

واژه‌های کلیدی:

مونولیت
ساختار متخلخل
پروژن

مونولیت‌های پلیمری: معرفی، سنتز، ویژگی‌ها و کاربردهای آن

لاله عدل‌نسب*

کرج، پژوهشگاه استاندارد، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، گروه پژوهشی شیمی

چکیده ...

در سال‌های گذشته، مونولیت‌های درشت تخلخل به عنوان نسل جدید و مفید پلیمرهای مورد استفاده در زمینه‌های مختلف در سطح آزمایشگاهی و صنعتی معرفی شده‌اند. این پلیمرها می‌توانند از مخلوط همگن از مونومرها و حلال‌های پروژنی در داخل قالب تهیه شوند و دارای منافذ یا کانال‌هایی با سرعت جریان بالا هستند که حلال از داخل آن‌ها با سرعت بالا و فشار متوسط می‌تواند حرکت کند. آن‌ها به علت دارا بودن ساختار متخلخل می‌توانند در فرایندهای مختلفی از جمله به عنوان فاز ساکن در انواع مختلف کروماتوگرافی، در راکتورهای زیستی و در تراشه‌ها کاربرد داشته باشند. عوامل موثر در ساختار متخلخل این مواد شامل نوع مونومر، نوع اتصال‌دهنده عرضی، زمان و دمای پلیمری شدن، حلال استفاده شده در پلیمری شدن و نوع آغازگر است که با کنترل این عوامل می‌توان مونولیت مورد نظر را متناسب با کاربرد آن سنتز کرد. این مقاله مروری کوتاه در مورد انواع مونولیت‌ها و سنتز مونولیت‌های پلیمری است. همچنین عوامل موثر در سنتز، عوامل تأثیرگذار در ساختار و روش‌های عامل‌دار کردن این مونولیت‌ها بررسی شده است. در انتها بخشی از کاربردهای مونولیت‌های پلیمری معرفی شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

laleh_adlnasab@yahoo.com

۱ مقدمه

مونولیت های معدنی بر پایه سیلیکا عموماً از فرایند سل-ژل مواد تترامتوکسی سیلان یا دی متیل کتادسیل کلروسیلان در حضور حلال پروژنی پلی اتیلن اکساید تولید می شوند. در مونولیت آلی پیوند کوالانسی بین خوشه های پلیمری تشکیل شده که در شبکه پلیمری، کانال های جریان برای عبور حلال در سرتاسر مونولیت ایجاد می شود. همچنین مونولیت های معدنی می توانند در اندازه کوچک توسط الیاف سیلیکونی متصل شده ساخته شوند و شبکه ای تشکیل دهند که منجر به توزیع گسسته کانال های جریان شود. در صورتی که در مونولیت های آلی توزیع پیوسته تخلخل های درشت و کسر قابل توجهی تخلخل متوسط قابل دسترس وجود دارد. با این حال ویژگی متمایز بین دو نوع مونولیت از نظر توزیع اندازه منافذ و کسر تخلخل های متوسط است. مونولیت های آلی عموماً دارای تعداد کمتر یا عاری از تخلخل های متوسط هستند که به علت توزیع درشت تخلخل های محکم و یکنواخت است. در مونولیت های معدنی توزیع اندازه حفرات درشت در گستره میکرومتر و حفرات متوسط در گستره ۵ نانومتر تا ۴۰ نانومتر است. در نتیجه تفاوت در تخلخل و توزیع اندازه آن ها، تأثیر زیادی در کاربردها دارد [۶].

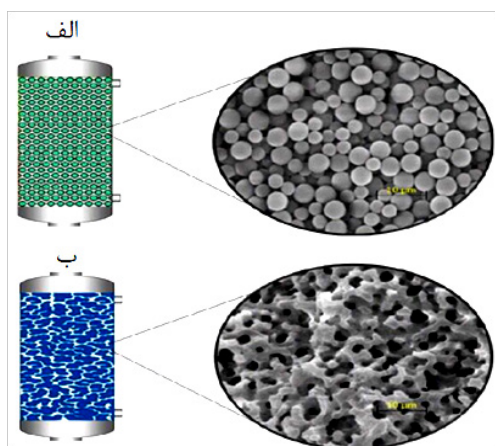
به طور کلی، مونولیت آلی دارای مزیت هایی از جمله pH مقاوم، نفوذپذیری زیاد، زیست سازگاری، سنتز آسان عمدتاً از طریق پلیمری شدن و پیوندهای داخلی بیشتر هستند. با این حال، آن ها مستعد تورم و انقباض بوده، تحت شرایط دمایی بیش از ۲۰۰ درجه سانتی گراد و

مفهوم مونولیت در ابتدا در اوایل دهه ۱۹۵۰ بیان شد، اما به دلیل محدودیت پایداری مکانیکی این نوع مواد در آن زمان محبوبیت نداشت. استفاده از مواد مونولیتی از دهه ۱۹۶۰ شروع شد؛ زمانی که kubin (کوبین) و همکارانش از مونولیت ها به جای ستون های پر شده از بسترهای پلیمری برای جداسازی استفاده کردند و مواد هیدروژلی بر پایه متاکریلات با درجه اتصال عرضی کمتر را معرفی کردند [۱]. در سال ۱۹۷۰ مواد تخلخل-باز بر پایه پلی-پورتان در کروماتوگرافی مایع برای جداسازی مولکول های نمونه کوچک به کار برده شدند. چون این مواد، پایداری حرارتی کم تر از 200°C داشتند، به همین علت نمی توانستند در کروماتوگرافی گازی و در دماهای بالا استفاده شوند [۲]. Hjerten (هجرتن) بسترهای پیوسته شامل آکرلیک اسید و N,N-متیلن بیس (آکریل آمید) در حضور نمک را معرفی کرد که داخل ستون های کروماتوگرافی با سرعت جریان های بالا استفاده شدند [۳]. در سال ۱۹۹۰، Tennikova (تنیکوا) و همکارانش و در سال ۱۹۹۳ Belenkii (بلنکی) و همکارانش محیط مونولیتی را معرفی کردند که از آن پس با همین عنوان استفاده شد [۴]. شکل ۱ دو نوع فاز ساکن در کروماتوگرافی را نشان می دهد. به طور کلی مزیت استفاده از نگه دارنده های مونولیتی در کروماتوگرافی یا در کاتالیزورهای ناهمگن، انتقال جرم سریع بین نگه دارنده مونولیتی (فاز ساکن یا بستر کاتالیزور) و مایع اطراف (فاز متحرک یا مخلوط واکنش) است [۵].

در ادامه انواع مونولیت ها معرفی شده، به علت گستردگی موضوع فقط مونولیت های پلیمری بحث شده است. عوامل موثر در سنتز مونولیت های پلیمری و ساختار این نوع مواد بحث و بررسی شده است. روش های مختلف عامل دار کردن مونولیت های پلیمری و تأثیر آن بر ساختار معرفی شده است. در انتها بخشی از کاربردهای این نوع مونولیت ها و ویژگی منحصر به فرد آن ها در فناوری نانو ذکر شده است.

۲ انواع مونولیت

ابتدا بسترهای مونولیت را به دو صورت مونولیت معدنی بر پایه سیلیکا و مونولیت آلی بر پایه پلیمر تقسیم بندی کرده بودند. شکل شناسی مونولیت های معدنی و مونولیت پلیمری آلی به طور قابل ملاحظه ای متفاوت است.



شکل ۱ ساختار دو نوع فاز ساکن در کروماتوگرافی الف: ستون پر شده و ب: ستون مونولیتی [۵].

بندی می‌شود که عبارتند از: کل، متصل، موثر، اولیه (اصلی)، ثانویه، ریزنافذ، بین‌قطبی، داخل قوس، انحلال، شکستگی، متقارن، مولکولی، جنبشی و حبابی. علاوه بر این منافذ به چهار نوع اصلی باز، بسته، کور و میانی تقسیم می‌شوند (شکل ۳) [۸]. ساختار مونولیت شامل ریزگلوبول‌های متصل شده به قطر متوسط d_p است. این ریزگلوبول‌ها از تعداد زیادی هسته در حال رشد تشکیل شده‌اند که در طول سنتز رشد یافته، به یکدیگر تبدیل می‌شوند. هرچه تعداد هسته‌ها زیادتر باشد، اندازه آن‌ها کوچکتر بوده، در نتیجه منافذ کاهش می‌یابد و به دنبال آن حجم منافذ بین این هسته‌ها کاهش می‌یابد. درصد حجم خالی E_z ، درصد حجم منافذ E_p و در نهایت حجم خلل و فرج کل برابر است با:

$$E_t = E_z + E_p \quad (1)$$

مهم‌ترین متغیرهای سنتز مونولیت شامل قطر ریزگلوبول d_p ، درصد حجم خالی E_z ، درصد حجم منافذ E_p ، حجم خلل و فرج کل E_t ، سطح خاص σ ، چگالی ظاهری ρ_{app} ، دمای پلیمری شدن T_p ، وزن مولکول اولیه یا ماده شیمیایی مونومر (ها) و اتصال عرضی (ها) و همچنین اثر قطبیت است [۹]. برای ایجاد ساختار پیوسته متخلخل، مخلوط پلیمری شدن باید بر اساس مونومر پیونددهنده عرضی و دو نوع تقارن یعنی درشت پروژن و ریزپروژن باشد. همچنین افزودن مونومر بیشتر به کنترل ساختار متخلخل کمک می‌کند. ویژگی‌های شکل‌شناسی و میزان پلیمری شدن مونولیت وابسته به شرایط سنتز مانند دما، نوع و ترکیب حلال پروژن، آغازگر، مونومر و همچنین زمان پلیمری شدن است. در شکل ۳ نمای کلی منافذ، نشان داده شده است تجزیه و تحلیل میکروسکوپی نشان می‌دهد که اندازه منافذ اکثر مونولیت‌های پلیمری می‌تواند با طیف وسیعی از ریزمنافذ تا درشت منافذ مهندسی شود. درشت منافذ، جریان جرمی بیشتر دارند؛ در حالی که ریزمنافذ برای ثابت سازی لیگاند و اتصال هدف، مساحت سطح بالایی دارند. مساحت سطح جاذب مونولیتی را می‌توان با استفاده از معادله ۲ نشان داد:

$$S^a = N_T \times K_V \times d_V^2 \quad (2)$$

که در آن S^a مساحت سطح مونولیت، K_V ثابت تناسب شکل منافذ، d_V بُعد منافذ خطی که تکراری فرض می‌شود و N_T تعداد کل منافذ است [۱۰-۱۲].

با قرار گرفتن طولانی مدت در حلال سخت، ناپایدار هستند؛ همچنین توزیع غیریکنواخت اندازه ذرات وجود دارد. به عنوان مثال، حضور تتراهیدروفوران باعث تغییر ساختاری پلی استایرن کو-دی وینیل-بنزن (Poly(Styrene-co-Divinylbenzene)) شده، منجر به تغییر توزیع منافذ، کاهش نفوذپذیری و کاهش طول عمر می‌شود [۶]. مونولیت‌ها را می‌توان به طور گسترده به سه گروه طبقه‌بندی کرد: مونولیت آلی، مونولیت معدنی و مونولیت هیبریدی آلی و معدنی. در شکل ۲ مثال‌هایی برای این سه نوع مونولیت ذکر شده است [۶]. به علت گستردگی موضوع در زمینه مونولیت‌ها، در این مقاله فقط مونولیت پلیمری یا آلی بررسی شده است.

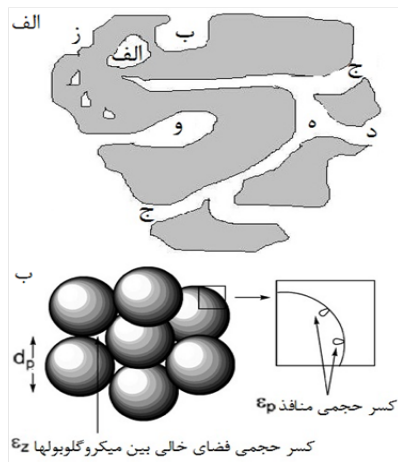
۳ ساختار متخلخل مونولیت

تخلخل بسته به اندازه و شکل منافذ موجود در ماتریس پلیمر طبقه‌بندی می‌شود. دو نوع اصلی منافذ در ساختار مونولیت‌ها وجود دارد: الف: منافذ درشت (جریان آسان فاز متحرک از داخل آن)، ب: منافذ ریز (Micropores) و منافذ متوسط (Mesopores) (پر شده با فاز متحرک راکد (Stagnant) که مولکول‌های ماده حل شده به مکان‌های جذبی مهاجرت می‌کنند). مطابق طبقه‌بندی آیوپاک، قطر ریزمنافذ، کمتر از ۲ نانومتر، قطر منافذ متوسط بین ۲ تا ۵۰ نانومتر و منافذ درشت بیشتر از ۵۰ نانومتر است [۷]. به طور کلی تخلخل به چهارده دسته کلی طبقه



شکل ۲ انواع مونولیت‌ها [۶].

پایان فرایند پلیمری شدن باعث تشکیل سامانه‌ای دوفازی می‌شود. سامانه پروژنی مایع بی‌اثر داخل منافذ ساختار جامد پیوسته سفید (مونولیت).



شکل ۳ الف) انواع منافذ: الف: بسته‌ب، ج، د، ه، و: بازب، و: کورون:میانی، ب) معانی علمی ϵ_p ، ϵ_z ، d_p [۱۰-۱۲].

هستند. از جمله روش‌های عمومی برای تهیه رادیکال‌های آزاد، روش‌های نورشیمیایی است. خلاصه‌ای از مقایسه بین فرایندهای پلیمری شدن رادیکال آزاد شروع تابش، حرارتی و نوری در جدول ۱ ارائه شده است [۱۳].

۴ سنتز مونولیت پلیمری

روش‌های گسترده‌ای برای سنتز انواع مونولیت پلیمری وجود دارد. برخی از این روش‌ها به کاهش زمان سنتز، افزایش تبدیل واکنش و کاهش مصرف انرژی و اتلاف گرما برای توسعه ساختارهای هندسی مختلف مونولیت کوچک و بزرگ مقیاس کمک کرده‌اند. روش پلیمر شدن برای سنتز مونولیت، شامل پلیمر شدن رادیکال آزاد (شروع حرارتی، تابش، پلیمر شدن نوری)، سنتز سل-ژل، پلیمری شدن زنده (Living Polymerisation)، پلیمر شدن تراکمی (Polycondensations)، پلی‌امولسیون (Polyemul-sions) است. پلیمر شدن رادیکال آزاد، روشی معمول برای کنترل موثر توزیع اندازه منافذ و مساحت سطح مونولیت است. روش‌های متداول پلیمر شدن رادیکالی را می‌توان به دو نوع نورشیمیایی و گرمایی تقسیم کرد. در روش‌های گرمایی، مولکول پایدار در درجه حرارت زیاد تجزیه می‌شود که معمولاً تجزیه‌های گرمایی برگشت‌ناپذیر

جدول ۱ خلاصه‌ای از مقایسه بین فرایندهای پلیمری شدن رادیکال آزاد با شروع تابشی، حرارتی و نوری [۱۳].

متغیر	حرارتی	نوری	تابشی
شروع پلیمری شدن	انرژی حرارتی حمام آبی آون حرارتی	نور UV	پرتوهای الکترونی یا اشعه گاما
الگو	به طور کلی نیازمند هرنوع الگوی رسانای حرارتی است.	نیازمند الگویی که به طور کامل یاجزئی در دسترس UV باشد	به طور کلی قابل اجرا برای تمام الگوها
دمای عملیاتی	باتوجه به دمای تجزیه بالای آغازگر شیمیایی دردمای اتاق قابل اجرا نیست.	در هر درجه حرارت دلخواه میتواند صورت بگیرد.	نقطه تنظیم دمای دلخواه
حلال پروژن	تعداد محدودی از پروژن‌ها مناسب هستند (پروژن با نقطه جوش پایین‌تر مناسب نیست)	دارای تعداد زیادی از انواع حلال پروژن است که میتواند مورد استفاده قرار بگیرد.	مستندات حلال پروژن نامناسب شناخته نشده است.
مونومر	بدون محدودیت به نوع مونومر	نیاز به مونومر شفاف UV	مستندات مونومر نامناسب شناخته نشده است.
آغازگر	آغازگری که در درجه حرارت مشخص تجزیه شود.	آغازگری که بتواند رادیکال‌های آزاد را در طول موج خاص تشکیل دهد.	باتوجه به انرژی شدید ذاتی اشعه، آغازگر نیاز ندارد.
زمان پلیمری شدن	فرایند سنتز ساعت‌ها طول می‌کشد.	سریع	سریع
اصول ایمنی	رویکرد کلی ایمنی با کمترین خطر	عموماً بیخطر	استفاده از اشعه گاما خطرناک است

۵ عوامل موثر در سنتز و ساختار مونولیت پلیمری

۵-۱ اثر حلال پروژن

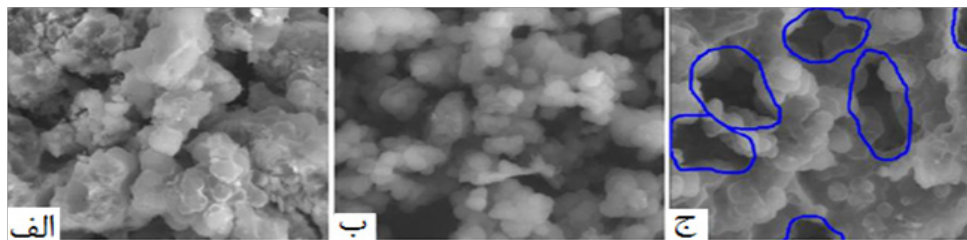
حلال پروژن به طور قابل توجهی بر روی تخلخل، تأثیر می‌گذارد. حلال پروژن باید نقطه جوش بالایی داشته باشد و هیچ گونه واکنش شیمیایی اضافی انجام ندهد. انتخاب حلال پروژن به قطبیت و انحلال-پذیری مونومر مورد استفاده بستگی دارد.

الف: انواع حلال پروژن: آن‌ها براساس وضعیت فیزیکی می‌توانند گاز، مایع یا جامد باشند. پروژن‌ها براساس خواص شیمیایی به سه دسته آلی (دارای نقطه جوش بالا و نفوذپذیری خوب)، معدنی و مایع یونی تقسیم می‌شوند. پروژن‌های آلی شامل حل‌کننده، غیرحل‌کننده و پلیمری تقسیم‌بندی می‌شوند [۱۴]. پروژن‌های حل‌کننده امتزاج‌پذیری بالا در فاز آلی و پایین در فاز آبی دارند. پروژن‌های غیرحل‌کننده امتزاج‌پذیری بالا در فاز آبی و امتزاج‌پذیری پایین در فاز آلی دارند. پروژن‌های پلیمری می‌توانند باعث ایجاد حجم منافذ و مساحت سطح پایین شوند. تخلخل به وزن مولکولی و مقدار پروژن پلیمری استفاده شده بستگی دارد [۱۰].

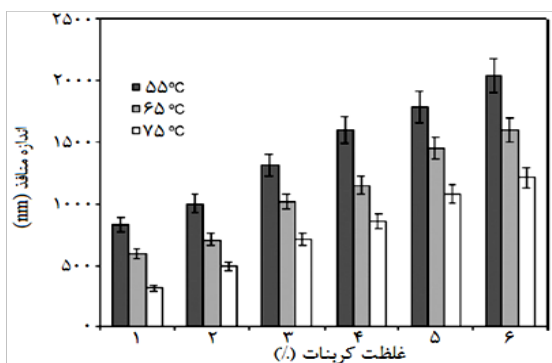
انواع حلال‌های پروژن به‌طور کلی عبارتند از: ۱) ریزحلال پروژن (مانند سیکلو هگزانول، که به عنوان حلالی خوب برای جداسازی مونومرهای دارای پیوند عرضی عمل می‌کند؛ ۲) درشت حلال پروژن (مانند دودکانول، که به عنوان حلالی ضعیف برای جداسازی سریع فاز و تشکیل منافذ بزرگ عمل می‌کند؛ ۳) حلال پروژن جامد مانند کربنات سدیم، که می‌تواند شامل افزایش اندازه منافذ از طریق انتشار گونه‌های گازی-اکسیدکربن باشد. ۴) حلال پلیمری پروژن مانند پلی‌اتیلن-گلیکول و پلی‌اتیلن اکسید. شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) سه نوع مونولیت با حلال پروژن مختلف

را نشان می‌دهد [۱۵].

ب: مقدار پروژن: علاوه بر نوع پروژن، مقدار پروژن نیز یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر تخلخل مونولیت است. به این معنا که تغییر نسبت غلظت مونومرها به حلال‌های پروژن در ترکیب و مخلوط پلیمری شدن بر اندازه گلبول‌ها علاوه بر اندازه منافذ تأثیر می‌گذارد. افزایش غلظت حلال پروژن باعث بزرگ شدن منافذ مونولیت و همچنین کاهش استحکام مکانیکی پلیمر می‌شود. شکل ۵، اثر افزایش غلظت حلال پروژن سیکلو هگزانول از ۸۰-۴۰ درصد برای سنتز مونولیت پلی متاکریلات و افزایش اندازه منافذ از ۱۱۶ نانومتر تا ۸۷۶ نانومتر را نشان می‌دهد [۱۶]. مساحت سطح کل پلیمر با افزایش مقدار پروژن کاهش می‌یابد. حلال پروژنی تأثیر زیادی در کارایی ستون‌های مویین مونولیتی دارد. برای مثال تغییر نسبتاً جزئی در نسبت ۱- پروپانول از ۶۰ به ۶۴ در مخلوط واکنش، منجر به افزایش کارایی ستون مویین مونولیتی بوتیل متاکریلات کو-اتیلن دی متاکریلات از ۵۰۰۰ به ۳۵۰۰۰ plate/m برای آلکیل بنزن‌های مولکولی کوچک مربوط به آن می‌شود [۱۷]. برای مقدار پروژن محدودیتی وجود دارد؛ بدین گونه که بیش از آن حد موجب تشکیل امولسیون شده، به دنبال آن عدم تشکیل مناسب همراه خواهد بود. این حد مشخص شده برای مقدار پروژن بستگی به نوع و مقدار مونومر، اتصال عرضی، نوع پروژن و سرعت تکان دادن ترکیب دارد. شکل ۶ و ۷ وابستگی متوسط اندازه منافذ مونولیت را با تغییر درصد پروژن در دمای مختلف نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که تغییر درصد ۱-دودکانول تأثیر زیادی به ویژه در دمای ۷۰ تا ۸۰°C دارد. ۱-دودکانول حلال ضعیفی است که این نوع حلال‌ها جداسازی فاز پلیمر را آسان تر می‌کنند.



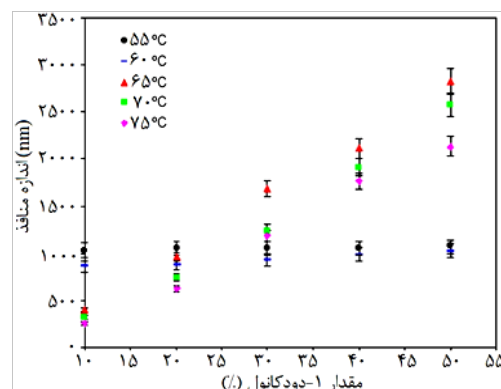
شکل ۴ تصاویر SEM (بزرگنمایی ۱۰۰۰۰) مگاتخلخل (Megaporous) به دست آمده با حلال پروژن الف: سیکلو هگزانول، ب: نرمال-اکتانول، ج: نرمال دکانول [۱۵].



شکل ۷ اثر حضور کربنات به عنوان پروژن جامد در اندازه منافذ مونولیت پلی اتیلن گلیکول دی متاآکریلات-ethylene glycol dimethacrylate (EDMA) / گلیسیدیل متاآکریلات-glycidyl methacrylate (GMA) در دماهای مختلف پلیمری شدن. پلیمری شدن با نسبت مونومر ثابت EDMA/GMA، ۶۰:۴۰، غلظت آغازگر ۱٪ (وزنی/وزنی) مونومر [۱۶].

۵-۲ اثر مونومر

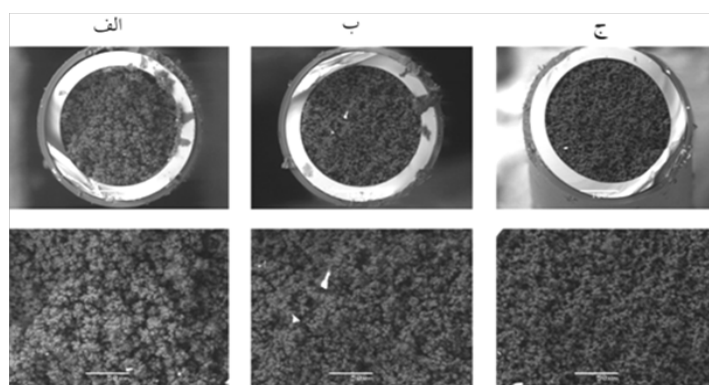
مونولیت پلیمری با استفاده از دو مونومر سنتز می شود: مونومرهای عامل دار و مونومرهای ایجادکننده پیوند عرضی. مونومرهای، خواص فیزیکی و شیمیایی مختلف در پلیمر ایجاد می کنند. شکل ۸ تصاویر SEM مونولیت به دست آمده از مونومرهای مختلف را نشان می دهد [۱۷]. در این شکل با افزایش زنجیره پلی متیلن در مونومر پیونددهنده عرضی، ساختار مونولیت ریزتر می شود. همچنین



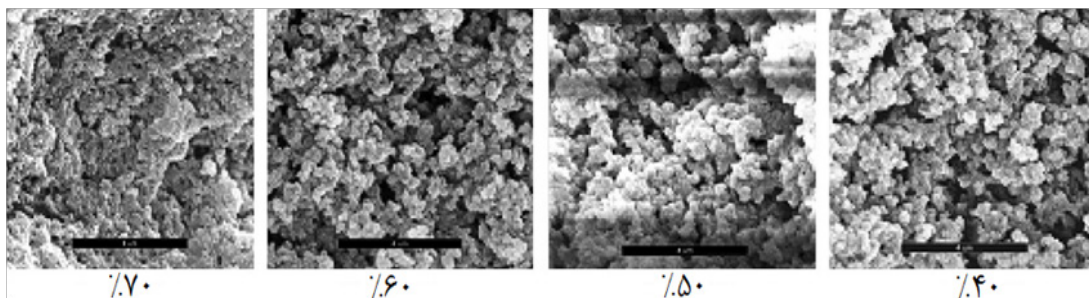
شکل ۶ وابستگی متوسط اندازه منافذ در حضور ۱-دودکانول به عنوان کوپروژن برای مونولیت سنتز شده در دمای مختلف، پلیمری شدن با نسبت مونومر ثابت، غلظت آغازگر ۱٪ (وزنی/وزنی) مونومر [۱۶].

شکل ۵ اثر غلظت پروژن سیکلو هگزانول در مخلوط پلیمری شدن بر روی شکل شناسی سطح مونولیت متاآکریلات. نسبت مونومرها ثابت، دمای پلیمری شدن ۶۰°C، غلظت آغازگر ۱٪ مونومر [۱۶].

در شکل ۷ افزایش درصد کربنات در مخلوط پلیمری شدن باعث افزایش اندازه منافذ در دماهای مختلف در ریزین های مونولیتی متاآکریلات مختلف می شود. بعد از پلیمری شدن، چندین مرتبه شستشو با هیدروکلریک اسید رقیق شده، کل کربنات افزوده شده را حذف می کند.



شکل ۸ تصاویر SEM ستون مویین مونولیت تهیه شده با مونومرهای الف: اتیلن دی متاآکریلات، ب: هگزامتیلن دی متاآکریلات، ج: تترا اتوکسی اتیلن دی متاآکریلات [۱۷].

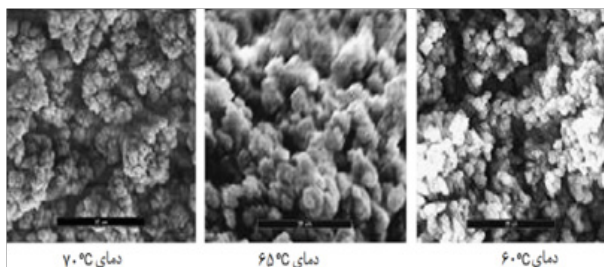


شکل ۹ تصاویر SEM به دست آمده از بررسی تأثیر درصدهای مختلف مونومر پیوند دهنده عرضی بر روی ساختار مونولیت و منافذ آن [۱۲].

مخلوط پلیمری شدن بستگی دارد. حلال‌های خوب پلیمر معمولاً به عنوان ریزپروژن‌ها و حلال‌های پلیمری ضعیف به عنوان درشت پروژن‌ها محسوب می‌شوند. افزایش دمای پلیمری شدن معمولاً تشکیل تخلخل‌های کوچک و مساحت سطح مواد مونولیت را افزایش می‌دهد. اگر این مورد برای مونولیت‌های مورد استفاده در ستون‌های کروماتوگرافی پیش آید باعث کاهش کارایی در جداسازی ستون می‌شود. از این رو دماهای پلیمری شدن پایین ممکن است باعث افزایش کارایی و نفوذپذیری ستون‌ها شود. ستون‌های مونولیتی سنتزی از پلیمری شدن بوتیل متاکریلات و اتیلن متاکریلات در دماهای ۱۵- درجه سانتی‌گراد یا صفر درجه سانتی‌گراد حاصل می‌شوند. بازدهی ستون‌ها در حدود 45000 plates/m است [۲۲-۲۰]. تصاویر SEM اثر تغییر دما بر ریزساختار مونولیت در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

۵-۴ اثر آغازگر

تجزیه آغازگر در سنتز مونولیت پلیمری منجر به انتشار مقدار زیادی گرما می‌شود. آغازگر به شکل رادیکال‌های



شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مونولیت‌های به دست آمده در دمای پلیمری شدن ۶۰، ۶۵ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد [۱۲].

غلظت بالای مونومر پیوند عرضی باعث ایجاد شبکه کروی محکمی شده، این مورد منافذ مونولیت، حجم منافذ و نفوذپذیری را همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، کاهش می‌دهد [۱۲]. کاهش غلظت مونومر پیونددهنده عرضی در مخلوط واکنش، باعث جابه‌جایی منحنی توزیع منافذ به سمت منافذ بزرگتر می‌شود. مطالعات نشان داده‌اند که توزیع اندازه منافذ مونولیت پلیمری متناسب با انواع مولکول‌های هدف با اندازه‌های مختلف هیدرودینامیکی با تغییر نوع و غلظت مونومر ایجاد کننده پیوند عرضی می‌تواند طراحی شود. برای مثال افزایش غلظت مونومر عامل‌دار نسبت به مونومر ایجاد کننده پیوند عرضی، چگالی اپوکسی را برای فعال سازی و ثابت سازی لیگاند افزایش می‌دهد [۱۹-۱۸].

۵-۳ اثر دما

دمای پلیمری شدن مهم‌ترین عامل موثر در سرعت پلیمری شدن است که بر نیم‌عمر تخریب آغازگر نیز تأثیر می‌گذارد. دما بر سرعت برخورد مولکول‌های واکنش‌دهنده تأثیر گذاشته، عامل موثر در سینتیک پلیمری شدن است. در اثر افزایش دما، برخورد بین مولکولی افزایش یافته، باعث افزایش خودبه‌خودی در گرمای واکنش می‌شود. نیم‌عمر تخریب آغازگر آزوبیس(ایزوبوتیرونایتریل) (Azobis(isobutyronitrile)) در دمای 70°C ، $5/7$ ساعت و در دمای 7110°C ، حدود ۳ دقیقه است. در دمای پایین، سرعت پلیمری شدن کم است. افزایش دما منجر به تخریب سریع آغازگر شده و باعث رشد تعداد زیاد زنجیرهای پلیمری و جداسازی فازها شده، تعداد بیشتری هسته‌های در حال رشد به وجود می‌آید. این جداسازی فاز به مقدار و ماهیت حلال‌های پروژنی و نیز مقدار اتصال‌دهنده عرضی در

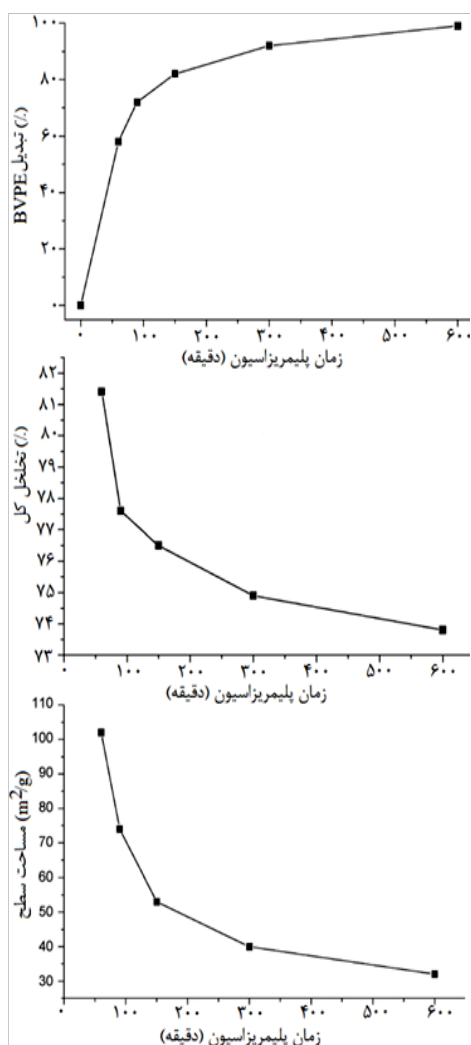
آزاد برای شروع فرایند پلیمری شدن تجزیه می‌شود. میزان تجزیه آغازگر و ویژگی واکنش شروع به دمای پلیمری شدن، انواع حلال پروژن و مونومرها وابسته است. حلال‌های پروژن می‌توانند اثر محدودکننده در ویژگی رادیکال‌های آزاد با ایجاد واکنش‌های جانبی نامطلوب مانند ترکیب رادیکال‌های آزاد برای غیرفعال کردن آغازگر به عنوان محلول گرانونتر، داشته باشند. افزایش مقدار آغازگر با افزایش سرعت پلیمری شدن و جداسازی فاز جامد از محلول رابطه دارد. این باعث شکل‌گیری مونولیت با اندازه منافذ کوچک و سطح بزرگ می‌شود [۲۳].

۵-۵ اثر اکسیژن

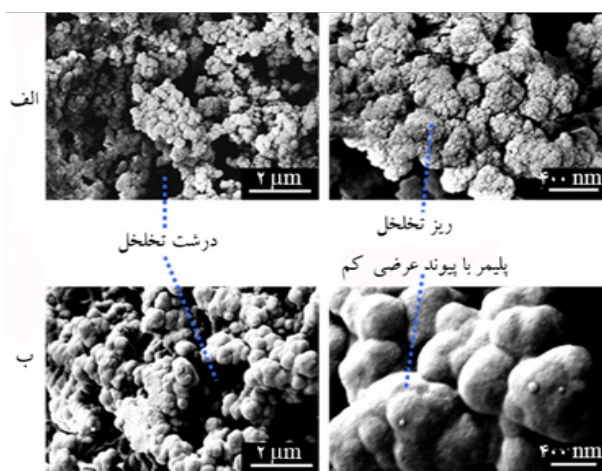
اکسیژن با مجموعه‌ای از رادیکال‌های آزاد برای تشکیل رادیکال‌های پراکسی غیرواکنشی با استفاده از روش تسهیم نامتناسب، واکنش می‌دهد. همچنین، حضور اکسیژن باعث غیریکنواختی ساختار پلیمر شده، بر توزیع اندازه منافذ تأثیر می‌گذارد. اکسیژن از طریق واکنش با زنجیره کربنی مونومر یا آغازگر، محصولات مونوکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن، تولید می‌کند که پاشش نیتروژن (Nitro-Gen Sparging) یا اکسیژن‌زدایی (Deoxygenating) قبل از پلیمری شدن به حذف اکسیژن کمک خواهد کرد [۲۴].

۵-۶ اثر زمان پلیمری شدن

زمان پلیمری شدن می‌تواند بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی و عملکرد جذبی مونولیت تأثیرگذار باشد. برای مونولیت بر پایه استایرن، زمان پلیمری شدن طولانی، تبدیل مقادیر بالاتر مونومر را نشان می‌دهد. برای فرایند پلیمری شدن رادیکال آزاد حرارتی در حضور آزو بیس ایزوبوتیرو نیتریل (Azobis-isobutyro-nitrile) (AIBN) به عنوان آغازگر، تبدیل بیش از ۹۹ درصد در ۶۰۰ دقیقه حاصل می‌شود در حالی که تبدیل ۵۸ درصد در ۶۰ دقیقه در همان شرایط پلیمری شدن و ترکیب به دست می‌آید. با این وجود، پلیمری شدن در سراسیب‌ترین (تیزترین) بخش واکنش تبدیل متوقف می‌شود؛ به طوری که زمان دقیق واکنش پلیمری شدن ممکن است در روش جدید نظرآسان نباشد. شکل ۱۱ نمودارهای درصد تبدیل مونومر پلی (۱،۲-بیس وینیل فیل) اتان (Poly(1,2-bis(p-vin-ylphenyl)) etan (BVPE))، تخلخل کل و مساحت سطح مونولیت بر حسب زمان پلیمری شدن را نشان می‌دهد. شکل ۱۲ تصاویر SEM مونولیت متخلخل پلی (۱،۲-بیس وینیل فیل) اتان (Poly(1,2-bis(p-vinylphenyl)))



شکل ۱۱ تأثیر زمان پلیمری شدن بر الف: تبدیل پلی (۱،۲-بیسوینیل فیل) اتان (BVPE) (Poly(1,2-bis(p-vinylphenyl)) etan)، ب: تخلخل کل، ج: مساحت سطح مونولیت [۲۵].

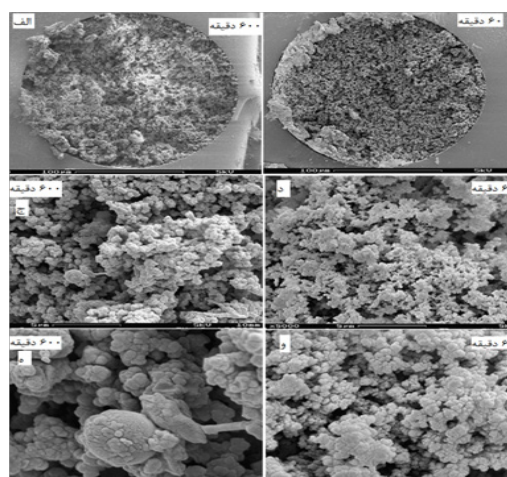


شکل ۱۳ تصاویر SEM مونولیت متخلخل پلی (استایرن کودی وینیل بنزن) ستون موئین سیلیسی در قطر داخلی ۱۰۰ میکرومتر پس از الف: مدت زمان پلیمری شدن ۳ ساعت، ب: زمان پلیمری شدن ۴۸ ساعت در دو بزرگنمایی مختلف [۱۲].

تخلخل توضیح داده شود. دوم اینکه قسمت اصلی مونومر عامل دار، داخل قرار می‌گیرد درحالی که بیشتر مونولیت‌های طراحی شده برای جداسازی سریع، بدون تخلخل هستند. این نقص موجب خصوصیات تورمی نامناسب به ویژه در جداسازی‌های گرادینانی می‌شود [۹].

۶-۲ عامل دار شدن پس پلیمری شدن

در این نوع عامل دار شدن، استفاده از گلیسیدیل متاآکریلات، واکنش‌های عامل دار شدن متنوع را فراهم می‌کند. مونولیت بعد از سنتز کامل، آبکافت شده تا دیول یا حلقه‌های باز با آمین‌های نوع دوم ایجاد شود (برای مثال دی‌اتیل آمین برای سنتز مونولیت عامل دار شده آمینو هیدروکسیل). این مونولیت‌های اصلاح سطحی شده در کروماتوگرافی تبادل یونی استفاده می‌شوند. مونولیت‌هایی که به این ترتیب عامل دار می‌شوند بسته به واکنشی که بین گروه گلیسیدیل و گروه عاملی اتفاق می‌افتد کاربرد مختلفی دارند. مونولیت‌های بر پایه استایرن مانند ۴-کلرومیتیل استایرن با این روش عامل دار می‌شوند که سطح آب دوستی زیاد توسط واکنش با ۱،۲-اتیلن دی آمین و ۷-گلوکوروئولاکتون ایجاد می‌شود. به دنبال دگرگونی مونومرهای کوپلیمر شده، روش‌های پیوند خوردگی توسعه یافتند. یکی از مزیت‌های اصلی



شکل ۱۲ تصاویر SEM با بزرگنمایی ۴۰۰ برای الف-ب، ۵۰۰۰ برای ج-د، و ۲۰۰۰۰ برای ه-و از مونولیت پلی (۱،۲-بیس وینیل فنیل) اتان پلیمر شده برای ۶۰۰ دقیقه (الف، ج، ه) و ۶۰ دقیقه (ب، د، و) [۲۵].

سطح در مدت زمان کم پلیمری شدن به دست می‌آید. مشکل اصلی در زمان پلیمری شدن کم، تبدیل کم تر مونومر است.

۶ عامل دار کردن مونولیت

به طور کلی عامل دار شدن مونولیت‌ها به سه روش انجام می‌شود که عبارتند از الف: کوپلیمر شدن مونومرهای عامل دار، ب: عامل دار شدن پس پلیمری شدن یا عامل دار شدن ثانویه شامل پیوند خوردگی (Grafting)، ج: نشان دار کردن (Imprinting) [۹].

۶-۱ کوپلیمر شدن مونومرهای عامل دار

ساده‌ترین روش برای عامل دار شدن مونولیت‌ها، استفاده از مونومرهای عامل دار در فرایند سنتز مونولیت است. در این روش متاآکریلیک اسید، ۲-آکریل-آمیدو-۲-متیل-۱-پروپان سولفونیک اسید، وینیل سولفونیک اسید، سولفونباتین‌های زوج یونی، ۲-وینیل-۴،۴-دی‌متیلازلاکتون، مونومرهای بر پایه کوئینیدین کایرال، دی‌متیل آمینواتیل متاآکریلات و اکتیل متاآکریلات استفاده شده‌اند. این روش با وجود سادگی چندین عیب دارد. اول اینکه به علت تغییر قطبیت، باید کل مونولیت سنتزی برای هر مونومر خاص برای به دست آوردن ساختار مورد نظر بر حسب

روش پیوند خوردگی این است که مونولیت یکپارچه و همگن از سامانه پروژن/پیونددهنده عرضی/مونومر سنتز می شود و قطبیت مونولیت در طول مدت روش، تغییر نمی کند. روش پیوند خوردگی نوری در مونولیت های بر پایه بوتیل متاآکریلات/اتیلن گلیکول دی متیل آکریلات و همچنین در فازهای ساکن مونولیتی به کار رفته در الکتروکروماتوگرافی موین گزارش شده است.

۶-۳ روش نشان دار شدن

این روش برای مونولیت های مشتق شده از ۲-تری فلورو متیل آکریلیک اسید/اتیلن گلیکول دی متاآکریلات که در آن ۱-دودکانول به عنوان ماکرو پروژن و سیکلو هگزانونول به عنوان میکرو پروژن به کار رفته، استفاده شده است. سینکونیدین (-) و سینکونین (+) برای نشان دار کردن استفاده شده اند. این نوع مونولیت ها همچنین با مجموعه ای از آمین های کایرال برای مثال فنیل آلانین آیلید نشان دار شده اند که فاز ساکن به دست آمده برای جداسازی انانتیومرها با فاکتور گزینشی بین ۱/۴ تا ۱/۷ به کار رفته است.

۶-۴ عامل دار شدن ویژه اندازه منفذ

روش جدیدی برای اصلاح اندازه منفذ مواد متخلخل در سال ۱۹۹۵ گزارش شده که بستر متخلخل پلی (گلیسیدیل-متاآکریلات-کو-اتیلن دی متاآکریلات) با پلی (استایرن سولفونیک اسید) با وزن مولکولی بالا واکنش داده است. در واکنش تنها ۱۱% گروه های اپوکسی (آنهایی که در داخل منافذ بزرگ مستقر بودند) به دیول تبدیل شده اند. گروه های گلیسیدیل باقی مانده داخل منافذ کوچک در اثر واکنش با اکتادسیل آمین، به آمین های هیدروکسیل تبدیل شده اند که بعدها به عنوان اصلاح ویژه منافذ مونولیت مطرح شد [۹].

۷ کاربرد مونولیت های پلیمری در صنایع مختلف

امروزه محیط مونولیتی در کروماتوگرافی مایع برای جداسازی DNA، پروتئین ها، پلی نوکلئوتیدها،

الکتروکروماتوگرافی ریز به کار می رود. مونولیت های عامل دار شده در انواع کروماتوگرافی مایع برای جداسازی های گونه های مختلف با گزینش پذیری بالا استفاده می شود. مونولیت ها به عنوان بستر در ریز استخراج فاز جامد داخل لوله، در کاتالیزورهای زیستی و راکتورهای زیستی نیز استفاده شده اند [۲۶، ۹]. یکی از نکات مهم در کاربرد مونولیت پلیمری به خصوص در کروماتوگرافی مایع توجه به حجم آزاد ناشی از حلال و متورم شدن پلیمر در حضور حلال یا فاز متحرک است. حجم ویژه پلیمر در واقع مجموع حجمی که مولکول پلیمر اشغال کرده و حجم خالی از پلیمر است. حجم کل باروش جذب-واجذب نیتروژن قابل محاسبه است. ترمودینامیک بر حجم آزاد اثر گذاشته که در دماهای مختلف به علت ارتعاشات حرارتی مختلف زنجیرهای پلیمری، حجم اشغال شده متفاوت خواهد بود. تماس پلیمر با حلال و ایجاد حجم ناشی از حلال باعث ایجاد پدیده تخلخل در پلیمر می شود که حلال داخل منافذ می تواند به طور موقت یا دائم از بستر مونولیت حذف شود و مونولیت پلیمری خشک به وجود آید که حتی در حضور حلال های ضعیفی مانند آب متورم می شوند و بر ساختار نانومقیاس پلیمرهای ویژه تأثیر می گذارند [۲۷].

۸ نتیجه گیری

مونولیت ها نوع جدیدی از مواد هستند که انتقال جرم سریعی نسبت به دیگر مواد سنتز شده دارند. این مواد در واکنش پلیمری شدن شامل مونومر وینیلی به عنوان اتصال دهنده عرضی و یک یا دو حلال بی اثر به عنوان حلال پروژن، تشکیل می شوند. با توجه به پیشرفت های اخیر، کنترل بهتر ساختار متخلخل و منافذ با استفاده از تغییر مناسب شرایط پلیمری شدن از جمله دما، زمان، نوع مونومر و پروژن، مقدار مونومر و پروژن، نوع و مقدار آغازگر امکان پذیر است.

مراجع

- Kubin M., Spacek P., Chromecek R., Gel Permeation Chromatography on Porous Poly(ethylene glycol methacrylate), *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 32, 3881-3887, **1967**.
- Hansen L.C., Sievers R.E., Highly Permeable Open-pore Polyurethane Columns for Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 99,123-133, **1974**.
- Hjerten S., Liao j.l., Zhang R., High-Performance Liquid Chromatography on Continuous Polymer Beds, *Journal of Chromatography A*, 473, 273-275, **1989**.
- Tennikova T.B., Belenkii B.G., Svec F., High-Performance-Membrane Chromatography. A Novel Method of Protein Separation, *Journal of liquid Chromatography*, 13, 63-70, **1990**.
- Gumba R.E., Saallah S., Misson M., Ongkudon C.M., Anton A., Green Biodiesel Production: A Review on Feedstock, Catalyst, Monolithic Reactor, and Supercritical Fluid Technology, *Biofuel Research Journal*, 11, 431- 447, **2016**.
- Alves F., Scholder P., Nischang I., Conceptual Design of Large Surface Area Porous Polymeric Hybrid Media based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Precursors: Preparation, Tailoring of Porous Properties, and Internal Surface Functionalization, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 2517-2526, **2013**.
- Urban J., Eeltink S., Jandera P., Schoenmakers P.J., Characterization of Polymer-based Monolithic Capillary Columns by Inverse Size-Exclusion Chromatography and Mercury-Intrusion Porosimetry, *Journal of Chromatography A*, 1182, 161-168, **2008**.
- Bjorlykke, K., Petroleum Geoscience: from Sedimentary Environments to Rock Physics (Second Edition), Chapter 1: Introduction to Petroleum Geology. Springer, 1-30.
- Buchmeiser M.R., Polymeric Monolithic Materials: Syntheses, Properties, Functionalization and Applications, *Polymer* 48, 2187-2198, **2007**.
- Sachin M., Effect of Porogens (Type and Amount) on Polymer Porosity: *Canadian Chemical Transactions*, 4, 210-225, **2016**.
- Alshitari W., Quigley C.L., Smith N., Fabrication and Evaluation of an Organic Monolithic Column Based upon the Polymerisation of Hexyl Methacrylate with 1,6-Hethoxylate Diacrylate for the Separation of Small Molecules by Capillary Liquid Chromatography, *Talanta*, 141, 103-110, **2015**.
- Acquah C., Moy C.K.S, Danquah M, Ongkudon C.M., Development and Characteristics of Polymer Monoliths for Advanced LC Bioscreening Applications, *Journal of Chromatography B*, 1015-1016 121-134, **2016**.
- Chen L., Ou J., Liu Z., Lin H., Wang H., Dong J., Zou H., Fast Preparation of a Highly Efficient Organic Monolith via Photo-Initiated Thiol-ene Click Polymerization for Capillary Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1394, 103-110, **2015**.
- Hebb, A., Senoo, K., Cooper, A. I., Synthesis of Porous Cross-linked Polymer Monoliths using 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) as the Porogen. *Composites Science and Technology*, 63, 2379-2387, **2003**.
- Mane S., Badiger M.V., Rajan C.R., Ponrathnam S., Chavan N., Role of Aliphatic Hydrocarbon Content in Non-Solvating Porogens Toward Porosity of Cross-linked Microbeads. *Polymer*; 86, 8-14, **2016**.
- Danquah M.K., Forde G.M., Preparation of Macroporous Methacrylate Monolithic Material with Convective Flow Properties for Bioseparation: Investigating the Kinetics of Pore Formation and Hydrodynamic Performance, *Chemical Engineering Journal*, 140, 593-599, **2008**.
- Jandera P., Stankova M., Skerikova V., Urban J., Cross-linker Effects on the Separation Efficiency on (poly)methacrylate Capillary Monolithic Columns. Part I. Reversed-Phase Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1274, 97- 106, **2013**.
- Liu Z., Ou J., Zou H., Click Polymerization for Preparation of Monolithic Columns for Liquid Chromatography, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 82, 89-99, **2016**.
- Nischang I., Porous Polymer Monoliths: Morphology, Porous Properties, Polymer Nanoscale Gel Structure and Their Impact on Chromatographic Performance, *Journal of Chromatography A*, 1287, 39-58, **2013**.
- Hirano T., Kitagawa S., Ohtani H., Methacrylate-ester-based Reversed Phase Monolithic Columns for High Speed Separation Prepared by Low Temperature UV Photo-Polymerization, *Analytical Sciences*, 25, 1107-1113, **2009**.
- Svec F., Preparation and HPLC Applications of Rigid Macroporous Organicpolymer Monoliths, *Journal of Separation Science*, 27, 747-766, **2004**.
- Arrua R.D., Strumia M.C., Alvarez Igarzabal C.I., Macroporous Monolithic Polymers: Preparation and Applications, *Materials* 2, 2429-2466, **2009**.

23. Pfaunmiller E., Paulemond M., Dupper C., Hage D., Affinity Monolith Chromatography: A Review of Principles and Recent Analytical Applications, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405, 2133–2145, **2013**.
24. Guo J., Carta G., Unfolding and Aggregation of Monoclonal Antibodies on Cation Exchange Columns: Effects of Resin Type, Load Buffer, and Protein Stability, *Journal of Chromatography A*, 1388, 184–194, **2015**.
25. Greiderer A., Trojer L., Huck C.W., Bonn G.K., Influence of the Polymerisation Time on the Porous and Chromatographic Properties of Monolithic Poly(1,2-bis(p-vinylphenyl)ethane Capillary Columns, *Journal of Chromatography A*, 1216, 7747–7754, **2009**.
26. Lin C.L., Lirio S., Chen Y.T., Lin C.H., Huang H.Y., A Novel Hybrid Metal–Organic Framework–Polymeric Monolith for Solid-Phase Microextraction, *Chemistry A European Journal Communication*, 20, 3317–3321, **2014**.
27. Nischang I., Causon T.J., Porous Polymer Monoliths: From their Fundamental Structure to Analytical Engineering Applications, *Trends in Analytical Chemistry*, 75, 108–117, **2016**.