



## تهیه و مشخصه یابی نانوکپسول های کوپلیمر استایرن-اکریلونیتریل حاوی آلکید رزین بر پایه روغن

### نارگیل برای پوشش های خودترمیم شونده

رویا ملک خویان<sup>۱</sup>، سعید نوری خراسانی<sup>۲</sup>، رسول اسمعیلی نیسیانی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، کدپستی ۸۴۱۵۶۸۳۱۱، r.malek@ce.iut.ac.ir

<sup>۲</sup> دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، کدپستی ۸۴۱۵۶۸۳۱۱، saied@cc.iut.ac.ir

<sup>۳</sup> دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، کدپستی ۸۴۱۵۶۸۳۱۱، 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 اکریلونیتریل (SAN) استفاده شد. تاثیر فاصله نوک سوزن از جمع کننده، شدت جریان و ولتاژ بین دو الکترود، که پارامترهای موثر و مهم در فرآیند الکترواسپری هستند، بر روی شکل و مورفولوژی کپسول ها بررسی شد. تشکیل کپسول ها، ساختار شیمیایی، مورفولوژی سطح و اندازه آن ها به ترتیب توسط میکروسکوپ نوری<sup>۱</sup>، آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز<sup>۲</sup> و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۳</sup> صورت پذیرفت. طیف های بدست آمده از آزمون طیف سنجی مادون قرمز عدم واکنش عامل ترمیم (آلکید رزین بر پایه روغن نارگیل) با پوسته (کوپلیمر استایرن-اکریلونیتریل) کپسول ها را تایید نمود، همچنین بررسی ریخت شناسی، اندازه ذرات را حدود ۹۰۰ نانومتر نشان داد و سطحی ناهموار مشاهده شد.

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

#### ۱- مقدمه

پوشش های آلی، متداول ترین و مقرون به صرفه ترین روش برای محافظت فلزات، در برابر خوردگی می باشند. نقش اصلی پوشش های پلیمری آلی در حفاظت از خوردگی و ایجاد یک مانع<sup>۴</sup> متراکم در برابر گونه های خورنده است. فرآیندهای خوردگی پس از آسیب دیدن مانع محافظتی (پوشش)، تسریع می یابند. بنابراین، به منظور تأمین اثر حفاظتی دراز مدت، فعالیت خودترمیم شوندگی نقص ها در پوشش ها ضروری است [۱].

استفاده از پوشش های خودترمیم شونده 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 رهاش 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

<sup>۱</sup> Optical microscopy

<sup>۲</sup> Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

<sup>۳</sup> Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

<sup>۴</sup> Barrier



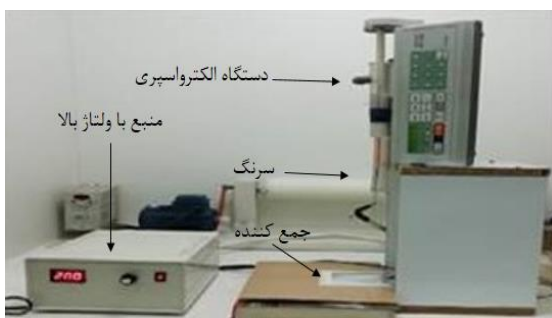
خودبه خودی پوشش خواهند شد. نتایج تحقیقات انجام شده نشان می‌دهند که انتخاب و بهینه سازی مکانیزم ترمیم جهت دستیابی به بازده مطلوب ضروری است [۱].

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 [۲]، پلیمریزاسیون بین‌سطحی [۳]، روش امولسیون-تبخیر حلال [۴] و... اما تاکنون از روش الکترواسپری برای کپسوله کردن عامل ترمیم استفاده نشده است.

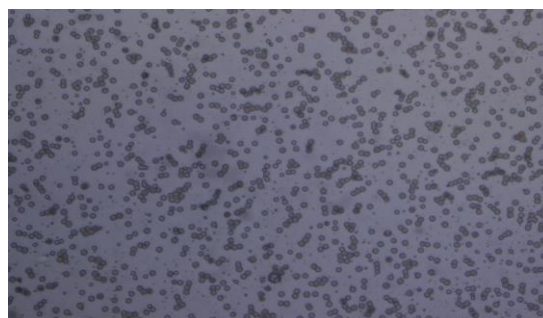
یکی از جدیدترین روش‌های تولید نانو ذرات، الکترواسپری است. در این فرآیند از نیروهای الکتریکی برای کوچک کردن مایع استفاده می‌شود. دستگاه الکترواسپری شامل منبع با ولتاژ بالا، پمپ سرنگ، سرنگ و سوزن و جمع‌کننده می‌باشد. پارامترهای موثر بر الکترواسپری شامل عوامل محلولی مانند: غلظت، ویسکوزیته، هدایت الکتریکی 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 کپسول‌های پوسته-مغزی تولید شوند [۵].

## ۲- بخش تجربی

ابتدا ۲ میلی لیتر محلول ۰.۴٪ کوپلیمر استایرن اکریلو نیتریل (SAN - پوسته کپسول‌ها) در حلال دی متیل فرمامید (خلوص ۹۹.۵ درصد)، تهیه می‌شود. این محلول در دمای محیط، روی همزن مغناطیسی، به مدت حداقل ۸ ساعت و حداکثر ۲۴ ساعت آماده شد. بعد از آن روغن نارگیل (که به عنوان مغزی کپسول استفاده می‌گردد) با نسبت ۱:۲ (پوسته:مغزی) به محلول SAN اضافه شد تا محلول ۰.۵٪ از روغن نارگیل در محلول SAN حاصل شود. سپس، محلول به مدت ۶۰ دقیقه به صورت سه مرحله ۲۰ دقیقه ای، 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 شکل ۱) 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 ۰/۱ تا ۰/۵ ml/hr و ولتاژ از ۱۸ تا ۲۴ 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.



شکل ۱: دستگاه الکترواسپری و سایر اجزاء فرآیند الکترواسپری



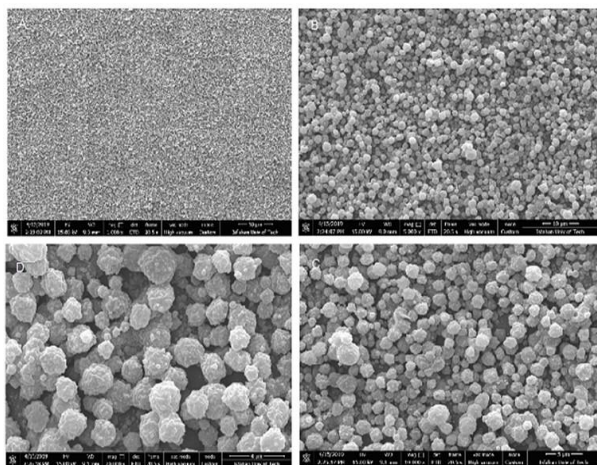
شکل ۲: تصویر میکروسکوپ نوری کپسول‌های حاصل از الکترواسپری در ولتاژ ۲۰ Kv و شدت جریان ۰.۵ ml/h

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 ۳۲ اسکن از  $4000$  تا  $400$   $\text{cm}^{-1}$  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. 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.

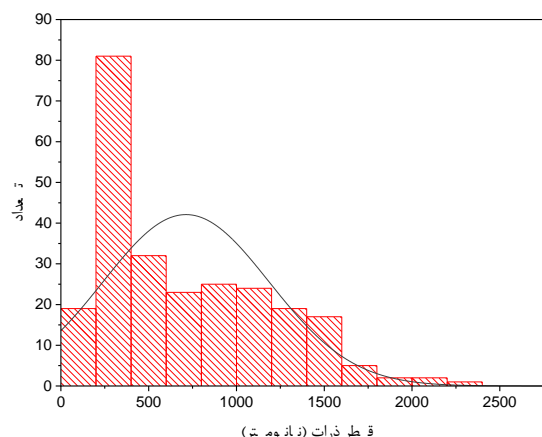
### ۳- نتایج و بحث

امولسیون تولید شده، افشانه‌ای پایدار و پیوسته ایجاد می‌کند که تصاویر میکروسکوپ نوری (مطابق شکل ۲) تشکیل کپسول‌ها را تایید می‌کنند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان‌دهنده سطح ناهموار کپسول‌ها می‌باشد (شکل ۳). 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 ۱۰۰ ذره انتخاب می‌شود که میانگین ذرات در حدود ۹۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. شکل ۴ 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 ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی کپسول‌ها در ولتاژ ۲۰ Kv

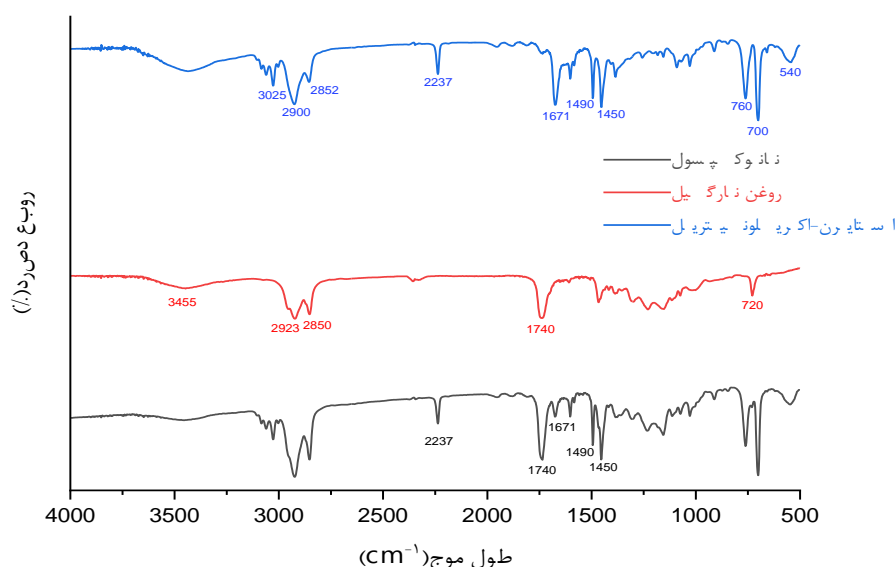


شکل ۴: منحنی توزیع اندازه ذرات

و شدت جریان ۰.۵ ml/h با بزرگنمایی (A) ۱۰۰۰X، (B) ۵۰۰۰X، (C) ۱۰۰۰۰X، (D) ۲۰۰۰۰X



نتایج حاصل از آزمون FTIR در شکل ۵ مشاهده می‌شود. پیکهای مشخصه در SAN،  $2237\text{ cm}^{-1}$  و  $1671\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه اکریلونیتریل و حلقه‌ی استایرن و پیک‌های مشخصه در روغن نارگیل  $1740\text{ cm}^{-1}$  و  $1450\text{ cm}^{-1}$  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 [۲].



شکل ۱: طیف‌های FTIR مربوط به نانوکپسول، روغن نارگیل و کوپلیمر استایرن-اکریلونیتریل

#### ۴- نتیجه‌گیری

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., Electrospayed poly (vinyl alcohol) particles: preparation and evaluation of their drug release profile. Polymer International, 2015. **64**(12): p. 1722-1732.