



## بارگذاری ماده معطر روی ریزذرات پلی وینیل الکل

فخرالسادات میرطالب<sup>۱</sup>، فرهید فرهمند قوی<sup>\*</sup>، محمد ایمانی<sup>۱</sup> و عزیزاله نودهی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه سامانه‌های نوین دارورسانی، پژوهشکده علوم پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

<sup>۲</sup> گروه مدل سازی و کنترل فرآیند، پژوهشکده مهندسی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

\*f.farahmand@ippi.ac.ir

### چکیده

هدف از این پژوهش بارگذاری ماده معطر در ریزذرات شبکه‌ای شده بر پایه پلی وینیل الکل در درجات هیدرولیز مختلف بود. به این منظور ریزذرات پلی وینیل استات شبکه‌ای شده با اتیلن گلیکول دی متیل آکریلات به روش پلیمر شدن تعلیقی سنتز شدند. سپس ریزذرات پلی وینیل الکل با درجات هیدرولیز مختلف از الکلز قلیایی ذرات پلی وینیل استات تهیه شدند و میزان جذب انتخابی و واجذب ماده معطر از ریزذرات سنتز شده بررسی شد. نتایج نشان داد که درجه تبدیل منومر به ریزذرات پلی وینیل استات جزئی شبکه‌ای شده  $47/13\%$  و کسر ژل در محیط متانول  $24/15\%$  بود. درصد هیدرولیز نمونه‌ها بر اساس نتایج تیتراسیون برابر با  $68/3$ ،  $83$  و  $97/5$  بود. هویت یابی اجزاء ماده معطر به روش GC-MS نشان داد که ۱۱ جزء اصلی حدود  $37/66$  درصد از محتوای ماده معطر را تشکیل می‌دهند. با افزایش درصد هیدرولیز، توان جذب اجزای ماده معطر از  $1/56$  به  $0/74$  میلی گرم کاهش یافت. نتایج حاصل از آزمون واجذب در محیط آبی در زمان بهینه ۵ ساعت نشان داد که واجذب اکثر اجزای نمونه کمتر از میزان جذب شده بود و نمونه با بیشترین درجه هیدرولیز، بیشترین میزان واجذب ( $0/4$  میلی گرم) را در تمامی زمان‌ها به خصوص برای اجزای نسبتاً آب دوست ماده معطر داشت. علاوه بر این، میزان واجذب ماده معطر با گذشت زمان کاهش یافت. **کلید واژگان:** پلی وینیل الکل، شبکه‌ای شدن، درجه هیدرولیز، بارگذاری، مواد معطر

### ۱- مقدمه

در حال حاضر مواد معطر و رایحه‌ها بخش جدایی‌ناپذیری از ساختار مواد شوینده هستند و ایفای لباس نیز تا حدودی پس از شستشو بوی این ترکیبات را به خود می‌گیرند. امروزه صنعت شوینده به دنبال روش‌های موثرتری برای معطر کردن مواد شوینده است به طوری که رایحه دوام بیشتری داشته باشد و البسه بوی خوش خود را برای مدت زمان طولانی‌تری پس از شستشو و خشک شدن حفظ کنند. چنین سامانه‌ای باید در مدت عمر انبارداری شوینده پایدار بوده و حین شستشو آزاد شده و بوی نامطبوع لباس را بپوشاند. چون ترکیبات معطر ذاتاً موادی فرار با نقطه جوش پایین هستند لذا به‌طور مداوم از سطح ذرات پودر یا از توده مواد شوینده جدا شده و از سیستم خارج می‌شوند لذا روش‌های متفاوتی برای کند کردن خروج این مواد و در نتیجه افزایش مدت زمان رهایش آنها گزارش شده است [۱ و ۲].

هدف از تحقیق حاضر بارگذاری ماده معطر در ریزذرات پلی وینیل الکل شبکه‌ای شده با درجات هیدرولیز مختلف و بررسی رفتار جذب و واجذب ماده معطر از آن است. به این ترتیب انتظار می‌رود بارگذاری رایحه مؤثرتر باشد و امکان کنترل بیشتر خواص فیزیکی، حفظ پایداری و رهایش کنترل شده رایحه به‌دست آید.

### ۲- بخش تجربی

سنتز ریزذرات پلی وینیل استات در راکتور شیشه‌ای دو جداره در دمای  $55^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۴ ساعت به روش پلیمر شدن تعلیقی انجام شد. در یک نمونه بچ سنتز از وینیل استات (منومر؛  $0/7$  مول)، اتیلن گلیکول دی متیل آکریلات (عامل شبکه‌ساز؛ حدود  $0/1$  تا



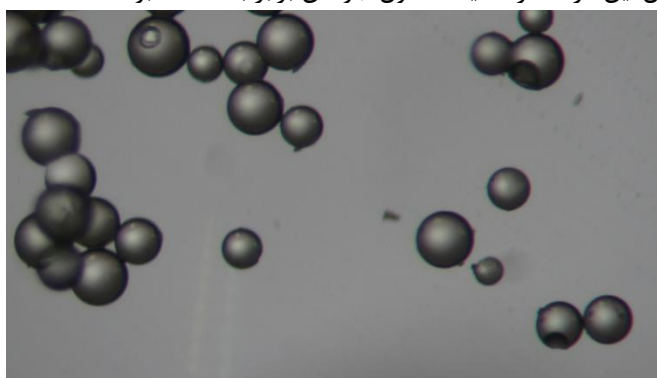
۰/۰۴ مول)، بنزوئیل پروکساید (آغازگر؛ ۰/۰۰۴ تا ۰/۰۰۸ مول) و مقدار مشخص پلی وینیل الکل استفاده شد. برای خروج مواد واکنش نکرده، محصول واکنش بر روی کاغذ صافی چندین مرتبه با آب مقطر شسته و سپس به مدت یک ساعت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  در آن معمولی و پس از آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  در آن خلا تحت فشار ۵۰۰ bar خشک شد. ریزذرات پلی وینیل الکل با الکلز قلیایی ریزذرات پلی وینیل استات در محیط متانول در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  طی ۱۵ دقیقه در حضور مقادیر مختلف سدیم هیدروکسید به عنوان کاتالیزگر تهیه شدند. به منظور خنثی شدن pH متانول محتوای ظرف واکنش بر روی کاغذ صافی با متانول اضافی شستشو داده و سپس به مدت یک ساعت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  در آن معمولی و پس از آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  در آن خلا تحت فشار ۵۰۰ bar خشک شد. فرمولبندی نمونه‌های هیدرولیز شده و مقادیر درجه هیدرولیز حاصل به روش تیتراسیون بر اساس استاندارد صنعتی ژاپن K 6726-1965 در جدول ۱ آمده است [۳]. جذب ماده معطر بر ذرات جاذب با غوطه‌وری ذرات در توده ماده معطر (به مدت ۱۰ ساعت، در دمای محیط و نسبت ۰/۵ گرم از جاذب در ۲/۵ میلی لیتر از جذب شونده) بررسی شد. واجذب ماده معطر از جاذب در محیط آب (دمای محیط؛ نسبت ۰/۵ گرم از ذرات در ۵ میلی لیتر آب مقطر) در زمان ۵ ساعت انجام شد و به روش GC-MS بررسی و اندازه گیری شد. مقادیر جذب و واجذب بر حسب مقدار ماده جاذب گزارش گردید.

جدول ۱. فرمولبندی نمونه های هیدرولیز شده در دمای ثابت  $35^{\circ}\text{C}$

کد نمونه	کاتالیزگر (درصد وزنی نسبت به پلیمر)	زمان واکنش (دقیقه)	درجه هیدرولیز
PVA1.5	۱/۵	۱۵	۶۸/۳
PVA4.5	۴/۵	۱۵	۸۳
PVA6	۶	۱۵	۹۷/۵

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ نوری ریزذرات پلی وینیل استات سنتز شده به روش پلیمرشدن تعلیقی در حضور عامل شبکه‌ساز را نشان می‌دهد. ریزذرات سنتز شده دارای مورفولوژی کروی با توزیع اندازه ذرات ۱/۱۲ بوده و حضور عامل شبکه‌ساز با تغییر در دمای انتقال شیشه‌ای نمونه به خوبی منجر به کاهش چسبندگی ریزذرات شده است. درصد تبدیل واکنش سنتز ذرات پلی وینیل استات برابر با ۴۷/۱۳٪ و کسر ژل این ذرات در محیط متانول جوشان برابر با ۲۴/۱۵ بود.

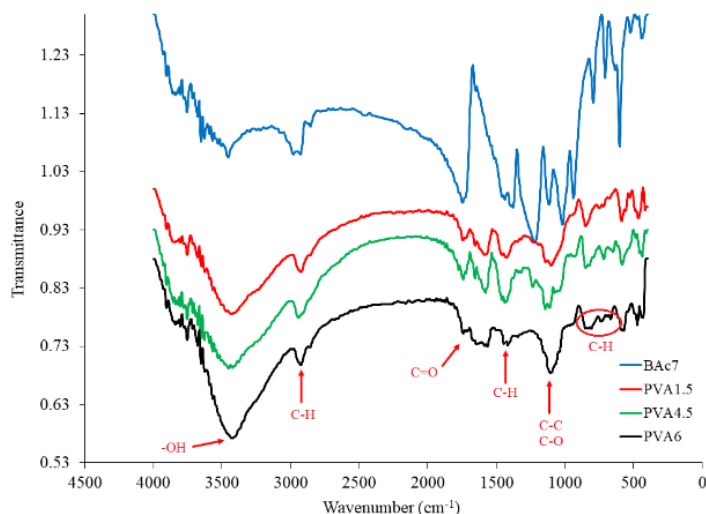


شکل ۱. تصویر میکروسکوپ نوری ریزذرات پلی وینیل استات

تبدیل ریزذرات پلی وینیل استات به پلی وینیل الکل به روش FTIR تایید شد (شکل ۲). پس از هیدرولیز پلی وینیل استات از شدت سیگنال کربونیل ( $1729\text{cm}^{-1}$ ) کاسته شده و به شدت باند هیدروکسیل ( $3200\text{--}3550\text{cm}^{-1}$ ) در نمونه های پلی وینیل الکل افزوده

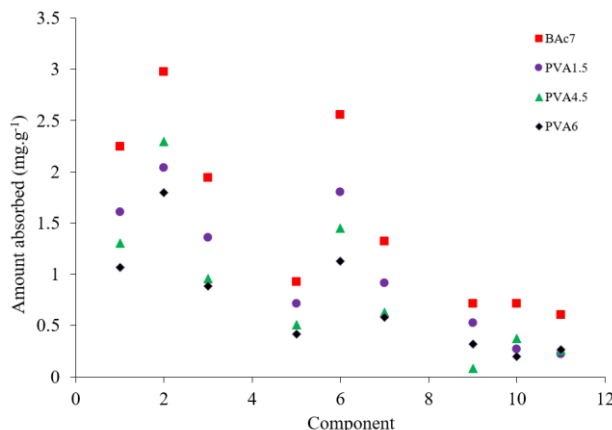


شد. کاهش شدت پیک کربونیل و افزایش شدت پیک هیدروکسیل با افزایش میزان درجه هیدرولیز یافت و نمونه PVA6 با بیشترین میزان هیدرولیز دارای کمترین شدت پیک کربونیل و بیشترین شدت پیک هیدروکسیل است. علاوه بر این، شدت پیک ها با عدد موجی بین  $1430$  و  $1370\text{ cm}^{-1}$  و همچنین در محدوده  $1225$  و  $945\text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب بیانگر C-H گروه  $\text{CH}_3$  و C-O متصل به پیوند کربونیل می باشند، با افزایش درجه هیدرولیز کاهش یافت که نشان دهنده تبدیل هر چه بیشتر گروه های استات به هیدروکسیل می باشد. این نتایج در تطابق با نتایج به دست آمده از تیتراسیون ریزذرات پلی وینیل الکل بوده که در جدول ۱ گزارش شده است.



شکل ۲. طیف FTIR ریزذرات پلی وینیل الکل با درجات هیدرولیز مختلف

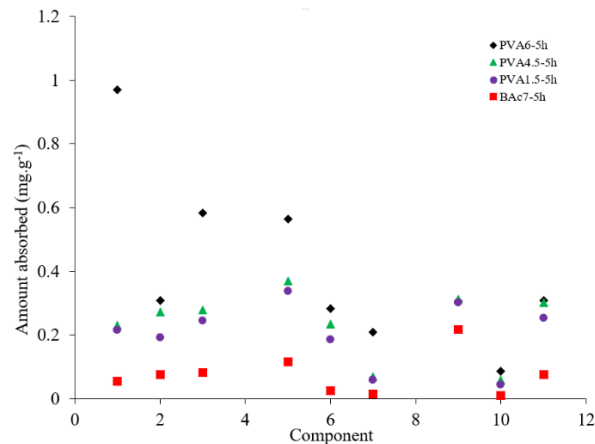
اجزای مختلف ماده معطر به روش GC-MS شناسایی شدند و اغلب از مواد ترپنی و شامل ۱۱ جزء بودند. شکل ۳ میزان جذب اجزای مختلف ماده معطر و اثر درجه هیدرولیز بر میزان جذب آنها را نشان می دهد. به دلیل ماهیت آبگریز ماده معطر، جذب آن توسط ریزذرات پلی وینیل استات بهتر از ریزذرات پلی وینیل الکل بوده و با افزایش میزان هیدرولیز از  $68/3$  به  $97/5$  میزان جذب ماده معطر کمتر شد. علاوه بر این، اجزا با ساختارهای کاملاً آبگریز همانند لیمونن و نفتالن بیشترین جذب را در نمونه ها به خصوص نمونه پلی وینیل استات که در شکل با کد BAe7 مشخص شده است، داشت در حالی که اجزای کمتر آبگریز نسبت به دو جزء لیمونن و نفتالن، دارای کمترین میزان جذب توسط جاذب بوده اند. لازم به ذکر است که اجزای هگزیل استات و سیس-۳-هگزینیل پروپیونات توسط هیچ یک از جاذب ها جذب نشده اند که نشان دهنده جذب انتخابی توسط جاذب است.





شکل ۳. میزان جذب اجزای اصلی ماده معطر توسط جاذب‌های پلی وینیل استات و پلی وینیل الکل با درجات هیدرولیز مختلف از ۶۸/۳ تا ۹۷/۵ درصد

شکل ۴ رفتار واجذب ماده معطر از مواد جاذب را در زمان ۵ ساعت نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش درجه هیدرولیز میزان واجذب ماده معطر در محیط آبی افزایش یافته و کمترین میزان واجذب مربوط به ریزذرات پلی وینیل استات (BAC7) بود. همچنین اجزای استات بلند زنجیر (۴-ترت-بوتیل سیکلوهاگزیل استات)، الکل غیر اشباع (لینالول) دارای بیشترین میزان واجذب در محیط آبی بودند.



شکل ۴. میزان واجذب اجزای اصلی ماده معطر توسط جاذب‌ها در ۵ ساعت

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سنتز ریزذرات پلی وینیل استات به روش پلیمرشدن تعلیقی و هیدرولیز آن در حضور مقادیر مختلف کاتالیزگر به ریزذرات پلی وینیل الکل بطور موفقیت آمیز انجام شد. نتایج نشان داد که ذرات سنتز شده کروی و با توزیع اندازه ذرات باریک بودند. میزان جذب ماده معطر توسط جاذب با افزایش درصد هیدرولیز کاهش یافت و جاذب‌ها جذب انتخابی نشان دادند. با افزایش درصد هیدرولیز پلی وینیل الکل، میزان واجذب اجزاء به خصوص اجزاء نسبتاً آب دوست بیشتر بود.

#### مراجع

- [1] Abd Manaf, M., Jai, J., Raslan, R., Subuki, I., & Mustapa, A. N. (2015). Microencapsulation methods of volatile essential oils-a review. In *Advanced Materials Research* (Vol. 1113, pp. 679-683). Trans Tech Publications.
- [2] Wen, P., Zhu, D. H., Wu, H., Zong, M. H., Jing, Y. R., & Han, S. Y. (2016). Encapsulation of cinnamon essential oil in electrospun nanofibrous film for active food packaging. *Food Control*, 59, 366-376.
- [3] Finch, C. A. *Polyvinyl alcohol: properties and applications*. John Wiley and Sons, London, (1973).