Review Article

Polymerization
Quarterly, 2023
Volume 13, Number 3
Pages 50-59
ISSN: 2252-0449

Cellular Structures of Polyvinyl Alcohol Foams Prepared by Batch Technique

Hamidreza Azimi

Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Azarbaijan Shahid Madani University, Postal Code 5375171379, Tabriz, Iran

Received: 25 July 2022, Accepted: 17 October 2022

Abstract

In this study, foaming process of polyvinyl alcohol with the addition of some compounds was investigated using the batch foaming technique. The reason for the crystalline structure in polyvinyl alcohol is presence of strong hydrogen bonds between its chains. By adding some plasticizers and additives, these strong bonds can be broken and new bonds can be formed. Studies show that the foamability of semi-crystalline polyvinyl alcohol biopolymer was improved significantly after adding softener and nanoparticles as nucleating agent. Various analyzes showed that suitable intermolecular interactions occur in polyvinyl alcohol and its blends in turn expand the processability window of polyvinyl alcohol. Polyvinyl alcohol is a very suitable option for tissue engineering applications due to its non-toxicity and high biocompatibility. Considering this case, it is very important to examine the morphology of the produced sponges using a scanning electron microscope and study the cell structures of the resulting foam. It was found that by changing the operational variables and adding different polymer compounds, a significant change in the structure and cell density of polymer foams was observed. Also, the cell size distribution, cell density and porosity of the produced foams can be controlled by adding certain amount of additives and changing pressure and temperature.

Key Words

polyvinyl alcohol,
foam,
batch method,
cellular structure,
plasticizer

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: h.azimi@azaruniv.ac.ir

مقاله مروری

بسپارش
فصلنامه علمی
سال سیزدهم، شماره ۳،
صفحه ۵۹-۵۰، ۱۴۰۲
ISSN: 2252-0449

ساختارهای سلولی اسفنج‌های پلی‌وینیل الکل تهیه‌شده با روش ناپیوسته

حمیدرضا عظیمی

تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی،
کد پستی ۵۳۷۵۱۷۱۳۷۹

دریافت: ۱۴۰۱/۵/۳، پذیرش: ۱۴۰۱/۷/۲۶

چکیده

در این مطالعه، اسفنجی‌شدن پلی‌وینیل الکل همراه با افزودن برخی ترکیبات با استفاده از فرایند ناپیوسته بررسی شده است. علت وجود ساختار بلوری در پلی‌وینیل الکل وجود پیوندهای هیدروژنی قوی میان زنجیرهای آن است. با افزودن برخی نرم‌کننده‌ها و افزودنی‌ها می‌توان این پیوندهای قوی را شکست و پیوندهای جدیدی تشکیل داد. مطالعات نشان می‌دهد، قابلیت اسفنجی‌شدن زیست‌پلیمر نیمه‌بلوری پلی‌وینیل الکل پس از افزودن نرم‌کننده و نانوذرات به‌عنوان عامل هسته‌زا به‌طور درخور توجهی بهبود یافته است. تجزیه و تحلیل‌های مختلف نشان داد، برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی مناسب به‌وجودآمده در آمیخته‌های پلی‌وینیل الکل و ترکیبات افزودنی به نوبه خود سبب گسترش پنجره فرایندپذیری پلی‌وینیل الکل می‌شود. پلی‌وینیل الکل به‌دلیل سمی‌نبودن و زیست‌سازگاری زیاد، گزینه بسیار مناسبی برای کاربردهای مهندسی بافت است. با درنظرگرفتن این موضوع، بررسی شکل‌شناسی اسفنج‌های تولیدشده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی و مطالعه ساختارهای سلولی اسفنج حاصل از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. مشخص شد، با تغییر متغیرهای عملیاتی و افزودن ترکیبات پلیمری مختلف نیز تغییر درخور توجهی در ساختار و چگالی سلولی اسفنج‌های پلیمری مشاهده می‌شود. همچنین، توزیع اندازه سلول، چگالی سلولی و تخلخل اسفنج‌های تولیدشده را می‌توان با استفاده از مقادیر معینی افزودنی و نیز تغییر فشار و دما کنترل کرد.

حمیدرضا عظیمی

واژگان کلیدی

پلی‌وینیل الکل،
اسفنج،
روش ناپیوسته،
ساختار سلولی،
نرم‌کننده

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
h.azimi@azaruniv.ac.ir

مقدمه

اسفنج‌های پلیمری، اجسام دوفازی هستند که فاز پلاستیک و لاستیک آن‌ها ساختار جامدی دارد و فاز گازی در نقش پرکننده است. این اسفنج‌ها اغلب به‌صورت ساختارهای سلول‌باز و سلول‌بسته تولید می‌شوند. فاز گازی از روش‌های مختلف مانند آزادشدن گاز درون فاز جامد، تبخیر مایع فرار یا آزادشدن گاز در حین واکنش شیمیایی با استفاده از عامل پف‌زا حاصل می‌شود [۳-۱]. اسفنج‌ها کاربردهای بسیاری در صنعت مبلمان، وسایل نقلیه، صنایع بسته‌بندی، عایق‌ها و جاذب‌ها، لوازم ورزشی و غیره دارند [۲]. اسفنج‌های گرمانرم و گرماسخت دو نوع عمده از اسفنج‌های پلیمری هستند. اسفنج‌های گرمانرم بازیافت‌پذیر و بازفراورش‌پذیر هستند، ولی اسفنج‌های گرماسخت به‌دلیل ساختار شبکه‌ای بازیافت‌ناپذیر هستند. محصولات اسفنجی مربوط به چند دهه اخیر است. در سال ۱۹۳۱ میلادی، فرایند اکسترودکردن برای تولید نخستین اسفنج پلی‌استیرن به‌کارگرفته شد. انواع اسفنج‌های پلی‌استیرن در دهه ۴۰ میلادی معرفی شدند و انواع مقاوم دربرابر ضربه آن (پلی‌استیرن تقویت‌شده با لاستیک برای بهبود استحکام ضربه‌ای) پس از جنگ جهانی دوم در آمریکا تجاری شدند [۲]. در ادامه و در همان دهه، اسفنج‌های پلی‌وینیل کلرید و پلی‌یورتان نیز در آلمان تولید شدند. در سال ۱۹۵۸ میلادی، اسفنج‌های پلی‌اتیلنی با روش اکسترودکردن به تولید صنعتی رسیدند. چند سال بعد، نخستین اسفنج‌های پلی‌پروپیلنی به بازار معرفی شدند که امروزه به‌شکل گسترده در صنعت کاربرد دارند. اسفنج‌های پلی‌اتیلنی به‌دلیل مقاومت گرمایی زیاد و جذب انرژی در صنعت خودروسازی در تولید برخی قطعات استفاده می‌شوند. عوامل پف‌زا به‌منظور ایجاد سلول در مواد پلیمری و به تبع آن تشکیل اسفنج‌های پلیمری به‌کارمی‌روند. این مواد به دو دسته عوامل پف‌زای شیمیایی و فیزیکی دسته‌بندی می‌شوند. عوامل پف‌زای شیمیایی درنتیجه یک واکنش شیمیایی مانند تجزیه گرمایی یا واکنش با سایر اجزا در مخلوط پلیمری، گاز آزاد می‌کنند. نمک‌های غیرآلی و ترکیبات آلی قابلیت آزادسازی گاز در بیش از دمای تجزیه خود را دارند. این دما باید نزدیک به دمای ذوب یا انتقال شیشه‌ای پلیمر باشد [۳،۴].

مراحل مختلف فرایند اسفنجی‌شدن

در فرایند اسفنجی‌شدن ابتدا محلول پلیمر-گاز تشکیل می‌شود. در ادامه در اثر ایجاد شرایط ناپایدار ترمودینامیکی در اثر تغییر حل‌پذیری و نفوذپذیری گاز، تعداد بسیار زیادی حباب تشکیل می‌شود [۵،۶]. این مراحل شامل تشکیل محلول همگن پلیمر-گاز، رشد سلول و به‌هم‌پیوستن سلول‌هاست.

ساختار پلی‌وینیل الکل

پلی‌وینیل الکل (PVA)، پلیمری غیرسمی و محلول در آب است. این پلیمر سنتزی نیمه‌بلوری یا خطی زیست‌سازگار بوده و دربرابر گرما مقاوم است و به‌شکل گرانول یا پودر عرضه می‌شود [۱۰-۷]. وجود برخی نانوذرات در ساختار آن می‌تواند به‌صورت عامل هسته‌زا عمل کند و فرایند بلورش پلی‌وینیل الکل را سرعت بخشد. این پلیمر با درجه‌های مختلف آب‌کافت ۸۴٪ تا ۹۸٪ و وزن مولکولی ۲۰۰۰۰ g/mol تا ۴۰۰۰۰۰ g/mol در بازار موجود است. درواقع خواص متفاوت گرمایی، مکانیکی، شیمیایی و نوری این پلیمر به عوامل مطرح‌شده به‌شدت وابسته است.

Berg و Havnel برای نخستین بار در سال ۱۹۲٤ میلادی، پلی‌وینیل الکل را از واکنش تبادل استری تولید کردند. برحسب نوع کاربردها، پژوهشگران از پلی‌وینیل الکل با ساختارهای سلولی متفاوت استفاده کرده‌اند. در کاربردهای تجاری، پلی‌وینیل الکل به‌شکل توده یا دسته‌ای موجود است. در چنین حالتی، پیوندهای قوی هیدروژنی بدون تغییر در ساختار می‌مانند و بدین علت این نوع PVA دارای دمای ذوب بیشتری است. البته در این حالت می‌توان مواد پلیمری دیگری به پلی‌وینیل الکل افزود تا پیوندهای قوی شکسته شود.

نوع دیگر PVA، ساختار هیدروژلی دارد. هیدروژل نهایی به‌شکل پلیمر آب‌دوستی تعریف می‌شود که دارای اتصالات عرضی بوده و در محلول متورم می‌شود. درنتیجه به‌دلیل ماهیت آب‌دوست PVA، از ایجاد اتصالات عرضی فیزیکی یا شیمیایی متفاوت در تولید هیدروژل پلی‌وینیل الکل استفاده می‌شود. مشکل استفاده از عوامل شبکه‌ای‌کننده این است که مقداری از آن‌ها در ساختار هیدروژل نهایی باقی می‌مانند که باعث آسیب‌های بعدی در مصارف کاربردی هیدروژل می‌شوند. بنابراین، باید از فرایندهای استخراج مواد زائد استفاده کرد. شکل‌شناسی دیگر این پلیمر، نوع لیفی‌شکل آن است که از فرایند الکتروریسی تولید می‌شود. به‌کمک این روش، الیاف در اندازه‌های میکرو و نانو تولید می‌شوند. شکل دیگری از این پلیمر غشاست که در فرایندهای مختلف جداسازی استفاده می‌شود. کاربرد این غشاها در فرایندهای مختلف صاف‌کردن، داربست‌های زیست‌مواد، باتری‌ها و فرایندهای اسمزی است. برای تولید چنین غشایی از فرایند الکتروریسی استفاده می‌شود و غشاهای شبکه‌مانند با الیاف کوتاه ایجاد می‌کند.

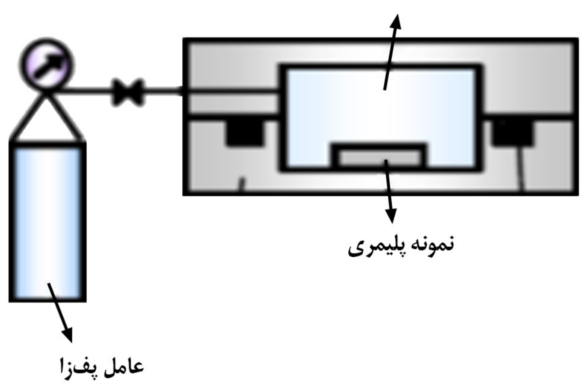
نوع دیگر پلی‌وینیل الکل به‌صورت داربست عرضه می‌شود،

به‌طوری که کاربرد فراوانی در مهندسی بافت و درمان بافت آسیب‌دیده دارد. داربست، بستر متخلخل مناسبی را به لحاظ مکانیکی براساس ملزومات دارویی ایجاد می‌کند. استفاده از سامانه تحت فشار و عامل پف‌زا، یکی از روش‌های تولید داربست‌های پلیمری است [۱۳-۱۱]. با توجه به ساختار بلوری این پلیمر، اسفنجی‌شدن آن بدون افزودن پلیمر یا سایر نانوذرات بسیار سخت انجام می‌گیرد. با درنظرگرفتن این مسئله، از سایر زیست‌پلیمرها به‌شکل ترکیب با پلی‌وینیل الکل برای شکستن پیوندهای قوی درون‌مولکولی آن و کاهش دماهای انتقال شیشه‌ای و ذوب استفاده شده که در ادامه مرور می‌شود. همچنین، به‌منظور افزایش خواص گرمایی و مکانیکی داربست پلی‌وینیل الکل از برخی نانوذرات نیز استفاده می‌شود [۷]. نانوذرات در نقش عوامل هسته‌زا عمل کرده و به افزایش چگالی سلولی ساختار متخلخل اسفنج نهایی کمک می‌کنند.

نکته مهم در افزودن پلیمر یا نانوذرات به پلی‌وینیل الکل، نحوه صحیح اضافه‌کردن این مواد است. در صورتی که مواد پلیمری یا نانوذرات با ماتریس پلیمری سازگار نباشند، خواص مکانیکی آمیخته اسفنج پلیمری نهایی یا داربست به‌شدت کاهش می‌یابد. باید دقت شود، زیست‌پلیمرهای افزودنی به PVA قطبی و حل‌پذیر در آب باشند. همچنین، برای افزودن نانوذراتی مانند گرافن اکسید یا نانولوله‌های کربنی ممکن است یک مرحله فرایند اصلاح سطح نیاز باشد تا این مواد با پلی‌وینیل الکل در آمیخته نهایی سازگار باشند [۷].

روش اسفنجی‌شدن ناپیوسته

در فرایند اسفنج‌شدن ناپیوسته، نمونه پلیمری به‌شکل پودر یا قرص مطابق شکل ۱ در محفظهٔ عایق تحت فشار گاز قرار داده می‌شود. نمونه کامل در معرض عامل پف‌زای مدنظر قرار داده می‌شود که زمان این کار، زمان آغشته‌سازی گفته می‌شود. زمان آغشته‌سازی بستگی



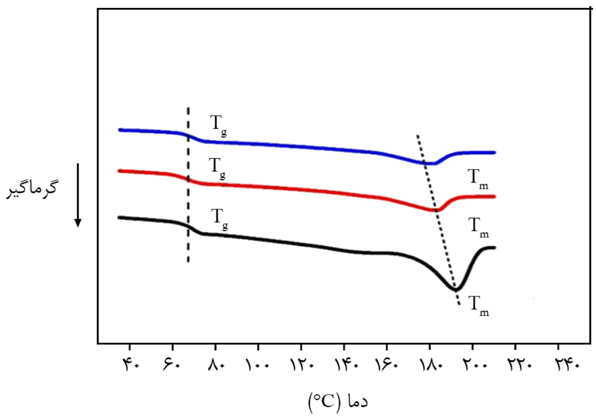
شکل ۱- نمایی از فرایند ناپیوسته اسفنج‌شدن قطعه پلیمری [۸،۹].

به ابعاد نمونه پلیمری، دما و نفوذپذیری عامل پف‌زا در پلیمر دارد و از چند دقیقه تا چند روز می‌تواند متغیر باشد. فرایند اسفنج‌شدن با کاهش ناگهانی فشار آغاز می‌شود. این شرایط اولیه ناپایدار ترمودینامیکی به تشکیل میکروسلول‌ها (حباب) منجر می‌شود و گاز به داخل سلول‌ها نفوذ می‌کند. بدین ترتیب، سلول‌ها رشد می‌کنند و در پایان قطعه یا پودرهای پلیمری به‌شکل اسفنج تهیه می‌شوند [۸].

درباره فرایندهای اسفنجی‌شدن ناپیوسته پلیمرها با انواع عوامل پف‌زا مطالعات گسترده‌ای به‌ویژه در دو دهه اخیر انجام گرفته است. اساس کار در تمام آن‌ها، نخست ساخت و طراحی سامانه آزمایشگاهی مناسب و متناسب با پلیمر و عامل پف‌زای استفاده‌شده و سپس بررسی آثار متفاوت مانند دما، فشار و شرایط آزمایش بوده است. امروزه مهندسی بافت در ترمیم یا تعویض بافت آسیب‌دیده شناخته شده و در ترمیم بافت‌هایی مانند کبد، استخوان، پوست، استخوان و اعصاب استفاده می‌شود. از پارامترهای اثرگذار در مهندسی بافت، داربست است. تخلخل داربست، امکان انتقال مواد مغذی به سلول‌ها و دفع ضایعات سلولی را فراهم می‌سازد. در این کار، مطالعات مربوط به روش اسفنجی‌شدن و ساختارهای سلولی پلی‌وینیل الکل و ترکیبات آن‌ها بررسی می‌شوند. وجود تخلخل در داربست‌های پلیمری و ارتباط بین منافذ موجود در آن‌ها موجب انتشار مواد غذایی و راحتی در انتقال و مهاجرت سلول‌ها و درنتیجه شتاب‌دهی رشد بافت هدف روی داربست می‌شود. روش‌های دیگر، تولید داربست متخلخل سه‌بعدی مبتنی بر استفاده از حلال عبارت از خشک‌کردن انجمادی و الکتروریسی است. در این روش‌ها از حلال‌های آلی، عوامل مختلف فعال سطحی و عامل پیوند عرضی در دماهای زیاد استفاده می‌شود و حلال‌های باقی‌مانده در داربست یا دماهای زیاد پس از اتمام فرایند، می‌توانند به بافت‌های اطراف صدمه بزنند. در روش اسفنجی‌شدن، حلال استفاده نمی‌شود و نیازی به دماهای زیاد هم نیست.

بحث

در مطالعه Jhao و همکاران در سال ۲۰۱۵ میلادی، از میکروالیاف سلولوز به‌همراه پلی‌وینیل الکل و از عوامل پف‌زای آب و کربن دی‌اکسید استفاده شده است [۱۴]. همان‌طور که در شکل ۲ در نمودار گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) مشاهده می‌شود با افزایش درصد آب در نمونه، میزان بلورش پلیمر و دماهای ذوب و انتقال شیشه‌ای پلی‌وینیل الکل کاهش پیدا می‌کند. در این پژوهش از آب در نقش عامل پف‌زا استفاده شده است. در صورت استفاده از عوامل پف‌زای مشابه در اختلاط با پلی‌وینیل الکل، دماهای ذوب

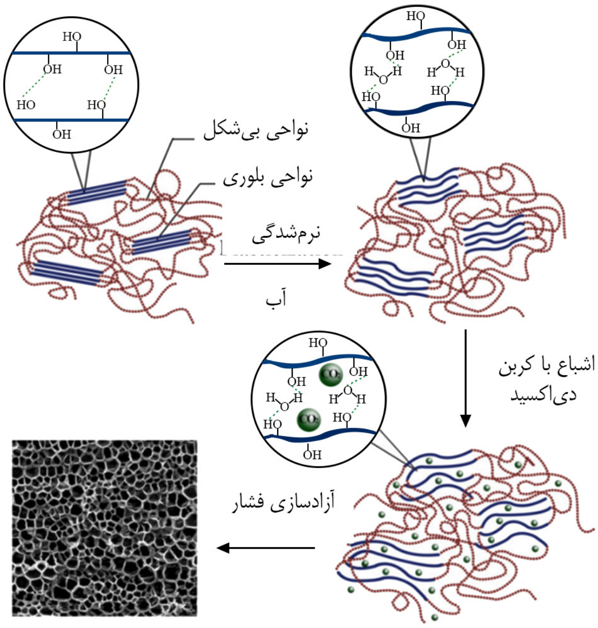


شکل ۲- نمودار DSC مربوط به سه نمونه پلی‌وینیل الکل در درصدهای مختلف آب [۱۴].

و انتقال شیشه‌ای پلیمر در سایر مطالعات دماهای کمتری را نشان داده‌اند.

در این مطالعه، میکروالیاف سلولوز در نقش عامل هسته‌زا استفاده شده و وجود آن‌ها باعث افزایش چگالی سلولی شده است (شکل ۳). در این شکل مشخص است که در مقدار آب ۱۵٪ wt، با افزایش درصد میکروالیاف سلولوز، سلول‌های تشکیل‌شده ریزتر و چگالی سلولی افزایش پیدا کرده است.

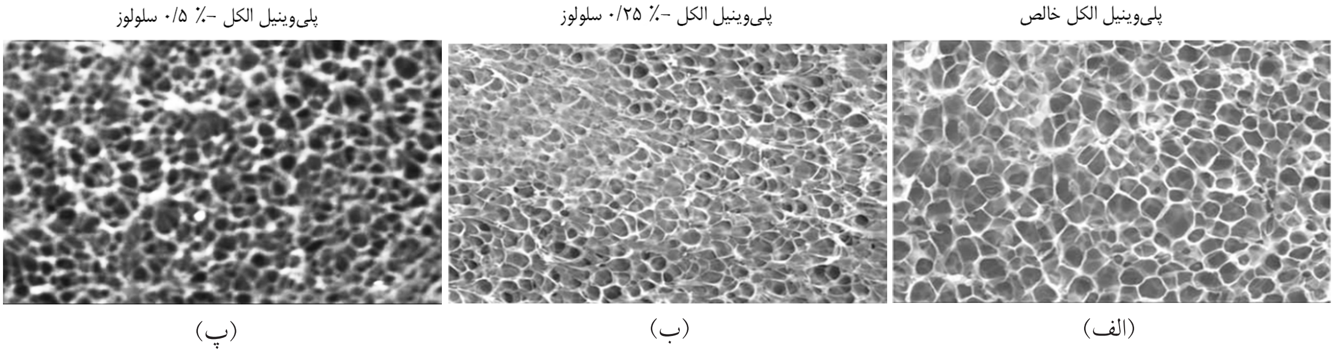
نکته مهم در مطالعه مزبور این است که افزودن میکروالیاف سلولوز به پلی‌وینیل الکل تا درصد مشخصی باعث افزایش چگالی سلولی شده است. اندازه سلول‌ها در دمای ۱۷۵ °C با افزایش درصد الیاف سلولوز پس از حد مشخصی افزایش پیدا کرده که به‌معنای کاهش چگالی سلولی است. علت این پدیده، افزایش سفتی ماتریس پلیمری با افزودن مقادیر بیش از میکروالیاف سلولوز عنوان شده است. درواقع، افزودن مواد هسته‌زا یا نانوذرات تا مقدار مشخصی می‌تواند به ریزترشدن سلول‌ها در ساختار اسفنج نهایی کمک کند. مشاهده می‌شود، اگر مقدار آب استفاده‌شده ۳۱٪ wt باشد، اندازه



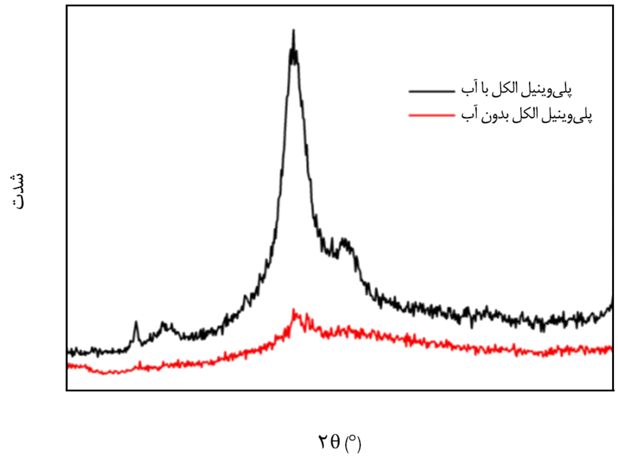
شکل ٤- نمایی از سازوکار اثر آب و کربن دی‌اکسید در فرایند اسفنجی‌شدن پلی‌وینیل الکل [۱۵].

سلول‌ها بیش از زمانی است که ۱۵٪ wt آب به‌کارگرفته شده باشد.

در این مطالعه، وجود آب باعث شکسته‌شدن پیوندهای قوی هیدروژنی درون پلی‌وینیل الکل شده و پیوندهای جدید و ضعیف‌تری تشکیل می‌شود که علت کاهش دمای ذوب نمونه پلیمری نیز همین محتوای آب است. در مجموع، استفاده از آب در فرایند اسفنجی‌شدن پلی‌وینیل الکل به‌منظور افزایش میزان اسفنجی‌شدن ضروری به‌نظرمی‌رسد. درسال ۲۰۱٦ میلادی، Penjho و همکاران در فرایند ناپیوسته تولید اسفنج‌های پلی‌وینیل الکل با استفاده از کربن دی‌اکسید کربن ابربحرانی تحت فشار از آب استفاده کردند [۱۵]. در این روش، پلیمر با آب در زمان و دمای مشخصی متورم شده و سپس فرایند در دمای ۱٦۵ °C



شکل ۳- اثر افزایش درصد میکروالیاف سلولوز با وجود ۱۵٪ آب بر چگالی سلولی پلی‌وینیل الکل-سلولوز: (الف) پلی‌وینیل الکل و با درصد سلولوز (ب) ۰/۲۵ و (پ) ۰/۵ [۱٤].



شکل ۵- الگوی پراش تابش ایکس از نمونه‌های پلی‌وینیل الکل با آب (WPVA) و بدون آب (PVA) [۱۵].

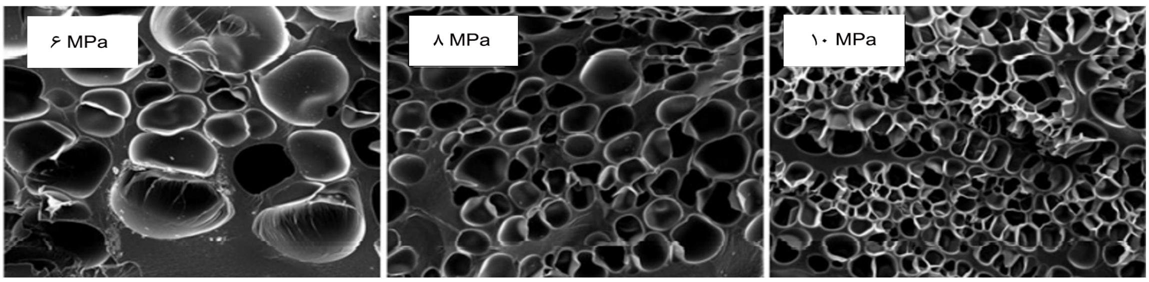
و فشار MPa ۱۵ انجام می‌شود. همان‌طور که در شکل ٤ دیده می‌شود، مولکول‌های آب پیوندهای قوی موجود در پلی‌وینیل الکل را می‌شکنند و پیوندهای جدیدی ایجاد می‌کنند. درنتیجه، فرایند اسفنجی‌شدن با کربن دی‌اکسید ساده‌تر انجام می‌شود و دمای فرایند کاهش می‌یابد. در شکل ۵، الگوی پراش تابش ایکس نشان می‌دهد، وجود آب در ساختار PVA باعث کاهش چشمگیر ساختارهای بلوری پلیمر شده و پیک مربوط ازبین‌رفته است. چنین رفتاری در مطالعات دیگری که در آن‌ها از عوامل نرم‌کننده استفاده شده نیز دیده شده است. تأثیر وجود و واکنش عامل نرم‌کننده مدنظر با پلی‌وینیل الکل در آزمایش‌های الگوی پراش تابش ایکس، سبب جابه‌جایی قله‌ها در نمودار، ازبین‌رفتن ساختار محکم و بلوری ابتدایی و تشکیل گروه‌های عاملی جدید شده است.

در شکل ٦، اثر فشار بر فرایند اسفنجی‌شدن پلی‌وینیل الکل و آب نشان داده شده است. با افزایش فشار به‌دلیل بیشترشدن حل‌پذیری عامل پف‌زا در پلیمر، ساختارهای متخلخل بیشتری تولید شده است. در این مطالعه مشخص شد، افزایش دما اثر متفاوتی بر فرایند اسفنجی‌شدن دارد. با افزایش دما، قطر متوسط سلول‌ها در ساختار متخلخل بیشتر می‌شود و چگالی سلولی کاهش می‌یابد. علت این مسئله، کمترشدن حل‌پذیری عامل پف‌زای کربن دی‌اکسید در ماتریس پلیمری است. در این حالت، مقدار گاز موجود برای شروع فرایند تشکیل هسته و ایجاد و رشد سلول‌ها کاهش می‌یابد و درنتیجه ساختارهای متخلخل کمتری تشکیل می‌شود.

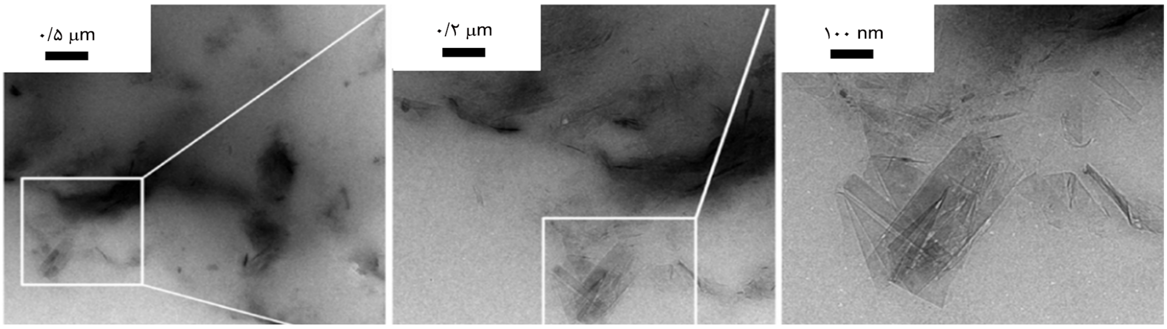
به‌طور کلی به‌منظور افزایش قابلیت اسفنجی‌شدن پلی‌وینیل الکل و با توجه به اینکه دمای تخریب گرمایی آن در حدود °C ۲۳۰ بوده در اکثر مطالعات انجام‌شده از عامل نرم‌کننده استفاده شده است. عوامل نرم‌کننده شامل آب، پلی‌اتیلن گلیکول و غیره است. در مطالعه دیگری Lio و همکاران در سال ۲۰۱۷ میلادی، فرایند اسفنجی‌شدن نانوکامپوزیت‌های پلی‌وینیل الکل و گرافن را بررسی کردند [١٦]. ابتدا در اکسترودر، نانوذرات و پلیمر به‌مدت زمان مشخصی در دمای بیش از °C ۱۷۰ مخلوط شده و نمونه‌های تهیه‌شده برای فرایند اسفنجی‌شدن آماده شدند. نمونه‌ها درون محفظه تحت فشار در دما و فشار مشخص در معرض گاز کربن دی‌اکسید به‌مدت معینی قرار گرفتند. سپس ضمن کاهش ناگهانی فشار محفظه، فرایند اسفنجی‌شدن نمونه‌ها انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه نانوکامپوزیت در شکل ۷ نشانگر اختلاط مذاب مناسب پلیمر و نانوذرات گرافن است. در این شکل، نواحی سیاه‌رنگ نمایانگر نانوذرات گرافن هستند.

افزودن ٪۲/۵ نانوذرات گرافن به پلی‌وینیل الکل، اندازه سلول‌ها را مطابق شکل ۸ کاهش داده است. با افزایش نانوذرات در شرایط عملیاتی ثابت دما و فشار، مقدار چگالی سلولی بیش از ۲/۵ برابر شده است.

در سال ۲۰۱۷، Jia و همکاران مطالعه‌ای درباره اثر بوریک اسید بر خواص اسفنجی‌شدن پلی‌وینیل الکل با استفاده از کربن دی‌اکسید انجام دادند [۱۷]. بوریک اسید در نقش عامل ایجاد اتصال عرضی به‌منظور افزایش گران‌روی مذاب پلیمر برای بهبود ساختار سلولی اسفنج نهایی استفاده شده است. در شکل ۹ دیده می‌شود، با افزودن بوریک اسید به پلی‌وینیل الکل، چگالی سلولی



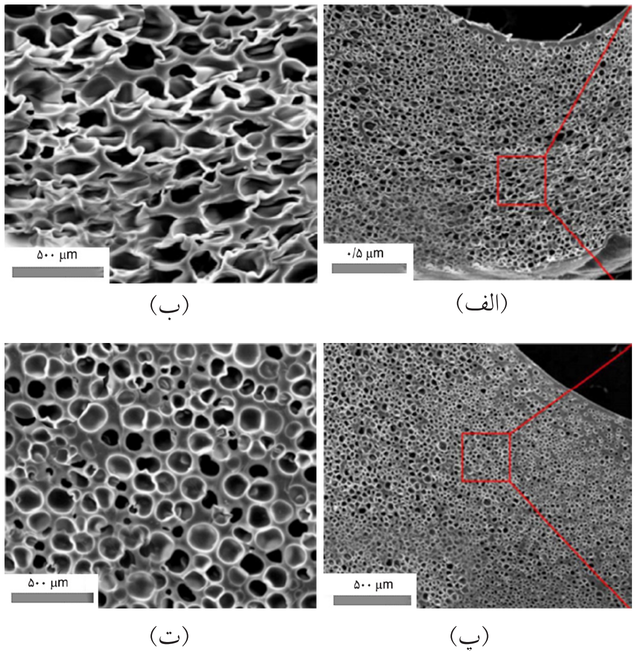
شکل ٦- اثر فشار اشباع بر ساختار متخلخل پلی‌وینیل الکل و آب (WPVA) [۱۵].



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکامپوزیت پلی‌وینیل الکل-گرافن (٪۱۰) [۱٦].

بیشتر شده و اندازه سلول‌ها کوچک‌تر می‌شود. همچنین نتایج DSC نشان داد، با افزایش مقدار بوریک اسید، دمای انتقال شیشه‌ای و ذوب پلیمر کاهش پیدا می‌کند. در مجموع مدت‌هاست که از عوامل مختلف ایجاد پیوند عرضی در پلی‌وینیل الکل در کاربردهای متفاوت استفاده می‌شود.

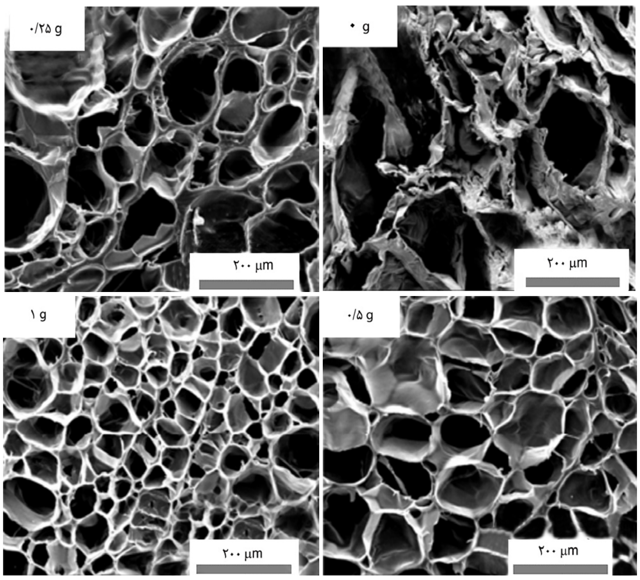
Dattola و همکاران، ساختار متخلخلی از پلی‌وینیل الکل را با روش خشک‌کردن انجمادی در دمای ۲۰- °C به‌دست آوردند. در این کار، کربن دی‌اکسید لازم برای اسفنجی‌شدن پلیمر از واکنش کلرید اسید و سدیم بی‌کربنات در ماتریس پلیمری تولید شده است. ساختار اسفنج نهایی و توزیع اندازه سلول‌ها در تصویر SEM در شکل ۱۰ نشان داده شده است [۱۸]. در شکل مشخص است، اندازه



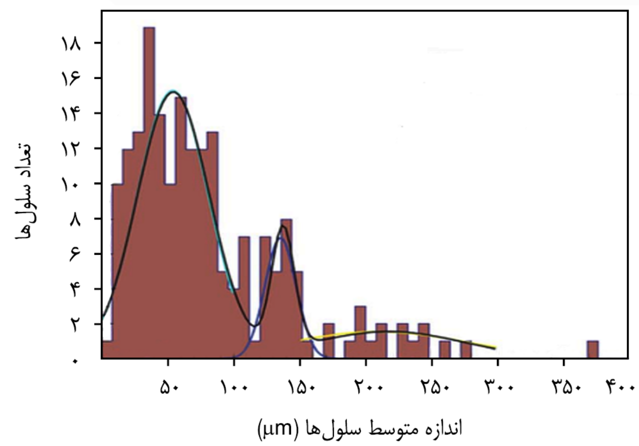
شکل ۸- تصاویر SEM از نمونه‌های اسفنجی‌شده نانوکامپوزیت پلی‌وینیل الکل-گرافن در دمای ۸۰ °C: (الف) و (ب) اسفنج پلیمر خالص و (پ) و(ت) اسفنج نانوکامپوزیتی [۱٦].

ذراتی که بین ۱ µm تا ۱۵۰ µm به‌وسیله نرم‌افزار مربوط محاسبه شده، بیشتر است. استفاده از این روش در تولید ساختار اسفنجی پلی‌وینیل الکل در مطالعات مشابه دیگری نیز استفاده شده است.

Medina و همکاران، اسفنج هیبریدی پلی‌وینیل الکل-نانوالیاف سلولوز و نانوذرات خاک رس را تهیه کرده‌اند [۱۹]. در این روش، محلول نانوالیاف سلولوز و نانوخاک رس به محلول حاوی پلی‌وینیل الکل افزوده شد و در شرایط معین عملیاتی پس از ۲٤ h محلول نهایی همگن به‌دست آمد. شکل ۱۰ نشان می‌دهد، سلول‌های باز و بسته در ساختار سلولی وجود دارند که اندازه سلول‌ها کمتر از ۱۰۰ µm محاسبه شده است. همچنین نتایج خواص مکانیکی نشان داد، با افزایش عوامل افزودنی، مدول فشاری و استحکام کششی نمونه اسفنجی بیشتر شده است. در مطالعه دیگری برای شکستن پیوندهای قوی درون‌مولکولی پلی‌وینیل الکل و درنتیجه کاهش دمای ذوب آن از پلی‌ال استفاده شده است [۱۹]. در این پژوهش



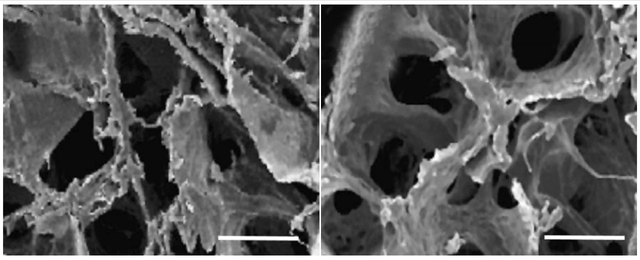
شکل ۹- اثر افزایش بوریک اسید بر ساختار سلولی اسفنج پلی‌وینیل الکل-بوریک اسید در دمای ۱۳۰ °C [۱۷].



شکل ۱۰- ساختار سلولی اسفنج پلی‌وینیل الکل در دو حالت ساختار سلولی و توزیع اندازه سلول‌ها [۱۸].

از نانوذرات سیلیکا در نقش عامل هسته‌زا در فرایند اسفنجی‌شدن پلیمر استفاده شده است. با افزودن درصدهای مختلف نانوسیلیکا به پلی‌وینیل الکل با روش اختلاط مذاب در اکسترودر، نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیت‌های پلی‌وینیل الکل-سیلیکا تهیه شدند. آثار دما و فشار بر نحوه اسفنجی‌شدن نمونه‌ها مشخص کرد، با افزایش دما چگالی سلولی کاهش می‌یابد و اندازه سلول‌ها بزرگ‌تر می‌شود. در حالی که با افزایش فشار و نیز مقدار نانوذرات مطابق شکل ۱۱، ساختار سلولی ریزتر و همگن‌تری در نمونه‌های اسفنج‌شده به‌دست می‌آید.

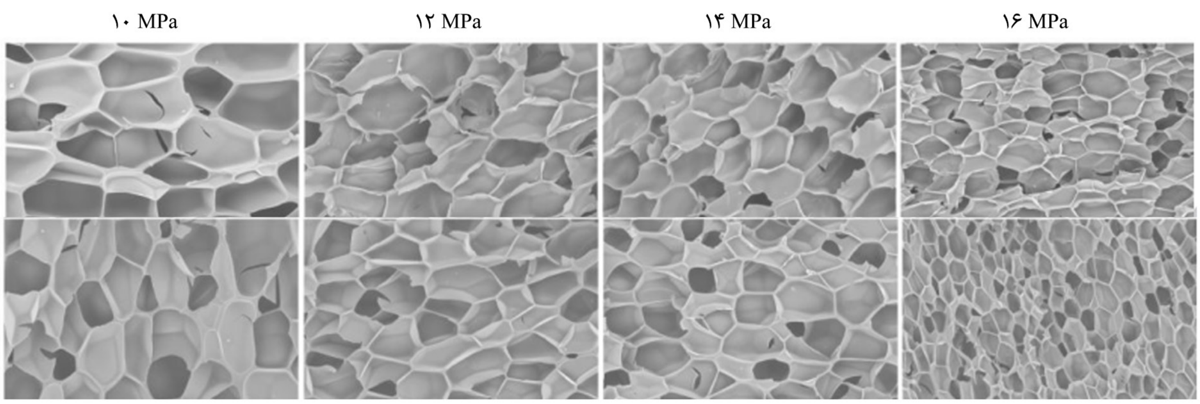
وجود نانوذرات سیلیکا، نه‌تنها باعث افزایش استحکام مذاب ماتریس پلیمری و همگن‌شدن ساختار سلولی اسفنج نهایی شده، بلکه باعث افزایش خواص مکانیکی نمونه‌های اسفنجی نانوکامپوزیت نهایی نیز می‌شود. در حالت کلی، اسفنج‌های پلیمری دارای خواص مکانیکی کمتری نسبت به پلیمرهای خالص هستند که علت آن



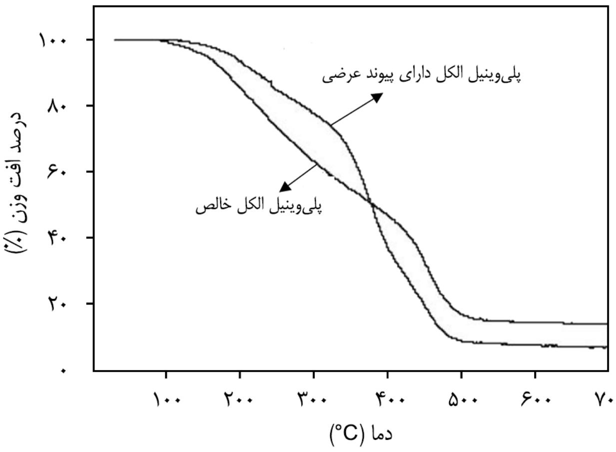
(ب) (الف)

شکل ۱۲- ساختار سلولی اسفنج نهایی پلی‌وینیل الکل برای درصدهای مختلف پلیمر: (الف) ٪۵ و (ب) ٪۱۵ [۲۰].

وجود ساختارهای سلولی و تخلخل اسفنج‌های پلیمری است. این مسئله به نوبه خود سبب افت خواص می‌شود. به هر حال می‌توان با افزودن نانوذرات، مواضع ناهمگن برای هسته‌گذاری ایجاد کرد. درنهایت با افزایش چگالی سلولی، اسفنجی‌شدن و ریزترکردن اندازه سلول‌های به‌دست‌آمده، میزان افت خواص مکانیکی را نیز کمتر کرد. با افزایش درصد نانوذرات تا ٪۱، مقدار استحکام کششی و مدول نمونه‌ها به‌طور درخور ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. تحلیل مکانیکی دینامیکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی نشان داد، با افزایش دما مدول ذخیره کاهش پیدا می‌کند و این کاهش در ناحیه انتقال شیشه‌ای پلیمر شدیدتر است. همچنین، افزایش درصد نانوذرات باعث افزایش مدول ذخیره نانوکامپوزیت شده است [۱۹]. به‌طور کلی به‌منظور افزایش میزان اسفنجی‌شدن پلی‌وینیل الکل و با توجه به اینکه دمای تخریب گرمایی آن در حدود ۲۳۰ °C است، در اکثر مطالعات انجام‌شده از عامل نرم‌کننده استفاده شده است. عوامل نرم‌کننده شامل آب، پلی‌اتیلن گلیکول و غیره است. در کار دیگری، اسفنج متخلخل پلی‌وینیل الکل دارای پیوند عرضی با استفاده از روش خشک‌کردن انجمادی تولید شده است [۲۰]. شکل‌شناسی ساختار اسفنج نهایی در شکل ۱۲ نشان



شکل ۱۱- اثر فشار و ترکیب‌درصد نانوسیلیکا در ساختار سلولی اسفنج نانوکامپوزیت نهایی (در ردیف اول ٪۰/۵ و در ردیف دوم ٪۱ نانوذره وجود دارد) [۱۹].



شکل ۱۳- رفتار تخریب گرمایی پلی‌وینیل الکل [۲۰].

داده شده است. با افزایش درصد کلسیم کربنات، میزان چگالی سلولی در محلول ۱۵٪ wt پلی‌وینیل الکل، بیشتر می‌شود.

در این مطالعه، پایداری گرمایی اسفنج پلی‌وینیل الکل خالص و نوع شبکه‌ای‌شده آن با یکدیگر مقایسه شده است. همان‌طور که در شکل ۱۳ دیده می‌شود، با ایجاد پیوند عرضی در ساختار پلیمر پیش از دمای ۳۸۰ °C، پایداری گرمایی پلی‌وینیل الکل افزایش یافته است. این مسئله با کندشدن سرعت تخریب و افزایش دمای اولیه تخریب گرمایی نشان داده شده است. در مراحل مختلف تخریب گرمایی به‌ترتیب آب، عوامل اسیدی و درنهایت زنجیر پلیمری شکسته می‌شود. در نمودار مربوط به گرماسنجی پویشی تفاضلی نیز دمای ذوب پلی‌وینیل الکل خالص کمتر از پلیمر دارای پیوند عرض محاسبه شد [۲۰].

نتیجه‌گیری

در این مطالعه نخست به معرفی فرایند اسفنجی‌شدن پلیمرها و عوامل پف‌زا پرداخته شد. سپس، شکل‌شناسی پلی‌وینیل الکل و ساختارهای مختلف ترکیبات آن بحث و روش ناپیوسته تولید اسفنج مطالعه شد. نتایج کلی مشخص کرد، در اکثر مطالعات با افزایش فشار اشباع، میزان حل‌پذیری عامل پف‌زا در پلیمر افزایش یافته و با افزایش دما این روند کاهشی بوده است. تجزیه و تحلیل‌های ساختاری نشان داد، وجود عامل نرم‌کننده در کنار پلی‌وینیل الکل باعث شکسته‌شدن پیوندهای قوی هیدروژنی شده و پیوندهای جدیدی میان گروه‌های عاملی در زنجیرهای پلی‌وینیل الکل تشکیل می‌شود. این تغییر ساختار باعث ازبین‌رفتن تقریبی ساختار بلوری پلی‌وینیل الکل می‌شود. مطابق آنچه که آزمایش‌های گرمایی نشان می‌دهد، این تغییر باعث کاهش دماهای انتقال شیشه‌ای و ذوب پلیمر می‌شود. نتایج مطالعات شکل‌شناسی به‌وسیله SEM نشان داد، وجود عوامل نرم‌کننده، نانوذرات در نقش عوامل هسته‌زا و سایر عوامل افزودنی می‌توانند به ریزترشدن سلول‌های اسفنج تولیدی نهایی و افزایش چگالی سلولی اسفنج کمک شایانی کنند. با افزودن نانوذرات زیر ۵٪ به ساختار پلیمر، چگالی پلیمری تا ۲ برابر افزایش پیدا کرده و ساختار سلولی یک‌نواخت به‌دست‌آمده است. همچنین در مطالعات، افزودن نانوذرات مختلف مانند گرافن اکسید و نانولوله‌های کربنی نیز بررسی شده و با تحلیل آزمایش‌های گرمایی و مکانیکی مشخص شد، با اضافه‌کردن نانوذرات پایداری گرمایی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت پلیمری بیشتر شده و خواص رئولوژیکی نمونه اصلاح می‌شود.

قدردانی

مؤلف از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) به‌واسطه حمایت از طرح شماره ۹۹۰۱۰۴۰۵ تشکر و قدردانی می‌کند.

مراجع

1. Sauceau M., Fages J., Common A., Nikitine C., and Rodier E., New Challenges in Polymer Foaming: A Review of Extrusion Processes Assisted by Supercritical Carbon Dioxide, *Prog. Polym. Sci*., **36**, 749-766, 2011.
2. Pilla S., Kim S.G., Auera G.K., Gong S., and Park C.B., Microcellular Extrusion Foaming of Poly(lactide)/Poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) Blends, *Mater. Sci. Eng*., **30**, 255-262, 2010.
3. Xiang A., Yin D., He Y., Li Y., and Tian H., Multifunctional Nucleating Agents with Simultaneous Plasticizing, Solubilizing, Nucleating and their Effect on Polyvinyl Alcohol Foams, *J. Supercrit. Fluid*., **170**, 105156, 2021.
4. Azimi H.R., Rezaei M., and Abbasi F., The Effect of Expansion Conditions on the Batch Foaming Dynamics of St–MMA Copolymer, *J. Cell. Plast*., **4820**, 125-140, 2012.
5. Colton J.S. and Suh N.P., The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part I: Theoretical Considerations, *Polym. Eng. Sci*., **27**, 485-492, 2010.

6. Ruiz J.A.R., Tallon J.M., Pedros M., and Dumon M., Two-Step Micro Cellular Foaming of Amorphous Polymers in Supercritical CO_2, *J. Supercrit. Fluid*., **57**, 87-94, 2011.
7. Tut T.A., Cesur S., Ilhan E., Sahin A., Samet O., Yildirim O.S. et al., Gentamicin-Loaded Polyvinyl Alcohol/Whey Protein Isolate/Hydroxyapatite 3D Composite Scaffolds with Drug Delivery Capability for Bone Tissue Engineering Applications, *Eur. Polym. J*., **179**, 111580, 2022.
8. Ono T., Wu X., Horiuchi S., Furuya T., and Yoda S., Two-Step Foaming Process for Production of PMMA Nanocellular Polymer Foams Via Ultra-High Pressure and Rapid Depressurization, *J. Supercrit. Fluid*., **165**, 104963, 2020.
9. Wang L., Cui W., Mi H.Y., Hu D., Antwi-Afari M.F., Liu C. et al., Fabrication of Skinless Cellular Poly(Vinylidene Fluoride) Films by Surface-Constrained Supercritical CO_2 Foaming Using Elastic Gas Barrier Layers, *J. Supercrit. Fluid*., **184**, 105562, 2022.
10. Qiu W., Wang J., and Li L., Preparation and Biological Performance of Poly(vinyl alcohol)/Hydroxyapatite Porous Composites Used for Cartilage Repair, *RSC Adv*., **6**, 99940-99947, 2016.
11. Wang Y., Hao J., Huang Z., Zheng G., Dai K., Liu C. et al., Flexible Electrically Polymer Fibrous Mats for Human Motion Monitoring, *Carbon*, **126**, 360-371, 2018.
12. Dehdari B., Parsaei R., Riazi M., Rezaei N., and Zendehboudi S., New Insight into Foam Stability Enhancement Mechanism, Using Polyvinyl Alcohol (PVA) and Nanoparticles, *J. Mol. Liq*., **307**, 112755, 2020.
13. Kim H., Yang G.H., and Kim G., Three-Dimensional Gelatin/PVA Scaffold with Nanofibrillated Collagen Surface for Applications in Hard-Tissue Regeneration, *Int. J. Biol. Macromol*., **135**, 21-28, 2019.
14. Zhao N., Zhu C., Mark L.H, Park C.B., and Qian L., Foaming Poly(vinyl alcohol)/Microfibrillated Cellulose Composites with CO_2 and Water as Co-Blowing Agents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 11962-11972, 2014.
15. Liu P., Chen W., Jia Y., and Bai S., A Novel Method to Prepare Microcellular Poly(vinyl alcohol) Foam Based on Thermal Processing and Supercritical Fluid, *Polym. Adv. Technol*., **28**, 285-292, 2017.
16. Liu P., Chen W., Jia Y., Bai S., and Wang Q., Fabrication of Poly(vinyl alcohol)/Graphene Nanocomposite Foam Based on Solid State Shearing Milling and Supercritical Fluid Technology, *Mater. Des*., **134**, 121-131, 2017.
17. Jia Y., Bai S., Park C.B., and Wang Q., Effect of Boric Acid on the Foaming Properties and Cell Structure of PVA Foam Prepared by Sc-CO_2 Thermoplastic Extrusion Foaming, *Ind. Eng. Chem. Res*., **56**, 6655-6663, 2017.
18. Dattola E., Parrotta E.I., Scalise S., Perozziello G., Limongi T., Candeloro P. et al., Development of 3D PVA Scaffolds for Sardiac Tissue Engineering and Cell Screening Applications, *RSC Adv*., **9**, 4246-4257, 2019.
19. Medina L., Carosio F., and Berglund L.A., Recyclable Nanocomposite Foams of Poly(vinyl alcohol), Clay and Cellulose Nanofibrils–Mechanical properties and Flame Retardancy, *Compos. Sci. Technol*., **182**, 107762, 2019.
20. Bai X., Ye Z., Li Z., Zhou L., and Yang L., Preparation of Crosslinked Macroporous PVA Foam Carrier for Immobilization of Microorganisms, *Proc. Biochem*., **45**, 60-66, 2010.