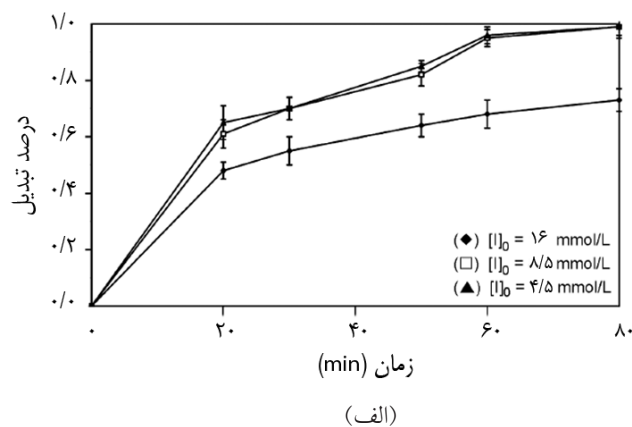
با جاگذاری معادله (۸) در معادله بالا و بازنویسی رابطه بین X_n و غلظت مونومر معادله زیر حاصل می‌شود:

$$\bar{X}_n = \frac{K_t \delta^{0.5} K_{pp}^{0.5} [M]^{0.5}}{K_p K_p^{0.5} (2K_d' \alpha)^{0.5} [I]^{0.5} (1 - P^{ker})^{0.5}} \quad (10)$$

این معادله مشابه معادله مایو، معادله (۱۱)، برای بسپارش همگن است [۹]:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{K_t}{K_p} \frac{R_p}{[M]^2} + C_M + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} \quad (11)$$

مطابق معادله (۱۰)، X_n با افزایش غلظت مونومر زیاد می‌شود. معادله‌های (۵) و (۱۰) برای درک اثر غلظت آغازگر، مونومر و کسر حجمی فاز پراکنده بر سرعت واکنش و X_n استفاده شده است [۱]. Xu و همکاران [۶]، مقایسه‌ای بین نتایج تجربی و نظری پلیمر شدن همگن انجام دادند. اثر غلظت اولیه مونومر بر PDI محصول در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، PDI نسبت به غلظت مونومر حساسیت زیادی نداشته و مقدار PDI در طول



شکل ۴- اثر غلظت اولیه آغازگر بر درجه تبدیل در طول زمان واکنش برای: (الف) ضدحلال تولوئن و (ب) ضدحلال استون $[M]_0 = 1.25 \text{ mol/L}$ [۱].

جدول ۲- اثر غلظت اولیه آغازگر بر گرانروی ذاتی پلیمر ($[I_0] = 1/25 \text{ mol/L}$)، I ضدحلال تولوئن و II ضدحلال استون است [۱].

$[I_0]=16 \text{ mmol/L}$				$[I_0]=8/5 \text{ mmol/L}$				$[I_0]=4/5 \text{ mmol/L}$				زمان (min)
II		I		II		I		II		I		
نمونه ۲	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۱	
۳۹/۱۵	۳۶/۲۹	۲۶۷/۴	۲۴۳/۵	۳۹/۳۶	۳۶/۶	۲۷۰/۸	۲۴۸/۳	۳۹/۶۴	۳۷/۲	۲۶۵/۷	۲۵۳/۱	۲۰
۳۹/۰.۸	۳۶/۲	۲۶۶/۷	۲۴۲/۲	۳۹/۵۰	۳۶/۶	۲۷۲/۵	۲۴۸/۳	۳۹/۵۸	۳۷/۱	۲۶۴/۰	۲۵۳/۸	۳۰
۳۹/۰.۸	۳۶/۲	۲۶۶/۷	۲۴۲/۲	۳۹/۳۶	۳۶/۴	۲۷۰/۱	۲۴۳/۹	۳۹/۶۴	۳۷/۰.۹	۲۷۷/۶	۲۵۲/۴	۵۰
۳۹/۱.۰	۳۶/۱	۲۶۵/۷	۲۴۰/۱	۳۹/۲۲	۳۶/۱	۲۶۹/۱	۲۴۰/۵	۳۹/۵۰	۳۷/۰	۲۷۷/۶	۲۵۰/۴	۶۰
۳۹/۰.۸	۳۶/۱	۲۶۴/۰	۲۴۰/۵	۳۹/۲۲	۳۵/۸	۲۶۹/۱	۲۳۹/۰	۳۹/۴۳	۳۷/۰	۲۷۶/۹	۲۵۰/۴	۸۰

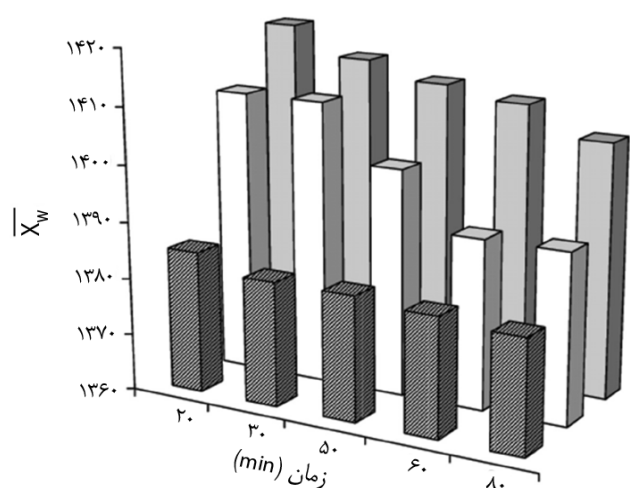
آغازگر تغییر زیادی نداشته است.

Liu و Avela نشان دادند، مقدار PDI در پلیمر شدن رسوبی پلیمر محلول در آب برابر ۲ است [۵،۷]. این مقدار برای پلیمر شدن رادیکال آزاد همگن و ناهمگن زمانی قابل قبول است که واکنش اختتام از نوع تسهیم نامتناسب باشد. اما در پلیمر شدن رسوبی آکریلیک اسید، منجر به تولید زنجیرهای با طول بحرانی می‌شود. بنابراین، توزیع درجه پلیمر شدن برای پلیمر شدن رسوبی باریک‌تر از سایر روش‌های رادیکال آزاد است [۱].

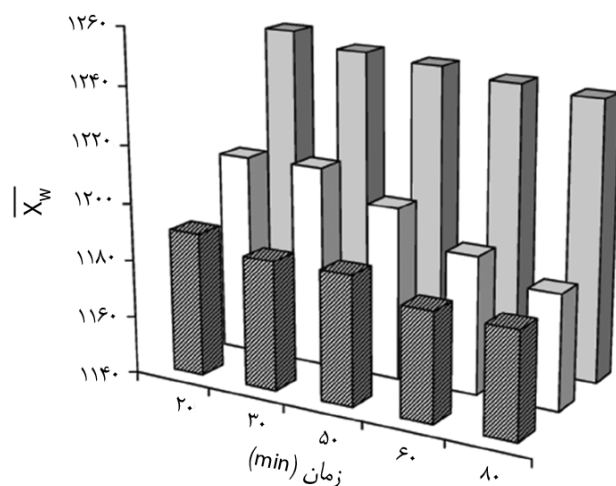
اثر نوع ضدحلال

ضدحلال قابلیت آن را دارد تا مونومرها و آغازگرهای باقی‌مانده و پلیمرهای با وزن مولکولی خیلی کم را حل کند. اما پلیمر با وزن مولکولی زیاد در آن حل نمی‌شود. مطابق شکل‌های ۱ و ۵، زمانی که

ازدیاد غلظت آغازگر، غلظت درشت‌رادیکال‌ها را افزایش داده و تعداد مونومرها را در هر زنجیر پلیمر کاهش داده است [۱]. مطالعات نشان داد، برخلاف سایر روش‌های پلیمر شدن رادیکال آزاد، در این روش X_w و X_n به‌طور مستقیم به زمان واکنش وابسته است (شکل‌های ۲، ۳، ۵ و ۶). زیرا واکنش‌های رشد و اختتام به‌طور هم‌زمان در دو فاز پیوسته و پراکنده انجام می‌شود. در مطالعات پیشین مشخص شد، در پلیمر شدن رسوبی افزون بر اختتام دومولکولی، اختتام از راه رسوب کردن نیز انجام می‌شود. این نوع اختتام، زنجیرهای پلیمری با طول k_{tr} در فاز پیوسته تولید می‌کند. زنجیرها به فاز پراکنده انتقال می‌یابند و ذرات پلیمری تشکیل می‌شوند. پس X_w و X_n مستقیماً به زمان واکنش وابسته‌اند [۱۰]. اثر غلظت اولیه آغازگر بر PDI محصول در شکل ۸ نشان داده شده است. PDI مشابه حالت پیشین، با تغییر غلظت اولیه

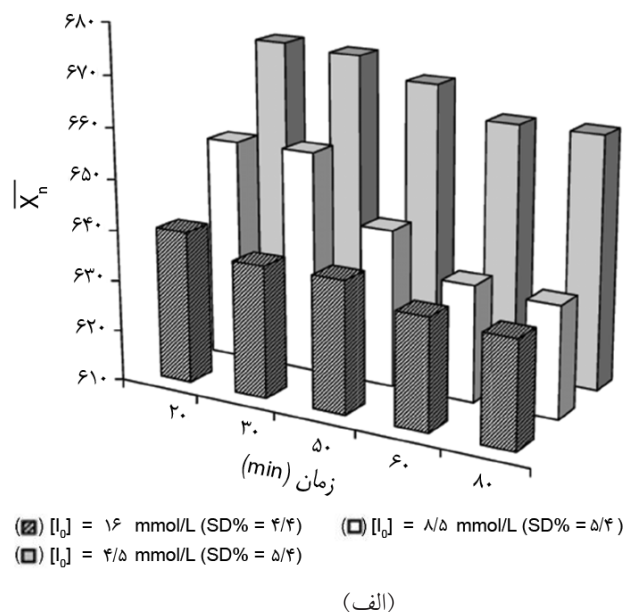
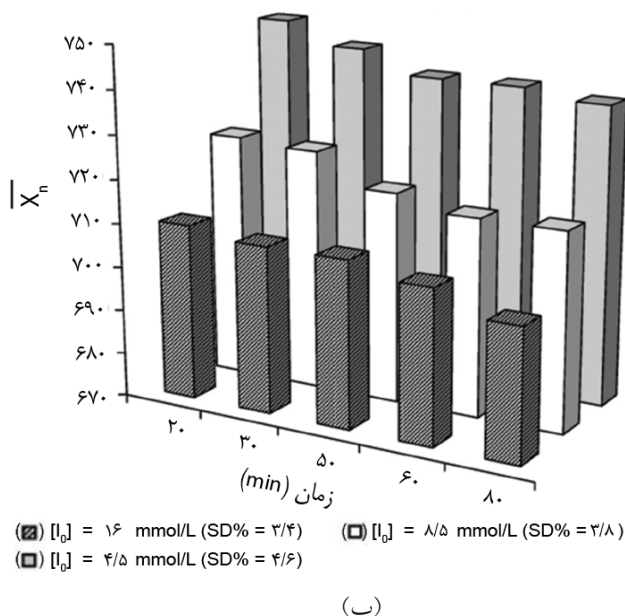


(ب) $[I_0] = 16 \text{ mmol/L}$ (SD% = ۵/۸) $[I_0] = 8/5 \text{ mmol/L}$ (SD% = ۶) $[I_0] = 4/5 \text{ mmol/L}$ (SD% = ۷)



(الف) $[I_0] = 16 \text{ mmol/L}$ (SD% = ۷) $[I_0] = 8/5 \text{ mmol/L}$ (SD% = ۵/۶) $[I_0] = 4/5 \text{ mmol/L}$ (SD% = ۵/۸)

شکل ۵- اثر غلظت اولیه آغازگر بر انواع متوسط وزن مولکولی پلیمر شدن برای: (الف) ضدحلال تولوئن و (ب) ضدحلال استون $[M_0] = 1/25 \text{ mol/L}$ [۱].



شکل ۶- اثر غلظت اولیه آغازگر بر انواع متوسط وزن مولکولی پلیمر شدن برای: (الف) ضدحلال تولوئن و (ب) ضدحلال استون $[M_0] = 1/25 \text{ mol/L}$ [۱].

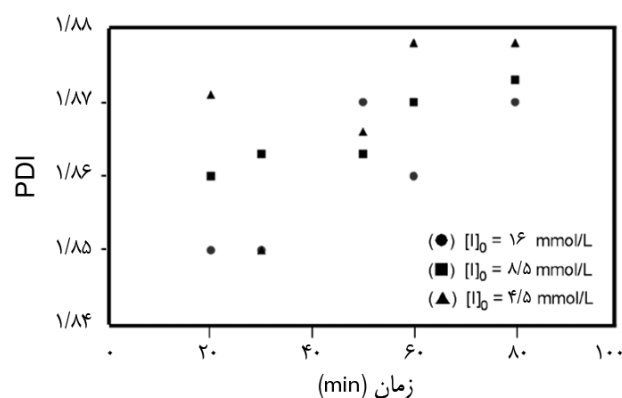
اثر فرایند خالص‌سازی

دو روش مرکز‌گریز و شست‌وشوی مرسوم برای فرایند خالص‌سازی استفاده می‌شود. مطابق شکل ۸ پس از مرکز‌گریزی، به دلیل ته‌نشینی ذرات، مخلوط واکنش دوفازی می‌شود. فاز پلیمر به مدت ۱۲ h در گرم‌خانه خلا 50°C قرار داده شده و سپس تبدیل مونومر با روش وزنی بررسی می‌شود [۱].

در جدول ۴ روش مرکز‌گریز و روش مرسوم شست‌وشو مقایسه شده است. در شروع پلیمر شدن ($t < 15 \text{ min}$) ذرات پلیمری بسیار ریزی تشکیل می‌شود که خالص‌سازی آن با شست‌وشو بسیار سخت بوده و نتایج محاسبه شده با این روش نادرست است. در روش مرکز‌گریز محصول واکنش بیشتر است، چون ذرات پراکنده خیلی ریز نیز رسوب می‌کنند. مطابق جدول ۴، غلظت پلیمرهای با وزن مولکولی کم در محصول افزایش و درجه پلیمر شدن M_n و

از تولوئن به عنوان ضدحلال استفاده شود، محصول واکنش بیشتر از هنگامی است که استون به کار رود. می‌توان نتیجه گرفت، استون زنجیرهای پلیمر بیشتری (با وزن مولکولی بیشتر) را حل می‌کند و به دنبال آن X_w و X_n پلیمر شدن افزایش می‌یابد. شکل‌های ۲، ۳ و ۶ این نتایج را نشان می‌دهند [۱، ۲].

در جدول ۳ پارامتر انحلال‌پذیری آکریلیک اسید، تولوئن و استون نشان داده شده است. پارامتر انحلال‌پذیری استون و آکریلیک اسید به هم نزدیک‌تر است، بنابراین انحلال‌پذیری آکریلیک اسید در استون بیشتر از تولوئن است. در پلیمر شدن رسوبی آکریلیک اسید، درجه تبدیل مونومر X_w و X_n به پارامتر انحلال‌پذیری ضدحلال وابسته است [۱].

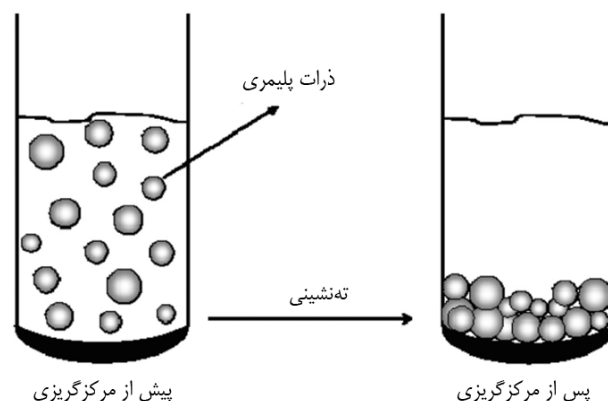


شکل ۷- اثر غلظت اولیه آغازگر بر PDI [۱].

جدول ۳- پارامترهای انحلال‌پذیری پلیمر و ضدحلال‌ها [۱].

پارامتر انحلال‌پذیری (cal/cm) ^{0.5}	پارامتر انحلال‌پذیری (MPa) ^{0.5}	ماده
۹/۹	۲۰/۳	استون
۸/۹	۱۸/۲	تولوئن
۱۲/۰	۲۴/۶	پلی‌آکریلیک اسید

مصرفی) باعث افزایش قطر ذرات پلیمر تولیدی از $1/5 \mu\text{m}$ به $2/7 \mu\text{m}$ می‌شود. توجه آن است که با افزایش غلظت آغازگر، مقدار تجزیه آن نیز بیشتر می‌شود. از سوی دیگر، رادیکال‌های فعال بیشتری نیز تولید می‌شوند و سرعت لخته شدن نیز افزایش می‌یابد. چرا که با افزایش تعداد رادیکال‌ها، برخوردهای موثر و تولید ذرات پلیمر نیز به تبع آن افزایش یافته، در نتیجه سرعت پلیمر شدن رسوبی نیز افزایش می‌یابد [۱۱، ۱۲].



شکل ۸- فرایند خالص‌سازی رسوب‌دهی [۱].

M_w با رسوب ذرات پلیمری کاهش می‌یابد [۱].

تولید میکروذرات پلیمری به روش پلیمر شدن رسوبی

تولید ذرات پلیمری به روش‌های تعلیقی، رسوبی و پراکنشی انجام می‌پذیرد. از مزایای تولید ذرات پلیمری با این روش، عدم نیاز به پایدارکننده و امولسیون‌کننده است. برای دسترسی به مقدار بهینه در تولید ذرات پلیمر، ابتدا باید پارامترهای موثر بر شکل‌شناسی و ابعاد ذرات شناسایی شوند. این پارامترها در پلیمر شدن رسوبی عبارتند از: غلظت مونومر و آغازگر، دما، مدت زمان پلیمر شدن، مقدار قطبیت اجزا و سایر مواردی که روی ابعاد ذرات و توزیع آنها اثر بسزایی دارند [۱۱].

اثر غلظت آغازگر

افزایش غلظت آغازگر از ۲٪ به ۶٪ (نسبت به مقدار مونومر

اثر مقدار قطبیت اجزا و دما

برای بررسی اثر قطبیت روی سامانه، ۲/۵٪ تولوئن به عنوان کمک‌حلال به محلول واکنش اضافه می‌شود. با افزایش درصد تولوئن، قطر ذرات پلیمر تولیدی افزایش می‌یابد. عامل دیگری که روی مقدار پلیمر شدن اثر دارد، دماست. با افزایش دما از 60°C به 80°C قطر ذرات پلیمری از $1/5 \mu\text{m}$ به $1/2 \mu\text{m}$ کاهش می‌یابد [۱۱، ۱۳].

ساخت نانوذرات پلیمر به روش پلیمر شدن رسوبی

معمولاً از پلیمر شدن رسوبی در تولید ذرات آمینواسید و مشتقات آن همچون Boc-L-tryptophan و Cbz-L-histidine استفاده می‌شود. تولید مورد اول از راه ایجاد پیوندهای هیدروژنی و مورد دوم از راه پیوندهای کوئوردیناسیونی انجام می‌پذیرد. نوع حلال و سرعت هم‌زدن نیز روی خواص فیزیکی ذرات تولید شده نهایی اثرگذار است [۱۴].

اثر حلال بر شکل‌شناسی ذرات

استفاده از حلال‌های کلردار همچون CHCl_3 باعث می‌شود،

جدول ۴- مقایسه فرایند خالص‌سازی مرکزگریز و روش مرسوم ($[I_0] = 1/25 \text{ mol/L}$ و $[M_0] = 1/25 \text{ mol/L}$) [۱].

خالص سازی به روش مرکز گریز					خالص سازی به روش مرسوم					زمان (min)
بازده روش	متوسط عددی		متوسط وزنی		بازده روش	متوسط عددی		متوسط وزنی		
	جرم مولکولی (g/mol)	طول زنجیر	جرم مولکولی (g/mol)	طول زنجیر		جرم مولکولی (g/mol)	طول زنجیر	جرم مولکولی (g/mol)	طول زنجیر	
۰/۴۷	۸۷۲۶۴	۱۲۱۲	۴۷۲۶۸	۶۵۶/۵	۰	۰	۰	۰	۰	۱۰
۰/۵۲	۸۷۱۲۰	۱۲۱۰	۴۷۲۳۲	۶۵۶	۰	۰	۰	۰	۰	۱۵
۰/۶۸	۸۶۴۰۰	۱۲۰۰	۴۶۹۴۴	۶۵۲	۰/۶۱	۸۷۱۲۰	۶۵۴	۴۷۰۸۸	۶۵۴	۲۰
۰/۸۰	۸۶۰۴۰	۱۱۹۵	۴۶۸۰۰	۶۵۰	۰/۷۰	۸۷۱۲۰	۶۵۴	۴۷۰۸۸	۶۵۴	۳۰
۰/۹۳	۸۶۱۸۴	۱۱۹۷	۴۶۰۰۸	۶۳۹	۰/۹۲	۸۶۴۰۰	۶۴۱	۴۶۱۵۲	۶۴۱	۵۰
۰/۹۶	۸۴۹۶۰	۱۱۸۰	۴۵۳۶۰	۶۳۰	۰/۹۵	۸۴۸۱۶	۶۳۱	۴۵۴۳۲	۶۳۱	۶۰

نظریه پلیمر قالب‌زده مولکولی (Molecularly Imprinted Polymer)

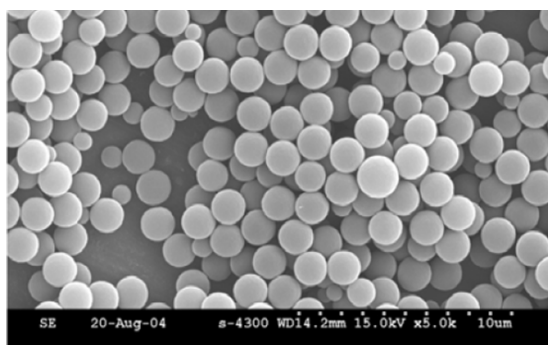
در فرایند قالب‌زنی مولکولی، مونومر فعال و عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی در مجاورت مولکول دیگری که نقش قالب (template) را ایفا می‌کند، تشکیل کوپلیمر می‌دهند. این مدل از مدل‌های ارائه شده برای پلیمر شدن رسوبی و کاربرد آن، است [۱۴، ۱۵]. نظیر تولید کوپلیمر آکریل آمید-دی‌وینیل بنزن (در مجاورت اتصالات عرضی) به روش پلیمر شدن رسوبی. وجود اتصالات عرضی در ذرات پلیمری با ابعاد میکرو مزایای زیر را به همراه دارد [۱۱، ۱۳]:

- افزایش استحکام،
- افزایش مقاومت گرمایی و
- افزایش خواص ضدلغزندگی.

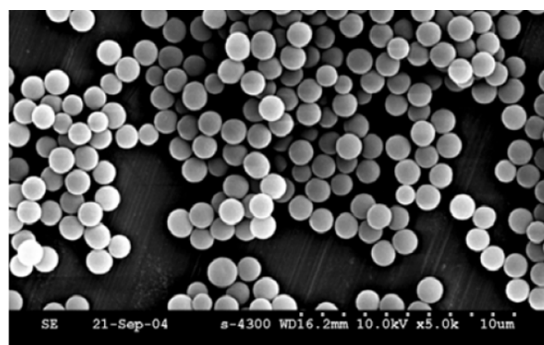
اثر تغییر پارامترهای مختلف بر متوسط قطر ذرات

برای بررسی اصول پلیمر شدن واکنش مونومرهای آکریل آمید و دی‌وینیل بنزن (عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی)، آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتیل (AIBN)، استونیتریل-آب در نظر گرفته می‌شود [۱۴]. هنگامی که غلظت دی‌وینیل بنزن از ۲۰ به ۷۵ درصد

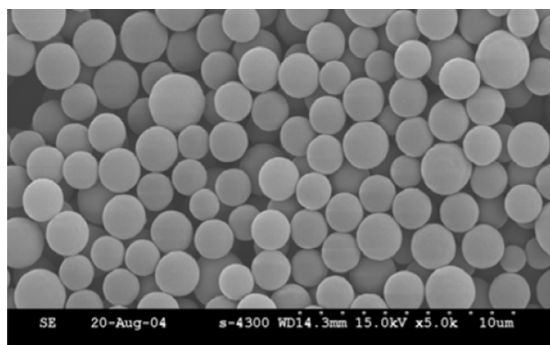
نانوذرات تولیدی به شکل کلوخه‌های اسفنجی تولید شوند [۱۴]. به عنوان مثال، هنگامی که از CHCl_3 به عنوان حلال استفاده می‌شود، نانوذرات تولیدی به شکل اسفنجی و متخلخل هستند، حال آنکه در مجاورت حلالی همچون ACN نانوذرات تولیدی به شکل کروی هستند [۱۴، ۲۰]. همان‌طور که در ابتدا گفته شد، از پلیمر شدن رسوبی برای سنتز نانوذرات پلیمر، مثل پلی‌استیرن هیبریدی-سیلیکا نیز بهره می‌گیرند. استفاده از کومونومر نیز به منظور ایجاد برهم‌کنش بین نانوذرات سیلیکا و زنجیرهای پلیمر تولیدی توصیه می‌شود. کومونومر از راه پیوندهای اسیدی قوی این برهم‌کنش را ایجاد می‌کند [۱۴، ۱۹، ۲۲]. در مجاورت نانوذرات معدنی همچون سیلیکا و مونومرهای فعال برهم‌کنش‌های اسیدی رخ می‌دهد [۱۴]. این به اصطلاح نانوکامپوزیت‌ها، نسل جدید نانوذرات تولیدی به روش پلیمر شدن رسوبی هستند و به عنوان کاتالیزور، حسگرهای الکترونیکی، فوتونی و غیره استفاده می‌شوند. افزون بر این، چون در تولید این نانوذرات از مواد معدنی نیز استفاده شده (نظیر سیلیکا)، مزایای دیگری نیز به میکروذرات تولیدی اضافه می‌شود، مانند افزایش استحکام مکانیکی، خاصیت بازدارندگی شعله مناسب برای پوشش‌ها و بالاخره عدم نیاز به پایدارکننده و امولسیون‌کننده [۱۴، ۱۵، ۲۳].



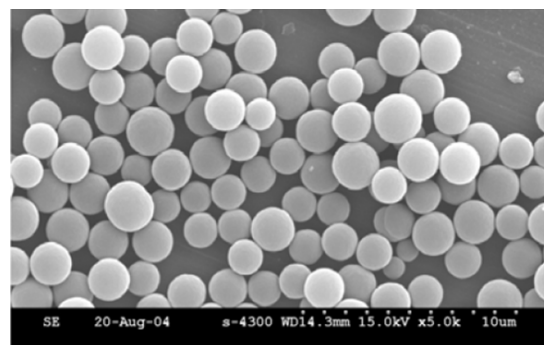
(ب)



(الف)

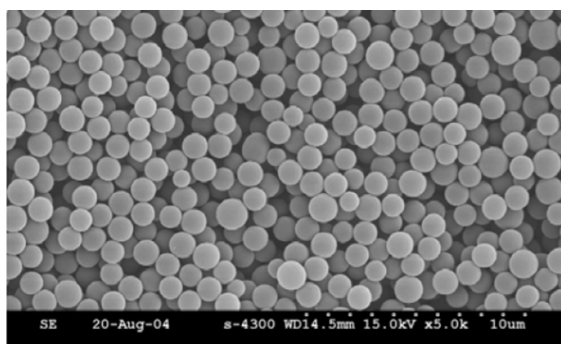


(د)

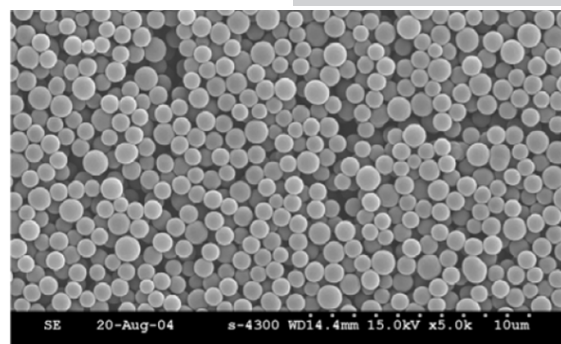


(ج)

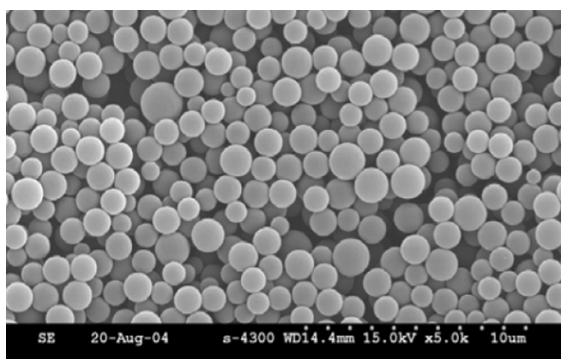
شکل ۹- تصویر SEM ذرات پلی‌آکریل آمید-دی‌وینیل بنزن با غلظت‌های مولی متفاوت DVB: (الف) ۲۰٪، (ب) ۴۰٪، (ج) ۵۰٪ و (د) ۶۰٪ [۱۴].



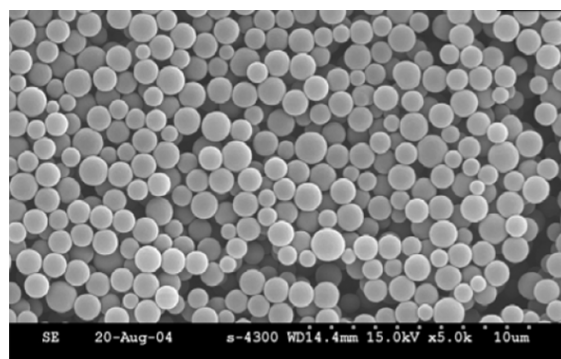
(ب)



(الف)



(د)



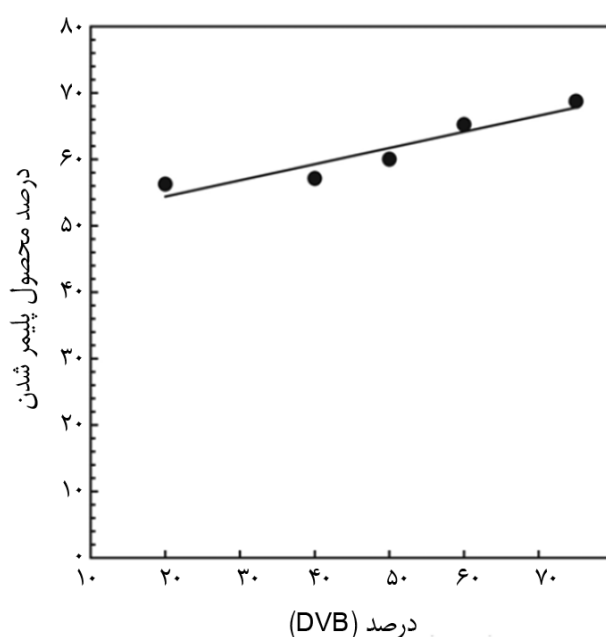
(ج)

شکل ۱۰- تصویر SEM ذرات پلی‌آکریل آمید-دی‌وینیل بنزن با ۵۰٪ مولی DVB در زمان‌های متفاوت پلیمر شدن: (الف) ۴ h، (ب) ۸ h، (ج) ۱۰ h و (د) ۱۲ h [۱۴].

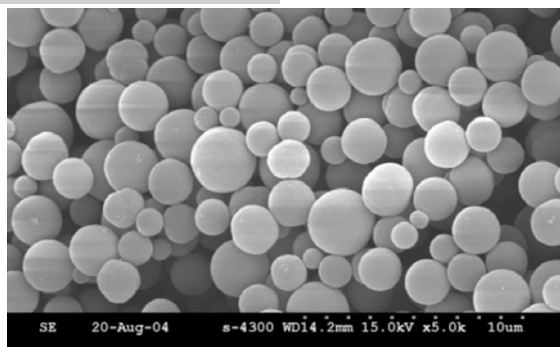
کاهش می‌یابد [۲۰]. با افزایش درصد دی‌وینیل بنزن به عنوان عامل ایجاد کننده اتصال عرضی، یکنواختی شکل ذرات افزایش یافته و به اصطلاح ذرات شکل یکسان می‌یابند [۱۴]. در شکل ۹-الف تا د غلظت دی‌وینیل بنزن مصرفی افزایش می‌یابد، از این رو ذرات کروی تولیدی بزرگ‌تر و دارای شکل یکسان‌تر می‌شوند [۱۴]. با ازدیاد زمان پلیمر شدن اندازه ذرات از $0.92 \mu\text{m}$ به $1.26 \mu\text{m}$ افزایش یافته است. در ابتدای واکنش پلیمر شدن، اگر ذرات تولیدی پایداری کافی را نداشته باشند، در این حالت به شکل کلوخه درمی‌آیند که در برخی از تصاویر SEM دیده می‌شوند [۱۴].

شکل ۱۰ حالتی را نشان می‌دهد که از ۵۰٪ مولی دی‌وینیل بنزن استفاده شده و زمان واکنش از الف تا د، از ۴ h به ۱۲ h افزایش یافته است. مشاهده می‌شود، با گذشت زمان قطر متوسط ذرات تولیدی نیز زیاد شده است [۱۴، ۲۰]. با ازدیاد غلظت دی‌وینیل بنزن، پیشرفت واکنش و درصد پلیمر شدن (تولید ذرات) نیز افزایش می‌یابد [۲۰]. نکته قابل توجه آن است، تولید ذرات کروی با ابعاد مناسب در غلظت‌های بیش از ۱۰٪ دی‌وینیل بنزن نیز به چشم می‌خورد. شکل ۱۱ افزایش درصد پلیمر شدن و پیشرفت واکنش را با توجه به غلظت دی‌وینیل بنزن نشان می‌دهد [۱۴].

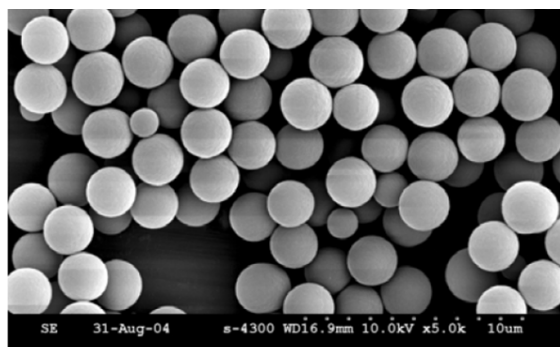
مولی افزایش پیدا کند، متوسط ابعاد ذرات تولید شده از $1.17 \mu\text{m}$ به $1.60 \mu\text{m}$ افزایش یافته و ضریب گوناگونی از ۱۶٪ به ۵/۵٪



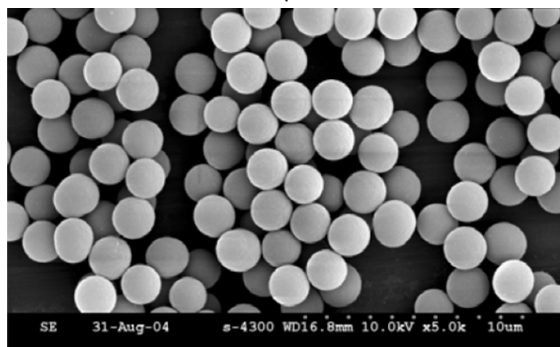
شکل ۱۱- نمودار محصول واکنش پلیمر شدن در برابر غلظت‌های متفاوت DVB در 70°C به مدت ۱۲ h [۱۴].



(الف)



(ب)



(ج)

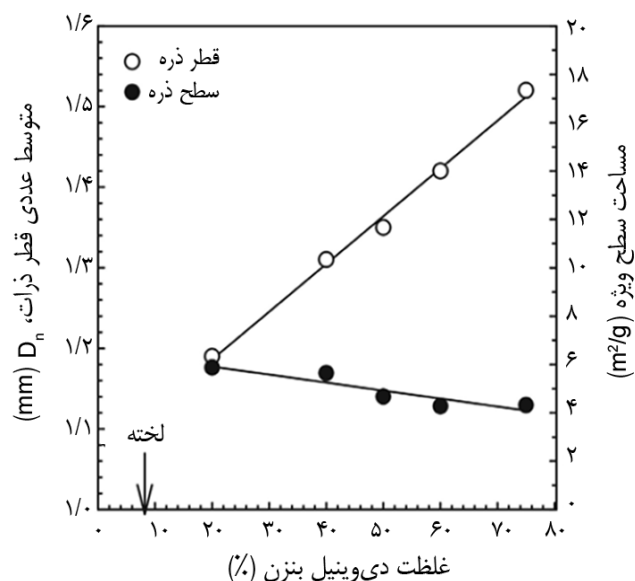
شکل ۱۴- تصویر SEM ذرات پلی‌آکریل آمید-دی‌وینیل بنزن با وجود مقادیر مختلف از کمک‌حلال (آب) در 70°C به مدت ۱۲ h با نسبت حلال به کمک‌حلال: (الف) ۱:۵، (ب) ۱:۷ و (ج) ۱:۹ [۱۴].

ذرات تولیدی نیز افزایش می‌یابد [۱۸، ۲۱].

همان‌طور که در شکل ۱۴-الف مشاهده می‌شود، ذرات تولیدی بزرگتر هستند، چون درصد آب مصرفی بیشتر است. اما با افزایش درصد استونیتریل و به تبع آن کاهش درصد آب مصرفی، ابعاد ذرات کوچکتر می‌شود که در شکل ۱۴-ج مشهود است [۱۴].

پلیمر شدن نانو رسوبی

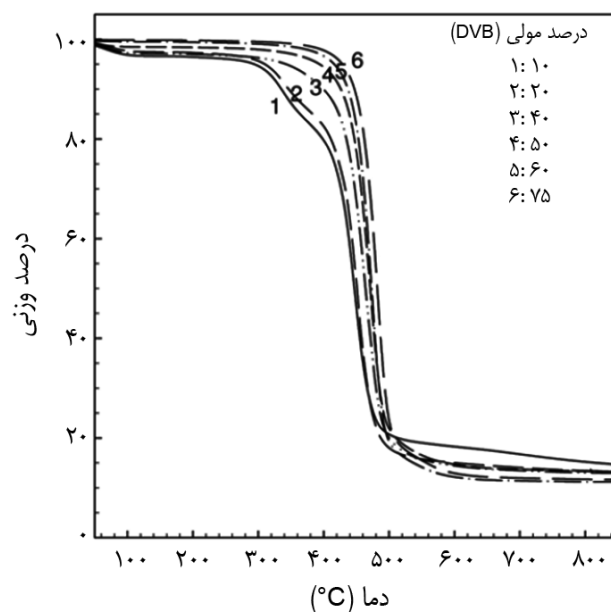
در این جا پلیمر شدن نانورسوبی بررسی و تاریخچه، ویژگی محصولات تولیدی به این روش، کاربردها و نظریه‌های موجود



شکل ۱۲- قطر متوسط ذرات و مساحت سطح ویژه پلی‌آکریل آمید-دی‌وینیل بنزن در غلظت‌های متفاوت DVB [۱۴].

افزایش درصد DVB از ۲۰٪ مولی به ۷۵٪ مساحت سطح ویژه از $5/87 \text{ m}^2/\text{g}$ به $4/32 \text{ m}^2/\text{g}$ کاهش می‌یابد (شکل ۱۲).

شکل ۱۳، نمودار TGA ذرات تولیدی را در غلظت‌های مختلف دی‌وینیل بنزن نشان می‌دهد [۱۴]. شکل ۱۴ نیز تغییرات شکل و ابعاد ذرات تولیدی را با تغییر درصد مخلوط آب و استونیتریل نشان می‌دهد [۱۴]. از آب به عنوان کمک‌حلال برای کنترل پارامترهای انحلال استفاده می‌شود. با افزایش درصد آب استفاده شده، قطر



شکل ۱۳- نمودار TGA نمونه‌های پلی‌آکریل آمید-دی‌وینیل بنزن در غلظت‌های متفاوت DVB [۱۴].

بحث می‌شود. پلیمر شدن نانورسوبی از انواع پلیمر شدن‌های رسوبی است که نانوذرات پلیمر با حداقل انرژی را تولید می‌کند. این روش، معمولاً برای تولید پلی‌لاکتیک اسید و کوپلیمرهای آن همچون پلی‌لاکتیک-گلیکولیک اسید (PLGA) به کار می‌رود [۲۴]. پلیمر شدن نانورسوبی فرایندی است که طی آن نانوذرات پلیمری طبق اصول اولیه پلیمر شدن رسوبی تولید می‌شوند. به طور کلی، پلیمر شدن نانورسوبی دو کاربرد عمده دارد:

- ۱- تولید و فرمول‌بندی سامانه‌های چندجزئی (با هدف تولید سامانه‌های پراکنشی و ذرات معلق) و
- ۲- فرایند یک‌مرحله‌ای و میانی برای تولید نانوذرات پلیمری [۲۶، ۲۸].

از کاربردهای پلیمر شدن نانورسوبی در سال ۱۸۶۲ (به عنوان اولین پژوهش‌ها) در زمینه لاستیک طبیعی بوده است [۲۵]. از این روش برای خالص‌سازی لاستیک طبیعی و به تبع آن تولید صنعتی گوتا‌پرچا استفاده شده است. یکی دیگر از کاربردهای پلیمر شدن نانورسوبی تولید کوپلیمرهای قطعه‌ای است که دارای ویژگی دومحیط‌دوست (ماده‌ای که دارای گروه‌های محلول در آب و نامحلول در آب است) هستند. درواقع می‌توان گفت، هسته تشکیل کوپلیمرها همچون یک میسل عمل کرده و می‌توان آن را شبیه حالات هسته‌گذاری شده تصور کرد. مهم‌ترین ویژگی برای استفاده از پلیمر شدن نانورسوبی در ساخت کوپلیمرها، کنترل بر روی اندازه، طول، شکل‌شناسی و مقدار جدایش هر قطعه از کوپلیمر است [۲۴، ۲۶، ۲۷، ۳۲].

تولید پلیمر دومحیط‌دوست و در پی آن ساخت کوپلیمری با این ویژگی به روش امولسیون نیز میسر است. اما چرا روش نانورسوبی پیشنهاد می‌شود؟ هنگام تولید به روش امولسیون، پلیمر باید درون حلال آلی حل شود. از سوی دیگر، امولسیون‌کننده مصرفی در این روش دارای زنجیر یک سر آبدوست و آبگریز است. برای تولید پلیمر دومحیط‌دوست به روش امولسیون، نقش امولسیون‌کننده و به‌ویژه ویژگی‌های سر آبدوست آن اهمیت بسزایی می‌یابد. بنابراین، انتخاب و دستیابی به چنین امولسیون‌کننده‌هایی اندکی دشوار بوده و برای تولید پلیمرها و در پی آن کوپلیمرهای دومحیط‌دوست استفاده از روش نانورسوبی پیشنهاد شده است [۲۵، ۳۲، ۳۳].

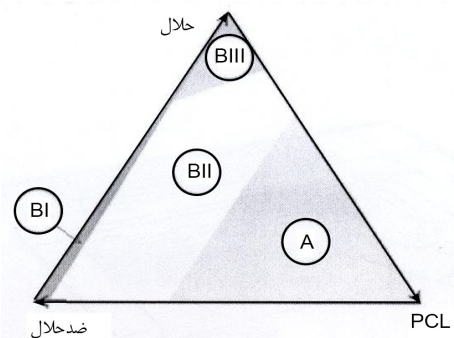
از دیگر کاربردهای پلیمر شدن نانورسوبی در زمینه دارورسانی است. تولید نانوذرات پلیمری و بارگذاری در سامانه‌های دارورسانی با این روش میسر است. Fessi و همکاران برای نخستین بار در سال ۱۹۸۹ از این روش پلیمر شدن در حیطه دارورسانی استفاده کرده‌اند. ابتدا خواص نانوذرات تولیدی به دلیل محدودیت‌های ایجاد شده

با حلال‌های آلی مورد استفاده شده، ضعیف گزارش می‌شد و برای سامانه‌های دارورسانی چندان مناسب به نظر نمی‌رسید. اما با پیشرفت‌های روزافزون و تعبیه دومرحله پلیمر شدن نانورسوبی برای تولید نانوذرات مورد نیاز در سامانه‌های دارورسانی با این ضعف مقابله شد. امروزه این روش، از بهترین روش‌های تولید نانوذرات لازم برای سامانه‌های دارورسانی شناخته می‌شود. معمولاً در پلیمر شدن دومرحله‌ای نانورسوبی برای بهینه ساختن شرایط از آنزیم‌هایی همچون lysozyme یا α -chymotrypsin استفاده می‌شود [۳۴، ۳۶، ۳۸].

نظریه Lamer

اساس تولید نانوذرات از روش پلیمر شدن نانورسوبی، هسته‌گذاری و رشد درشت‌مولکول‌ها از داخل این هسته‌ها و به اصطلاح کلوخه‌های کوچک است. به محض آنکه محلول کلونیدی به پایداری برسد، رشد هسته‌ها (کلوخه‌ها) متوقف می‌شود [۲۵]. نظریه‌ای که هسته‌گذاری در محلول‌های فوق‌اشباع و تولید نانوذرات پلیمر با آن بررسی می‌شود، با عنوان نظریه Lamer شناخته می‌شود [۲۴]. اندازه نهایی کلوخه‌های تولید شده در محصول (هسته‌ها) وابسته به غلظت پلیمر مصرفی و در نتیجه گرانیوی محلول است. اگر گرانیوی محلول خیلی کم باشد، در این حالت زنجیرهای پلیمر از هم فاصله زیادی دارند، پس اصلاً هسته و کلوخه تشکیل نمی‌شود. بنابراین، غلظت پلیمر مصرفی و گرانیوی محلول اهمیت بسزایی دارد. اگر پلیمر مصرفی به‌طور همگن درون محلول قرار گیرد، در این حالت نانوذرات تولیدی به شکل کره خواهند بود [۲۴، ۲۶].

برای بررسی بیشتر این نظریه، اثر جرم مولی پلیمر مصرفی روی ویژگی نانوذرات تولیدی بحث شده است. بدین منظور، جرم مولی‌های متفاوت پلی‌متیل متاکریلات بررسی شده است. نتایج به‌دست آمده نشان داده است، عامل مهم و موثر بر ویژگی‌های نانوذرات تولیدی، کسر حجمی است که با کلاف پلیمری در محلول ابتدایی اشغال می‌شود. همین نکته اهمیت جرم مولی ابتدایی پلیمر مصرفی را نشان می‌دهد (برخلاف نظریه ابتدایی که غلظت پلیمر را مهم تلقی می‌کرد) [۳۴، ۳۷]. شکل‌شناسی نانوذرات تولیدی وابسته به حلال مصرفی و برهم‌کنش بین حلال و پلیمر است. اگر حلال مصرفی برای پلیمر خوب و مناسب باشد، نانوذراتی یکنواخت با سطوحی صاف تولید می‌شود. کلیه این بررسی‌ها اهمیت ویژگی و خواص ترمودینامیکی محلول پلیمری اولیه را روی نانوذرات تولیدی و به‌طور کلی پلیمر شدن نانورسوبی نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، بهینه ساختن شرایط ترمودینامیکی محلول پلیمر اولیه



شکل ۱۵- نمودار فازي ذرات PCL در استون-آب [۲۴].

نظر می‌رسد، می‌توان نانوذرات بیشتر پلیمرهای آبریز را با روش نانورسوبی تولید کرد [۱۷، ۲۲].

نتیجه‌گیری

از پلیمر شدن رسوبی برای تولید میکروذرات پلیمری، نانوذرات پلیمری، نانوکامپوزیت‌های آلی-معدنی و همچنین انواع کوپلیمرها (حتی با وجود اتصالات عرضی) استفاده می‌شود. از زیرمجموعه‌های پلیمر شدن رسوبی، پلیمر شدن نانورسوبی است که در چند سال اخیر بسیار به آن توجه شده و برای تولید انواع کوپلیمرها و نیز نانوذرات پلیمری استفاده می‌شود. ویژگی این روش، کنترل مناسب شکل‌شناسی و طول توالی‌های کوپلیمر با توجه به نمودار فازي و غلظت پلیمر، حلال و ضدحلال است. در روش پلیمر شدن رسوبی، X_w و X_n به زمان واکنش وابسته‌اند، چون اختتام رسوبی اختتامی دومولکولی است و PDI کمتر از سایر روش‌های پلیمر شدن رادیکال آزاد نشان می‌دهد.

قدردانی

از همکاری خانم محبوبه بالار دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرج به خاطر همکاری در به‌روز کردن و جمع‌بندی مطالب این مقاله قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Bouhendi H., Haddadi-Asl V., and Rafizadeh M., Effects of Non-Solvent Type and Purification Process on Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Organic Media, *Iran.*

برای دستیابی به بهینه خواص طی پلیمر شدن نانورسوبی مدنظر خواهد بود [۳۴، ۳۵، ۳۶]. هنگامی که غلظت پلیمر در حدی است که محلول رقیق بوده، اما هسته‌ها اندکی تشکیل شده‌اند و به اصطلاح محلول نیمه‌پایدار (metastable) است، به هسته‌های پلیمر تشکیل شده در این وضعیت ouzo گفته می‌شود [۲۴، ۲۵]. در شکل ۱۵ نمودار فازي مربوط به ذرات PCL تولیدی در استون - آب نشان داده شده است [۲۴، ۲۵]. ناحیه شبه‌پایدار که پیشتر اشاره شد، بین نمودارهای باینودال و اسپنددال نمودار فازي قرار می‌گیرد. در شکل ۱۵ ناحیه B1 ناحیه ouzo است. ناحیه‌ای که نانوذرات تولید می‌شوند، نواحی BI و BII به ترتیب نواحی لخته شدن و انحلال ذرات PCL را نشان می‌دهند. در ناحیه A پلیمر به‌طور کامل درون استون حل نمی‌شود. همچنین دیده می‌شود، غلظت پلیمر در مرز ouzo به‌طور نمایی با نسبت حلال-ضدحلال کاهش می‌یابد [۲۴، ۲۶]. مزایا و محدودیت‌های روش پلیمر شدن نانورسوبی این است که برای این روش نیاز به صرف هیچ‌گونه انرژی (اعم از برش، همگن‌سازی و غیره) وجود ندارد. این روش از لحاظ مصرف انرژی مقرون به صرفه است [۲۴]. برخلاف سایر روش‌های امولسیون، در این روش نیازی به استفاده از امولسیون‌کننده و پایدار کننده نیست. در حالی که استفاده از این مواد (پایدارکننده‌ها و امولسیون‌کننده‌ها) ممکن است روی مشخصه‌های سطح اثر گذاشته یا حتی سمومی را وارد محصول نهایی کنند. در این حالت، استفاده از محصول در زمینه‌های دارویی، زیستی و پزشکی محدود می‌شود [۲۴، ۲۹]. کنترل شکل و اندازه ذرات تولیدی با غلظت حلال-ضدحلال و پلیمر و با استفاده از نمودار فازي میسر است که خود از مزایای این روش به شمار می‌آید [۲۶]. برخلاف سامانه‌های امولسیونی که معمولاً از حلال‌های فرار، همچون هگزان و دی‌کلرومتان استفاده می‌شود، در پلیمر شدن نانورسوبی از حلال‌های غیرفرار همچون DMSO، DMA، DMP و غیره استفاده می‌شود [۲۴]. تنها محدودیت پیش‌رو آن است، در برخی از کاربردهای دارورسانی حلال باید به آرامی تا مقدار مشخصی از ظرف واکنش خارج شود که این کار به خاطر غیرفرار بودن حلال‌ها اندکی با چالش مواجه می‌شود [۲۹، ۳۰]. اما به

Polym. J., **18**, 777-787, 2009.

2. Bouhendi H., Haddadi-Asl V., Rafizadeh M., and Safinejad A., Modeling of Precipitation Polymerization, *E-Polymers*, **123**,

- 234-240, 2007.
3. Mi Y., Wang J., Zhang Y., Chen E., and Chang S.Z.D., Preparation of Single-Molecule Particles of Water Soluble Polymers, *Polymer*, **42**, 4533-4535, 2001.
4. Liu T., De Simone J.M., and Roberts G.W., Continuous Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide: The Polymerization Rate and the Polymer Molecular Weight, *J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem.*, **43**, 2546- 2555, 2005.
5. Liu T., De Simone J.M., and Roberts G.W., Kinetics of the Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide: The Locus of Polymerization, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 3129-3139, 2006.
6. Xu Q., Han B., and Yan H., Effect of Cosolvents on the Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide, *Polymer*, **42**, 1369-1373, 2001.
7. Avela A., Poersch H., and Reichert K., Modeling the Kinetic of the Precipitation Polymerization of Acrylic Acid, *Die Ange. Makromol. Chem.*, **175**, 107-116, 1990.
8. Bunyakan C. and Hunkeler D., Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Toluene I: Synthesis, Characterization and Kinetics, *Polymer*, **40**, 6213-6224, 1999.
9. Kurata M. and Tsunashima Y., Viscosity-Molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of linear Chain Molecules, *Polymer Handbook*, 4th ed., John Wiley, New York, **VIII**, 1999.
10. Bunyakan C., Armanet L., and Hunkeler D., Precipitation Polymerization of Acrylic Acid in Toluene II: Mechanism and Kinetic Modeling, *Polymer*, **40**, 6225- 6234, 1999.
11. Tunc Y., Baykara E., and Ulubayram K., Fabrication of Micron-Sized Polymer Spheres by Precipitation Polymerization Technique, *African Physic. Rev., Special Issue (Materials)*, 163-164, 2008.
12. Shim S.E., Yang S., and Choe S., Mechanism of the Formation of Stable Microspheres by the Precipitation Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene, *J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem.*, **42**, 3967-3970, 2004.
13. Mackova H. and Horak D., Effects of the Reaction Parameters on the Properties of Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Microspheres Prepared by Precipitation and Dispersion Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem.*, **44**, 968-971, 2006.
14. Min Jin J., Yang S., and Choe S., Highly Crosslinked Poly(acrylamide-co-divinylbenzene) Microsphere by Precipitation Polymerization, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 2, 268-274, 2006.
15. Min Jin J., Lee J.M., Ha M.H., Lee K., and Choe S., Highly Crosslinked Poly(glycidyl methacrylate-co-divinyl benzene) Particles by Precipitation Polymerization, *Polymer*, **48**, 3107-3115, 2007.
16. Xianyong L.U., Huang D., Xinlin Y., and Wenqiang H., Preparation of Monodisperse Poly(divinylbenzene-co-acrylonitrile) Microspheres by Distillation Precipitation Polymerization, *China Sci. J.*, **014**, 103-107, 2007.
17. McDonald C.J., Bouck K.J., Chaupt A.B., and Stevens C.J., Emulsion Polymerization of Voided Particles by Encapsulation of a Nonsolvent, *Macromolecules*, **33**, 1593, 2000.
18. Jun J.B., Seo M.S., Cho S.H., Park J.G., Ryu J.H., and Suh K.D., Synthesis of Monodisperse Nickel-Coated Polymer Particles by Electroless Plating Method Utilizing Functional Polymeric Ligands, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3801-3808, 2006.
19. Bai F., Yang X.L., Zhao Y.Z., and Huang W., Synthesis of Core-shell Microspheres with Active Hydroxyl Groups by Two-stage Precipitation Polymerization, *Polym. Int.*, **54**, 168, 2005.
20. Chaitidou S., Kotrotsiou O., Kotti K., Kammona O., Bukhari M., and Kiparissides C., Precipitation Polymerization for the Synthesis of Nanostructured Particles, *Mater. Sci. Eng. B*, **152**, 55-59, 2008.
21. Wei S., Molinelli A., and Mizaikoff B., Molecularly Imprinted Micro and Nanospheres for the Selective Recognition of 17b-estradiol, *Biosen. Bioelectron.*, **21**, 1943-1951, 2006.
22. Schmid A., Fujii S., Armes S.P., Leite C.A.P., Galembeck F., Minami H., Saito N., and Okubo M., Polystyrene-Silica Colloidal Nanocomposite Particles Prepared by Alcoholic Dispersion Polymerization, *Chem. Mater.*, **19**, 2435, 2007.
23. Cormack P.A.G. and Elorza A.Z., Molecular Imprinted Polymers, Synthesis and Characterization, *J. Chromatogr. B*, **804**, 173-182, 2004.
24. Schubert S., Delaney J.T., and Schubert U.S., Nanoprecipitation and Nanoformulation of polymers: From History to Powerful Possibilities beyond Poly(lactic acid), *Soft Matter*, **7**, 1581-1588, 2011.
25. Jono K., Ichikawa H., Miyamoto M., and Fukumori Y., A Review of Particulate Design for Pharmaceutical Powders and

- their Production by Spouted Bed Coating, *Powder Technol.*, **113**, 269–277, 2000.
26. Tekin E., Smith P.J., and Schubert U.S., Ink Jet Printing as a Deposition and Patterning Tool for Polymers and Inorganic Particles, *Soft Matter*, **4**, 703–713, 2008.
27. Chidambaram M. and Krishnasamy K., Modifications to the Conventional Nanoprecipitation Technique: An Approach to Fabricate Narrow Sized Polymeric Nanoparticles, *Adv. Pharm. Bull.*, **4**, 205–208, 2014.
28. Sitnikova N.L., Sprik R., Wegdam G., and Eiser E., Spontaneously Formed Trans-anethol/water/alcohol Emulsions: Mechanism of Formation and Stability, *Langmuir*, **21**, 7083–7089, 2005.
29. Warren D.B., Benameur H., Porter C.J.H., and Pouton C.W., Using Polymeric Precipitation Inhibitors to Improve the Absorption of Poorly Water-Soluble Drugs: A Mechanistic Basis for Utility, *J. Drug Targeting*, **18**, 704–731, 2010.
30. Alsenz J., Meister E., and Haenel E., Development of a Partially Automated Solubility Screening (PASS) Assay for Early Drug Development, *J. Pharm. Sci.*, **96**, 1748–1762, 2007.
31. Brewster M.E., Vandecruys R., Peeters J., Neeskens P., Verreck G., and Loftsson T., Comparative Interaction of 2-hydroxypropyl Cyclodextrin and Sulfobutylether-Beta-Cyclodextrin with Itraconazole: Phase-Solubility Behavior and Stabilization of Supersaturated Drug Solutions, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **34**, 94–103, 2008.
32. Hornig S. and Heinze T., Synthetic Polymeric Nanoparticles by Nanoprecipitation, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3838–3840, 2009.
33. Becer C.R. and Paulus R.M., Optimization of the Nitroxide-mediated Radical Polymerization Conditions for Styrene and Tert-butyl Acrylate in an Automated Parallel Synthesizer, *J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem.*, **44**, 6202–6213, 2006.
34. Perevyazko I.Y., Schubert S., and Pavlov G.M., Nanoprecipitation of Poly(methyl methacrylate)-based Nanoparticles: Effect of the Molar Mass and Polymer Behavior, *J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem.*, **50**, 2906–2913, 2012.
35. Vautheir. C. and Bouchemal K., Methods for the Preparation and Manufacturing of Polymeric Nanoparticles, *Pharm. Res.*, **26**, 1025–1058, 2009.
36. Moad G. and Thang S., Living Radical Polymerization by the RAFT Process. A Second Update, *J. Chem.*, **62**, 1402–1472, 2009.
37. Perevyazko I.Y., Delaney J.T., Vollrath J.A., Pavlov G.M., Schubert S., and Schubert U.S., Examination and Optimization of the Self-assembly of Biocompatible, Polymeric Nanoparticles by High-throughput Nanoprecipitation, *Soft Matter*, **7**, 5030–5035, 2011.
38. Ruiz M., Orellano E.A., and Morales C.M., Two-Step Nanoprecipitation for the Production of Protein Loaded PLGA, *Nanospheres*, **2**, 79–85, 2012.