



Review Article



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2074751.2024



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

## A Review on the Applications of Porous PolyHIPE and Molecularly Imprinted Polymeric Foams in Separation Processes

Mehrnaz Sadat Seyed Khadami<sup>1</sup>, Hossein Karimian<sup>2\*</sup>, Ghasem Bahlakeh<sup>3</sup>, Ali Mokhtari<sup>4</sup>

<sup>1</sup> M.Sc. Student in Chemical Engineering (Separation Processes), Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Golestan, Aliabad Katoul, Iran.

<sup>2,3</sup> Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Golestan, Aliabad Katoul, Iran.

<sup>4</sup> Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Golestan, Gorgan, Iran.

Received: 15 Oct 2025 Accepted: 28 Dec 2025

### Abstract

This review presents a systematic examination of the applications of two advanced material classes—porous polymer foams (polyHIPE) and molecularly imprinted polymers (MIPs)—in separation processes and related fields. It emphasizes the critical relationship between synthesis methods (including Pickering emulsions), microstructure (pore size, porosity), and final performance, which enables the engineering of smart materials with precisely tunable properties. Key applications discussed include the selective separation of metal ions, water purification and oil-water separation, highly recoverable heterogeneous catalysis, novel controlled drug delivery systems, and the selective removal of emerging contaminants from the environment. The review highlights the transformative potential of these materials as sustainable, efficient, and versatile solutions to complex challenges in water treatment, resource recovery, green industry, and precision medicine. Future challenges, such as scalable production and the development of stimuli-responsive materials, are also outlined.

**Keyword:** PolyHIPE Foam; Porous Polymeric Adsorbent; Molecularly Imprinted Polymer (MIP); Water Pollutant Removal

\* h.karimian@gu.ac.ir

### Please Cite This Article Using:

Seyed Khadami, M.S., Karimian, H., Bahlakeh, G., Mokhtari, A., "A Review on the Applications of Porous PolyHIPE and Molecularly Imprinted Polymeric Foams in Separation Processes", Journal of Farayandno – Vol. 20 – No. 92, pp. 41-64, In Persian, (2026).



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2074751.2024



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

## مروری بر کاربردهای اسفنج‌های پلیمری متخلخل polyHIPE و پلیمرهای قالب مولکولی در فرآیندهای جداسازی

مهرناز سادات سیدخادمی<sup>1\*</sup>، حسین کریمیان<sup>2</sup>، قاسم بهلکه<sup>3</sup>، علی مختاری<sup>4</sup>

<sup>1</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گرایش جداسازی، دانشگاه گلستان، علی‌آباد کتول، ایران

<sup>2</sup> استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه گلستان، علی‌آباد کتول، ایران

<sup>3</sup> دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه گلستان، علی‌آباد کتول، ایران

<sup>4</sup> دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

دریافت: 1404/07/23 پذیرش: 1404/10/07

### چکیده

این مقاله مروری، بررسی نظام‌مند کاربردهای دو کلاس ماده پیشرفته، اسفنج‌های پلیمری متخلخل (polyHIPE) و پلیمرهای قالب مولکولی (MIP)، در فرآیندهای جداسازی و حوزه‌های مرتبط را ارائه می‌دهد. تأکید اصلی بر رابطه کلیدی بین روش‌های سنتز (از جمله امولسیون‌های پیکرینگ)، ریزساختار (اندازه حفره، تخلخل) و عملکرد نهایی است که مهندسی مواد هوشمند با خواص کاملاً تنظیم‌پذیر را ممکن می‌سازد. کاربردهای شاخص مورد بحث شامل جداسازی انتخابی یون‌های فلزی، پالایش آب و جداسازی نفت-آب، کاتالیز ناهمگن با قابلیت بازیافت بالا، سیستم‌های نوین دارورسانی کنترل‌شده و حذف‌گزینه‌های آلاینده‌های نوظهور از محیط است. این مرور، پتانسیل تحول‌آفرین این مواد را به عنوان راه‌حل‌های پایدار، کارآمد و چندمنظوره برای چالش‌های پیچیده در تصفیه آب، بازیابی منابع، صنعت سبز و پزشکی دقیق معرفی کرده و چالش‌های آینده نظیر تولید مقیاس‌پذیر و توسعه مواد پاسخگو به محرک را ترسیم می‌کند.

**کلمات کلیدی:** اسفنج polyHIPE، جاذب پلیمری متخلخل، پلیمر قالب مولکولی، حذف آلاینده‌های آب

\* h.karimian@gu.ac.ir

## 1- مقدمه

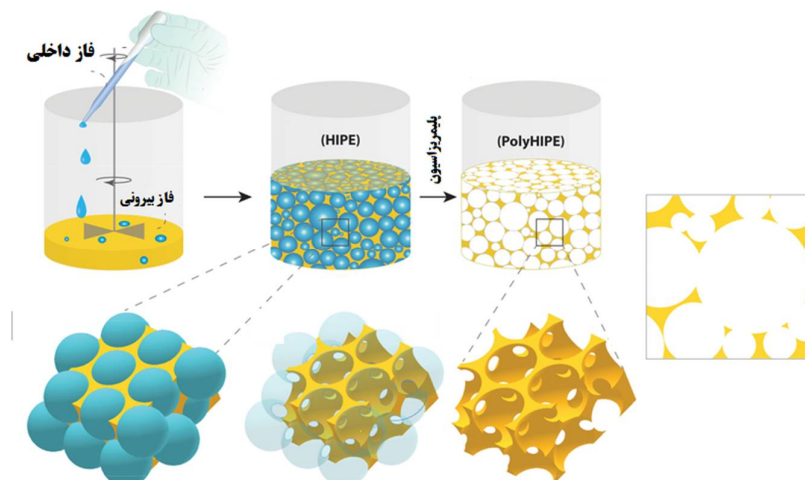
امروزه استفاده از پلیمرهای متخلخل در مقیاس‌های صنعتی و آزمایشگاهی به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. این پلیمرها به دلیل ویژگی‌هایی مانند سطح ویژه بالا و ریزساختار سلول باز، در صنایع مختلف کاربردهای متنوعی دارند و تخلخل موجود در ساختار آن‌ها امکان استفاده در فرآیندهایی مانند ذخیره‌سازی، فیلتراسیون و جداسازی، به‌عنوان فاز ساکن در کروماتوگرافی، در راکتورهای زیستی و تراشه‌های میکروفلوئیدیک را فراهم می‌آورد. با افزایش تقاضا برای مواد با عملکرد تخصصی‌تر، توسعه روش‌های نوین سنتز پلیمرهای متخلخل با خواص قابل تنظیم اهمیت یافته است. از روش‌های رایج می‌توان به پخش حباب‌های گاز در فاز مایع (اسفنج‌سازی واکنشی یا انحلالی)، فرونشانی مذاب و پخش قطرات مایع در فاز مایع اشاره کرد. در میان این روش‌ها، قالب‌گیری امولسیون، به ویژه با استفاده از امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی<sup>1</sup> (HIPE) به دلیل کنترل پذیری بالا و انعطاف در طراحی ساختار، به‌عنوان یک راهبرد برجسته برای تولید مواد متخلخل پیشرفته مطرح شده است [1، 2].

دسته‌ای از پلیمرهای متخلخل به نام اسفنج‌های polyHIPE<sup>2</sup> از طریق پلیمریزاسیون امولسیون‌های با درصد بالای فاز داخلی ساخته می‌شوند. مطالعات بر روی این اسفنج‌ها از دهه 1980 افزایش یافته و با اصطلاحاتی مانند اسفنج‌های میکروسلولی باز، اسفنج‌های پلیمری یا اسفنج‌های متخلخل نیز شناخته شده‌اند [3، 4]. برای سنتز این پلیمرها، امولسیون غلیظی از فاز آبی پراکنده در فاز آلی (یا بالعکس) تهیه می‌شود که به دلیل کاربرد در صنایع غذایی، دارویی، بهداشتی و نفت اهمیت دارد. پایداری امولسیون بر ساختار نهایی پلیمر تأثیر مستقیم دارد و به نوع و غلظت عامل سطح‌فعال، دما و شرایط عملیاتی وابسته است [1، 5]. امولسیون حاصل دارای ویسکوزیته بالاست و بیش از 74 درصد حجم آن فاز داخلی را تشکیل می‌دهد، که در برخی کاربردها تا 99 درصد نیز افزایش می‌یابد [2].

کنترل دقیق ریزمورفولوژی نهایی از جمله اندازه حفره‌ها، تخلخل و استحکام مکانیکی، مستقیماً به این پارامترهای سنتز وابسته است [6]. شکل 1 نحوه تشکیل اسفنج polyHIPE با استفاده از امولسیون آب در روغن (W/O) را نشان می‌دهد. برای تشکیل امولسیون آب در روغن، قطرات فاز پراکنده که شامل آب، آغازگر پلیمریزاسیون و یک نمک مانند کلرید کلسیم برای افزایش پایداری امولسیون حاصل است به آرامی به فاز پیوسته حاوی مونومر، عامل ایجاد اتصالات عرضی و عامل سطح‌فعال اضافه می‌شوند. عامل سطح‌فعال از ناپایداری امولسیون جلوگیری می‌کند. با افزایش حجم فاز پراکنده، قطرات کروی به قطره‌های چندوجهی تبدیل شده و توسط دیواره‌های نازک از یکدیگر جدا می‌گردند. پس از افزودن کامل فاز آبی، امولسیون غلیظ با حرارت به ماده‌ای جامد و پلیمری تبدیل می‌شود. نیروی موئینگی تحت خلاء یا گرمایش همرفتی دیواره‌ها را شکسته و فاز پراکنده حذف می‌شود، و پنجره‌های کوچکی بین حفره‌ها شکل می‌گیرند تا اسفنج پلیمری متخلخل با حفره‌های تقریباً کروی و پنجره‌های متصل به هم ایجاد شود [4].

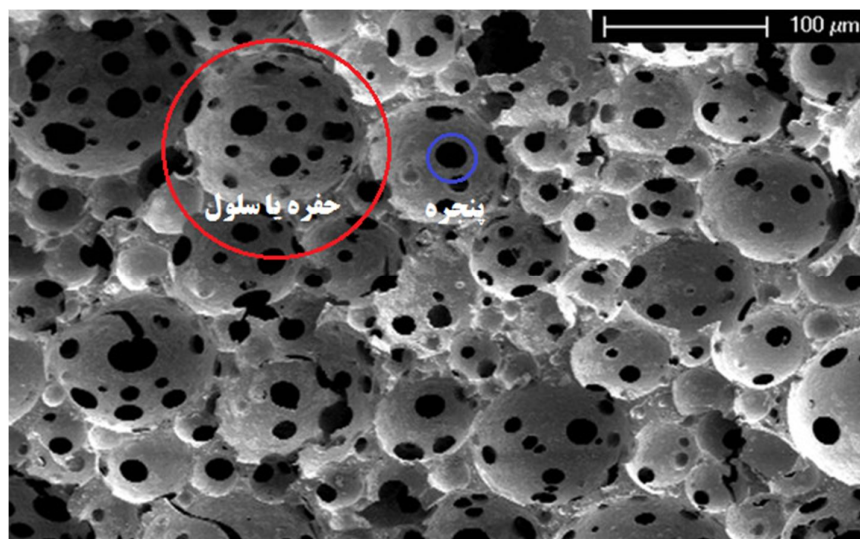
<sup>1</sup> High internal phase emulsion

<sup>2</sup> Polymerized high internal phase emulsion



شکل 1- تهیه اسفنج polyHIPE با استفاده از امولسیون آب در روغن [3]

شکل 2 ریزساختار سلول باز اسفنج‌های polyHIPE را نشان می‌دهد. در این تصویر حفره‌ها در واقع جای قطره‌های آب (فاز پراکنده) هستند که در خلال پلیمریزاسیون با لایه نازکی از فاز پیوسته احاطه و محبوس می‌شوند. بعد از اختتام پلیمریزاسیون و در عملیات خشک کردن، با خروج قطره‌های آب منافذی بین حفره‌های مجاور ایجاد می‌شود که به پنجره موسوم هستند. قطر متوسط حفره‌ها و پنجره‌ها در اسفنج‌های polyHIPE معمولاً بین 1 تا 100 میکرومتر متغیر است [1]. در اسفنج‌های پلی (استایرن-دی‌وینیل‌بنزن)، افزایش نسبت دی‌وینیل‌بنزن به استایرن، پایداری امولسیون و آب‌گریزی مخلوط مونومر را افزایش داده و اندازه قطره‌ها و حفره‌ها کاهش می‌یابد [4]. با افزایش فاز داخلی، ویسکوزیته امولسیون نیز بالا می‌رود، به‌ویژه با افزایش غلظت عامل سطح‌فعال، ماهیت و نسبت فازها ویژگی‌های ریزساختار نهایی مانند قطر منافذ، مساحت سطح و خصوصیات ساختاری دیگر (چگالی و استحکام مکانیکی) را تعیین می‌کنند. عوامل مؤثر بر اندازه حفره‌ها شامل نسبت فاز داخلی، نسبت اتصال‌دهنده عرضی، نوع و غلظت عامل سطح‌فعال، سرعت و مدت زمان اختلاط و نوع و نسبت حلال هستند. ساختار سلول باز، جایی که هر حفره به حفره‌های مجاور متصل است، به چگالی بسیار کم (حدود 0/1 گرم بر سانتی‌متر مکعب) می‌انجامد [3].



شکل 2- تصویر SEM یک نمونه اسفنج پلیمری polyHIPE [4]

برای سنتز اسفنج‌های polyHIPE می‌توان از مونومرهای مختلف با روش‌های پلیمریزاسیون رادیکال آزاد، تراکمی، توده‌ای و امولسیون استفاده کرد. به‌عنوان مثال، پلیمریزاسیون تراکمی پلی‌یورتان‌ها، اسفنج‌های اوره-فرمالدئید، فنول-فرمالدئید، ملامین-فرمالدئید و الاستومرهای پلی‌سیلوکسانی را تولید می‌کند. پلیمریزاسیون امولسیونی به دلیل اندازه کوچک ذرات، برای تولید اسفنج پلی‌وینیل‌استات استفاده می‌شود و مونومرهای وینیلی مانند استایرن و وینیل‌کلراید با روش توده‌ای، پلیمرهای polyHIPE تولید می‌کنند [7، 8]. رایج‌ترین مونومر برای ساخت اسفنج‌ها، استایرن است که امکان تهیه امولسیون پایدار را فراهم می‌کند. برای تشکیل شبکه پلیمری، حداقل یک واحد اتصال‌دهنده عرضی مانند دی‌وینیل‌بنزن (DVB) در فاز آلی لازم است. عامل سطح‌فعال نیز برای تثبیت امولسیون اضافه می‌شود و معمولاً سوربیتان مونوآلثات (SMO) و پلی‌گلیسرول پلی‌رسینولات (PGPR) استفاده می‌شوند [9]. برخلاف امولسیون‌های استاندارد، در امولسیون‌های پیکرینگ<sup>3</sup> به جای عامل سطح‌فعال از نانوذرات جامد، میکروژل‌ها یا ذرات پروتئینی برای پایدارسازی استفاده می‌شود [10، 11]. رئولوژی اینگونه امولسیون‌ها بسیار پیچیده‌تر است. امولسیون‌های رقیق (با فاز داخلی کمتر از 10%) رفتار نیوتنی داشته و ویسکوزیته آن‌ها توسط ترکیب فاز پیوسته تعیین می‌شود، در حالی که امولسیون‌های غلیظ بسیار چسبناک بوده و رفتار غیرنیوتنی از خود نشان می‌دهند. این امولسیون‌ها از نظر رئولوژیکی در دسته مایعات بینگهام قرار می‌گیرند، یعنی در تنش‌های پایین به‌عنوان جامد الاستیک عمل کرده و در تنش‌های بالاتر جریان می‌یابند [12، 13]. با این حال، چالش‌هایی در تولید در مقیاس بزرگ و پایداری بلندمدت این امولسیون‌ها هنوز نیازمند پژوهش است [14].

در سوی دیگر و به موازات پیشرفت در کنترل ساختار فیزیکی، دستیابی به انتخاب‌پذیری شیمیایی و مولکولی بالا به عاملی کلیدی در طراحی مواد جداسازی پیشرفته تبدیل شده است. در این زمینه، پلیمرهای قالب مولکولی<sup>4</sup> به‌عنوان موادی با قابلیت تشخیص و جذب انتخابی مولکول‌های هدف، انقلابی در حوزه جداسازی ایجاد کرده‌اند [8، 15]. این پلیمرها با ایجاد حفره‌های مکمل سه‌بعدی در اطراف یک مولکول الگو، حافظه مولکولی یافته و قادر به شناسایی انتخابی آن حتی در محیط‌های پیچیده هستند. روندهای پژوهشی اخیر در این حوزه، توسعه روش‌های سنتز سازگار با محیط‌زیست مانند استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق [16]، پیشرفت در تکنیک‌های تشخیص الکتروشیمیایی مبتنی بر MIP [17] و به‌ویژه طراحی مواد MIP پاسخگو به محرک‌های خارجی<sup>5</sup> را شامل می‌شود که امکان کنترل هوشمند فرآیندهای جذب و رهایش را فراهم می‌کنند [18].

با وجود انتشار مرورهای تخصصی متعدد که به‌طور جداگانه به پیشرفت‌های حوزه polyHIPE [2، 19]، کاربردهای مواد متخلخل [20]، یا فناوری MIPها در زمینه‌هایی مانند تصفیه آب [21] یا دارورسانی [22] پرداخته‌اند، یک خلأ پژوهشی مشهود وجود دارد: فقدان یک بررسی نظام‌مند و یکپارچه که پتانسیل همگرایی و ادغام ساختاری این دو فناوری مکمل را برای خلق نسل جدیدی از مواد هوشمند با عملکردهای چندگانه تحلیل کند. این ادغام استراتژیک می‌تواند نقاط قوت بی‌نظیر هر یک یعنی ساختار مکانیکی مستحکم، تخلخل پیوسته و نفوذپذیری بالای polyHIPE و انتخاب‌پذیری مولکولی بالا و قابلیت تشخیص MIP را در یک سیستم واحد ترکیب نماید. شواهد اولیه از پتانسیل

<sup>3</sup> Pickering<sup>4</sup> Molecularly imprinted polymers (MIPs)<sup>5</sup> Stimuli-responsive MIPs

تحول آفرین این رویکرد در حذف فوق سریع و انتخابی آلاینده‌ها [23، 24]، طرازیابی کاتالیزورهای ناهمگن کارآمد و قابل بازیافت [24، 25، 26] و ایجاد سیستم‌های نوین دارورسانی با رهایش کنترل شده [27، 28، 29] حکایت دارد. در همین راستا، نوآوری محوری این مقاله مروری، در ارائه چارچوبی یکپارچه و آینده‌نگر نهفته است که برای نخستین بار، مسیر همگرایی این دو فناوری پیشرفته را به صورت نظام‌مند ترسیم می‌نماید. این بررسی با تحلیل نقاط قوت و محدودیت‌های ذاتی هر فناوری، استدلال می‌کند که ادغام سلسله‌مراتبی آن‌ها می‌تواند به پارادایم جدیدی در طراحی مواد هوشمند نسل بعدی برای جداسازی بیانجامد. در این چارچوب، اسفنج‌های متخلخل polyHIPE به عنوان یک داربست ایده‌آل فیزیکی عمل می‌کنند که انتقال جرم را تسهیل نموده و بستری مستحکم برای استقرار سایت‌های فعال MIP با گزینش‌پذیری مولکولی بالا فراهم می‌آورند. بر این اساس، پس از مروری بر مبانی سنتز، کنترل ریزمورفولوژی و اصلاح شیمیایی هر دو ماده، به کاربردهای متنوع آنها در حوزه‌های جداسازی پیشرفته (شامل حذف فلزات سنگین، آلاینده‌های نوظهور و جداسازی آب/روغن)، کاتالیز سبز و سیستم‌های هوشمند تحویل دارو می‌پردازیم. در نهایت، با جمع‌بندی چالش‌های فنی موجود، چشم‌اندازهای پژوهشی آینده (از جمله توسعه مواد پاسخگو به محرک و پلتفرم‌های چندعاملی) ترسیم می‌گردد. امید است این مرور جامع، نه تنها درک عمیق‌تری از پتانسیل این مواد هیبریدی ارائه دهد، بلکه به عنوان یک راهنمای طراحی برای پژوهشگران در جهت خلق نسل آینده مواد جداسازی با کارایی و هوشمندی بی‌سابقه عمل نماید.

## 2- روش‌های سنتز پلیمرهای polyHIPE

بر اساس نوع مونومر به کاررفته در امولسیون غلیظ، اسفنج‌های polyHIPE را می‌توان از طریق پلیمریزاسیون زنجیری یا تراکمی سنتز کرد. در پلیمریزاسیون زنجیری، معمولاً مونومرهای وینیلی با پیوندهای دوگانه به کار می‌روند، در حالی که در پلیمریزاسیون تراکمی، مونومرها دارای گروه‌های عاملی هستند. نمونه‌هایی از اسفنج‌های polyHIPE حاصل از مونومرهای آب‌گریز در فاز پیوسته امولسیون‌های آب در روغن شامل پلی‌استایرن/دی‌وینیل‌بنزن [30] و پلی‌متیل‌متاکریلات/اتیلن‌گلیکول‌دی‌متاکریلات [31] هستند، و اسفنج‌هایی با مونومرهای آب‌دوست شامل پلی‌آکریلونیتریل/دی‌وینیل‌بنزن [32] و پلی‌آکریلیک‌اسید/بیس‌آکریلاماید [33] هستند. بسیاری از این پلیمرها از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی با آغازگر حرارتی سنتز می‌شوند [34]. پلیمریزاسیون تراکمی برای مونومرهای آب‌دوست انتهایی با چالش‌هایی همراه است؛ محصول جانبی واکنش، معمولاً آب، ممکن است با اجزا واکنش داده یا آن‌ها را غیرفعال کند [35]. همچنین، بسیاری از واکنش‌های مرحله‌ای در دماهای بالاتر از 100 درجه سانتی‌گراد انجام می‌شوند که برای امولسیون‌های غلیظ حاوی فاز آبی مناسب نیست. به همین دلیل، اسفنج‌های polyHIPE عمدتاً با پلیمریزاسیون زنجیری رادیکال آزاد در امولسیون‌های آب در روغن سنتز می‌شوند، زیرا این روش محدودیت‌های تراکمی را برطرف می‌کند. با این حال، سایر روش‌ها مانند پلیمریزاسیون رادیکال انتقال اتم، پلیمریزاسیون حلقه‌باز، تثبیت امولسیون‌های غلیظ با ذرات (امولسیون‌های پیکرینگ) و پلیمریزاسیون امولسیون‌های روغن در آب نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند [10، 19].

## 3- پلیمرهای قالب مولکولی

پلیمرهای قالب مولکولی دسته‌ای از پلیمرهای متخلخل هستند که برای نخستین بار توسط وولف و سارهان در سال 1972 معرفی شدند. روش‌های سنتز این پلیمرها طی سال‌ها تکامل یافته‌اند تا از خواص تشخیص مولکولی

منحصربه‌فرد آن‌ها بهره‌برداری شود. سنتز این پلیمرها حتی در آزمایشگاه‌های غیرتخصصی با تجهیزات ساده نیز امکان‌پذیر است [36, 37]. این پلیمرها بر اساس مکانیسم قفل و کلید عمل کرده و در کاربردهایی مانند میکروالکترونیک، دستگاه‌های پزشکی، فرآیندهای غشایی، کاتالیزورها و پیش‌سازهای سرامیکی یا کربن متخلخل اهمیت دارند. از دهه 1990 تاکنون، تعداد مقالات منتشرشده در این زمینه رشد چشمگیری داشته و تا سال 2012 بیش از 2200 مقاله منتشر شد [19].

سنتز پلیمرهای قالب مولکولی یک فرایند پیچیده شیمیایی است که نیازمند درک دقیق تعادل شیمیایی، ترمودینامیک، شیمی پلیمر و تئوری تشخیص مولکولی است. پلیمرها باید به اندازه کافی سفت و سخت باشند تا ساختار حفره حفظ شود و در عین حال انعطاف‌پذیری کافی داشته باشند تا تعادل سریع بین حذف و بازگشت مولکول قالب برقرار شود [6]. این پلیمرها معمولاً از مخلوط همگن مونومرها، حلال‌های پروژن<sup>6</sup> و مولکول قالب تهیه می‌شوند و پس از پلیمریزاسیون و حذف مولکول قالب، حافظه مولکولی ایجاد می‌شود که امکان بازشناسی انتخابی مولکول هدف را فراهم می‌کند [15]. انواع روش‌های سنتز شامل پلیمریزاسیون توده‌ای، الکتروپلیمریزاسیون، پلیمریزاسیون در محیط آبی [38]، حضور یون‌های فلزی [39] و پلیمریزاسیون بین‌سطحی [8] هستند. در پلیمریزاسیون توده‌ای، مونومرها اطراف مولکول قالب حل شده و با اتصال‌دهنده‌های عرضی و آغازگر، به صورت حرارتی یا فوتوشیمیایی کوپلیمریزه می‌شوند. پلیمر حاصل معمولاً ساختار نامنظم و توزیع گسترده اندازه ذرات دارد و عمدتاً به عنوان مواد استخراج فاز جامد استفاده می‌شود، اما محدودیت‌هایی مانند تعداد کم سایت‌های اتصال و اتصال ضعیف بین مولکول‌های قالب دارد. پلیمریزاسیون رسوبی جایگزین ترجیحی است و ذراتی با شکل یکنواخت و توان اتصال بالاتر تولید می‌کند. در این روش، سنتز با غلظت پایین مونومر آغاز شده و پلیمر به صورت رسوب در محلول تشکیل می‌شود. با کاهش حلالیت به کمک اتصال‌دهنده عرضی، دانه‌های پلیمری جدا و شسته می‌شوند. روش تورم و پلیمریزاسیون چندمرحله‌ای برای جلوگیری از تجمع ذرات و تولید ذرات کروی یکنواخت (5-10 میکرومتر) به کار می‌رود. پلیمریزاسیون تعلیقی نیز برای تولید ذرات کروی استفاده می‌شود؛ اجزا ابتدا در حلال آلی حل شده و سپس در حلال غیرقابل اختلاط منتقل می‌شوند، هم زده و پلیمریزاسیون انجام می‌شود. پلیمریزاسیون درجا عمدتاً برای سنتز غشاهای قالب مولکولی به کار رفته و پس از پلیمریزاسیون، مولکول قالب و حلال با شستشو حذف می‌شوند [40, 41].

پارامترهای مؤثر در عملکرد تشخیص پلیمرهای قالب مولکولی شامل کانفورماسیون و پیکربندی پلیمر، گروه‌های شیمیایی، فعل‌وانفعالات یونی، تخلخل و چگالی پلیمر هستند. انتخاب مونومرها براساس تعاملات غیرکوالانسی با مولکول قالب انجام می‌شود و اتصالات عرضی برای کنترل مورفولوژی، تثبیت سایت‌ها و تأمین استحکام مکانیکی ضروری هستند [15]. پلیمریزاسیون رادیکال آزاد رایج‌ترین روش برای مونومرهای وینیلی است و آغازگرها معمولاً در غلظت کم (≈ 1 درصد وزنی یا مولی) استفاده می‌شوند. نقش حلال پروژن در شکل‌گیری ساختار متخلخل و تعاملات مونومر-مولکول قالب اساسی است و انتخاب مولکول قالب براساس شکل، اندازه، گروه‌های عاملی و حلالیت انجام می‌شود [15, 17, 41].

<sup>6</sup> Porogen solvent

#### 4- کاربرد پلیمرهای متخلخل polyHIPE

در این بخش، کاربردهای اسفنج‌های متخلخل polyHIPE و پلیمرهای قالب مولکولی مبتنی بر آن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

##### • جداسازی

به دلیل مزایای انتقال جرم همرفتی نسبت به نفوذ مولکولی، اسفنج‌های polyHIPE در فرآیندهای جداسازی از تبادل یونی تا اولترافیلتراسیون به‌طور گسترده به کار می‌روند. این پلیمرها به سبب تخلخل بالا، سطح تماس وسیع و ساختار سه‌بعدی یکنواخت، کارایی بالایی در جذب و جداسازی مولکول‌ها و یون‌های هدف دارند. مطالعات نشان داده‌اند که ریزساختار و اندازه منافذ polyHIPE مستقیماً بر راندمان جداسازی و سرعت انتقال جرم تأثیر می‌گذارد. بنابراین، کنترل پارامترهای سنتز مانند نسبت مونومر به اتصال‌دهنده عرضی، نوع حلال و شرایط امولسیون‌سازی برای عملکرد بهینه ضروری است [42]. نمونه‌های موفق کاربرد polyHIPE در جداسازی سیستم‌های یونی و بیومولکولی، پتانسیل بالای این ساختارها را برای طراحی مواد جداسازی کارآمد و پایدار نشان می‌دهند.

##### • جذب کمپلکس فلزی

اولین گزارش کاربرد polyHIPE در جداسازی یون‌های فلزی مربوط به همکاری دانشگاه‌های تنسی و لانل در سال 1998 بود. در این مطالعه، از وینیل بنزیل کلراید و دی‌وینیل بنزن به‌عنوان اتصال‌دهنده عرضی استفاده شد. کلرید وینیل بنزیل، که می‌تواند با استرهای فسفونیک، اسید دی‌فسفونیک و استرهای فسفونات عامل‌دار شود، به‌عنوان ایجاد فضاهای خالی در ساختار polyHIPE به کار رفت. آزمایش‌های جذب یون‌های  $\text{Cu(II)}$  و  $\text{Pb(II)}$ ،  $\text{Fe(III)}$ ،  $\text{Eu(III)}$  روی نمونه‌های ژلی سنتز شده با پلیمریزاسیون امولسیونی انجام شد. نتایج نشان داد که سینتیک جداسازی در پلیمر متخلخل نسبت به پلیمر غیرمتخلخل بهبود یافته و مقاومت بیشتری در برابر تخریب ساختاری در محلول‌های با قدرت یونی بالا دارد. افزایش اتصالات عرضی جذب یون‌ها را کاهش می‌دهد، اما تخلخل بالا دسترسی بیشتری به یون‌ها فراهم می‌کند [43]. در مطالعه‌ای دیگر، از پلیمریزاسیون انتقال اتم (ATRP) برای سنتز گلوکون‌آمیدو اتیل متاکریلات (GAMA) روی polyHIPE عامل‌دار با آمین استفاده شد. سطح اسفنج با 2-برومو-2-متیل پروپیونیل برومید اصلاح و ATRP آغازگر پلیمریزاسیون بود. گروه‌های هیدروکسیل موجود بر سطح polyHIPE--PGAMA کمپلکس‌های قوی با یون‌های هدف، مانند بروم  $\text{Br}^-$ ، تشکیل می‌دهند. این پلیمر در حضور غلظت‌های کم یون بروم جداسازی مؤثر دارد و پس از شستشو در شرایط اسیدی، امکان احیای آسان و استفاده مجدد فراهم می‌شود [44]. در کاربردهای پیچیده‌تر مانند جداسازی و خالص‌سازی پلوتونیوم، رزین‌های تبادل آنیونی سنتی محدودیت‌هایی دارند: سینتیک جذب کند، شستشوی طولانی و تماس با حجم بالای مواد خطرناک. پریبل و همکاران (2018) با استفاده از امولسیون با درصد بالای فاز داخلی و کومونومر حاوی نیتروکسید، سطح polyHIPE را با پلی(4-وینیل پیریدین) اصلاح کردند. اسفنج‌ها تحت جریان کنترل‌شده به‌عنوان محیط تبادل آنیونی برای جداسازی پلوتونیوم آزمایش شدند. نتایج نشان داد که ظرفیت تبادل یونی واحد حجم در اسفنج‌های اصلاح شده بالاتر از رزین‌های تجاری است و موقعیت مکان‌های تبادل یونی در منافذ بزرگ، انتقال جرم همرفتی و راندمان جداسازی را بهبود می‌بخشد [20, 45].

### • تبادل یونی

از نخستین گزارش‌ها درباره کاربرد polyHIPE برای تبادل یونی می‌توان به مطالعه بنیسیویز و همکاران اشاره کرد. در این پژوهش، polyHIPE با استفاده از کوپلیمر وینیل بنزیل کلراید، استایرن و دی‌وینیل بنزن به‌عنوان اتصال‌دهنده عرضی سنتز شد [46]. حضور وینیل بنزیل کلراید حفرات ساختار اسفنج را افزایش داد و اصلاح سطح با سدیم تیوسولفونات محل‌های خالی بیشتری بر روی گروه‌های وینیل بنزیل کلراید ایجاد کرد. پلیمریزاسیون زنجیره‌های 4- وینیل پیریدین با نور ماوراء بنفش و بهره‌گیری از محل‌های رادیکالی آزاد انجام شد و زنجیره‌های پلی وینیل پیریدین روی سطح رشد کردند. شرایط اسیدی باعث پروتونه شدن پیریدین و ایجاد محل‌های تبادل یونی شد. آزمایش‌ها در محلول‌های 10 مولار HCl و 7 مولار HNO<sub>3</sub> نشان داد سینتیک جذب و نسبت توزیع برای یون‌های آهن و پلوتونیوم نسبت به نمونه دانه‌ای به‌طور قابل توجهی بهبود یافته است. نمونه‌هایی با کوپلیمر 4- وینیل پیریدین و فنیل فسفات بیشترین نسبت توزیع جذب آهن را داشتند، که اثر هم‌افزایی فسفونات و وینیل پیریدین را نشان می‌دهد [47]. در مطالعه دیگری، چن و همکاران polyHIPE را از طریق پلیمریزاسیون استایرن، دی‌وینیل بنزن و اتیل هگزیل اکریلات سنتز کردند و حلال تری‌کاپریل متیل آمونیوم کلرید را در غشا وارد نمودند. این پلیمر یون Cr(VI) را با عملکرد بالا حتی پس از 15 سیکل جذب و بازیابی مجدد حذف کرد و نسبت به دیگر آنیون‌ها (سولفات و نترات) و کاتیون‌ها (Mg<sup>2+</sup>، Ni<sup>2+</sup> و Cu<sup>2+</sup>) گزینش‌پذیری بالایی داشت [48]. مطالعه بارلیک و همکاران (2014) شامل سنتز polyHIPE از طریق پلیمریزاسیون امولسیون با درصد بالای فاز داخلی بود. فاز پیوسته شامل مونومرهای استایرن و دی‌وینیل بنزن و فاز پراکنده (90%) محلول آبی حاوی K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> به‌عنوان آغازگر بود. سطح اسفنج با کلرومتیلاسیون و آمیناسیون اصلاح شد تا عملکرد آنیونی افزایش یابد. اسفنج‌ها دارای ظرفیت تبادل یونی 3/01 میلی‌اکی‌والان بر گرم و توانایی جذب آب حدود 10 برابر جرم خود بودند و برای حذف Cr(VI) به‌کار رفتند. نتایج تجربی با مدل‌های لانگمویر و دوینین-رادوشکوویچ بررسی شد و میانگین انرژی آزاد جذب با مدل دوینین-رادوشکوویچ 11/18 کیلوژول بر مول بود، که فرآیند جذب از طریق تبادل یونی شیمیایی را نشان می‌دهد [36]. کادهیم و همکاران (2019) اسفنج polyHIPE را سنتز کرده و با مخلوط کردن یک فاز روغن و فاز آبی حاوی آب دیونیزه و اسید سولفوریک سطح آن را آب‌دوست کردند. سولفوناسیون منجر به افزایش غلظت گروه‌های اسید بنزن سولفونیک شد که برای تبادل یونی ضروری هستند [50]. اسفنج حاصل توانست بسته به pH آب، یون‌های نیکل و مس را از محلول با غلظت پایین (حدود 20 mg/L) با بازده حذف بالا (80-95 درصد) حذف کند. با این حال، بازیابی فلز در pH‌های مختلف عملکرد موفقیت‌آمیزی نداشت [50].

### • جداسازی آب و روغن

در سال 2016، ژانگ و همکاران اسفنج متخلخل فوق‌آب‌گریز polyHIPE از پلی‌(استایرن-دی‌وینیل بنزن) را پس از ترکیب با ذرات اکسید آهن سنتز کردند. قطره آب روی سطح این اسفنج زاویه تماس 156 درجه ایجاد کرد و ساختار فوق‌آب‌گریز و تخلخل بالا، آن را برای جداسازی انتخابی آب از آلاینده‌های روغنی مناسب ساخت. ظرفیت جذب برای حلال‌های آلی بین 24/5 تا 57/6 برابر جرم اولیه نمونه بود و حتی پس از 20 سیکل، کاهش ظرفیت جذب بسیار کم بود [51]. در مطالعه‌ای دیگر، لی و همکاران polyHIPE با ترشوندگی کنترل‌شده با دی‌اکسید کربن برای جداسازی آب و روغن بررسی کردند. غشا پلیمری با درصد بالای تخلخل و قطر و ضخامت 50 و 2 میلی‌متر تولید شد

و ترشوندگی آن در محیط آبی با خشک کردن یا اصلاح سطح با دی اکسید کربن بین آب گریز و آب دوست تغییر می کرد [52]. ژانگ و گوئو نیز اسفنج متخلخل polyHIPE را با پلی استایرن سولفوناته (SPS) به عنوان عامل تثبیت کننده سنتز کردند. فاز پیوسته شامل آکریلات بوتیل و ارتوسیلیکات تترا اتیل و فاز پراکنده آب بود. تنها پس از 5 دقیقه تابش اشعه ماوراء بنفش، 93% مولسیون غلیظ به ژل تبدیل شد، که پتانسیل تولید مداوم آن را نشان می دهد. با توجه به درهم آمیختگی SPS با داربست پلیمری، نیازی به حذف سورفکتانت نبود. پلیمر تولید شده قابلیت فشرده سازی و حذف آب را دارد و پس از خشک شدن با هوا، آماده استفاده مجدد است. ظرفیت جذب بین 11/2 تا 37/5 برابر وزن خالص بود و اسفنج ها حداقل در 20 چرخه بدون کاهش ظرفیت مورد استفاده قرار گرفتند [53، 54].

### • واکنش های شیمیایی

ویژگی های منحصر به فرد polyHIPE، از جمله امکان اصلاح شیمیایی آسان و انتقال جرم همرفتی بالا، توجه زیادی در حوزه کاتالیزور جلب کرده است. استفاده از کاتالیست های ناهمگن سازگار با محیط زیست طی دو دهه اخیر به طور چشمگیری افزایش یافته است. این کاتالیست ها قابلیت اتصال به زنجیره ها یا بسترهای جامد را دارند و بازیابی و استفاده مجدد آن ها آسان است. تحقیقات اخیر بر سنتز با هدررفت کم و استفاده از مواد دوستدار محیط زیست متمرکز بوده است. کاتالیست های مبتنی بر اسفنج های متخلخل ویژگی هایی مشابه با کاتالیست های ساخته شده از دانه های رزین یا پلیمرهای نانومتخلخل دارند و مزایایی مانند عدم ایجاد رسوب و عدم نیاز به استخراج برای بازیابی ارائه می کنند. با وجود سادگی سنتز و مزایا، این کاتالیست ها نسبت به سیستم های تک پلیمر یا رزین های سنتزی کمتر در استخراج حلال و تبادل یونی استفاده شده اند. برخی پژوهش های اخیر در این حوزه مورد بررسی قرار گرفته اند [55، 56، 57].

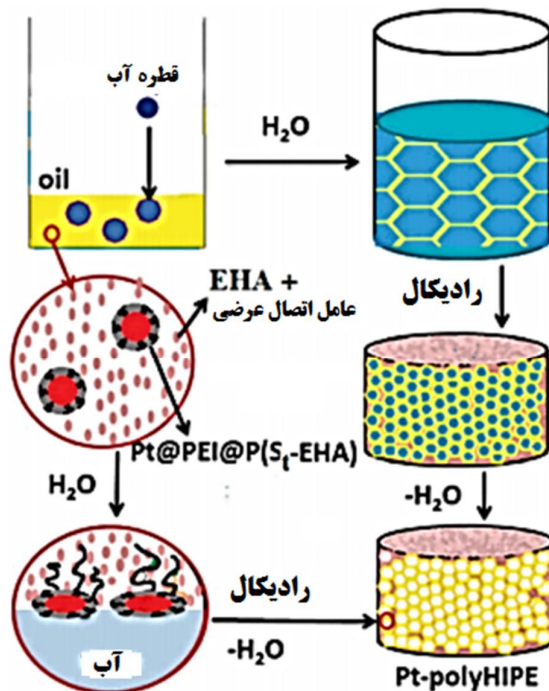
### • polyHIPE به عنوان بستر مولکول های کوچک

کرانجنگ و همکاران، اسفنج های polyHIPE را با 4/25 درصد وینیل پیریدین سنتز کردند. در طول پلیمریزاسیون، تخلخل های ریز میکرومتری ایجاد شد تا تعداد محل های فعال پیریدین سطح اسفنج افزایش یابد. این اسفنج به عنوان بستر برای کاتالیز مس در واکنش آزومتین ایمین-آلکین سیکلودیشن (CuAIAC) مورد استفاده قرار گرفت. بازدهی واکنش در حضور کلراید مس حدود 89% گزارش شد، در حالی که با استفاده از polyHIPE اصلاح نشده تنها 49% بود. کاهش درصد تبدیل عمدتاً ناشی از حلالیت کم سدیم آسکوربات بود. نویسندگان پیش بینی کردند که با بهینه سازی شرایط واکنش، عملکرد کاتالیزوری سیستم به طور قابل توجهی بهبود می یابد [25].

### • polyHIPE به عنوان بستر پراکنش نانوذرات

لیو و همکاران سطح polyHIPE تولید شده را با پلاتین اصلاح کردند. همانطور که در شکل 3 نشان داده شده است، ابتدا پلی اتیلن امین دندریتیک (PEI) با کمک کوپلیمر گلایسیدیل، استایرن و اتیل هگزیل آکریلات عامل دار شد. ترکیب این پلیمر با محلول دو فازی آب/کلروفرم و  $K_2PtCl_4$  باعث انتقال یون های  $PtCl_4$  به نواحی پروتونه شده در PEI شد و همان طور که نشان داده شده، ترکیب  $P(St-EHA)/PEI$  به پایدارسازی HIPE ها انجامید. اسفنج های تولید شده برای بررسی قابلیت بازیابی مجدد آزمایش شدند و نشان دادند که کاتالیزور حتی پس از 1500 چرخه عملکرد مناسبی دارد. نانوذرات پلاتینیوم و روبیدیوم بر سطح اسفنج کربنی polyHIPE قرار گرفتند و برای ساخت

الکتروود کربنی شیشه‌ای جهت اکسیداسیون متانول در سلول سوختی متانولی استفاده شدند. آلیاژ پلاتینیوم و روبیدیوم مقاومت الکتروود را در برابر مسمومیت با مونوکسید کربن بهبود داد. بیشترین سطح فعال و بیشترین دانسیته جریان به ترتیب متعلق به آلیاژ پلاتینیوم و روبیدیوم روی اسفنج متخلخل کربنی بود که حدود 3/5 برابر الکتروود تجاری گزارش شد. کمترین مسمومیت ناشی از CO نیز به همین الکتروود تعلق داشت. این عملکردها نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی بین مساحت سطح بالای polyHIPE و کربن نسبت به کاتالیزور تجاری کربن بی‌شکل است. ثبات بالای نانوذرات به سطح کربنی HIPE نسبت داده شده است [24].



شکل 3- طرحواره روش سنتز Pt/polyHIPE [24]

### 5- کاربردهای پلیمرهای قالب مولکولی متخلخل (MIP-polyHIPE)

#### - دارورسانی

پلیمرهای قالب مولکولی (MIP) در سیستم‌های دارورسانی به دلیل توانایی شکل‌دهی و کنترل رهایش داروها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند، اگرچه کاربرد آن‌ها هنوز در مراحل ابتدایی است [58]. دارورسانی به معنای مدیریت دقیق دارو برای دستیابی به اثر درمانی مطلوب است و طی چند دهه اخیر، فناوری‌های انتقال دارو رشد چشمگیری داشته‌اند. استراتژی‌های هدفمند، دارو را مستقیماً به محل اثر می‌رسانند و بر اثرگذاری و دوز تجویزی تأثیر می‌گذارند. برخی داروها، به‌ویژه با متابولیسم سریع، نیاز به انتشار کنترل‌شده دارند تا اثر طولانی‌مدت حاصل شود و عوارض جانبی کاهش یابد [22, 59]. پژوهشگران با تلفیق شیمی دارو، شیمی پلیمر و زیست‌مولکول‌ها، رویکردهای یکپارچه‌ای برای بهره‌گیری از اثرات هم‌افزایی داروها ارائه داده‌اند. در این زمینه، MIPها پیشرفت چشمگیری نشان داده‌اند. آلوارز-لورنزو، پوچی و همکاران نمونه‌های شاخص این سیستم‌ها را بررسی کرده‌اند. سیستم‌های دارورسانی مبتنی بر MIP برای مسیرهای موضعی پوستی و انتقال سیستمیک از طریق پوست بررسی شده‌اند. در روش موضعی، دارو مستقیماً

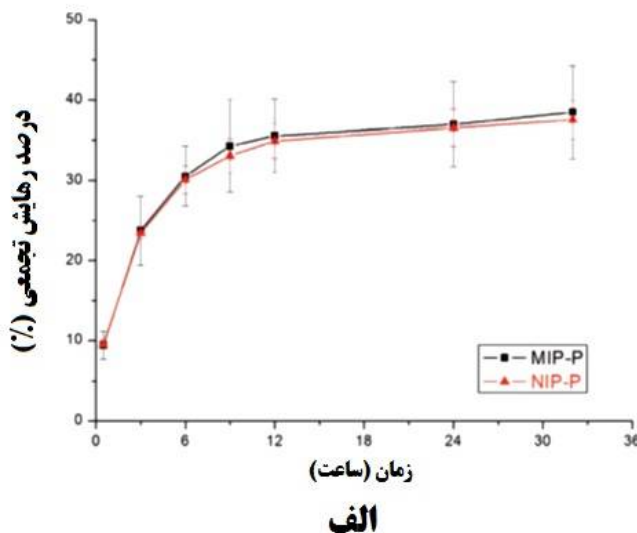
روی پوست یا غشاهای مخاطی اعمال می‌شود، مانند کرم، ژل، لوسیون یا پماد. در روش سیستمیک، مواد فعال برای توزیع در بدن از طریق پوست منتقل می‌شوند. مزایای این روش‌ها شامل دسترس پذیری بالا، عملکرد طولانی مدت، کاهش دفعات مصرف، کاهش عوارض جانبی، سطح یکنواخت پلاسمایی و بهبود اثر درمانی است.

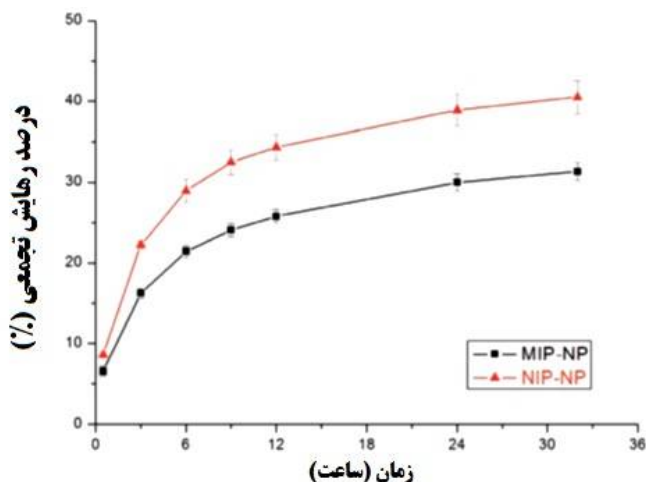
در مطالعه‌ای توسط لی و همکاران، رهایش کنترل شده سالیسیلیک اسید، یک داروی ضد تحریک و بتا-هیدروکسی اسید، با استفاده از پلیمر قالب مولکولی بررسی شد. تجویز دوزهای خفیف این دارو در روش‌های موضعی برای درمان درماتیت سبورئیک، آکنه و پسوریازیس موفقیت آمیز بود، هر چند ممکن است عوارضی مانند تحریک پوستی، سوزش و سوختگی متوسط ایجاد کند. در این مطالعه، دو نوع پلیمر قالب مولکولی تهیه و عملکرد آن‌ها مقایسه شد:

1. **پلیمر قالب مولکولی سل ژل** با مونومرهای کاربردی APTEOS و تری متوکسی فنیل سیلان و TEOS به عنوان اتصال دهنده عرضی.

2. **پلیمر قالب مولکولی آلی** با 1-(4-وینیل فنیل)-3-(3,5-بیس(تری-اورومتیل) فنیل) به عنوان مونومر عاملی. نتایج نشان داد پلیمر سل ژل با 11/6 میلی گرم دارو به ازای هر میلی گرم پلیمر (1/2 درصد)، مطابق با فرمولاسیون داروهای پوستی ظرفیت بالاتری برای رهایش سالیسیلیک اسید در محیط آبی دارد [27].

در مطالعه دیگری، رهایش نیکوتین از طریق پوست به عنوان کمکی برای ترک سیگار با استفاده از پلیمر قالب مولکولی بررسی شد. این سیستم با هدف حفظ میزان ثابت نیکوتین در پلاسمای برای کاهش میل به استعمال طراحی شد. ذرات پلیمر قالب مولکولی در حضور نیکوتین، متاکریلیک اسید و اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA) از طریق پلیمریزاسیون توده‌ای تهیه شدند و با FTIR، تحلیل حرارتی و مطالعات اتصال دارویی آنالیز شدند. میزان نفوذ نیکوتین در پوست خوک با دستگاه Franz تقریباً 655 میلی گرم در 24 ساعت، نزدیک به نمونه تجاری Nicopatch 709 میلی گرم در 24 ساعت، بود (شکل 4). نمودارهای نشان داده شده در دو شرایط قطبی و غیرقطبی میزان رهایش نیکوتین از فرمولاسیون پوستی حاوی ذرات MIP و NIP را با هم مقایسه می‌کند. همانطور که مشاهده می‌شود، عملکرد رهایش در شرایط قطبی چندان وابسته به نوع پلیمر قالب مولکولی و پلیمر بدون مولکول قالب نیست به طوری که MIP-P و NIP-P عملکرد تقریباً مشابهی دارند، اما در شرایط غیرقطبی MIP-NP نسبت به NIP-NP بهتر عمل کرد، که نشان دهنده توانایی حافظه مولکولی پلیمر برای نگهداشتن نیکوتین در پوست است [28].





ب

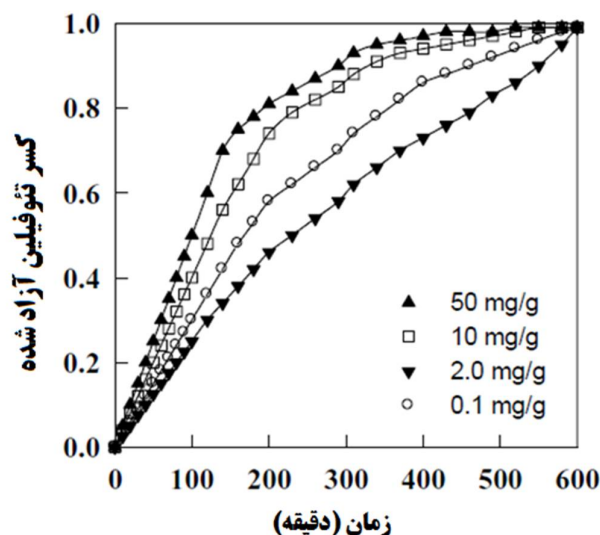
شکل 4- پروفایل رهائش نیکوتین از فرمولاسیون‌های پوستی حاوی ذرات MIP و NIP در شرایط مختلف (الف) قطبی و (ب) غیرقطبی [28]

#### - دارورسانی خوراکی

تحويل خوراکی دارو به‌عنوان روشی کارآمد با وجود برخی اثرات فیزیولوژیکی منفی بر دستگاه گوارش، مانند تحریک مخاط و تداخلات ناشی از غذا، در نظر گرفته می‌شود. در این زمینه، پلیمرهای قالب مولکولی نقش مهمی در کاربردهای درمانی خوراکی ایفا می‌کنند. در یک مطالعه، رهائش کنترل‌شده اریسپریدون (RSP)، داروی ضد روان‌پریشی کلاس مشتقات بنزیس‌اکسازول، با استفاده از نانوذرات پلیمر قالب مولکولی سنتز شده از طریق پلیمریزاسیون امولسیون بررسی شد. آنالیز SEM نشان داد که نانوذرات قالب مولکولی دارای محل‌های خاصی برای تعامل قوی با مولکول‌های RSP هستند و به همین دلیل، رهائش دارو در MIP نسبت به پلیمر بدون مولکول قالب بهبود یافته است [60]. نمونه‌های سیستم‌های دارورسانی (DDS) مبتنی بر پلیمر قالب مولکولی معمولاً در سه رویکرد طراحی می‌شوند: رهائش برنامهریزی شده، مدوله‌شده و مبتنی بر بازخورد. این سیستم‌ها برای تجویز خوراکی، چشمی، یا انتقالی دارو و همچنین به دام انداختن مواد ناخواسته در شرایط *in vivo* کاربرد دارند [61].

در برخی موارد، پلیمرهای قالب مولکولی با میزان بالای اتصال‌دهنده عرضی در حلال‌های آلی تهیه می‌شوند تا به‌عنوان مواد پایه برای سیستم‌های رهائش کنترل‌شده با شاخص درمانی مشخص مورد استفاده قرار گیرند. به‌عنوان مثال، ذرات غیرکووالانسی تئوفیلین توسط روش ولاتاکسی سنتز شدند و توانستند دارو را در بافر فسفات با pH=7 برای چندین ساعت آزاد کنند. شکل 5 پروفایل رهائش دوزهای مختلف تئوفیلین بارگذاری شده در پلیمر قالب مولکولی را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در شروع فرآیند، میزان رهائش با شیبی تند به صورت خطی در همه دوزها افزایش می‌یابد و بعد از حدود 200 دقیقه در دوزهای بیش از 10 میلی‌گرم بر گرم از شدت رهائش کاسته شده و به مقدار تقریباً ثابتی میل می‌کند. می‌توان گفت پلیمرهای قالب مولکولی انتشار کنترل‌شده‌ای را به خصوص در دوزهای بیش از 10 میلی‌گرم بر گرم ارائه کردند [62، 63، 64]. برای افزایش پایداری پلیمر قالب مولکولی و حفظ فعالیت آن در محیط آبی، آندر و همکاران پیشنهاد کردند که پلیمر و دارو در ماتریس پلیمری ثانویه‌ای

غیرقطبی قرار گیرند. این ماتریس نسبتاً آبگریز است، اما اجازه انتشار دارو را می‌دهد و محیطی فراهم می‌کند که اتصال انتخابی دارو به پلیمر قالب مولکولی حفظ شود [65].

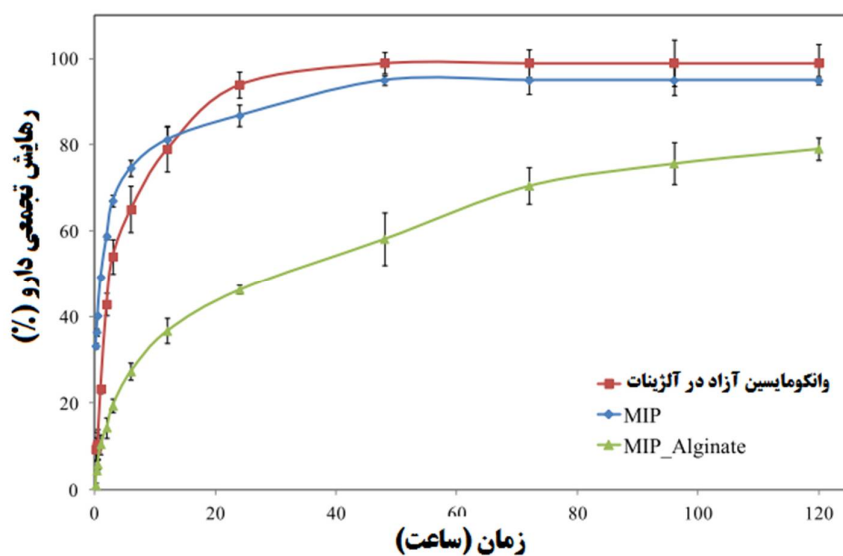


شکل 5- پروفایل ره‌ایش تئوفیلین در بافر فسفات  $\text{pH}=7$  از پلیمر قالب مولکولی [63]

#### - کاربرد در پانس‌مان‌های دارویی

پانس‌مان‌های مدرن معمولاً به‌عنوان حامل دارو عمل کرده و محیط مناسبی برای تسریع بهبود فراهم می‌کنند. وانکومایسین، آنتی‌بیوتیک مورد استفاده در عفونت‌های باکتریایی حاد، توسط پلیمر قالب مولکولی در پانس‌مان بررسی شد. با سنتز پلیمر قالب مولکولی، میزان جذب و ره‌ایش دارو بررسی گردید. آنالیز FTIR نشان داد دارو به‌طور مؤثر در پلیمر حضور دارد و افت جرم زیر  $120^\circ\text{C}$  مربوط به وانکومایسین است. ظرفیت دارویی حدود 0/07 گرم بر هر گرم پلیمر برآورد شد. ره‌ایش دارو از پلیمر قالب مولکولی محصور در آلژینات (MIP\_Alginate) طی 12 ساعت حدود 80% بود و انتشار تجمعی دارو نسبت به نمونه‌های کنترل کاهش یافت، که سرعت ترشح کند، امکان ره‌ایش مداوم دارو در درمان زخم‌های مزمن را فراهم می‌کند. مشخصات ره‌ایش دارو از MIP\_Alginate در مقایسه با سایر حامل‌ها تفاوت قابل توجهی داشت. آزادسازی دارو در شرایط آزمایشگاهی (در محیط شبیه‌سازی شده بدن) برای سه نمونه انجام شد: پلیمر قالب مولکولی حاوی وانکومایسین (MIP)، شکل آزاد وانکومایسین محصور شده در آلژینات و MIP محصور شده در آلژینات (MIP\_Alginate). پروفایل‌های آزادسازی در محلول بافری فسفات سالین (PBS) با در شکل 6 نشان داده شده‌اند. رفتار آزادسازی آنتی‌بیوتیک از MIP روندی مشابه با شکل آزاد دارو در آلژینات نشان می‌دهد و پس از 12 ساعت حدود 80% دارو در محلول PBS ره‌ا شده است. این دو پروفایل انحلال از نظر آماری تفاوت معنی‌داری ندارند. با این حال، میزان تجمعی داروی ره‌اشده از MIP کمی کمتر از وانکومایسین در آلژینات بود. تفاوت‌های آشکاری در آزادسازی وانکومایسین از نمونه MIP\_Alginate مشاهده شد. MIP محصور شده در آلژینات به مدت 48 ساعت خشک شده بود. ممکن است بخشی از دارو در طول فرآیند خشک کردن از منافذ نفوذ کرده باشد، اما این عامل اهمیت چندانی ندارد، زیرا برای MIP\_Alginate سرعت آزادسازی به‌طور محسوسی کاهش یافت؛ به‌طوری که پس از 12 ساعت تنها حدود 36% از آنتی‌بیوتیک ره‌ا شد. علاوه بر این، میزان وانکومایسین موجود در محلول PBS در 24 ساعت اول از 50% تجاوز نکرد، در حالی که این مقدار برای سایر نمونه‌های مورد مطالعه به

حدود 90% رسید. سرعت آزادسازی در روزهای بعد کاهش یافت و رهایش تجمعی دارو پس از 5 روز به 80% رسید. پروفایل رهایش دارو از MIP\_Alginate در مقایسه با سایر حامل‌های مورد مطالعه، تفاوت آماری معنی‌داری نشان داد. مقدار داروی رها شده در 24 ساعت اولیه برای مهار سویه‌های باکتریایی کافی بود و رهایش روزهای بعد کاهش یافت، بنابراین آزادسازی مداوم دوز نگهدارنده بدون تغییر پانسمان ضروری است. این ماده می‌تواند به‌عنوان پانسمان ضدباکتری برای زخم‌های طولانی‌مدت استفاده شود و این پژوهش نخستین گزارش استفاده از MIP به‌عنوان حامل دارو در پانسمان‌های مدرن است [66]. آسانوما و همکاران فرآیند قالب مولکولی را برای ارزیابی توانایی سیکلودکسترین‌ها در تشکیل مکان‌های انسداد در آب به کار بردند. سیکلودکسترین‌ها الیگومرهای حلقوی غیرسمی با 6 تا 9 واحد گلوکوپیرانوز هستند، که سطح بیرونی آن‌ها آب‌دوست و حفره داخلی نسبتاً غیرقطبی است. این سیستم‌ها می‌توانند داروهای نسبتاً آبگریز را به دام انداخته و رهایش کنترل‌شده‌ای ارائه دهند [67، 68].

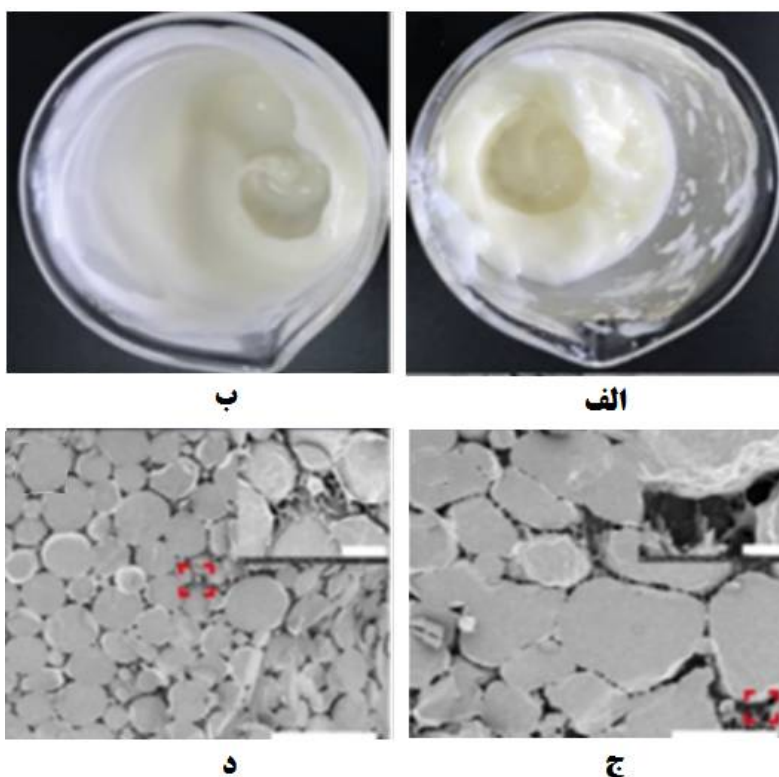


شکل 6- پروفایل رهایش وانکومایسین از MIP، MIP\_Alginate و داروی آزاد محصور شده در آلژینات [66] (Vancomycin in alginate)

### - حذف آلاینده‌ها

بو جیائو و همکاران (2018) امولسیون‌های پیکرینگ را با 87% روغن خوراکی یا نرمال هگزان در آب، تثبیت‌شده توسط پروتئین بادام‌زمینی و ذرات میکروژل، سنتز کردند. این درصد فاز پراکنده بالاترین میزان گزارش‌شده در امولسیون‌های پیکرینگ غذایی است. ذرات میکروژل مبتنی بر پروتئین بسته به pH در حالت‌های مختلف قرار می‌گیرند و با تغییر ترکیب فاز داخلی، کاربردهای متنوعی ایجاد می‌شود. به‌عنوان مثال، فاز داخلی روغن خوراکی می‌تواند جایگزین روغن‌های نیمه‌هیدروژنه گیاهی باشد و فاز داخلی نرمال هگزان الگویی برای تولید مواد متخلخل و استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی در جداسازی ارائه می‌دهد. شکل 7 نشان می‌دهد که امولسیون‌های حاصل در pHهای مختلف پایدار نیستند: الف و ج مربوط به فاز داخلی روغن در pH=3 و ب و د مربوط به فاز داخلی روغن در pH=9 هستند [11]. اسیدی یا قلیایی بودن تأثیر بسزایی در پایداری امولسیون‌های با درصد بالای فاز داخلی دارد. در این مورد، همانطور که مشاهده می‌شود امولسیون حاصل در محیط قلیایی پایداری بیشتری نسبت به محیط

اسیدی دارد به طوری که قطره‌های فاز داخلی بدون اینکه یکپارچه شده و به هم بپیوندند مدت زمان بیشتری به صورت مجزا در کنار هم باقی می‌مانند.



شکل 7- مقایسه تاثیر pH های آزمایش شده برای پایداری امولسیون [56]

ریزآلاینده‌ها معمولاً از طریق فاضلاب، زمین و آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد محیط می‌شوند و منابع آب آشامیدنی را آلوده می‌کنند. اگرچه غلظت آن‌ها کم است، مطالعات نشان داده‌اند که حتی در سطوح پایین می‌توانند در موجودات آبی تجمع یافته و افزایش یابند. یکی از دسته‌های مهم، ترکیبات برهم زننده غدد درون‌ریز (EDC) هستند که توانایی تقلید یا مسدود کردن سیستم هورمونی حیوانات را دارند. EDC ها می‌توانند باعث اختلالات تولیدمثلی (مانند سندرم تخمدان پلی‌کیستیک)، افزایش سقط خودبه‌خودی، آندومتریوز، اختلالات ایمنی و هورمونی (مانند دیابت و بلوغ زودرس) و اختلالات عصبی (مانند کم‌کاری یا پرکاری تیروئید) شوند [69].

تصفیه‌خانه‌های آب و فاضلاب به‌طور معمول برای حذف ریزآلاینده‌ها طراحی نشده‌اند. فرآیندهایی مانند انعقاد و لخته‌سازی در حذف آن‌ها چندان مؤثر نیستند، هرچند برخی آلاینده‌ها از طریق رسوب یا جذب روی ذرات حذف می‌شوند. کربن فعال برای حذف آلاینده‌های آلی آب‌گریز مناسب است، اما عملکرد آن در فاضلاب کمتر است و تحت تأثیر سینتیک جذب، غلظت جاذب و کیفیت آب قرار دارد. فرآیندهای اکسیداسیون با ازن یا اکسیداسیون پیشرفته (UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) نیز کاربرد دارند، اما قادر به حذف کامل آلاینده‌ها نیستند و ممکن است محصولات اکسیداسیون سمی‌تری ایجاد کنند، مانند آترازین و دتیل‌آترازین. فناوری‌های موجود تصفیه آب و فاضلاب برای حذف آلاینده‌های نوظهور محدودیت دارند و نیاز به روش‌های جدید، مقرون‌به‌صرفه و عملی احساس می‌شود. از آنجا که تخلیه فاضلاب

منبع اصلی ریزآلاینده‌هاست، حذف آن‌ها از پساب‌ها اهمیت ویژه‌ای دارد و به کاهش آلاینده‌های منابع آب کمک می‌کند [70]

تحقیقات نشان داده‌اند که پلیمرهای قالب مولکولی (MIP) و غیر قالب مولکولی (NIP) می‌توانند به‌طور مؤثر ریزآلاینده‌ها را از آب و فاضلاب حذف کنند. MIPها به‌ویژه برای آلاینده‌های نادر مفیدند، زیرا می‌توانند اختصاصی برای یک گروه خاص طراحی شوند، که مزیت قابل توجهی نسبت به روش‌های غیراختصاصی مانند کربن فعال است. برای مثال، روپادام و همکاران (2009) آب‌های زیرزمینی هند را با ترکیبات هیدروکربنی تا غلظت کل 1/2 میلی‌گرم در میلی‌لیتر آزمایش کردند. آب‌ها در نسبت‌های مختلف با آب مقطر مخلوط شدند تا اثر TDS و COD بر عملکرد MIP بررسی شود. نتایج نشان داد ظرفیت جذب MIP تنها زمانی کاهش می‌یابد که رقت آب کمتر از 50% باشد (TDS = 690 میلی‌گرم/لیتر و COD = 430 میلی‌گرم/لیتر)، که کاهش ظرفیت به تغییر pH ناشی از افزایش TDS نسبت داده شد [71]. یکی دیگر از کاربردهای MIP در حذف آلاینده‌ها، حذف حشره‌کش‌های پریترئوئید از محیط است. جینگ یه و همکاران نشان دادند که این حشره‌کش‌ها که در کشاورزی به‌طور گسترده استفاده می‌شوند، می‌توانند محیط را آلوده کنند و وارد رودخانه‌ها و آب‌های سطحی شوند [72]. استفاده از اسفنج‌های متخلخل با حافظه مولکولی روشی کارآمد و سریع برای حذف این ترکیبات است. این اسفنج‌ها همچنین به عنوان جاذب داروهای میکروبی، فنل و یون‌های سنگین کاربرد دارند [73، 74]. به عنوان نمونه، دیکلوفناک، یکی از آلاینده‌های محیط‌های آبی، نیازمند حذف از آب است. سنتز پلیمرهای قالب مولکولی polyHIPE با هدف‌گذاری روی دیکلوفناک، مزایایی همچون سرعت و سادگی سنتز و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده دارد. نولین ابوسامه و همکاران با استفاده از این روش توانستند دیکلوفناک را ظرف 3 دقیقه، با 10 میلی‌گرم اسفنج و در غلظت اولیه 5 میلی‌گرم لیتر و pH = 7، به‌طور کامل حذف کنند [75].

جدول 1 به منظور مقایسه نظام‌مند عملکرد اسفنج‌های polyHIPE و MIPها در حوزه‌های پژوهشی مختلف، تنظیم شده است. این جدول به‌طور خلاصه، مهم‌ترین کاربردهای این مواد، رویکردهای سنتز یا اصلاح سطح به‌کار رفته، هدف عملیاتی هر مطالعه و نتایج کلیدی به دست‌آمده را ارائه می‌دهد. همان‌گونه که از جدول برمی‌آید، PolyHIPEها عمدتاً با تمرکز بر بهبود انتقال جرم و ایجاد بسترهای فیزیکی پایدار، در کاربردهایی مانند جداسازی یونی، تصفیه آب و روغن و کاتالیز ناهمگن موفق عمل کرده‌اند. در مقابل، MIPها با تکیه بر تشخیص مولکولی و انتخاب‌پذیری بالا، بیشتر در حوزه‌های حساس و هدفمند مانند ره‌آیش کنترل‌شده دارو و حذف آلاینده‌های آلی خاص به‌کار گرفته شده‌اند. ردیف‌های پایانی جدول نیز نمونه‌هایی از مواد هیبریدی MIP-polyHIPE را نشان می‌دهند که با تلفیق دو مزیت ساختاری و عملکردی، به نتایج قابل توجهی در سرعت و انتخاب‌پذیری فرآیند دست یافته‌اند. این نمای مقایسه‌ای، درک روشنی از جایگاه تکمیلی این دو فناوری و پتانسیل آن‌ها در توسعه نسل آینده مواد جداسازی هوشمند فراهم می‌سازد.

جدول 1- مقایسه کاربردهای پلیمرهای متخلخل MIP, polyHIPE و MIP-polyHIPE

حوزه کاربرد	نوع مواد / سیستم	هدف / عملکرد اصلی	نتایج کلیدی / دستاوردها	مرجع
جذب و جداسازی فلزات	PolyHIPE عامل دار شده با وینیل بنزیل کلراید	جداسازی یون های فلزی (Fe(III), Eu(III), Cu(II), Pb(II))	بهبود سینتیک جداسازی و مقاومت بیشتر در محلول های با قدرت یونی بالا.	[46]
جذب و جداسازی فلزات	PolyHIPE-PGAMA سنتز شده با ATRP	جذب انتخابی یون برماید (Br <sup>-</sup> )	تشکیل کمپلکس قوی؛ امکان احیای آسان در شرایط اسیدی و استفاده مجدد.	[44]
جذب و جداسازی فلزات	PolyHIPE عامل دار با پلی (4- وینیل پیریدین)	جداسازی و خالص سازی پلوتونیوم	ظرفیت تبادل یونی حجمی بالاتر از رزین های تجاری؛ بهبود انتقال جرم.	[45]
تبادل یونی	PolyHIPE عامل دار با کوپلیمر 4- وینیل پیریدین و فنیل فسفات	جذب یون های آهن و پلوتونیوم در محیط اسیدی	بهبود سینتیک جذب و نسبت توزیع؛ اثر هم افزایی فسفونات و پیریدین.	[47]
تبادل یونی	PolyHIPE حاوی Aliquat 336	حذف گزینشی یون Cr(VI)	عملکرد بالا پس از 15 چرخه؛ گزینش پذیری بالا.	[48]
تبادل یونی	PolyHIPE سولفونه شده	حذف یون های نیکل و مس از آب	بازده حذف 80-95 درصد در غلظت های پایین (~20 mg/L).	[50], [23]
جداسازی آب و روغن	PolyHIPE فوق آب گریز (P(St)-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> با DVB)	جذب و بازیابی حلال های آلی و روغن	زاویه تماس 156°؛ ظرفیت جذب 57,6-24,5 برابری؛ پایداری پس از 20 چرخه.	[51]
جداسازی آب و روغن	PolyHIPE با ترشوندگی کنترل شده با CO <sub>2</sub>	جداسازی انتخابی آب و روغن	قابلیت تغییر رفتار سطح از آب گریز به آب دوست به صورت کنترل شده.	[52]
جداسازی آب و روغن	PolyHIPE پایدار شده با پلی استایرن سولفونات (SPS)	بازیابی روغن ریخته شده	تبدیل سریع به ژل (93% در 5 دقیقه) با UV؛ قابلیت فشرده سازی و استفاده مجدد.	[53]
کاتالیز ناهمگن	PolyHIPE حاوی 4- وینیل پیریدین	بستر کاتالیست مس برای واکنش CuAIAC	افزایش بازده واکنش از 49% به 89%.	[25]
کاتالیز ناهمگن	PolyHIPE عامل دار با نانوذرات Pt/Ru	الکتروود برای اکسیداسیون متانول	پایداری بالا (1500 چرخه)؛ دانسیته جریان 3/5 برابر الکتروود تجاری.	[24]
دارورسانی (پوستی)	MIP سل-ژل و MIP آلی برای سالیسیلیک اسید	رهایش کنترل شده سالیسیلیک اسید	MIP سل-ژل ظرفیت بالاتری داشت (11/6 mg/g).	[27]
دارورسانی (پوستی)	MIP برای نیکوتین	رهایش ترانس درمال نیکوتین	نفوذ 655 mg/24h (نزدیک به نمونه تجاری)؛ MIP عملکرد بهتری نشان داد.	[28]
دارورسانی (خوراکی)	نانوذرات MIP برای اریسپریدون (RSP)	رهایش کنترل شده RSP	MIP ها سایت های اختصاصی برای تعامل قوی با دارو داشتند.	[60]

[62]، [63]، [64]	MIP رهایش کنترل شده تری نسبت به پلیمر غیر قالب (NIP) ارائه کرد.	رهایش کنترل شده تئوفیلین	MIP برای تئوفیلین	دارورسانی (خوراکی)
[66]	رهایش مداوم (~80 درصد طی 12 ساعت)؛ مناسب برای زخم‌های مزمن.	رهایش کنترل شده وانکومایسین برای زخم	MIP محصور در آلزینات برای وانکومایسین	پانسمان‌های دارویی
[75]	حذف کامل در 3 دقیقه با 10 میلی‌گرم جاذب.	حذف سریع دیکلوفناک از آب	MIP-polyHIPE برای دیکلوفناک	حذف آلاینده‌های آب
[71]	ظرفیت جذب MIP تنها در رقت کمتر از 50% آب کاهش یافت.	حذف PAHs از آب‌های زیرزمینی	MIP برای هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای (PAHs)	حذف آلاینده‌های آب
[72]	کارایی در حذف انتخابی این ترکیبات.	حذف آلاینده‌های استروژنی از آب	MIP برای استروژن‌های فنولی	حذف آلاینده‌های آب
[74]	ارائه روشی کارآمد و سریع برای حذف این ترکیبات.	حذف آفت‌کش‌ها از محیط آبی	MIP برای حشره‌کش‌های پریترئوئیدی	حذف آلاینده‌های آب

### 6- جمع‌بندی

این مقاله مروری به بررسی سیستماتیک کاربردهای دو گروه مهم از مواد پیشرفته اسفنج‌های پلیمری متخلخل حاصل از امولسیون‌های با درصد بالای فاز درونی (polyHIPE) و پلیمرهای قالب مولکولی (MIP) در فرآیندهای جداسازی و حوزه‌های مرتبط پرداخت. مطالعه حاضر به وضوح نشان داد که موفقیت این مواد در گرو درک عمیق و مهندسی دقیق رابطه سه‌گانه سنتز، ساختار و عملکرد است. کنترل پارامترهای کلیدی سنتز از قبیل نوع مونومر، اتصال‌دهنده عرضی، عامل پایدارساز و نسبت فازها، تعیین‌کننده نهایی ریزساختار (اندازه حفره، تخلخل، سطح ویژه) و در نتیجه، خواص مکانیکی و انتقالی مواد است. ظهور روش‌های نوینی مانند امولسیون‌های پیکرینگ، افق‌های جدیدی برای تولید سبتر و پایدارتر این ساختارهای متخلخل گشوده است. در حوزه کاربرد، polyHIPE ها به دلیل دارا بودن ساختار سه‌بعدی متخلخل باز، استحکام مکانیکی مناسب و قابلیت اصلاح شیمیایی آسان، به عنوان بسترهایی ایده‌آل برای جداسازی در مقیاس حجمی عمل می‌کنند. کاربرد موفق آن‌ها در جذب و بازیابی فلزات سنگین، تصفیه آب و جداسازی نفت از آب، و نیز به‌عنوان پایه‌ای پایدار برای تثبیت کاتالیست‌ها در واکنش‌های ناهمگن، گواهی بر این مدعاست. از سوی دیگر، MIPها با ارائه انتخاب‌پذیری مولکولی بی‌نظیر، امکان مواجهه با چالش‌های پیچیده‌تر را فراهم می‌سازند. توانایی این مواد در تشخیص و جداسازی هدفمند مولکول‌های خاص، از داروها در سیستم‌های رهایش کنترل شده تا آلاینده‌های نوظهور در منابع آبی، آن‌ها را به ابزاری قدرتمند در فناوری‌های تشخیصی و جداسازی پیشرفته تبدیل کرده است.

با این وجود، نقطه اوج و نوآوری آتی در همگرایی هوشمندانه این دو فناوری نهفته است. همان‌طور که نمونه‌های اولیه هیبریدهای MIP-polyHIPE نشان می‌دهند، ترکیب داربست فیزیکی مستحکم و نفوذپذیر polyHIPE با سایت‌های تشخیص مولکولی MIP می‌تواند به ایجاد نسل جدیدی از مواد هوشمند چندمنظوره بینجامد. این مواد ترکیبی قادر خواهند بود با سرعت بالا (به لطف تخلخل باز) و انتخاب‌پذیری دقیق (به لطف حافظه مولکولی)، هم‌زمان چندین

عملیات جداسازی یا تشخیص را انجام دهند. جهت گیری های پژوهشی آینده باید معطوف به غلبه بر چالش های کنونی از جمله بهبود پایداری مکانیکی و شیمیایی طولانی مدت، توسعه روش های سنتز مقیاس پذیر و مقرون به صرفه، و به ویژه طرازیابی مواد پاسخگو به محرک های چندگانه باشد. طراحی موادی که خواص سطحی یا تخلخل آن ها با محرک هایی مانند pH، دما یا نور به طور برگشت پذیر تغییر کند، امکان کنترل دینامیک و هوشمند فرآیندهای جداسازی را فراهم خواهد آورد. در نهایت، می توان نتیجه گرفت که polyHIPE ها و MIP ها، هر یک به تنهایی و به ویژه در قالب مواد ترکیبی، دارای پتانسیل تحول آفرینی برای ارائه راه حل های پایدار، کارآمد و اقتصادی در مواجهه با برخی از پیچیده ترین چالش های قرن حاضر، از حفظ سلامت محیط زیست و امنیت آبی گرفته تا پیشرفت در پزشکی شخصی و صنایع شیمیایی سبز هستند. تحقق این پتانسیل نیازمند همکاری میان رشته ای مستمر بین شیمی دانان، مهندسان مواد و محققان علوم زیستی است.

## 7- تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت و اعتبارات دانشگاه گلستان انجام شده است.

## 8- منابع

- [1] S. Berro, A. Noël, B. Le Droumaguet, et al., "From plastic to silicone: the novelties in porous polymer fabrications", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, Article ID 692789, 2015.
- [2] C. Lok and R. Shamsudin, "Application of molecularly imprinted polymers in food sample analysis—a perspective", *International Food Research Journal*, vol. 16, no. 2, pp. 127–140, 2009.
- [3] M. S. Silverstein, N. R. Cameron, and M. A. Hillmyer, *Porous Polymers*, John Wiley & Sons, 2011.
- [4] A. Szczurek, V. Fierro, A. Celzard, et al., "Tannin-based monoliths from emulsion-templating", *Materials & Design*, vol. 79, pp. 115–126, 2015.
- [5] N. R. Cameron, D. C. Sherrington, L. R. Hutchings, et al., "Chemical modification of monolithic poly(styrene–divinylbenzene) polyHIPE® materials", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 6, no. 5, pp. 719–726, 1996.
- [6] K. Rostamizadeh, H. Abdollahi, and C. Parsajoo, "Synthesis, optimization, and characterization of molecularly imprinted nanoparticles", *International Nano Letters*, vol. 3, no. 1, article 20, 2013.
- [7] T. Zhang, R. A. Sanguramath, S. Israel, et al., "Emulsion templating: porous polymers and beyond", *Macromolecules*, vol. 52, no. 15, pp. 5445–5479, 2019.
- [8] I. Gurevitch and M. S. Silverstein, "Polymerized Pickering HIPEs: effects of synthesis parameters on porous structure", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 48, no. 7, pp. 1516–1525, 2010.
- [9] M. P. Tebboth, "Macroporous polymer mixers", PhD Thesis, University of Birmingham, 2015.
- [10] D. Barby and Z. Haq, "Low density porous cross-linked polymeric materials and their preparation and use as carriers for included liquids", U.S. Patent 4,522,953, 1985.
- [11] E. C. Torquato, J. D. Mendez, S. L. Karsten, et al., "Synthesis of porous polymeric supports with PolyHIPE structures based on styrene–divinylbenzene copolymers", *Macromolecular Symposia*, vol. 389, no. 1, article 1900036, 2020.
- [12] U. S. Ramelow and S. Pingili, "Synthesis of ethylene glycol dimethacrylate–methyl methacrylate copolymers, determination of their reactivity ratios, and a study of dopant and temperature effects on their conductivities", *Polymers*, vol. 2, no. 3, pp. 265–285, 2010.
- [13] N. N. S. Subri, A. M. S. Shahrin, S. B. A. Hamid, et al., "Synthesis of poly(acrylonitrile–co–divinylbenzene–co–vinylbenzyl chloride)-derived hypercrosslinked polymer microspheres and a

- preliminary evaluation of their potential for the solid-phase capture of pharmaceuticals", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, no. 2, article 45677, 2018.
- [14] S. Nesrinne and A. Djamel, "Synthesis, characterization and rheological behavior of pH-sensitive poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels", *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, no. 4, pp. 539–547, 2017.
- [15] C. Xiao, Y. Wang, Z. Zhang, et al., "Synthesis of emulsion-templated macroporous materials via Diels–Alder polymerization", *Polymer*, vol. 110, pp. 74–79, 2017.
- [16] N. Cameron and D. Sherrington, "High internal phase emulsions (HIPEs)—structure, properties and use in polymer preparation", in *Biopolymers: Liquid Crystalline Polymers Phase Emulsion*, vol. 126, pp. 163–214, Springer, 1996.
- [17] M. S. Silverstein, "PolyHIPEs: recent advances in emulsion-templated porous polymers", *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 1, pp. 199–234, 2014.
- [18] X. Guan, H. Jiang, J. Lin, et al., "Pickering emulsions: Microgels as alternative surfactants", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 73, article 101827, 2024.
- [19] K. Vasilev, S. L. McArthur, and H. J. Griesser, "Tailoring the surface functionalities of titania nanotube arrays", *Biomaterials*, vol. 31, no. 3, pp. 532–540, 2010.
- [20] S. D. Kimmins and N. R. Cameron, "Functional porous polymers by emulsion templating: recent advances", *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 2, pp. 211–225, 2011.
- [21] K. Rohm, I. Manas-Zloczower, and D. L. Feke, "Poly (HIPE) morphology, crosslink density, and mechanical properties influenced by surfactant concentration and composition", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 583, article 123913, 2019.
- [22] H. Yan and K. H. Row, "Characteristic and synthetic approach of molecularly imprinted polymer", *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 7, no. 5, pp. 155–178, 2006.
- [23] B. Si and E. Song, "Molecularly imprinted polymers for the selective detection of multi-analyte neurotransmitters", *Microelectronic Engineering*, vol. 187, pp. 58–65, 2018.
- [24] A. Murray and B. Örmeci, "Application of molecularly imprinted and non-imprinted polymers for removal of emerging contaminants in water and wastewater treatment: a review", *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 19, no. 9, pp. 3820–3830, 2012.
- [25] J. Matsui, O. Doblhoff-Dier, T. Kitade, et al., "Molecular recognition in continuous polymer rods prepared by a molecular imprinting technique", *Analytical Chemistry*, vol. 65, no. 17, pp. 2223–2224, 1993.
- [26] M. B. Kudupoje, "Molecularly imprinted polymers synthesized as adsorbents for ergot alkaloids: characterization and in vitro and ex vivo assessment of effects on ergot alkaloid bioavailability", PhD Thesis, University of Saskatchewan, 2017.
- [27] S. Hasanova, A. Ait Lahcen, and E. Zor, "Recent advances in molecular imprinting techniques for the electrochemical analysis of chiral compounds", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis Open*, vol. 4, article 100046, 2024.
- [28] A. Mokhtari, M. Barati, H. Karimian, et al., "A molecularly imprinted polymerized high internal phase emulsion adsorbent for sensitive chemiluminescence determination of clopidogrel", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 265, article 120371, 2022.
- [29] C. Hsieh and S. Chung, "High thermal conductivity epoxy molding compound filled with a combustion synthesized AlN powder", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, no. 5, pp. 4734–4740, 2006.
- [30] E. Mert, M. Kaya, and H. Yıldırım, "Preparation and characterization of polyester–glycidyl methacrylate polyHIPE monoliths to use in heavy metal removal", *Designed Monomers and Polymers*, vol. 15, no. 2, pp. 113–126, 2012.

- [31] J. Pribyl, J. Hein, and B. Benicewicz, "High-capacity poly(4-vinylpyridine) grafted polyHIPE foams for efficient plutonium separation and purification", *ACS Omega*, vol. 3, no. 7, pp. 8181–8189, 2018.
- [32] S. Iftekhhar, G. Heidari, N. Amanat, et al., "Porous materials for the recovery of rare earth elements, platinum group metals, and other valuable metals: a review", *Environmental Chemistry Letters*, vol. 20, no. 6, pp. 3697–3746, 2022.
- [33] B. Benicewicz, J. Huang, M. Dietz, et al., "Open-celled polymeric foam monoliths for heavy metal separations study", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 235, no. 1, pp. 31–35, 1998.
- [34] T. Carter, M. Hampden-Smith, T. McCleskey, et al., "New functional materials for heavy metal sorption: 'Supramolecular' attachment of thiols to mesoporous silica substrates", *Chemical Communications*, no. 43, pp. 5583–5585, 2008.
- [35] J. Chen, L. Mai, and K. Hsu, "Cr (VI) separation by PolyHIPE membrane immobilized with Aliquat 336 by solvent-nonsolvent method", *Membrane Water Treatment*, vol. 8, no. 6, pp. 575–590, 2017.
- [36] N. Barlık, Ö. Ünal, M. Arica, et al., "Surface modification of monolithic PolyHIPE polymers for anionic functionality and their ion exchange behavior", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 29, article 42262, 2015.
- [37] N. Zhang, Y. Qi, Y. Zhang, et al., "Superhydrophobic P(St-DVB) foam prepared by the high internal phase emulsion technique for oil spill recovery", *Chemical Engineering Journal*, vol. 298, pp. 117–124, 2016.
- [38] L. Lei, Z. Zhang, X. Wang, et al., "Highly porous poly(high internal phase emulsion) membranes with 'open-cell' structure and CO<sub>2</sub>-switchable wettability used for controlled oil/water separation", *Langmuir*, vol. 33, no. 43, pp. 11936–11944, 2017.
- [39] T. Zhang and Q. Guo, "Continuous preparation of polyHIPE monoliths from ionomer-stabilized high internal phase emulsions (HIPEs) for efficient recovery of spilled oils", *Chemical Engineering Journal*, vol. 307, pp. 812–819, 2017.
- [40] M. Kadhim, A. Oila, and S. Bull, "PolyHIPEs for water treatment", *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1310, no. 1, article 012002, 2019.
- [41] M. Ahmadi, A. Mokhtari, G. Bahlakeh, et al., "Flow injection chemiluminescence determination of ethion and computational investigation of the adsorption process on molecularly imprinted polymerized high internal phase emulsion", *Luminescence*, vol. 37, no. 9, pp. 1514–1523, 2022.
- [42] M. Maleki, M. Shokouhimehr, H. Karimian, et al., "Three-dimensionally interconnected porous boron nitride foam derived from polymeric foams", *RSC Advances*, vol. 6, no. 56, pp. 51426–51434, 2016.
- [43] D. Cole-Hamilton, "Homogeneous catalysis—new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling", *Science*, vol. 299, no. 5613, pp. 1702–1706, 2003.
- [44] F. Cozzi, "Immobilization of organic catalysts: when, why, and how", *Advanced Synthesis & Catalysis*, vol. 348, no. 12–13, pp. 1367–1390, 2006.
- [45] S. Kobayashi and R. Akiyama, "Renaissance of immobilized catalysts: new types of polymer-supported catalysts, 'microencapsulated catalysts', which enable environmentally benign and powerful high-throughput organic synthesis", *Chemical Communications*, no. 4, pp. 449–460, 2003.
- [46] A. Koler, T. Kotnik, U. Maver, et al., "Poly(4-vinylpyridine) polyHIPEs as catalysts for cycloaddition click reaction", *Polymer*, vol. 126, pp. 402–407, 2017.
- [47] H. Liu, H. Wang, Y. Liu, et al., "Dendritic amphiphile mediated one-pot preparation of 3D Pt nanoparticles-decorated PolyHIPE as a durable and well-recyclable catalyst", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 37, pp. 20885–20892, 2015.
- [48] G. Sarhan, "Angew. Chem.", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 11, no. 5, pp. 364, 1972.

- [49] R. Suedee, T. Srichana, and T. Rattananont, "Enantioselective release of controlled delivery granules based on molecularly imprinted polymers", *Drug Delivery*, vol. 9, no. 1, pp. 19–30, 2002.
- [50] C. Alvarez-Lorenzo and A. Concheiro, "Smart drug delivery systems: from fundamentals to the clinic", *Chemical Communications*, vol. 50, no. 58, pp. 7743–7765, 2014.
- [51] S. Sajad and M. R. Moghbeli, "Preparation of highly open-porous functionalized PolyHIPE monoliths via emulsion templating for catalyst surface immobilization and thiophene chemical oxidation", *Colloid and Polymer Science*, vol. 299, no. 9, pp. 1419–1437, 2021.
- [52] B. Li, Z. Chen, X. Hu, et al., "Water-compatible silica sol–gel molecularly imprinted polymer as a potential delivery system for the controlled release of salicylic acid", *Journal of Molecular Recognition*, vol. 27, no. 9, pp. 559–565, 2014.
- [53] A. Ruela, E. Figueiredo, and G. Pereira, "Molecularly imprinted polymers as nicotine transdermal delivery systems", *Chemical Engineering Journal*, vol. 248, pp. 1–8, 2014.
- [54] E. Asadi, A. Abdollahi, M. Abdouss, et al., "Synthesis, recognition and evaluation of molecularly imprinted polymer nanoparticle using miniemulsion polymerization for controlled release and analysis of risperidone in human plasma samples", *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 31, no. 6, pp. 1028–1035, 2014.
- [55] D. Yourtee, S. Tong, J. Holder, et al., "The stability of methacrylate biomaterials when enzyme challenged: kinetic and systematic evaluations", *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 57, no. 4, pp. 522–531, 2001.
- [56] C. Alvarez-Lorenzo and A. Concheiro, "Molecularly imprinted polymers for drug delivery", *Journal of Chromatography B*, vol. 804, no. 1, pp. 231–245, 2004.
- [57] M. Norell, H. Andersson, and I. Nicholls, "Theophylline molecularly imprinted polymer dissociation kinetics: a novel sustained release drug dosage mechanism", *Journal of Molecular Recognition*, vol. 11, no. 1–6, pp. 98–102, 1998.
- [58] G. Vlatakis, L. Andersson, R. Müller, et al., "Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting", *Nature*, vol. 361, no. 6413, pp. 645–647, 1993.
- [59] C. Allender, K. Brain, and C. Stroud, "Pharmaceutical applications for molecularly imprinted polymers", *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 195, no. 1–2, pp. 39–43, 2000.
- [60] N. Sanadgol and J. Wackerlig, "Developments of smart drug-delivery systems based on magnetic molecularly imprinted polymers for targeted cancer therapy: a short review", *Pharmaceutics*, vol. 12, no. 9, article 831, 2020.
- [61] J. Kurczewska, M. Cegłowski, and G. Schroeder, "Molecularly imprinted polymer as drug delivery carrier in alginate dressing", *Materials Letters*, vol. 201, pp. 46–49, 2017.
- [62] H. Asanuma, T. Hishiya, and M. Komiyama, "Tailor-made receptors by molecular imprinting", *Advanced Materials*, vol. 12, no. 14, pp. 1019–1030, 2000.
- [63] D. Bibby, N. Davies, and I. Tucker, "Mechanisms by which cyclodextrins modify drug release from polymeric drug delivery systems", *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 197, no. 1–2, pp. 1–11, 2000.
- [64] B. Jiao, A. Shi, Q. Wang, et al., "High-internal-phase Pickering emulsions stabilized solely by peanut-protein-isolate microgel particles with multiple potential applications", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, no. 30, pp. 9274–9278, 2018.
- [65] R. Krupadam, M. Khan, and S. Wate, "Removal of probable human carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated water using molecularly imprinted polymer", *Water Research*, vol. 44, no. 3, pp. 681–688, 2010.
- [66] M. Marć, N. Jatkowska, J. Płotka-Wasyłka, et al., "Molecularly imprinted polymers based on deep eutectic solvents as a greenest materials for selective extraction of emerging contaminants from complex samples", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 178, article 117837, 2024.

- [67] Y. Lin, K. Sui, Y. Chen, et al., "Removal of phenolic estrogen pollutants from different sources of water using molecularly imprinted polymeric microspheres", *Environmental Pollution*, vol. 153, no. 2, pp. 483–491, 2008.
- [68] F. Mumtaz, M. Atif, F. Naz, et al., "Advanced Hybrid Molecular Imprinted Polymers for Antibiotics Remediation from Wastewater", *ChemBioEng Reviews*, vol. 11, no. 3, pp. 495–512, 2024.
- [69] J. Ye, M. Tian, M. Wang, et al., "Enantioselective environmental toxicology of chiral pesticides", *Chemical Research in Toxicology*, vol. 28, no. 3, pp. 325–338, 2015.
- [70] A. H. Kamel and H. S. Abd-Rabboh, "Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers for the detection of chlorophenols as emergent distributing chemicals (EDCs): a review", *Analytical Methods*, vol. 16, no. 25, pp. 4024–4040, 2024.
- [71] A. Zamora-Gálvez, C. Mayorga-Martínez, E. Mayorga-Martínez, et al., "Molecularly imprinted polymer-decorated magnetite nanoparticles for selective sulfonamide detection", *Analytical Chemistry*, vol. 88, no. 7, pp. 3578–3584, 2016.
- [72] S. H. Huo, M. Qin, X. Zhang, et al., "Dual-template molecularly imprinted magnetic covalent organic framework for selective extraction of bisphenols", *Chemical Engineering Journal*, vol. 511, article 161987, 2025.
- [73] J. Pan, H. Liu, W. Zhu, et al., "Switched recognition and release ability of temperature responsive molecularly imprinted polymers based on magnetic halloysite nanotubes", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 33, pp. 17167–17175, 2012.
- [74] N. Samah, M. Kassim, M. Yusoff, et al., "Molecularly imprinted polymer for the removal of diclofenac from water: synthesis and characterization", *Science of the Total Environment*, vol. 631, pp. 1534–1543, 2018.
- [75] L. R. Fonseca, M. A. S. Santos, T. J. Silva, et al., "High internal phase water-in-oil emulsions: Trends and challenges on production and stabilization", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 102, no. 3, pp. 509–520, 2025.
- [76] M. V. Sullivan, P. Lasserre, C. Blackburn, et al., "Stimuli-responsive molecularly imprinted materials: fundamentals and applications", *Responsive Materials*, vol. 3, no. 1, article e20240032, 2025.