# تهیه و مشخصه یابی نانوکپسول‌های کوپلیمر استایرن-اکریلونیتریل حاوی آلکید رزین برپایه روغن نارگیل برای پوشش‌های خودترمیم‌شونده

# رویا ملک خویان1، سعید نوری خراسانی2، رسول اسمعیلی نیسیانی3

# 1 دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، کدپستی 841568311، r.malek@ce.iut.ac.ir

# 2 دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، کدپستی 841568311، saied@cc.iut.ac.ir

# 3 دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، کدپستی 841568311،r.esmaeely@pd.iut.ac.ir

**چکیده**

در این پژوهش از روش الکترواسپری برای کپسوله کردن روغن نارگیل به عنوان عامل ترمیم، در پوسته کوپلیمر استایرن اکریلو نیتریل (SAN) استفاده شد. تاثیر فاصله نوک سوزن از جمع‌کننده، شدت جریان و ولتاژ بین دو الکترود، که پارامترهای موثر و مهم در فرآیند الکترواسپری هستند، بر روی شکل و مورفولوژی کپسول‌ها بررسی شد. تشکیل کپسول‌ها، ساختار شیمیایی، مورفولوژی سطح و اندازه آن‌ها به ترتیب توسط میکروسکوپ نوری[[1]](#footnote-1)، آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز[[2]](#footnote-2) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی[[3]](#footnote-3) صورت پذیرفت . طیف‌های بدست آمده از آزمون طیف سنجی مادون قرمز عدم واکنش عامل ترمیم (آلکید رزین برپایه روغن نارگیل) با پوسته (کوپلیمر استایرن-اکریلونیتریل) کپسول‌ها را تایید نمود، همچنین بررسی ریخت شناسی، اندازه ذرات را حدود 900 نانومتر نشان داد و سطحی ناهموار مشاهده شد.

**کلید واژگان**: ذخیره سازی، نانوکپسول، الکترواسپری، روغن نارگیل، خود ترمیم شوندگی

**1- مقدمه**

پوشش‌های آلی، متداول‌ترین و مقرون به صرفه‌ترین روش برای محافظت فلزات، در برابر خوردگی می‌باشند. نقش اصلی پوشش‌های پلیمری آلی در حفاظت از خوردگی و ایجاد یک مانع[[4]](#footnote-4) متراکم در برابر گونه‌های خورنده است. فرآیندهای خوردگی پس از آسیب دیدن مانع محافظتی (پوشش)، تسریع می‌یابند. بنابراین، به منظور تأمین اثر حفاظتی دراز مدت، فعالیت خودترمیم‌شوندگی نقص‌ها در پوشش­ها ضروری است[[1](#_ENREF_1)].

استفاده از پوشش‌های خودترمیم‌شونده در بسیاری از تحقیقات مورد توجه قرار گرفته است. پلیمرهای خود ترمیم شونده پتانسیل بالایی در بسیاری از کاربرد­ها داشته و موجب افزایش عمر مفید ساختار­ها و کاهش هزینه نگهداری خواهد شد. برای ساخت و توسعه مواد خود ترمیم شونده ساز و کارهای فراوانی ارائه شده و توسعه یافته که از جمله کاربردی ترین آنها رهایش عامل ترمیم از کپسول و الیاف حامل عامل ترمیم است . در این روش عوامل فعال در یک کپسول با پوسته نگه دارنده ذخیره شده و در ماتریس پلیمری قرار خواهند گرفت. زمانی که پوشش دچار آسیب یا ترک شود، این عوامل در محل آسیب آزاد شده و موجب ترمیم خودبه‌خودی پوشش خواهند شد. نتایج تحقیقات انجام شده نشان می­دهند که انتخاب و بهینه سازی مکانیزم ترمیم جهت دست‌یابی به بازده مطلوب ضروری است [[1](#_ENREF_1)].

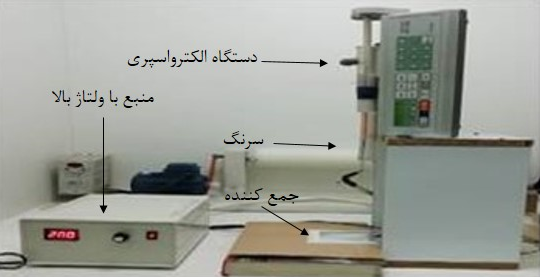
روغن‌های گیاهی مانند روغن بزرک، روغن جلا و روغن نارگیل ، ارزان، ایمن برای کارکردن و دوستدار محیط زیست هستند. این دلایل باعث استفاده راحت آن‌ها در پوشش­دهی فلزات در مقیاس بالا شده است و برای استفاده در انواع صنایع کاربرد دارند. روغن نارگیل به عنوان روغن غیرخشک‌شونده ، مقداری اسید چرب اشباع دارد و در مقایسه با روغن بزرک و روغن جلا در ساختار آن تعداد زیادی پیوند غیراشباع وجود ندارد. برای سال‌های طولانی از این روغن در رنگ و پوشش استفاده شده است.

تولید مواد خود ترمیم شونده با استفاده از روش رهایش عامل ترمیم نیازمند ذخیره سازی عامل ترمیم درون کپسول یا الیاف است. کپسوله کردن مواد و به طور خاص عامل ترمیم به روش­های متفاوتی صورت می‌گیرد از جمله الکتروریسی و الکترواسپری، پلیمریزاسیون درجا[[2](#_ENREF_8)]، پلیمریزاسیون بین‌سطحی [[3](#_ENREF_9" \o "Khun, 2014 #11)]، روش امولسیون-تبخیر حلال[[4](#_ENREF_10)] و... اما تاکنون از روش الکترواسپری برای کپسوله کرد عامل ترمیم استفاده نشده است.

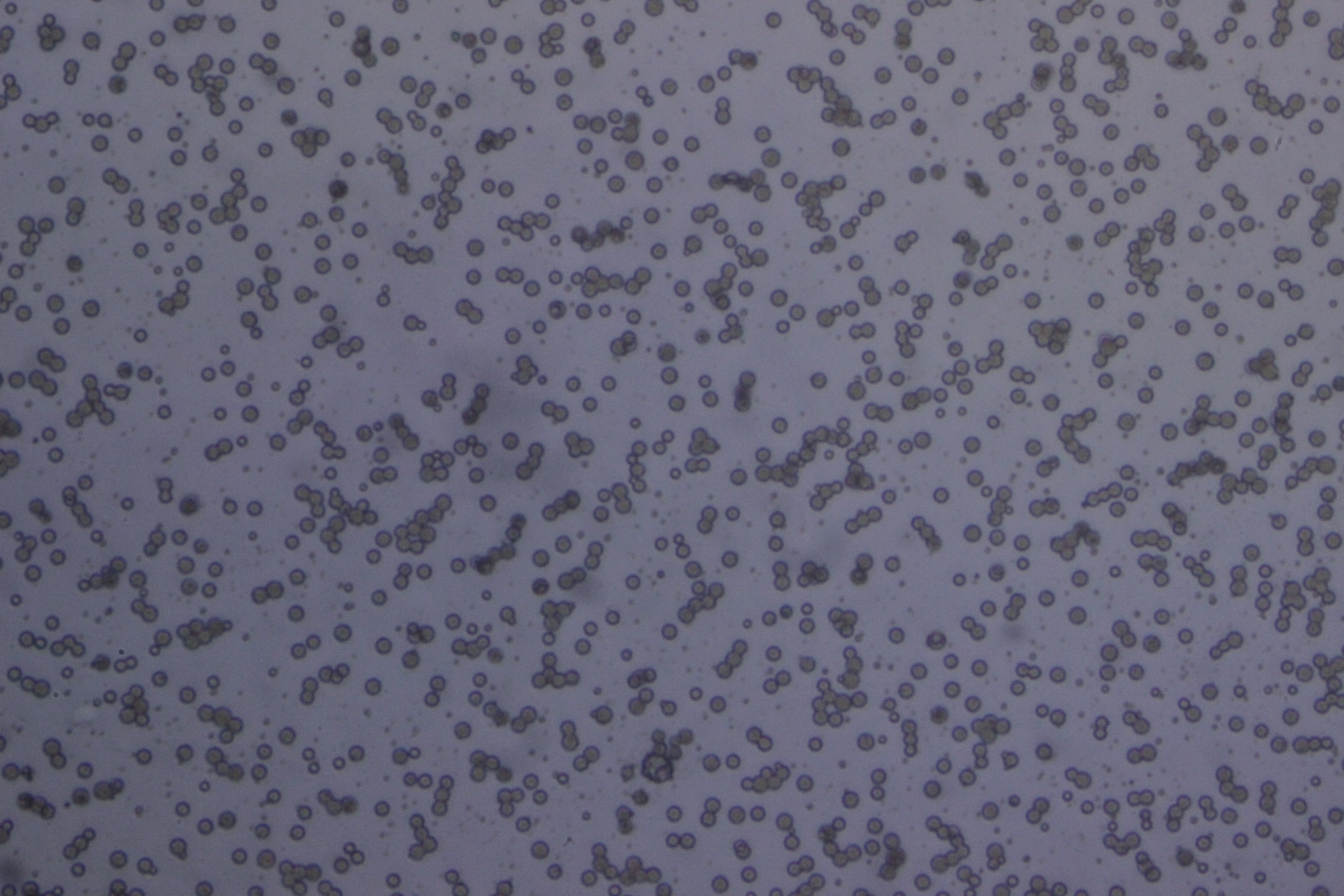
یکی از جدیدترین روش­های تولید نانو ذرات، الکترو­اسپری است. در این فرآیند از نیروهای الکتریکی برای کوچک‌کردن مایع استفاده می‌شود. دستگاه الکترواسپری شامل منبع با ولتاژ بالا، پمپ سرنگ، سرنگ و سوزن و جمع‌کننده می‌باشد. پارامترهای موثر بر الکترواسپری شامل عوامل محلولی مانند: غلظت، ویسکوزیته، هدایت الکتریکی و محلول پلیمری و وزن مولکولی پلیمر است. همچنین عوامل فرآیندی مانند: ولتاژ و فاصله جمع‌کننده و پارامترهای محیطی مانند دما و رطوبت هستند،که تمامی این پارامترها نیازمند بهینه‌سازی می‌باشند تا کپسول های پوسته-مغزی تولید شوند [5].

**2- بخش تجربی**

ابتدا 2 میلی لیتر محلول 4% کوپلیمر استایرن اکریلو نیتریل (SAN - پوسته کپسول‌ها) در حلال دی متیل فرمامید (خلوص 99.5 درصد)، تهیه می‌شود. این محلول در دمای محیط، روی همزن مغناطیسی، به مدت حداقل 8 ساعت و حداکثر 24 ساعت آماده شد. بعد از آن روغن نارگیل (که به عنوان مغزی کپسول استفاده می‌گردد) با نسبت 1:2 (پوسته:مغزی) به محلول SAN اضافه شد تا محلول50% از روغن نارگیل در محلول SAN حاصل شود. سپس، محلول به مدت 60 دقیقه به صورت سه مرحله20 دقیقه ایی، در دستگاه اولتراسونیک قرار می‌گیرد تا ذرات روغن به خوبی در محلول پراکنده شوند. محلول‌ تهیه شده درون سرنگ و سرنگ درون دستگاه الکترواسپری (مطابق شکل1) قرار می‌گیرد و سرانجام توسط دستگاه در ولتاژ و شدت جریان‌های مختلف اسپری می‌شود تا مقدار بهینه این دو عامل تعیین شود. بعد از وصل کردن قطب مثبت ولتاژ به سر سرنگ و قطب منفی به ورق آلومینیوم، دستگاه در ولتاژ معین، با شدت جریان مشخص شروع به کار می‌کند. مشخص کردن مقدار بهینه به این صورت انجام می‌گردد که با ثابت نگه داشتن یک عامل (به طور مثال ولتاژ)، عامل دیگر (شدت جریان) تغییر می‌کند. شدت جریان از 1/0 تا 5/0 ml/hr و ولتاژ از 18 تا 24 kv متغیر می‌باشد. ذرات تشکیل شده روی لام‌های متفاوت جمع‌آوری می‌شوند و توسط دستگاه میکروسکوپ نوری HP 31 (rating: AC 230V 50Hz/60Hz) صحت تشکیل کپسول‌ها بررسی شد.

ساختار شیمیایی روغن نارگیل، SAN و کپسول‌های تولید شده به طور جداگانه بررسی می‌شوند. برای این منظور از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مدل WQF-510A، در دمای اتاق، با 32 اسکن از cm -1 4000 تا 400 استفاده شد. نمونه‌های جامد شامل کپسول‌های حاوی روغن نارگیل و کپسول‌های خالی با KBr ، به صورت جداگانه ساییده می‌شوند و نمونه مایع (روغن نارگیل) بعد از تهیه قرص KBr ،روی قرص قرار می‌گیرد و آماده‌ی قرارگیری در دستگاه FTIR می‌شوند.

شکل 2: تصویر میکروسکوپ نوری کپسول‌های حاصل از الکترواسپری در ولتاژKv 20 و شدت جریان ml/h 0.5

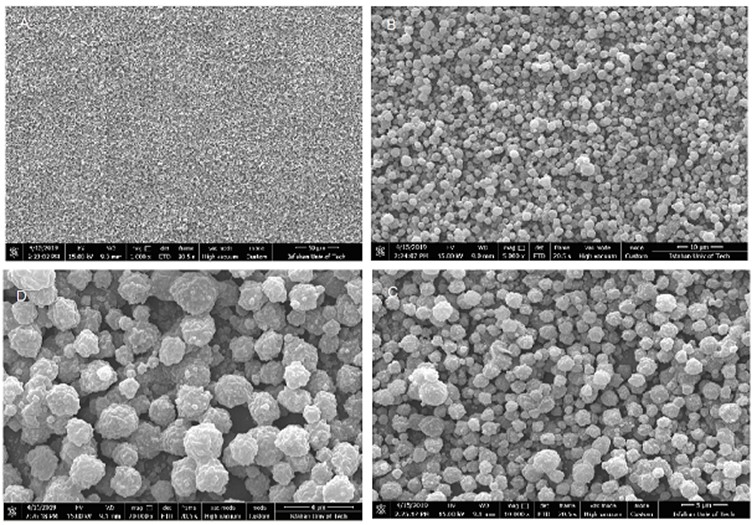


شکل 1: دستگاه الکترواسپری و سایر اجزاء فرآیند الکترواسپری

مورفولوژی سطح و اندازه کپسول‌ها توسط آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (QUANTA FEG 450) بررسی می‌شوند. قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها در دمای اتاق و خلاء با لایه‌ای از طلا پوشیده شد.

**3- نتايج و بحث**

امولسیون تولید شده، افشانه‌ای پایدار و پیوسته ایجاد می‌کند که تصاویر میکروسکوپ نوری (مطابق شکل2) تشکیل کپسول‌ها را تایید می‌کنند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان‌دهنده سطح ناهموار کپسول‌ها می‌باشد (شکل 3). وجود این ناهمواری‌ها باعث افزایش چسبندگی نانوکپسول‌ها به ماتریس پوشش و افزایش خواص پوشش می‌شود. با استفاده از این تصاویر و نرم‌افزار Image J تعداد 100 ذره انتخاب می‌شود که میانگین ذرات در حدود 900 نانومتر را نشان می‌دهد. شکل 4 منحنی توزیع اندازه ذرات است که وسیع بودن آن برای مکانسیم خودترمیم‌شوندگی یک مزیت به حساب می‌آید زیرا که می‌تواند ترک‌هایی با اندازه‌های متفاوت را ترمیم و فرآیند خودترمیم‌شوندگی را تسریع بخشد.

شکل 3: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی کپسول‌ها در ولتاژKv 20 و شدت جریان ml/h 0.5با بزرگنمایی A) X1000، B) X5000، C) X10000، D) X20000

شکل 4: منحنی توزیع اندازه ذرات

نتایج حاصل از آزمون FTIR در شکل 5 مشاهده می‌شود. پیکهای مشخصه در SAN، cm-1 2237 و cm-11671به ترتیب مربوط به گروه اکریلونیتریل و حلقه‌ی استایرن و پیک‌های مشخصه در روغن نارگیل cm-11740 و cm-1720 به ترتیب برای گروه استر و پیوند C-H در گروه عاملی آروماتیک می‌باشد. با توجه به طیف FTIR کپسول‌ها و وجود تمامی پیک‌های مشخصه مربوط به SAN و روغن نارگیل در آن، می‌توان به کپسوله شدن عامل ترمیم و عدم واکنش آن با پوسته پی برد ]2[.

شکل 1: طیف‌های FTIR مربوط به نانوکپسول، روغن نارگیل و کوپلیمر استایرن-اکریلونیتریل

**4- نتيجه‌گيری**

نتایج بدست آمده حاکی از آن است که تولید کپسول‌ها به روش الکترواسپری موفقیت‌آمیز بوده است که قابلیت قرارگیری در ماتریس پوشش‌های خودترمیم‌شونده را دارند. با توجه به سادگی این روش، می‌تواند در مقیاس صنعتی و برای تولید پوشش‌های خودترمیم‌شونده (مورد استفاده در لوله‌ها و مخازن و به طور خاص، فراورده‌های نفتی، پوشش سازه‌های دریایی و زیر دریایی‌ها، پوشش هواپیماها و صنایع خودروسازی) استفاده شود.

**مراجع**

[1]: Li, G. and H. Meng, Recent advances in smart self-healing polymers and composites. 2015: Elsevier

[2] Khorasani, S.N., S. Ataei, and R.E. Neisiany, Microencapsulation of a coconut oil-based alkyd resin into poly (melamine–urea–formaldehyde) as shell for self-healing purposes. Progress in Organic Coatings, 2017. **111**: p. 99-106.

[3]: Khun, N.W., et al., Wear resistant epoxy composites with diisocyanate-based self-healing functionality. Wear, 2014. **313**(1-2): p. 19-28.

[4]: Abbaspoor, S., A. Ashrafi, and R. Abolfarsi, Development of self-healing coatings based on ethyl cellulose micro/nano-capsules. Surface Engineering, 2018: p. 1-8.

[5]: Felice, B., et al., Electrosprayed poly (vinyl alcohol) particles: preparation and evaluation of their drug release profile. Polymer International, 2015. **64**(12): p. 1722-1732.

1. Optical microscopy [↑](#footnote-ref-1)
2. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) [↑](#footnote-ref-2)
3. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) [↑](#footnote-ref-3)
4. Barrier [↑](#footnote-ref-4)