

Synthesis and Characterization of Low Density PMMA-based Microballoons

Saeed Beigi Boroujeny¹, Mohammad Atai^{*1}, Azizolah Nodehi¹, Mohammad
Ferdowsi², and Keyvan Nosratzadegan²

1. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

2. Chemical Research Institute, P.O. Box: 19585-884, Tehran, Iran

Received 23 September 2012, accepted 12 February 2013

ABSTRACT

Hollow microspheres or microballoons are gas-filled spherical particles with diameters between 1 to 1000 micrometers. The wall material may be made from glass, ceramic oxides, polymers or even metals. The typical thickness of the wall is in the range of 1 to 10% of the outer diameter of the sphere. Hollow microspheres have low density and high specific surface. They are widely used as toners, immobilization carriers, chromatographic packings, and sound dampening or adsorption materials. Thermally expandable microspheres are hollow balloons that consist of a thermoplastic shell with a liquid blowing agent as the core. These microspheres are expanded by applying temperatures higher than the glass transition temperature of the thermoplastic shell. The particles expand due to the evaporation of the encapsulated solvent which causes an internal pressure. In this study the primary expandable particles were synthesized via suspension polymerization of methacrylate monomers in the presence of pentane as a blowing agent and benzoyl peroxide as a thermal initiator. In the second step, the particles consisting of PMMA shell and pentane core were expanded at elevated temperature to obtain microballoons with a very low density. Morphology of the particles was studied using scanning electron microscopy. The results showed that the process successfully resulted in formation of spherical microballoons. The mean diameter of unexpanded particles was about 30 μm and thickness of the shell was about 2 μm while, their mean diameter after expansion was about 90 μm and the thickness of the shell decreased to 400 nm. The diameter to wall thickness ratio of expanded particles was about 1:200 which provided particles with a very low density of 0.05 g/cm^3 .

Keywords:

microballoons,
suspension polymerization,
blowing agent,
expandable
microspheres,
PMMA

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.atai@ippi.ac.ir

سنتز و شناسایی ریزبالن‌های با چگالی کم بر پایه پلی‌متیل متاکریلات

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و پنجم، شماره ۶
صفحه ۴۶۷-۴۹۱، ۱۳۹۱
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

سعید بیگی بروجنی^۱، محمد عطایی^{۱*}، عزیزا... نودهی^۱، محمد فردوسی^۲، کیوان نصرت‌زادگان^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۲- تهران، موسسه تحقیقات شیمیایی، صندوق پستی ۸۸۴-۱۹۵۸۵

دریافت: ۹۱/۷/۲، پذیرش: ۹۱/۱۱/۲۴

چکیده

ریزبالن‌ها نتیجه انبساط ریزگویی‌های انبساط‌پذیرند که از پوسته گرم‌انرم و هسته هیدروکربنی انبساط‌پذیر تشکیل می‌شوند. اگر دمای انبساط به دمای انتقال شیشه‌ای دیواره ریزبالن‌ها نزدیک باشد، با تبخیر مایع از هسته ریزگویی، فشار داخلی ایجاد می‌شود و هم‌زمان با نرم‌شدن دیواره، انبساط رخ می‌دهد. در این پژوهش، ریزگویی‌های اولیه انبساط نیافته از جنس پلی‌متیل متاکریلات با یا بدون ایجاد اتصالات عرضی به روش پلیمرشدن رادیکالی آزاد تعلیقی تهیه شدند. در فاز آبی از پلی‌وینیل الکل به عنوان عامل پایدارکننده استفاده شد. در فاز آلی علاوه بر متیل متاکریلات به عنوان مونومر، از تری‌اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات به عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده، از پنتان به عنوان عامل انبساط و از بنزوییل پراکسید به عنوان آغازگر استفاده شد. در نتیجه پلیمرشدن، ذرات انبساط‌پذیری به قطر $20 \mu\text{m}$ تا $40 \mu\text{m}$ حاصل شد. اثر مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده استفاده شده در فرمول‌بندی بر شکل‌شناسی، کیفیت انبساط و نیز چگالی ریزبالن‌های حاصل بررسی شده است. نتایج بررسی ریزبالن‌ها به روش میکروسکوپی الکترونی پویشی، ریزبالن‌هایی کاملاً کروی را با ضخامت دیواره در حدود $0.4 \mu\text{m}$ نشان می‌دهد. آزمون گرم‌اوزن‌سنجی درصد پنتان باقی‌مانده درون ریزبالن‌های انبساط یافته را در حدود ۲۰ درصد نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی

ریزبالن،
پلیمرشدن تعلیقی،
عامل انبساط،
ریزگویی انبساط‌پذیر،
پلی‌متیل متاکریلات

مقدمه

ریزبالن‌ها، مخزن‌های کروی کوچکی با گستره قطر بین ۱ تا $1000 \mu\text{m}$ و توزیع اندازه ذرات بسیار متنوع‌اند. بیشتر مواد جامد، مایع و گازی شکل می‌توانند کپسولی شوند که هم مواد آبدوست و هم آبگریز را شامل می‌شود. نوع ماده تشکیل‌دهنده دیواره معمولاً از جنس پلیمرهای طبیعی یا سنتزی است که براساس خواص فیزیکی و مکانیکی آنها و نیز با توجه به ویژگی‌هایی که از محصول انتظار می‌رود، انتخاب می‌شود [۱،۲]. ضخامت دیواره معمولاً در گستره ۱ تا ۱۰٪ از قطر کره انتخاب می‌شود [۳-۶].

ریزکپسول کردن به عنوان روشی برای تهیه مواد پوشش‌یافته بسیار ریز کاربردهای بسیار متنوعی دارد. این روش در گستره بسیار وسیعی از مواد شیمیایی و دارویی تا مواد آرایشی و رنگ‌ها استفاده می‌شوند [۷-۹]. اولین محصول صنعتی که در آن از فناوری ریزکپسول کردن استفاده شد، کاغذهای کپی بدون کربن بود که هنوز به شکل تجاری تولید می‌شوند. پژوهش‌های بیشتر که بعدها روی این روش انجام شد، منجر به تولید محصولاتی با ویژگی‌های عالی شد که حاوی ریزکپسول‌های کوچک‌تر با غشاهای نازک‌تر بودند.

امروزه ریزکپسول‌هایی با کاربرد در جداسازی و خالص‌سازی، رهایش کنترل‌شده دارو و خاصیت الکتریسته ساکن مدنظر در ریزذرات تشکیل‌دهنده تونرها، ساخته شده‌اند. اگر درون ریزکپسول گاز یا هوا باشد، در این حالت ریزکپسول توخالی یا ریزبالن نامیده می‌شوند. ریزگویی‌های توخالی با دیواره‌های بسیار نازک که درون آنها با گاز پر شده باشد ریزبالن نام دارند [۱۰-۱۵]. این مواد تفاوت‌هایی با یکدیگر دارند، ولی همه آنها از بخش پوسته و قسمت هسته تشکیل شده‌اند. همین موضوع باعث می‌شود، همه آنها در یک زیرگروه کلی قرار گیرند [۸-۱۰، ۱۶، ۱۷].

مواد به‌کار رفته در دیواره ممکن است از جنس شیشه، سرامیک‌های اکسیدی، اکسیدهای مخلوط، سیلیکات‌ها و آلومینوسیلیکات‌ها، پلیمرها یا حتی فلزات باشد [۱۸-۱۶، ۱]. این مواد قابلیت بالقوه‌ای در ارائه خواص سودمندی مانند چگالی مؤثر کم و سطح ویژه زیاد دارند. ریزبالن‌ها برای کنترل خواص رسانایی الکتریکی و گرمایی کامپوزیت‌ها یا حمل انواع آنزیم‌های میکروارگانیزم‌ها نیز تهیه شده‌اند [۱۹-۲۱]. از جنبه‌های مهم کاربردی آنها می‌توان به کاهش وزن مواد مرکب، کپسولی کردن و تثبیت مواد زیست‌فعال و کاتالیزورهای فعال، اصلاح استحکام ضربه‌ای ترکیبات، عایق‌سازی و آکوستیک، کاربردهای دارویی یا پزشکی و سامانه‌های رهایش دارو اشاره کرد [۲۲-۲۷]. پوشش دادن فسفر با پوسته پلیمری مثالی از این کاربردهاست [۲۸، ۲۹].

Morehouse و همکاران [۳۰] در سال ۱۹۷۱ موفق به تهیه ریزبالن

به روش سنتر بین‌سطحی شدند. در این کار، آنها با استفاده از روش انبساطی و بهره‌گیری از عامل انبساط (blowing agent) ریزبالن‌ها را تهیه کردند. مبنای روش انبساطی مانند روش تعلیقی است. ولی، حلال نقش عامل انبساط را نیز دارد، یعنی زمانی که ذره تولید شده تحت گرمادهی قرار می‌گیرد، حلال تبخیر شده و باعث ایجاد فشار داخلی درون ذره و افزایش اندازه آن و کاهش ضخامت پوسته می‌شود. ریزبالن‌های سنتر شده با کنترل نسبت فاز آلی به فاز آبی دارای اندازه بین $0.5 \text{ cm} - 0.5 \mu\text{m}$ بودند. در این پژوهش از مونومرهای وینیلی نظیر استیرن، آکریلونیتریل، وینیل کلرید استفاده شد. موادی مانند پروپان، بوتن، نئوپنتان و هگزان به عنوان عامل انبساط به‌کار رفتند. در سال ۲۰۰۴، Kawaguchi و همکاران [۳۱] بهینه‌سازی ریزبالن‌های انبساط‌پذیر را بررسی کردند. آنها از مخلوط مونومرهای آکریلونیتریل، متاکریلونیتریل و وینیل استات استفاده کردند. در این راستا با تغییر نسبت مونومرها، مقدار مقاومت گرمایی و نفوذپذیری دیواره بهینه‌سازی شد. اندازه ذرات اولیه حاصل حدود $19-23 \mu\text{m}$ بود که پس از انبساط به حدود $80 \mu\text{m}$ افزایش یافت. مدت زمان لازم برای واکنش ۱۵ h بود که این زمانی بسیار طولانی برای تکمیل واکنش است.

هدف از انجام پژوهش حاضر، سنتر ریزگویی‌های اولیه و تولید ریزبالن‌ها طی فرایند انبساط است. از مونومر متیل متاکریلات، عامل شبکه‌ای‌کننده دی‌متاکریلاتی و عامل انبساط پنتان استفاده شد. سنتر ریزبالن‌ها به روش پلیمرشدن تعلیقی انجام شد. بررسی اثر مونومر تری‌اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات به عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده روی خواص ریزبالن از جنبه‌های نو در این پژوهش بود. بدین منظور، اثر درصد عامل شبکه‌ای‌کننده بر رفتار ریزبالن‌ها طی فرایند گرمادهی بررسی و دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر دیواره ریزبالن به عنوان تابعی از درصد عامل شبکه‌ای‌کننده محاسبه شد.

تجربی

مواد

مونومر متیل متاکریلات و تری‌اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات از شرکت Fluka آلمان تهیه شد. پنتان از شرکت رومیل انگلستان، بنزوئیل پراکسید از شرکت Merck آلمان و پلی‌وینیل الکل (Gohsenol GH17) با درجه آبکافت ۸۷٪ از شرکت Nippon Gohsei ژاپن تهیه شد.

دستگاه‌ها

گرماسنج پویشی تفاضلی مدل MAIA 200F3 ساخت شرکت NETZSCH آلمان، میکروسکوپ الکترونی پویشی، مدل VegaII XMU ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک، گرماوزن‌سنج، مدل PL-1500 ساخت شرکت Polymer Laboratories انگلستان، میکروتومی مدل JUNG MULTCUT 2045 ساخت شرکت LEICA آمریکا و میکروسکوپ نوری ساخت شرکت Carl Zeiss مدل Jenavert ساخت آلمان به کار گرفته شد.

روش‌ها

سنتر ریزبالن‌ها

ابتدا فاز آبی شامل محلول پلی‌وینیل الکل (۰/۵ wt/.) درون راکتور ۵ لیتری زیر فشار وارد شد. با دمیدن گاز نیتروژن به درون راکتور، هوای آن خارج و دور هم‌زن روی مقدار مدنظر تنظیم شد. سپس، فاز آلی تهیه شده به فاز آبی اضافه شد. ریزبالن‌ها به روش پلیمرشدن تعلیقی تهیه شدند. فاز آلی شامل مونومر، عامل شبکه‌ای‌کننده، آغازگر و عامل انبساط است. با توجه به درصد فاز آلی، مقدار مشخصی از مونومر (متیل متاکریلات)، عامل شبکه‌ای‌کننده (تری‌اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات) و عامل انبساط (پنتان) وزن شدند.

به مخلوط حاصل ۱ درصد وزنی (نسبت به وزن مونومرها) آغازگر (بنزوئیل پراکسید) افزوده شد. دمای راکتور با سیرکولاتور تا ۷۵°C افزایش یافت. مدت زمان لازم برای تکمیل واکنش حدود ۶ h بود. محصول سنتر شده پس از چند مرحله شست‌وشو با آب و سپس خشک‌شدن در دمای محیط، درون گرم‌خانه با دمای تنظیم شده (بر مبنای T_p پلیمر) قرار گرفت. پس از گذشت مدت زمانی حدود ۸ min و انبساط‌یافتن محصول از گرم‌خانه خارج شد. متغیرهای مستقل در سنتر نمونه‌های ریزبالن در دمای ۷۵°C در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- متغیرهای مستقل در سنتر نمونه‌های ریزبالن در دمای ۷۵°C

فاز آلی (%/w/w)	عامل شبکه‌ای‌کننده (%/w/w)	سرعت هم‌زن (rpm)	دما (°C)
۱۰	۰	۵۰۰	۷۵
۱۰	۰/۲	۵۰۰	۷۵
۱۰	۰/۴	۵۰۰	۷۵
۱۰	۰/۶	۵۰۰	۷۵

شناسایی

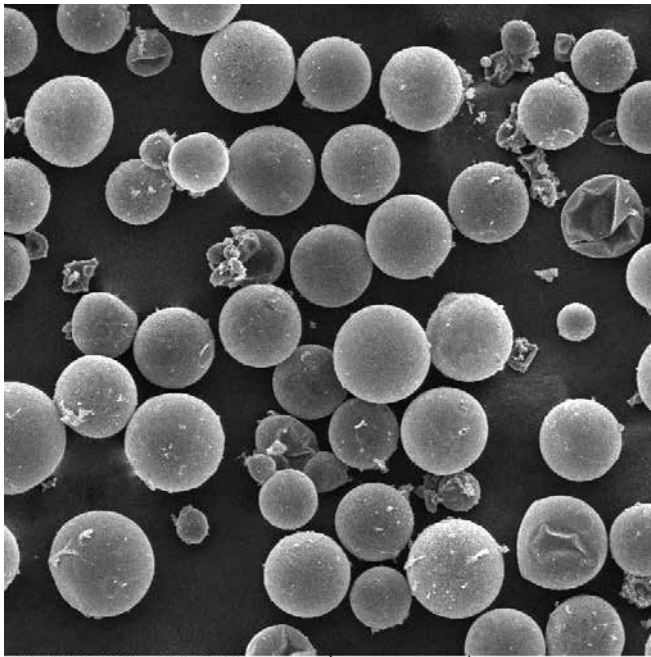
برای تعیین درصد عامل انبساط در ریزبالن‌ها، آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA)، براساس استاندارد ASTM E1131-03 انجام شد [۳۲]. سرعت گرمادهی برابر با ۱۰°C/min بود و دما از دمای محیط تا ۶۰۰°C افزایش یافت. اثر دما بر پلیمر و گستره دمایی پایداری ریزبالن‌ها نیز در همین روش بررسی شد. گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)، برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای دیواره ذرات براساس استاندارد ASTM D3417 انجام شد [۳۳]. در آزمون گرماسنجی ابتدا تاریخچه گرمایی نمونه‌ها با اعمال یک چرخه برنامه گرمایی از دمای محیط تا دمای ۲۰۰°C (با ۲ min نگهداری در این دما) و سپس سردکردن از دمای ۲۰۰°C تا دمای ۲۵°C حذف و تنش‌های گرمایی باقی‌مانده در آنها از بین برده شد. سپس، نمونه‌ها از ۲۵°C تا دمای ۳۰۰°C گرما داده شدند. سرعت تغییرات دمایی در حد ۱۰°C/min در نظر گرفته شد. برای بررسی شکل و اندازه ریزبالن‌ها از میکروسکوپ نوری استفاده شد.

برای بررسی اندازه و شکل‌شناسی ذرات مطالعه سطح مقطع ذرات و تعیین ضخامت دیواره نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) استفاده شد. در مطالعه سطح مقطع ذرات و بررسی ضخامت دیواره لازم بود که ریزبالن‌ها پس از برش بررسی شوند. بدین منظور، ابتدا مقدار مشخصی از ریزبالن‌ها درون رزین اپوکسی وارد شدند. پس از پخت رزین، رزین پخت شده حاوی ریزبالن‌ها با استفاده از میکروتوم به لایه‌هایی با ضخامت ۴۰ μm برش داده شد. پس از لایه‌نشانی طلا برای جلوگیری از تجمع بار الکتریکی ساکن روی سطح نمونه، با میکروسکوپ الکترونی پویشی بررسی شد. چگالی توده ریزبالن‌ها از تقسیم جرم نمونه بر حجم اشغال شده آن محاسبه شد [۳۴]. برای انجام این کار استوانه‌ای مدرج با حجم مشخصی از ریزبالن‌ها پر شد. سپس با زدن ۱۰۰ ضربه به استوانه، نمونه فشرده شده و در نهایت از تقسیم جرم نمونه بر حجم اشغال شده آن چگالی توده مشخص شد.

نتایج و بحث

شکل‌شناسی ذرات

ریزبالن‌های سنتر شده پس از خروج از راکتور، شست‌وشو و خشک‌شدن طی فرایند گرمادهی منبسط شدند تا ریزبالن‌های نهایی حاصل شوند. شکل ۱-الف و ب به ترتیب تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی پویشی پیش و پس از انبساط ریزبالن‌های حاوی ۰/۲٪ w/w عامل



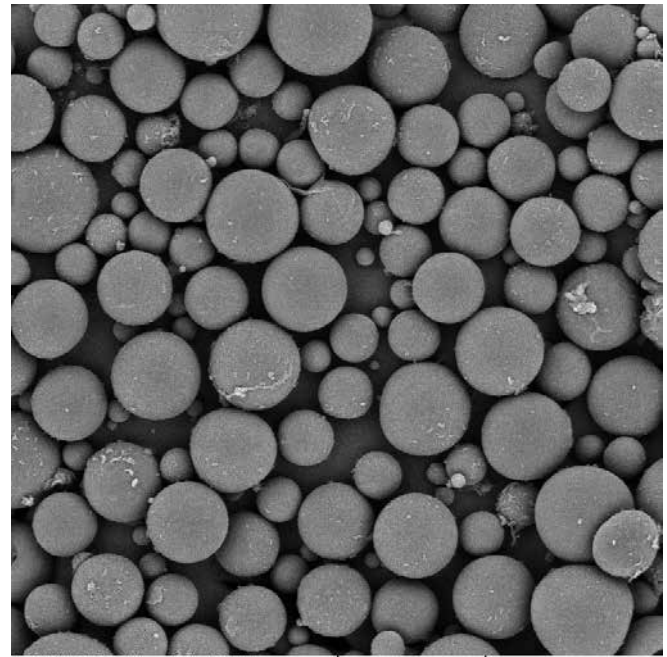
SEM HV: 20.00 kV WD: 47.6440 mm 200 μm

(ب)

شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی ریزبالن‌های حاوی ۰/۲ درصد عامل شبکه‌ای‌کننده: (الف) پیش از انبساط و (ب) پس از انبساط.

ذره آنها به حدود $90 \mu\text{m}$ رسیده و کاملاً کروی می‌شوند.

شکل ۲- الف تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی پوششی سطح مقطع ریزبالن‌ها پیش از انبساط و شکل ۲-ب تصویر

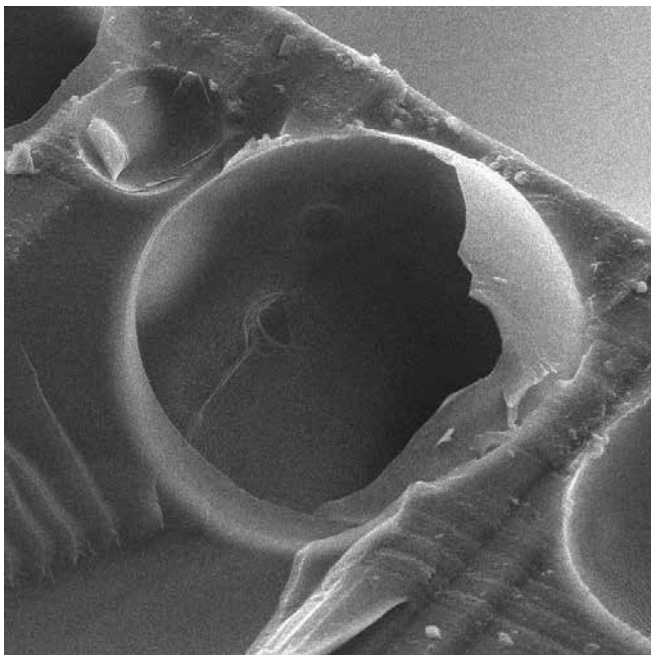


SEM HV: 20.00 kV WD: 13.6560 mm 100 μm

(الف)

شبکه‌ای‌کننده (حاصل از آزمون ۲ در جدول ۱) را نشان می‌دهد.

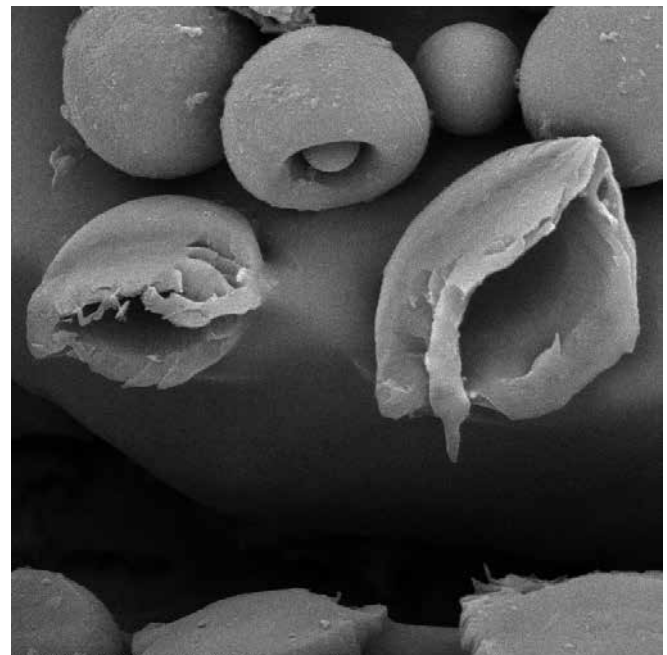
ریزبالن‌ها پیش از انبساط دارای میانگین اندازه ذره در حدود $30 \mu\text{m}$ بودند و حالت تقریباً کروی داشتند. ولی، پس از انبساط میانگین اندازه



SEM HV: 20.00 kV WD: 15.6410 mm 20 μm

(ب)

شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی سطح مقطع ریزبالن‌ها: (الف) پیش از انبساط و (ب) پس از انبساط.



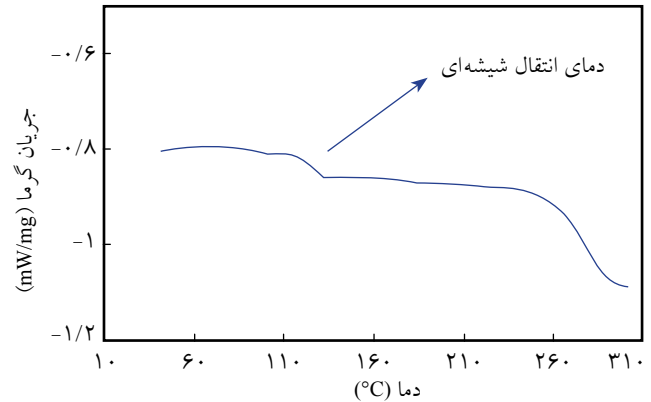
SEM HV: 20.00 kV WD: 14.3280 mm 20 μm

(الف)

جدول ۲- مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر دیواره ریزبالن بر حسب درصد عامل شبکه‌ای‌کننده.

دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	عامل شبکه‌ای‌کننده (%w/w)
۱۰۵	۰
۱۲۵	۰/۲
۱۳۶	۰/۴

پوشی تفاضلی اندازه‌گیری شد. نمودار مربوط به ریزبالن‌های حاوی ۰/۲% w/w از عامل شبکه‌ای‌کننده در شکل ۳ نشان داده شده است. جدول ۲ نشان‌دهنده مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر دیواره ریزبالن‌ها در درصد‌های مختلف از عامل شبکه‌ای‌کننده است. انبساط ریزبالن‌ها در ۱۰-۱۵°C بیشتر از دمای انتقال شیشه‌ای آنها انجام می‌شود. با بررسی عکس‌های حاصل از میکروسکوپی نوری مربوط به حالت پیش و پس از انبساط یافتن، شکل‌شناسی ریزبالن‌ها طی فرایند انبساط مطالعه شد. همان‌طور که در شکل ۴-الف دیده می‌شود، نمونه‌های ساخته شده بدون وجود عامل شبکه‌ای‌کننده، طی مراحل گرمادهی به راحتی منبسط شدند. اما این نمونه‌ها، دارای اندکی به هم چسبیدگی بودند که علت آن استحکام دیواره ریزکپسول‌هاست. طی فرایند گرمادهی ذرات و هم‌زمان با تبخیر عامل انبساط، دیواره ریزبالن‌ها نیز با نزدیک شدن به دمای انتقال شیشه‌ای شروع به نرم شدن می‌کند که با توجه به تبخیر عامل انبساط و ایجاد فشار درونی، امکان افزایش اندازه ذرات و کاهش ضخامت دیواره را فراهم می‌سازد. در نمونه‌های بدون عامل شبکه‌ای‌کننده، چون دمای انتقال شیشه‌ای دیواره کم است. بنابراین طی گرمادهی،

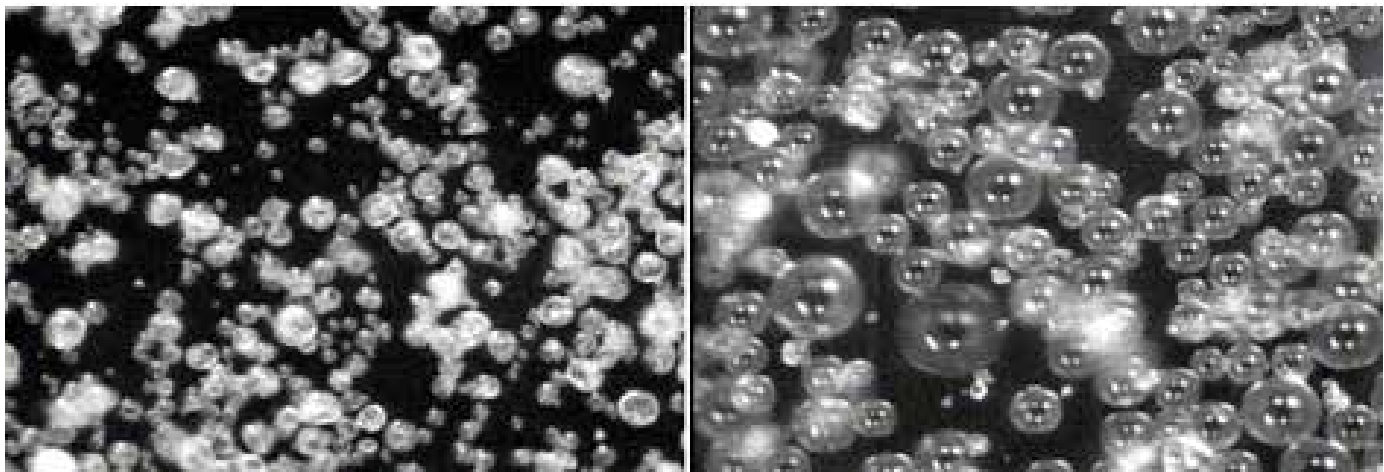


شکل ۳- گرمانگاشت DSC ریزبالن‌های حاوی ۰/۲ درصد عامل شبکه‌ای‌کننده.

میکروسکوپ الکترونی پوشی از سطح مقطع ریزبالن را پس از انبساط نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ریزبالن‌ها پیش از انبساط دارای دیواره نایک‌نواخت هستند، اما پس از انبساط ضخامت دیواره‌ها یکنواخت می‌شود. ضخامت دیواره ریزبالن‌هاها پیش از انبساط در حدود ۳ μm بود. اما، با انبساط ذرات این اندازه به ۰/۴ μm کاهش یافته است. همچنین، در حالت پیش از انبساط نسبت قطر ریزگویی‌ها به ضخامت دیواره، حدود ۱۰ به ۱ بود. در حالی که پس از انبساط ذرات این نسبت به مقدار ۲۰۰ به ۱ تغییر می‌کند. این نسبت مبین دست‌یابی به ریزبالن‌هایی با چگالی بسیار کم و در حدود ۰/۳۰۵ g/cm است.

انبساط ریزبالن‌ها

دمای انتقال شیشه‌ای دیواره ریزبالن‌ها با انجام آزمون گرماسنجی



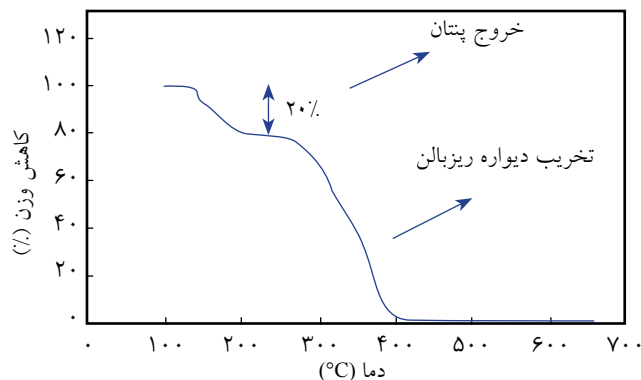
(ب)

(الف)

شکل ۴ - تصویر میکروسکوپ نوری ریزبالن‌های سنتز شده با بزرگ‌نمایی ۴۰ برابر: (الف) بدون عامل شبکه‌ای‌کننده و (ب) حاوی ۰/۲ درصد عامل شبکه‌ای‌کننده.

دمای انتقال شیشه‌ای دیواره ریزبالن، سبب نرمی دیواره می‌شود. هم‌زمان تبخیر عامل انبساط درون ریزگویی‌ها سبب ایجاد فشار داخلی و در نتیجه باعث انبساط ذرات اولیه و افزایش اندازه آنها تا حدود $70-100 \mu\text{m}$ می‌شود. طی عملیات گرمادهی ذرات در دمای انتقال شیشه‌ای دیواره ریزبالن‌ها و نرم شدن دیواره، اندکی از گاز پنتان موجود در درون ذرات از راه پدیده نفوذ خارج می‌شود. با این حال، پنتان باقی‌مانده درون ذرات باعث می‌شود که فشار داخلی درون ذرات هنوز به اندازه کافی وجود داشته باشد. این فشار درون ذرات باقی می‌ماند. بنابراین، ذرات پس از سرد شدن نیز شکل کروی خود را حفظ می‌کنند. ولی اگر گرمادهی تا دمایی بیش از دمای انتقال شیشه‌ای دیواره ریزبالن‌ها (حدود 125°C برای نمونه بدون عامل شبکه‌ای‌کننده) انجام شود و زمان طولانی‌تری ادامه یابد، مقدار بیشتری از عامل انبساط از راه پدیده نفوذ از دیواره ریزبالن‌ها خارج می‌شود. با کاهش فشار درونی، ریزبالن‌ها پس از سرد شدن چروکیده می‌شوند. این پدیده در ریزبالن‌هایی که در ساخت آنها از عامل شبکه‌ای‌کننده استفاده شده است تا حد زیادی کاهش می‌یابد. علت این کاهش، افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و نیز افزایش استحکام دیواره ریزبالن است. برای بررسی درصد عامل انبساط می‌توان از آزمون گرم‌اوزن‌سنجی ریزبالن‌ها بهره برد.

شکل ۵ نتایج این آزمون را برای ریزبالن‌های انبساط‌یافته بدون عامل شبکه‌ای‌کننده با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ نشان می‌دهد. بررسی گرمانگاشت مربوط، دو مرحله کاهش وزن را نشان می‌دهد. مرحله اول در دمای حدود 130°C رخ می‌دهد. این کاهش وزن ناشی از خروج عامل انبساط از درون ریزبالن‌هاست. در سنتر ریزبالن‌ها از $30\% \text{ v/v}$ پنتان استفاده شد که با در نظر گرفتن چگالی پنتان ($0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$) معادل $24\% \text{ w/w}$ است. طبق نتایج گرم‌اوزن‌سنجی، درصد کاهش وزن مربوط به مرحله اول حدود 20% است که نشان



شکل ۵- دمانگاشت TGA ریزبالن انبساط‌یافته بدون عامل شبکه‌ای‌کننده با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

دیواره ریزبالن‌ها بسیار نرم می‌شوند و به هم می‌چسبند. با افزایش مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده به $0.2\% \text{ w/w}$ ، ذرات طی دوره گرمادهی به‌خوبی و بدون به هم چسبیدگی انبساط یافتند. افزودن عامل شبکه‌ای‌کننده، ساختاری شبکه‌ای در پلیمر دیواره ایجاد می‌کند که سبب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای دیواره ریزبالن‌ها می‌شوند. بنابراین، در دمایی که عامل انبساط تبخیر می‌شود، دیواره ریزبالن‌ها جریان نمی‌یابد. بنابراین، مشکل به هم چسبیدگی رفع می‌شود. به عبارت دیگر، ریزبالن‌های بدون عامل شبکه‌ای‌کننده دارای دیواره گرم‌نرم‌اند که با افزایش درصد عامل شبکه‌ای‌کننده، این دیواره به حالت گرم‌سخت نزدیک می‌شود. شکل ۴- ب نشان‌دهنده تصویر حاصل از میکروسکوپ نوری برای نمونه حاوی $0.2\% \text{ w/w}$ از عامل شبکه‌ای‌کننده است. اگرچه افزایش مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده به $0.4\% \text{ w/w}$ سبب افزایش استحکام دیواره ریزبالن‌ها شد، ولی مقدار انبساط ریزبالن‌ها طی گرمادهی نسبت به نمونه‌های حاوی درصد کمتر عامل انبساط، کاهش یافت. دلیل این موضوع، افزایش مقدار اتصالات عرضی و در نتیجه استحکام دیواره و مقاومت بیشتر آن در برابر افزایش فشار درونی ناشی از تبخیر عامل انبساط است. به‌طوری که با افزایش مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده به مقادیر بیش از $0.6\% \text{ w/w}$ ، ذرات طی گرمادهی اصلاً منبسط نشدند. استفاده مقادیر بیشتر از عامل شبکه‌ای‌کننده باعث تولید ذراتی متخلخل شد. اثر مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده بر رفتار انبساطی ریزبالن‌های سنتر شده در جدول ۳ آمده است.

مقدار عامل انبساط موجود در ذرات

عامل معین‌کننده در سنتر ریزبالن‌ها درصد عامل انبساط حبس شده در داخل ریزبالن است. ریزگویی‌های خارج شده از راکتور دارای اندازه ذرات حدود $40-20 \mu\text{m}$ هستند. گرمادهی این ذرات تا حدود

جدول ۳- اثر مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده بر انبساط‌پذیری و مقدار تخلخل ریزبالن‌ها.

عامل شبکه‌ای‌کننده ($\% \text{ w/w}$)	انبساط‌پذیری	تخلخل
۰	✓	-
۰/۲	✓	-
۰/۴	✓	-
۰/۶	-	-
۲	-	✓

حدود 400 nm است، در حالی که ضخامت دیواره ریزگویی پیش از انبساط حدود $3 \mu\text{m}$ بود. این موضوع مبین نسبت زیاد قطر ریزبالن‌ها به ضخامت دیواره است که چگالی بسیار کم را نوید می‌دهد. از نتایج آزمون گرماوزن‌سنجی مشخص شد، درصد پنتان درون ریزبالن‌های انبساط‌یافته حدود ۲۰ درصد است. نمونه‌های بدون عامل شبکه‌ای‌کننده، طی گرمادهی به راحتی انبساط یافتند. اما، ریزبالن‌ها اندکی به هم چسبیدگی داشتند که این مشکل با افزایش مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده به حدود $0/2$ و $0/4$ درصد وزنی رفع شد. این موضوع به واسطه افزایش مقدار اتصالات عرضی و استحکام دیواره ریزبالن‌هاست. با این حال، مقادیر بیشتر عامل شبکه‌ای‌کننده باعث تولید ذراتی متخلخل می‌شود که این مسئله به علت افزایش زیاد چگالی شبکه‌ای‌شدن دیواره و تولید ریزژل‌های گسسته است.

مراجع

1. Fu G., Li G., Neoh K., and Kang E., Hollow Polymeric Nanostructures-Synthesis, Morphology and Function, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 127-167, 2011.
2. Ishizu K., Synthesis and Structural Ordering of Core-shell Polymer Microspheres, *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 1383-1408, 1998.
3. Li N., Ye G., He Y., and Wang X., Hollow Microspheres of Amphiphilic Azo Homopolymers: Self-assembly and Photoinduced Deformation Behavior, *Chem. Commun.*, **47**, 4757-4759, 2011.
4. Liu Y., Zhang J., Gao Y., and Zhu J., Preparation and Evaluation of Glyceryl Monooleate-coated Hollow-Bioadhesive Microspheres for Gastroretentive Drug Delivery, *Int. J. Pharmaceut.*, **413**, 103-109, 2011.
5. Meng Y., Zhang X.H., Du B.Y., Zhou B.X., Zhou X., and Qi G.R., Thermosets with Core-Shell Nanodomain by Incorporation of Core Crosslinked Star Polymer into Epoxy Resin, *Polymer*, **52**, 391-399, 2011.
6. Walker D., Hosford S., and Mackenzie A., A Novel Application of Microsphere Perfusion and Scanning Electron Microscopy to the Identification of Pulmonary Arterioles in Guinea-Pig and Rabbit Lungs, *J. Microscopy*, **174**, 111-119, 2011.
7. Li M., Rouaud O., and Poncelet D., Microencapsulation by Solvent Evaporation: State of the Art for Process Engineering Approaches, *Int. J. Pharmaceut.*, **363**, 26-39, 2008.
8. Renken A. and Hunkeler D., Microencapsulation: A Review of Polymers and Technologies with a Focus on Bioartificial Organs, *Polimery*, **43**, 530-537, 1998.
9. Freitas S., Merkle H., and Gander B., Microencapsulation by Solvent Extraction/Evaporation: Reviewing the State of the Art of Microsphere Preparation Process Technology, *J. Control. Rel.*, **102**, 313-332, 2005.
10. Jonsson M., Nordin O., and Kron A.L., Thermally Expandable Microspheres with Excellent Expansion Characteristics at High Temperature, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 384-392, 2010.
11. Peng J., Y Srithep., Wang J., Yu E., and Turng L.S., Comparisons of Microcellular Polylactic Acid Parts Injection Molded with Supercritical Nitrogen and Expandable Thermoplastic Microspheres: Surface Roughness, Tensile Properties, and Morphology, *J. Cell. Plast.*, **48**, 433-444, 2012.
12. Naito H., Kawanami S., Miki K., and Yosejima I., Method for Producing Heat-Expandable Microspheres and Application Thereof, *US Pat. 8206826*, 2012.
13. Masuda T., Takahara I., Kitano K., and Katsushi M., Thermally Expanded Microspheres and a Process for Producing the Same, *US Pat. 2012/0121907 A1*, 2012.
14. Cheney S.S., Thellen C., and Ratto J.A., Investigation of Expandable Polymeric Microspheres for Packaging Applications, Technical Report, ADA560945, 2012.
15. Cingil H.E., Balmer J.A., Armes S.P., and Bain P.S., Conducting

- Polymer-Coated Thermally Expandable Microspheres, *Polym. Chem.*, **1**, 1323-1331, 2010.
16. Garner J. and Tiffany P., Method for Expanding Microspheres and Expandable Composition, *US Pat. 4179546*, 1979.
 17. Soane D. and Houston M., Method for Synthesizing Thermo-expandable Polymeric Microspheres, *US Pat. 6617364*, 2003.
 18. Cavalieri F., Hamassi A., Chiessi E., and Paradossi G., Stable Polymeric Microballoons as Multifunctional Device for Biomedical Uses: Synthesis and Characterization, *Langmuir*, **21**, 8758-8764, 2005.
 19. Tetsuo E., Genzo A., and Yoshikatsu S., Expandable Microspheres and Process for Producing the Same, *Eur Pat. 1054034*, 2007.
 20. McDonald C. and Devon M., Hollow Latex Particles: Synthesis and Applications, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **99**, 181-213, 2002.
 21. Murthy V., Cha J., Stucky G., and Wong M., Charge-driven Flocculation of Poly(L-lysine) Gold Nanoparticle Assemblies Leading to Hollow Microspheres, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5292-5299, 2004.
 22. Unger E.C., Low Density Microspheres and their Use as Contrast Agents for Computed Tomography, *US Pat. 5281408*, 1994.
 23. Kawashima Y., Niwa T., Takeuchi H., Hino T., and Itoh Y., Hollow Microspheres for Use as a Floating Controlled Drug Delivery System in the Stomach, *J. Pharmaceut. Sci.*, **81**, 135-140, 1992.
 24. Xie G., Lü Z., Wang Z., and Cui Z., Synthesis and Catalytic Properties of Amorphous Ni-P Alloy Hollow Microspheres, *Catalysis Commun.*, **9**, 1766-1769, 2008.
 25. Torobin L.B., Hollow Porous Microspheres as Substrates and Containers for Catalyst, *US Pat. 4793980*, 1988.
 26. Bagheri-khoulenjani S. and Mirzadeh H., Effect of Fabrication Process Parameters on the Size of Gelatin/Nanohydroxyapatite Microspheres, *Iran. J. Polym. Sci. and Technol. (In Persian)*, **22**, 285-294, 2009.
 27. Bagheri-Khoulenjani S., Mirzadeh H., and Etrati-Khosroshahi M., Chitosan and Nanohydroxyapatite Roles in Physical and Chemical Characteristics of Gelatin/Chitosan/Nanohydroxyapatite Microspheres, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 487-498, 2011.
 28. Olson R. and Versic R.J., Method and Apparatus for Microencapsulation, *US Pat. 4508760*, 1985.
 29. Jain M., S Nadkarni., Process for the Preparation of Hollow Microspheres, *US Pat. 4782097*, 1988.
 30. Morehouse J. and Donald S., Expansible Thermoplastic Polymer Particles Containing Volatile Fluid Foaming Agent and Method of Foaming the Same, *US Pat. 3615972*, 1971.
 31. Kawaguchi Y. and Oishi T., Synthesis and Properties of Thermoplastic Expandable Microspheres: The Relation between Cross-linking Density and Expandable Property, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 505-512, 2004.
 32. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, ASTM E1131, 2008.
 33. Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC), ASTM D3417, 1999.
 34. Standard Test Method for Measuring Bulk Density Values of Powders and other Bulk Solids as Function of Compressive Stress, ASTM D6683, 2008.
 35. Atkin R., Davies P., Hardy J., and Vincent B., Preparation of Aqueous Core/Polymer Shell Microcapsules by Internal Phase Separation, *Macromolecules*, **37**, 7979-7985, 2004.