

## Investigation of Core-shell Polymer Structures with Application in Paint and Resin Industry

Seyed Mohammad Hossein Emrani<sup>1</sup>, Malihe Pishvaei<sup>2</sup>, Masoud Jamshidi<sup>1</sup>

1- School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

2- Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 14- 12- 2022

Accepted: 15 -04 -2023

Available online: 12-09-2023

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

**DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.2.2.6**

### Keywords:

Core-shell polymer

Seeded emulsion polymerization

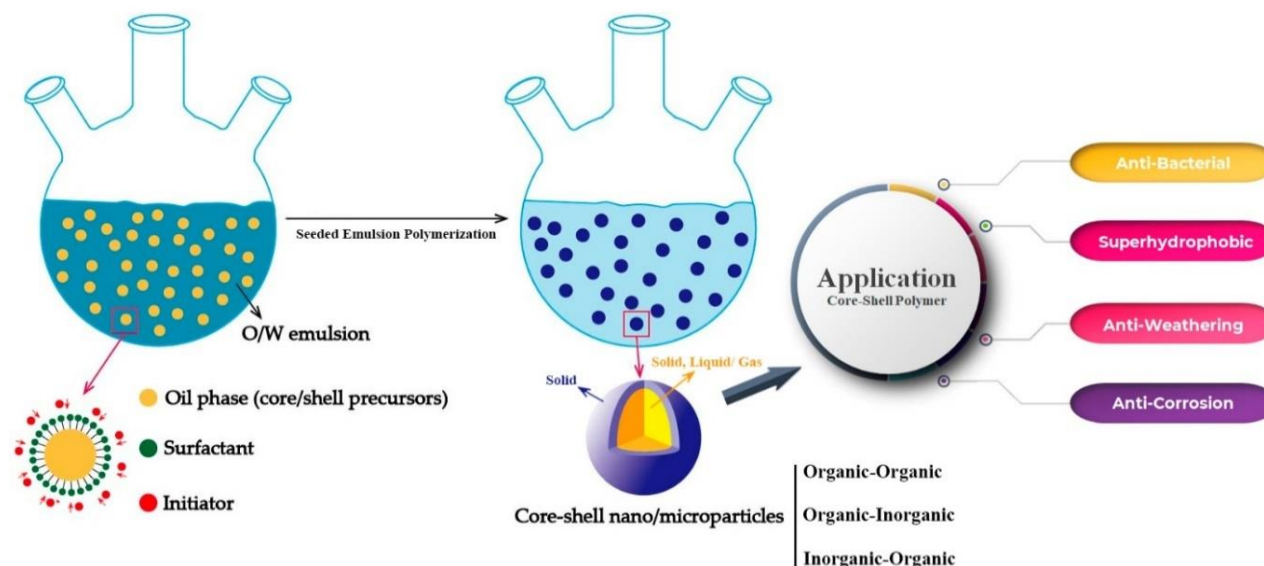
Miniemulsion polymerization

Organic-organic

Organic-inorganic

### ABSTRACT

Many studies have been conducted on the synthesis, properties, and application of core-shell polymeric nanostructures. In this review, organic-organic and organic-inorganic core-shell structures, along with their synthesis techniques, have been investigated. The processes of making these structures include multi-stage seeded polymerization (including emulsion, miniemulsion, Microemulsion, Pickering emulsion, etc.), co-precipitation, and sol-gel. Among them, the emulsion polymerization strategies are the most paramount. Core-shell polymers are hybrid composite particles that have at least two different components. There are also parameters such as the kind and quantity of initiators, glass transition temperature ( $T_g$ ), and crosslinks Density (CLD), which affect the morphology of particles. Soft or stiff core or shell, glass transition temperature, type of inorganic nanoparticles, and nanoparticle modifier can lead to different efficiencies for this type of core-shell polymer structure.



Corresponding author: [pishvaei@icrc.ac.ir](mailto:pishvaei@icrc.ac.ir)



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

## بررسی ساختارهای هسته-پوسته پلیمری با کاربرد در صنعت رنگ و رزین

سیدمحمدحسین عمرانی<sup>۱</sup>، ملیحه پیشوایی<sup>۲\*</sup>، مسعود جمشیدی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۳-۱۶۷۶۵.

۲- دانشیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴.

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۳-۱۶۷۶۵.

### چکیده

مطالعات زیادی روی سنتز، خصوصیات و کاربرد نانوساختارهای هسته-پوسته پلیمری انجام شده است. در این مقاله مروری، ساختارهای هسته-پوسته آلی-آلی و آلی-معدنی به همراه روش‌های سنتز آن مورد بررسی قرار گرفته است. فرآیندهای ساخت این نوع ساختارها شامل پلیمری شدن دانه‌دار چندمرحله‌ای (شامل: امولسیون، مینی امولسیون، میکرو امولسیون، امولسیون پیکرینگ و غیره)، سنتز رسوبی و سل-ژل می‌باشد. در این میان روش‌های پلیمری شدن امولسیونی از اهمیت بالاتری برخوردار است. هسته-پوسته‌های پلیمری، به نوعی ذرات کامپوزیتی هیبریدی هستند که دارای حداقل دو جز متفاوت می‌باشند. همچنین معیارهایی از جمله نوع و مقدار آغازگر و امولسیون‌کننده‌ها، وزن ملکولی و چگالی اتصالات عرضی روی ریخت‌شناسی ذرات تأثیرگذار است. نرم یا سخت بودن هسته یا پوسته، دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر ( $T_g$ )، نوع نانوذره معدنی و عوامل اصلاح‌کننده نانوذرات می‌تواند منجر به کارایی‌های متفاوت برای این نوع ساختارهای هسته-پوسته پلیمری شود.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۲۰

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۰۶/۲۱

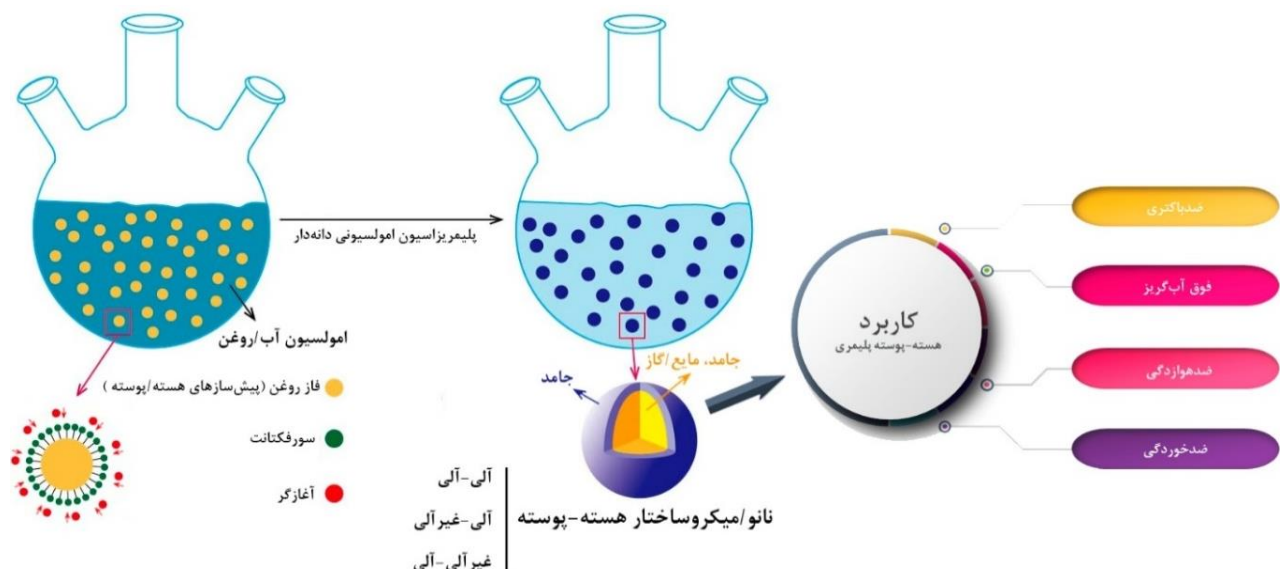
شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOR: 20.1001.1.22517278.1402.13.2.2.6

### واژه‌های کلیدی:

هسته-پوسته پلیمری  
پلیمری شدن امولسیونی دانه‌دار  
پلیمری شدن مینی امولسیونی  
آلی-آلی  
آلی-معدنی



Corresponding author: [pishvaei@icrc.ac.ir](mailto:pishvaei@icrc.ac.ir)



## ۱- مقدمه

سنتز، ویژگی و کاربرد نانوذرات از مهم‌ترین بخش‌های حوزه فناوری نانو می‌باشد. در سال‌های اخیر، نانوذرات در مرکز توجه محققان این زمینه قرار گرفته است؛ زیرا تغییر از میکروذرات به نانوذرات منجر به تغییرات عظیم در خواص فیزیکی و شیمیایی یک ماده می‌شود. در اواخر دهه ۱۹۸۰ محققان دریافته‌اند که ذرات نیمه‌هادی کلئیدی ناهمگن (کامپوزیتی) کارایی بهتری نسبت به ذرات منفرد مربوط به خود دارند. در اوایل دهه ۱۹۹۰ محققان نانوذرات نیمه‌رسانای چندلایه هم‌مرکز را باهدف بهبود ویژگی‌های این‌گونه سنتز کردند؛ از این‌رو اصطلاح «هسته-پوسته» به‌کار گرفته شد. علاوه بر این، به‌دلیل تقاضای بسیار زیاد برای مواد پیشرفته‌تر که ناشی از نیازهای فناوری مدرن است، فعالیت‌های تحقیقاتی به‌تدریج افزایش یافته است. به‌طور همزمان، پیشرفت روش‌های هویت‌شناسی نیز کمک زیادی به ایجاد نانو ساختارهای مختلف هسته-پوسته کرده است (۱).

نانو مواد را اجزایی با ابعادی در مقیاس نانومتری، یعنی کمتر از ۱۰۰ نانومتر نشان می‌دهند. کاربردهای نانو مواد و نانوذرات به‌طور خاص را می‌توان در حوزه وسیع علم و فناوری یافت و می‌توان آن را به زیرشاخه‌های بسیاری مانند الکترونیک، شیمی، فیزیک، داروسازی، زیست پزشکی، کشاورزی و محیط‌زیست تقسیم کرد. همان‌طور که اشاره شد، انتقال از مقیاس میکرو به مقیاس نانو تغییرات مهمی را در خواص شیمیایی و فیزیکی ایجاد می‌کند؛ زیرا به‌دلیل اندازه کوچک‌تر و نسبت سطح به حجم بالاتر، اتم‌های سطح بر اتم‌های قسمت داخلی غالب می‌شوند. علاوه بر ساختار تک‌ماده‌ای پیشین، می‌توان انواع دیگر نانوذرات مانند نانوذرات پوشش‌دار یا هیبریدی را تولید کرد. بسته به هدف و کاربرد، آن‌ها می‌توانند آب‌دوست یا آب‌گریز باشند. از دهه نود هزاران مقاله منتشر شده در رابطه با این موضوعات در جامعه علمی مطرح شده است و اصطلاح «هسته-پوسته» پس از توسعه نانوذرات نیمه‌هادی چندلایه به‌کار گرفته شد. ظهور روش‌های سنتز جدید امکان تولید ذرات هسته-پوسته پلیمری را نه تنها به شکل کروی بلکه به شکل‌های دیگر نیز دارد (۲).

ذرات هسته-پوسته پلیمری با اندازه نانو تا میکرون که شامل دو یا چند جز شیمیایی متفاوت هستند، اغلب خواص فیزیکی و شیمیایی بهبودیافته را نسبت به هم‌تایان تک‌جزیی خود در کاربردهایی مانند زیست پزشکی و پوشش‌های سطحی نشان می‌دهند (۳).

در چند دهه گذشته به‌دلیل تقاضای بسیار زیاد برای مواد پیشرفته‌تر، کامپوزیت‌ها پیشرفت‌های سریعی داشته‌اند. علاوه بر این، کامپوزیت‌های ترکیبات مختلف، می‌تواند بر معایب جز اصلی غلبه کند تا نیازمندی‌های مورد استفاده را برآورده سازد و محصولات نهایی با ویژگی‌های عالی، را فراهم سازد؛ بنابراین مواد کاربردی را می‌توان به‌دست آورد که در مقایسه با خواص یک ماده واحد، استحکام بالاتر، مدول بالاتر،

پایداری شیمیایی و ابعادی خوب، خاصیت ضدخستگی عالی، و دیگر عملکردهای ویژه‌ای دارند که نویدبخش طیف وسیعی از کاربردها در بسیاری از زمینه‌ها است (۴).

## ۲- انواع مواد با ساختار هسته-پوسته پلیمری

بسیاری از انواع مواد شیمیایی برای ساخت نانوکامپوزیت‌های خاص با ساختار هسته-پوسته برای رسیدن به برخی اهداف منحصربه‌فرد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این مواد شیمیایی در دو دسته گسترده شامل ذرات غیرآلی یا معدنی با اندازه کوچک و پلیمرهای آلی با زنجیره‌های بلند و وزن مولکولی بالا قرار می‌گیرند. هر یک از آن‌ها دارای ساختار شیمیایی خاص خود است که نشان‌دهنده ویژگی‌های متنوعی برای کاربردهای صنعتی و استفاده در زندگی روزمره است (۴).

### ۲-۱- ذرات پلیمری در ساختار هسته-پوسته پلیمری

انواع متفاوت پلیمرهای آلی برای سنتز هسته-پوسته استفاده شده‌اند، در جدول ۱ لیستی از تعدادی مونومرهای استفاده شده و عوامل اتصال عرضی مورد استفاده در ساختار هسته و/یا پوسته آورده شده است، که معمولاً به صورت کو یا تر پلیمرهای مبتنی بر آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

### ۲-۲- نانوذرات غیرآلی در ساختار هسته-پوسته پلیمری

نانوذرات غیرآلی عمدتاً به‌صورت فلزی یا اکسید فلزی با اندازه نانو با عملکرد عالی معمولاً استفاده می‌شوند. عناصر فلزی می‌توانند خواص عالی را به کامپوزیت نهایی ارائه دهند و کاربردهای گسترده را در جنبه‌های متفاوت مانند افزایش رسانایی، چقرمگی، فعالیت نوری، فعالیت کاتالیزوری، گزینش پذیری شیمیایی و غیره فراهم می‌کنند. وقتی آن‌ها در ابعاد نانو هستند، خواص ماده ممکن است به‌طور قابل‌توجهی تغییر کند تا کاملاً با هم‌تایان حجمی و عمده خود تفاوت داشته باشند. به‌دلیل ویژگی‌های خاص ارائه‌شده توسط ذرات با اندازه نانو، آن‌ها به‌طور گسترده و عمیق در سال‌های گذشته مورد مطالعه قرار گرفته‌اند (۴).

در مقالات اخیر، نانوذرات اکسید فلزی (شامل: دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید مس، اکسید نقره، اکسید روی) و نانوذرات فلزی (شامل: نقره، مس، طلا، پلاتین، روی و آهن) در ساختارهای هسته-پوسته پلیمری به‌کاررفته است. همچنین از نانوذرات غیرفلزی (مثل سیلیکا، رس و غیره) در این نوع ساختارها استفاده می‌شود (۴).

## ۳- انواع روش‌های سنتز هسته-پوسته

انواع متفاوتی از مواد برای ساختارهای هسته-پوسته مورد استفاده قرار می‌گیرد تا طیف وسیعی از کامپوزیت‌های متنوع تولید شود.

جدول ۱: مونومرها و عوامل اتصال عرضی استفاده شده در ساختار هسته و/یا پوسته (۴، ۵).

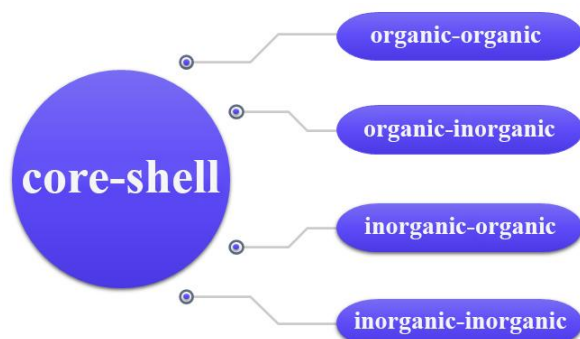
Table 1: Monomers and Crosslinking agents used in the structure core and/or shell (4, 5).

NO.	Monomers	Abbreviations	Chemical structure
1	Butyl acrylate	BA	
2	Methyl methacrylate	MMA	
3	Methacrylic acid	MAA	
4	Acrylic acid	AA	
5	Ethyl acrylate	EA	
6	2-Hydroxyethyl acrylate	HEMA	
7	Ethylene glycol dimethacrylate	EGDMA	
8	Glycidyl methacrylate	GMA	
9	Nonafluorohexyl acrylate	NFHA	
10	Octafluoropentyl methacrylate	OFPMA	
11	2-(Perfluorooctyl)ethyl methacrylate)	FMA	
12	N-Isopropyl acrylamide	NIPAM	
13	Vinylidene fluoride	VDF	
14	Divinylbenzene	DVB	
15	Styrene	St	
16	Pyrrrole	Py	

واکنش‌ها باعث تبدیل مولکول‌های محلول همگن اولیه به عنوان سل به یک مولکول سنگین سه‌بعدی پلیمری به‌عنوان ژل می‌شوند. محصول نهایی بدست‌آمده با این روش دارای خلوص بالایی است. نمایشی از سنتز سل-ژل در شکل ۳ نشان داده شده است. سل-ژل یک فرآیند شیمیایی است که با توجه به مزایای آن در اختلاط صحیح اجزا و تضمین همگن بودن محصول نهایی نسبت به سایر روش‌های آماده‌سازی برتری دارد (۸).

### ۳-۲- پلیمری شدن امولسیون دانه‌دار<sup>۱</sup> چندمرحله‌ای

ذرات در استراتژی پلیمری شدن دانه‌دار، از طریق پلیمری شدن هتروفاز مونومر(ها) در حضور پلیمرها یا ذرات معدنی از پیش ساخته شده به‌عنوان دانه تهیه می‌شوند.



شکل ۱: دسته‌بندی کلی ذرات هسته-پوسته.

Figure 1: General core-shell particles classification.

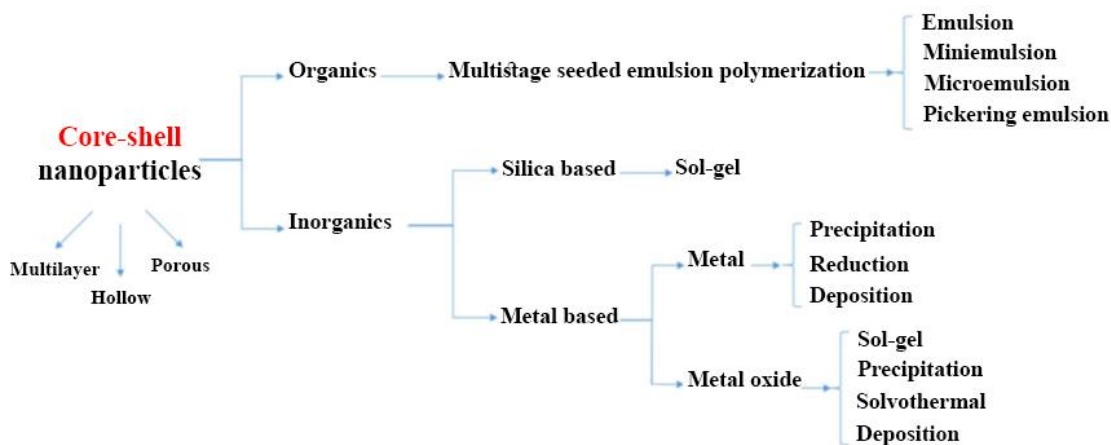
<sup>1</sup> Seeded Emulsion Polymerization

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، نانوذرات کامپوزیتی با این نوع ساختارها می‌تواند شامل مواد آلی یا غیرآلی باشد. همچنین شایان ذکر است که تفاوت‌های قابل توجهی بین ذرات کامپوزیت غیرآلی-آلی و آلی-غیرآلی از نظر خواص وجود دارد؛ به‌طور کلی، در ذرات کامپوزیتی هسته-پوسته غیرآلی-آلی، پوسته‌های پلیمری می‌توانند از هسته معدنی محافظت کنند و فرآیند پذیری آن را بهبود بخشند و آن را آب‌گریزتر کند؛ در حالی که برای ذرات کامپوزیتی هسته-پوسته آلی-غیرآلی، پوسته‌های معدنی می‌توانند آب‌دوستی، زیست‌سازگاری و قابلیت اصلاح را به هسته پلیمر بدهند. علاوه بر این، پایداری شیمیایی و حرارتی هسته پلیمری را می‌توان به‌طور قابل توجهی بهبود بخشید (۶، ۷).

بر اساس شکل ۲ روش‌های تهیه ذرات کامپوزیت با ساختارهای هسته-پوسته شامل روش‌های متفاوت پلیمری شدن دانه‌دار (امولسیونی، مینی امولسیونی، میکروامولسیونی، امولسیون پیکرینگ و غیره)، سنتز هم‌رسوبی، سنتز سل-ژل، سنتز سولوتورمال و روش‌های لایه‌نشانی شیمیایی بخار می‌باشند. در این میان روش پلیمری شدن دانه‌دار و سنتز سل-ژل در بخش بعد مورد بررسی قرار می‌گیرد (۷).

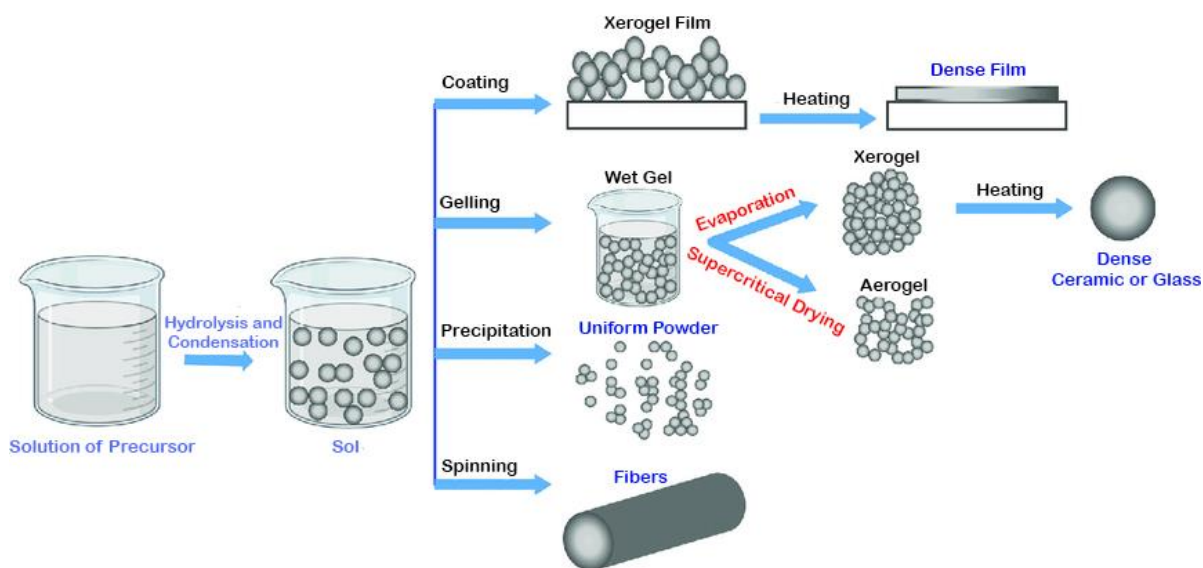
### ۳-۱- سنتز سل-ژل

سنتز سل-ژل همان‌طور که از نام آن پیداست شامل تکامل شبکه‌های معدنی از طریق تشکیل یک سوسپانسیون کلوئیدی تحت عنوان سل و ژل شدن سل برای تشکیل شبکه در یک‌فاز مایع پیوسته (ژل) است. سل یک پراکندگی ذرات جامد در یک‌فاز مایع است که در آن ذرات به‌اندازه کافی کوچک هستند تا با حرکت براونی به‌طور نامحدود معلق بمانند. این فرآیند شامل یک سری واکنش‌های شیمیایی تغییرناپذیر آب‌کافت و تراکم است که در حقیقت این



شکل ۲: دسته‌بندی تهیه نانوذرات هسته-پوسته براساس مواد.

Figure 2: Classification of preparation of core-shell nanoparticles based on materials.



شکل ۳: مراحل مختلف فرآیند سل-ژل جهت کنترل ریخت نهایی محصول (۹).

Figure 3: Different sol-gel process steps to control the final morphology of the product (9).

معمولاً برای افزایش میل ترکیبی شیمیایی آن‌ها با پوسته‌های پلیمری ضروری است (۵).

در پلیمری‌شدن مینی امولسیون هسته‌زایی ذرات عمدتاً در قطرات مونومر زیر میکرومتر رخ می‌دهد. پلیمری‌شدن مینی امولسیون دانه‌دار معمولاً با نانوذرات غیرآلی به‌عنوان دانه و اصلاح سطح آن‌ها انجام می‌شود. امولسیون‌کننده‌ها همزمان با لاتکس پلیمری دانه و در ابتدای واکنش به فاز آب اضافه می‌شود. غلظت امولسیون‌کننده باید کمتر از غلظت بحرانی مایسل نگه داشته شود تا از ایجاد مایسل جلوگیری کند. یک آغازگر قابل‌انحلال در آب، رادیکال‌های آزادی را تشکیل می‌دهند که با مونومر، الیگومرهای در فاز آب تولید می‌کند. این الیگومرها در ذرات پلیمری درحال‌رشد، نفوذ می‌کنند و باعث رشد بیشتر این ذرات می‌شوند (۱۰).

#### ۴- معیارهای ساختاری مهم در هسته-پوسته

##### پلیمری

در قسمت بعدی برخی از معیارهای ساختاری که روی ریخت‌شناسی ذرات با ساختار هسته-پوسته پلیمری تأثیرگذار هستند، به‌صورت خلاصه مورد بررسی قرار گرفته است.

#### ۴-۱- دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ )

دمای پلیمری‌شدن که متناسب با دمای انتقال شیشه‌ای انتخاب می‌شود به‌عنوان یکی از معیارهایی است که رو تحرک هسته یا پوسته و سرعت جدایی فازی جفت‌های پلیمری اثرگذار است (۱۱). دمای انتقال شیشه‌ای به‌شدت، خواص فیزیکی و شیمیایی یک پلیمر

این برنامه‌ریزی سنتز، نه‌تنها برای پلیمری‌شدن امولسیونی معمول، بلکه برای پلیمری‌شدن امولسیونی بدون عامل سطح‌فعال، پلیمری‌شدن مینی امولسیونی و پلیمری‌شدن دیسپرسیونی و پلیمری‌شدن رسوبی مورد استفاده قرار گرفته است. بر اساس ماهیت دانه‌ها، پلیمری‌شدن دانه‌دار را می‌توان به پلیمری‌شدن مبتنی بر دانه‌های پلیمری و پلیمری‌شدن مبتنی بر دانه‌های معدنی تقسیم کرد. هنگامی که از ذرات پلیمری به‌عنوان دانه استفاده می‌شود، اتصال عرضی ذرات دانه معمولاً یک پیش‌نیاز است. به‌طور معمول، دانه‌ها یا کره‌های پلیمری دارای پیوند عرضی، ابتدا با مونومرهای آب‌گریز در یک محیط آبی متورم می‌شوند (۵).

سپس، پلیمری‌شدن مونومر پوسته در حضور ذرات لاستیکی هسته که در مرحله قبل تولید شده‌اند، انجام می‌پذیرد. این مرحله تا حدودی مشابه با پلیمری‌شدن امولسیونی معمولی می‌باشد؛ با این تفاوت که در آن ذرات پلیمری هسته با استفاده از امولسیون‌کننده برای ایجاد کلونید پایدار امولسیون‌شده در محیط آبی به سیستم پلیمری‌شدن امولسیونی اضافه می‌شوند (۱۰).

با حرارت دادن، شبکه کشیده‌شده پلیمری حاوی اتصالات عرضی، ریلکس می‌شود و در نتیجه جدایی فازی در کره‌های متورم پلیمری رخ می‌دهد و برآمدگی‌هایی متشکل از مونومرها روی دانه‌ها ایجاد می‌شود؛ پس از اینکه این برآمدگی‌ها پلیمریزه می‌شوند ذرات کامپوزیتی غیر کروی (مثلاً به شکل تمشک) تشکیل می‌شوند؛ البته این امکان وجود دارد که ذرات پلیمری غیراتصال‌عرضی‌شده نیز به‌عنوان دانه عمل کنند. زمانی که ذرات معدنی به‌عنوان دانه هسته استفاده می‌شوند، عامل‌دار کردن دانه‌ها یا به کمک اصلاح سطحی یا جذب ترکیبات پلیمری‌شدن (به‌عنوان مثال کومونومر یا آغازگر)



مطابق شکل ۵ افزایش محتوای بوتیل آکریلات ( $T_g$  پایین) نسبت به متیل متاکریلات سبب کاهش قابل توجه  $T_g$  هم در هسته و هم در پوسته می‌شود. به‌گونه‌ای که دو پیک  $T_g$  در آنالیز DSC<sup>۳</sup> در یک پیک ادغام می‌شود (۱۲).

در شکل ۶، تصاویر آنالیز SEM<sup>۴</sup> نشان داده است ریخت‌شناسی ذرات در لایه پوشش داده‌شده به‌وسیله  $T_g$  کنترل می‌شود. مطابق تصویر نمونه ۱، شکل ذرات پس از خشک شدن در دماهای پایین‌تر از  $T_g$  (یعنی دمای اتاق) حفظ می‌شود؛ از سوی دیگر، با کاهش  $T_g$  به زیر دمای اتاق، خشک شدن در دمای اتاق باعث می‌شود که ذرات شکل خود را از دست داده و در نهایت مطابق نمونه ۴، یک سطح صاف را تشکیل دهند.

<sup>۱</sup> Glass-transition temperature ( $T_g$ )

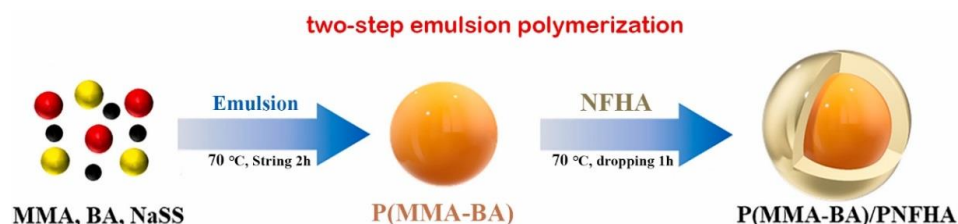
<sup>۲</sup> Poly(nonafluorohexyl acrylate) (PNFHA)

<sup>۳</sup> Differential Scanning Calorimetry

<sup>۴</sup> Scanning Electron Microscope

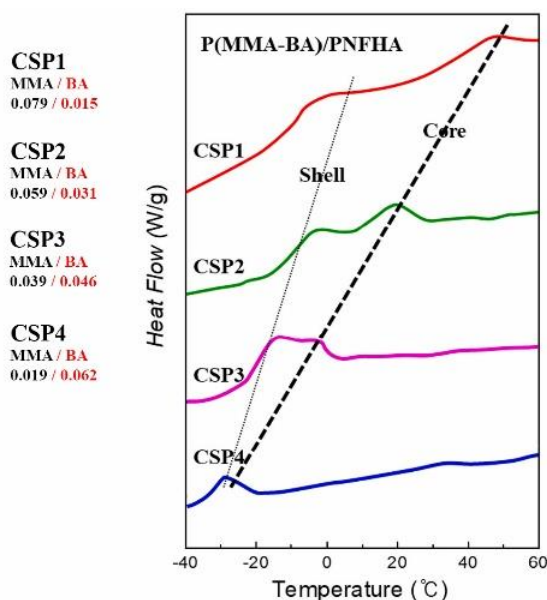
را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

کیم و همکارانش (۲۰۲۲)، اثرات دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) را بر ریخت‌شناسی سطح (توپوگرافی) و ترشوندگی پوشش‌های هسته-پوسته پلیمری روی زیرلایه شیشه‌ای بررسی کردند. مطابق شکل ۴ ذرات هسته-پوسته توسط روش پلیمری شدن امولسیون دومرحله‌ای با استفاده از پلی(متیل متاکریلات) (PMMA) ( $T_g=105^\circ\text{C}$ ) و پلی(بوتیل آکریلات) (PBA) ( $T_g=-54^\circ\text{C}$ ) در نسبت‌های متفاوت به‌عنوان هسته و پلی(نافلوروهگزیل آکریلات) (PNFHA) ( $T_g=-6^\circ\text{C}$ )، به‌عنوان پوسته تهیه شده‌اند. هسته‌های آب‌گریز به‌طور خاص از پلیمرهای آمیخته با دماهای انتقال شیشه‌ای متفاوت در نسبت‌های مختلف ساخته شده‌اند. معیارهای اصلی برای پوشش‌های سطحی مبتنی بر ذرات هسته-پوسته شامل کنترل اندازه ذرات، ورود گروه‌های عاملی سطح و تنظیم دمای انتقال شیشه‌ای می‌باشد. در میان آن‌ها دمای انتقال شیشه‌ای به‌شدت به برخی خواص مهم پوشش سطحی مانند ریخت‌شناسی سطح (توپوگرافی)، ضخامت پوشش، خواص مکانیکی و چسبندگی به زیرلایه (انرژی سطحی و ترشوندگی) مرتبط می‌باشد.



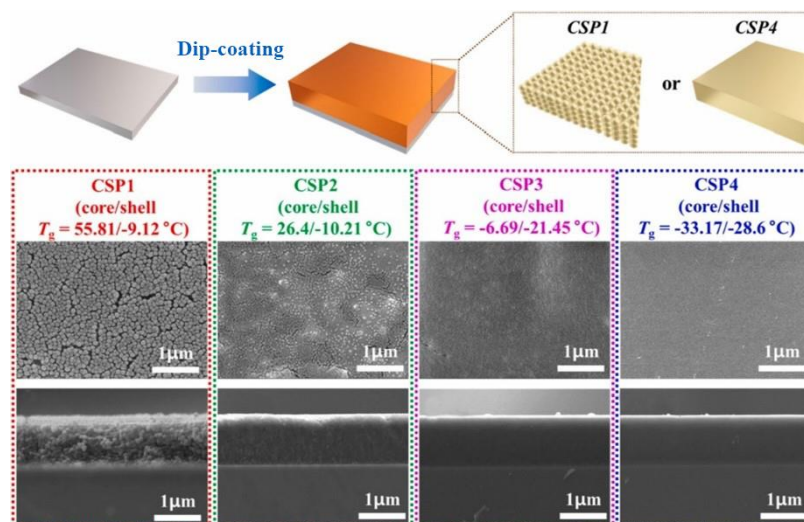
شکل ۴: نمای کلی سنتز نانوذرات، پلی(بوتیل آکریلات-متیل متاکریلات)-پلی(۹-فلوروهگزیل آکریلات) (PNFHA) (۱۲).

Figure 4: Schematic showing the synthesis of P(MMA-BA)/PNFHA nanoparticles (12).



شکل ۵: آنالیز DSC از چهار نمونه نانوذرات CSP1، CSP2، CSP3، و CSP4 تهیه‌شده (۱۲).

Figure 5: DSC traces of as-prepared CSP1, CSP2, CSP3, and CSP4 nanoparticles (12).



شکل ۶: پوشش هسته-پوسته پلی آکریلات-پلی (۹-فلوئوروهگزیل آکریلات)(PNFHA) بر روی زیرآیند به همراه تصاویر SEM سطوح و مقاطع عرضی پوشش داده شده با CSP1, CSP2, CSP3 و CSP4 (۱۲).

Figure 6: Polyacrylate-Poly(nonafluorohexyl acrylate)(PNFHA) core-shell coating on the substrate with SEM images of the surfaces and cross-sections coated with CSP1, CSP2, CSP3, and CSP4 (12)(9).

در این تحقیق زاویه تماس روغن<sup>۴</sup> با کاهش مقدار  $T_g$  هسته افزایش می یابد. می توان خواص سطح ضد ترشوندگی بالایی را با ترکیب نسبی نمونه های ۱ و ۴ بدست آورد؛ زیرا نمونه ۱ دارای زبری نسبتاً بالا (ویژگی فیزیکی) و نمونه ۴ دارای انرژی سطحی پایین به دلیل PNFHA در لایه پوسته (ویژگی شیمیایی) می باشد. بنابراین به هنگام مطالعه ترشوندگی پوشش ها، گروه های عاملی سطحی و زبری فیزیکی باید باهم در نظر گرفته شوند. در هسته-پوسته (MMA-PNFHA-P(BA) تهیه شده، نشان داده شد، که این دو ویژگی سطحی از طریق  $T_g$  کنترل می شوند؛ بنابراین تغییر ریخت در ذرات هسته-پوسته پلیمری (CSPs) می تواند منجر به توسعه پوشش های غیر ترشونده، شفاف و انعطاف پذیر برای نانو سنسورها، نمایشگرهای نسل آینده و غیره شود (۱۲).

#### ۴-۲- چگالی اتصالات عرضی<sup>۵</sup>

مشخص شده است که به کمک چگالی اتصالات عرضی نسبتاً زیاد، سیستم ذرات هیبریدی می تواند از لحاظ سینتیکی یک شکل شناسی هسته-پوسته پایدار را تشکیل دهد چرا که ویسکوزیته داخلی هسته را می توان با اتصالات عرضی تنظیم کرد تا مانع از نفوذ مونومر مرحله دوم به هسته شود (۱۳).

محققان در سال ۲۰۰۹، چهار نوع بهبوددهنده ضربه آکریلیکی<sup>۶</sup> با ساختار هسته-پوسته با چگالی اتصالات عرضی متفاوت به روش پلیمری شدن امولسیون دانه دار سنتز کردند. تأثیر چگالی

نمونه ۱، به دلیل  $T_g$  بالاتر هسته و حفظ شکل هسته ی ذرات در سطح، نهایتاً سطحی ناهموار را تشکیل می دهد. هنگامی که مواد هسته دارای  $T_g$  بالاتری (بالاتر از دمای اتاق) (مثل نمونه ۱) می باشند، نانوذرات هسته-پوسته (PNFHA-P(MMA-BA) شکل خود را در دمای اتاق حفظ می نمایند. مواد پوسته به خاطر  $T_g$  پایین تر خود تحرک کافی داشتند و تفاوت  $T_g$  بین هسته و پوسته به این معنی است که ماده پوسته PNFHA در نرخ نسبتاً سریع تری شکل می گیرد و در نتیجه، تنها تعداد کمی از اتم های فلوئور در سطح حضور دارند. از سوی دیگر، ذرات نمونه ۴ پوشش داده شده، تحرک کافی داشتند که منجر به سطحی نسبتاً صاف با زبری کم شدند؛ لذا نتایج نشان داد که ریخت شناسی سطح پوشش داده شده با ذرات هیبریدی به واسطه  $T_g$  هسته کنترل می شود. از طرفی واضح است که افزایش زبری سطح ارتباط نزدیکی با افزایش زاویه تماس<sup>۱</sup> سطح دارد. در نمونه اول سطح پوشش داده شده زبری عالی، آبگریزی<sup>۲</sup> مطلوب و ترشوندگی کامل توسط روغن را نشان می دهد (۱۲).

از سوی دیگر، هنگامی که هسته تحرک کافی به دلیل یک  $T_g$  پایین تر نسبت به پوسته داشته باشد؛ به عبارت دیگر وقتی هسته و پوسته با  $T_g$  مشابه (مثل نمونه ۴)، سطح پوشش داده شده زبری کمتر و صافی بیشتری را ایجاد کند احتمال افزایش مواد پوسته تشکیل شده بر روی سطح پوشش وجود دارد و پوسته عمدتاً اتم های فلوئور در سطح را شامل می شود که موجب روغن گریزی<sup>۳</sup> نسبتاً بالا می شود.

<sup>4</sup> Oil Contact Angle (OCA)

<sup>5</sup> Cross-link density (CLD)

<sup>6</sup> Acrylic Impact Modifiers (AIM)

<sup>1</sup> Contact angle (CA)

<sup>2</sup> Hydrophobic

<sup>3</sup> Oleophobic



لاتکس نفوذ کند و در آنجا پلیمریزه شود. در نتیجه ضخامت فاز میانی افزایش یافته و حتی در برخی موارد امکان تشکیل فاز پوسته به صورت یک فاز مجزا وجود نداشته است و ریزدانه‌ها تشکیل می‌شود. این مسئله به کاهش سازگاری و چسبندگی ذرات با زمینه منجر شده و بر چقرمگی آمیخته پلیمری اثر منفی خواهد داشت (۱۱).

گروهی از محققین در سال ۲۰۱۷، سنتز نانوذرات متشکل از متیل متاکریلات/استایرن را با استفاده از سازوکار، تغذیه گرسنه از مونومر<sup>۷</sup>، پلیمری شدن امولسیون دو مرحله‌ای<sup>۸</sup> و پلیمری شدن امولسیون خوراک‌دهی توانی<sup>۹</sup> مطابق شکل ۷ بررسی نمودند. در روش پلیمری شدن امولسیون خوراک‌دهی توانی ترتیب تغذیه مونومر بسیار حائز اهمیت است. به گونه‌ای که اگر استایرن ابتدا تغذیه شود، شکل شناسی‌های هسته-پوسته معمولی و هسته-پوسته گردپایان شکل بدست می‌آید. زنجیره‌های غنی از متیل متاکریلات نسبت به زنجیره‌های غنی از استایرن دارای تنش بین سطحی کمتری نسبت به آب هستند و بنابراین ترجیحاً در سطح مشترک ذرات، بر اساس ترتیب تغذیه، قرار می‌گیرند (۱۵).

لاتکس‌های گردپایان شکل هسته-پوسته با پلیمری شدن امولسیون خوراک‌دهی توانی بدست می‌آیند. هدف از این روش دستیابی به لاتکس‌هایی با ریخت کنترل شده از پلیمرهای ناسازگار است؛ زیرا به کمک این روش انتقال تدریجی فازها در طی فرآیند کوپلیمری شدن تسهیل می‌شود (۱۵). مطابق شکل ۷ مونومرها در مخزن به طور مداوم به مخلوط مونومرها در هم‌زن اضافه می‌شوند. تغییر پیوسته مخلوط در هم‌زن برای پلیمری شدن امولسیون به راکتور اصلی، تغذیه می‌شود.

اتصالات عرضی در این مواد بر خواص مکانیکی مخلوط بهبوددهنده ضربه اکریلیکی/پلی (متیل متاکریلات) مورد بررسی قرار گرفته است. جدول ۲ مشخصات این ذرات هسته-پوسته را نشان می‌دهد (۱۴).

آزمایش مکانیکی - دینامیکی بهبود دهنده‌های ضربه اکریلیکی، دو مقدار  $T_g$  را نشان داد. دمای پایین، متعلق به فاز لاستیکی هسته-پوسته بهبوددهنده‌های ضربه اکریلیکی و دمای بالا در  $100^\circ\text{C}$ ، متعلق به پوسته بیرونی پلی (متیل متاکریلات-کو-اتیل آکریلات) بود که در اینجا تنها  $T_g$  فاز لاستیکی هسته-پوسته مورد مطالعه قرار گرفت. افزایش  $T_g$  در حالی است که هر چه عامل اتصال عرضی بیشتر (مونومر اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA)) حین تهیه ذرات لاستیکی هسته-پوسته استفاده شود، اتصالات عرضی افزایش می‌یابد و در نتیجه تحرک بخش‌های ستون فقرات<sup>۱</sup> مولکول‌ها محدود می‌شود (۱۴).

بر اساس نتایج بدست آمده مشخص شد که مخلوط پلی (متیل متاکریلات) با بهبوددهنده ضربه اکریلیکی با ساختار هسته-پوسته که حاوی ۲ گرم از عامل اتصال عرضی باشد نسبت به سایر مخلوط‌ها بالاترین مقادیر ضریب شدت تنش<sup>۲</sup> و انرژی رشد ترک<sup>۳</sup> در آزمون SENB<sup>۴</sup> ارائه می‌دهد و همچنین بیشترین مقدار استحکام ضربه‌ای را در آزمون استحکام ضربه ایزود<sup>۵</sup> نشان داده است (۱۴).

#### ۴-۳- روش تزریق مونومر

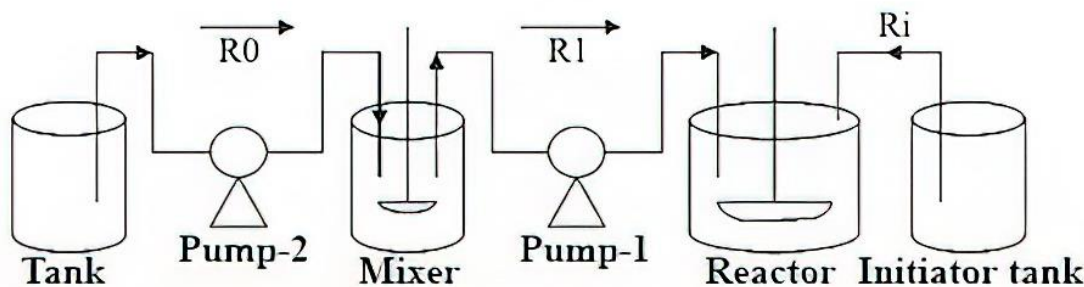
در پلیمری شدن امولسیون دانه‌دار نحوه افزودن مونومر با مدت زمان اقامت مونومر در راکتور ارتباط مستقیم دارد. با افزایش مدت زمان اقامت مونومر در راکتور (افزایش مدت زمان مجاورت مونومر با ذرات لاتکس هسته در مرحله دوم واکنش)، بر مقدار نفوذ مونومر در ذرات لاتکس هسته افزوده می‌شود و این امر نقش مهمی در ساختار ذرات حاصله ایفا می‌کند (۱۱).

با افزایش مدت زمان اقامت مونومر در راکتور، ذرات پلیمر هسته از مونومر دوم، بیشتر متورم می‌شوند و این مسئله بر ساختار ذرات تأثیر گذاشته و ریخت به دست آمده را از ساختار ایده آل با جدایی فاز کامل در یک ذره دورتر و به ساختار گردپایان<sup>۶</sup> شکل نزدیک تر می‌کند. به بیان دیگر هر چه مدت زمان اقامت مونومر دوم در کنار ذرات پلیمر هسته بیشتر شود، مونومر فرصت بیشتری خواهد داشت تا در عمق ذره

جدول ۲: دستورالعمل جهت ساخت بهبوددهنده‌های اکریلیکی (AIM) و قطر ذرات لاستیکی (۱۴).

Table 2: Recipes for manufacturing AIMs and Diameters of Rubber Particles (14).

	Composition of the rubber particles			Composition of the shell		Diameter of the rubber particles (nm)
	BA (g)	St (g)	EGDMA (g)	MMA (g)	EA (g)	
AIM-1	213	49	1.0	27	3	249
AIM-1	213	49	2.0	27	3	258
AIM-1	213	49	2.5	27	3	252
AIM-1	213	49	3.0v	27	3	254



شکل ۷: نمودار جریان فرآیند پلیمری شدن امولسیون خوراک‌دهی توانی (PFPE) (۱۶).

Figure 7: Process flow diagram of Power Feed Emulsion Polymerization (PFPE) (16).

می‌گذارد. اگرچه رادیکال‌های آغازگر در مقایسه با کل مولکول پلیمر جزء کوچکی را تشکیل می‌دهد؛ ولی این رادیکال‌ها می‌تواند با تأثیری که بر قطبیت سطحی ذرات پلیمری و در نتیجه آب‌دوستی یا آب‌گریزی آن می‌گذارد، تعیین‌کننده مورفولوژی نهایی ذرات لاتکس پلیمری باشد (۱۱).

در پلیمری شدن امولسیون، امولسیون‌کننده‌ها هم نقش مهمی برای محل واکنش پلیمری شدن دارند. به‌گونه‌ای که آن‌ها مایسل‌ها را تشکیل می‌دهند و با متورم شدن آن‌ها توسط مونومرها و ورود رادیکال‌های الیگومری به آن‌ها ذرات پلیمری تشکیل می‌گردد. امولسیون‌کننده با باردار کردن سطحی پلیمر باعث پایداری ذرات لاتکس دانه‌ای می‌شود. با افزایش مقدار امولسیون‌کننده تعداد نهایی ذرات پلیمری هسته با اندازه کوچک‌تر افزایش پیدا می‌کند و در نتیجه نوع امولسیون‌کننده با مقادیر متفاوت توازن آب‌دوستی-چربی دوستی<sup>۱</sup> می‌تواند باعث ایجاد ساختارهای هسته-پوسته یا ساختارهای انحرافی از هسته-پوسته گردد (۱۱).

در تحقیقی در سال ۲۰۱۹، دو نوع لاتکس هیبریدی با ساختارهای متفاوت هسته-پوسته به شکل‌های پلی‌آکریلات (هسته) - نانومیله‌های اکسید روی (پوسته) و نانومیله‌های اکسید روی (هسته) در پلی‌آکریلات (پوسته) تولید شد. ساختار هسته-پوسته قابل کنترل لاتکس هیبریدی در شکل ۸ نشان داده شده است. امکان کنترل محل قرارگیری نانوذرات معدنی در داخل/خارج لاتکس پلی‌آکریلات با تنظیم نسبت جرمی مخلوط عامل سطح‌فعال و تأثیر آن بر خواص مواد کامپوزیتی وجود دارد. به‌طور کلی، امولسیون‌کننده تأثیر بسزایی در پایداری امولسیون دارد. امولسیون‌کننده غیر یونی امولسیون را عمدتاً با هیدراتاسیون تثبیت می‌کند، در حالی که امولسیون‌کننده آنیونی امولسیون را عمدتاً با دافعه الکترواستاتیکی تثبیت می‌کند. نانوذره اکسید روی ذاتاً آب‌دوست است؛ اما با افزایش مقدار پلی‌سوربات<sup>۲</sup> (عامل سطح‌فعال غیر یونی) به دلیل طول بلندتر

با فرض شرایط گرسنه‌شده از مونومر، یعنی عدم تجمع مونومرهای واکنش نیافته، ترکیب ذرات در حال رشد با پیشرفت پلیمری شدن تغییر می‌کند. در نتیجه، از تغییرات ناگهانی در ترکیب مواجه شده در حین فرآیند چندمرحله‌ای، اجتناب می‌شود، که منجر به ایجاد ذرات با ریخت‌شناسی هسته-پوسته گرادینانی می‌شود. اگر مقدار  $R_0 > R_1$  باشد، یک کوپلیمر تصادفی بدست می‌آید. در مقابل، اگر  $R_0 > R_1$  یک کوپلیمر هسته-پوسته معمولی بدست می‌آید. باین‌حال، اگر  $R_1$  با نسبتی از  $R_0$  برابر باشد ( $R_1 = nR_0$ ) که در آن  $n$  یک متغیر است، یک کوپلیمر گرادینانی به دست می‌آید. برای مقایسه تفاوت‌ها بین ساختارهای گرادینانی، هسته-پوسته و ذرات تصادفی، نسبت  $R_0$  و  $R_1$  برای تهیه ذرات هسته-پوسته و ذرات تصادفی با ترکیب یکسان تغییر می‌کرد (۱۶).

#### ۴-۴- نوع و مقدار آغازگر و عامل سطح‌فعال

نوع آغازگر علاوه بر اینکه می‌تواند تعیین‌کننده مکان انجام واکنش باشد؛ با تأثیر آن بر میزان قطبیت زنجیرهای پلیمری، بر ریخت نهایی ذرات تأثیرگذار خواهد بود. یک مولکول آغازگر پس از تجزیه حرارتی، به رادیکال‌های آزاد تبدیل می‌شود و این رادیکال‌ها با حمله به مولکول‌های مونومر، رادیکال‌های مونومری را ایجاد می‌کنند. با ادامه این روند، رادیکال‌های الیگومری تشکیل می‌شوند. در پلیمری شدن امولسیونی در فاز پیوسته آبی، رادیکال‌های الیگومری (مانند گروه انتهایی سولفات مشتق شده از آغازگر پرسولفات) آب‌دوست و غالباً آنیونی می‌شوند. زمانی که این رادیکال‌های الیگومری به دلیل طول زنجیره آلی خود به‌اندازه کافی آب‌گریز می‌شوند؛ وارد ذره‌های پلیمری متورم شده با مونومر می‌شوند؛ به‌علاوه گروه‌های سولفات انتهایی رادیکال الیگومری تمایل دارند بر روی سطح ذرات لاتکس باقی بمانند و در نتیجه حرکت رادیکال‌های آزاد در حال رشد داخل ذرات را محدود می‌کنند. این توزیع غیریکنواخت از رادیکال‌های آزاد در مکان‌های واکنشی در طی پلیمری شدن امولسیونی دانه‌دار تأثیر زیادی بر ریخت ذرات لاتکس پلیمری

<sup>1</sup> Hydrophile-lipophile balance (HLB)

<sup>2</sup> Polysorbate 80 (C<sub>64</sub>H<sub>124</sub>O<sub>26</sub>)

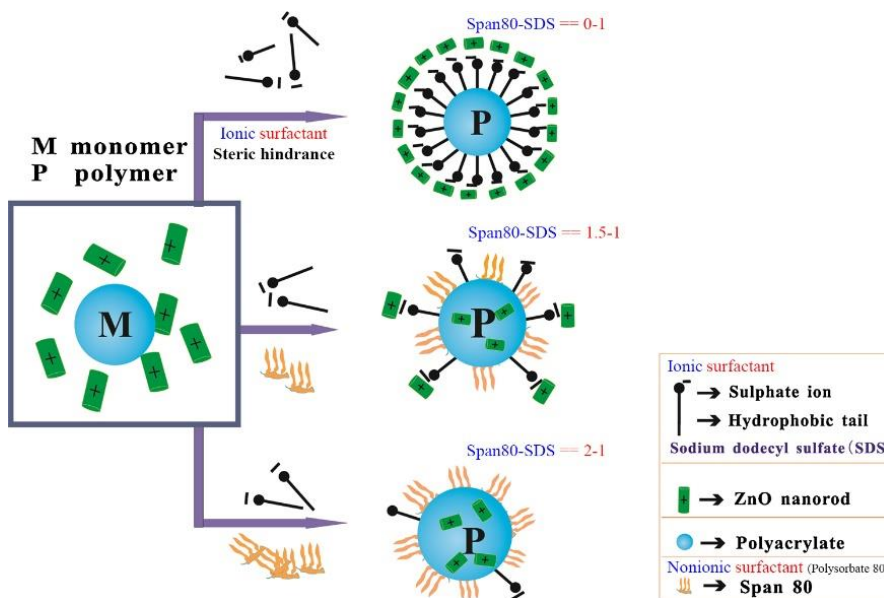
فیلم کامپوزیت در برابر آب در این نسبت بهترین بدست آمد (۱۷).

### ۵- خواص و کاربردها

برای جلوگیری از تجمع نانوذرات در سامانه‌های هسته-پوسته پلیمری از اصلاح‌کننده‌های سطحی استفاده می‌شود. این اصلاح‌کننده‌های سطحی سبب پایداری نانوذرات می‌شوند. در جدول ۳ فهرستی از اصلاح‌کننده‌های رایج به همراه ساختارهای مولکولی مورد بررسی قرار گرفته است.

زنجیرهای کربنی و وجود گروه‌های هیدروکسیل به اکسید روی متصل می‌شود، و اکسید روی را آب‌گریزتر می‌سازد و همین موضوع سبب وارد شدن نانوذرات اکسید روی به داخل لاتکس‌های اکریلاتی مطابق شکل ۸ می‌شود. این در حالی است که سدیم دودسیل سولفات با دافعه الکترواستاتیک نانومیله‌های اکسید روی را خارج لاتکس اکریلاتی قرار می‌دهد (۱۷).

هنگامی که نسبت جرم عامل سطح‌فعال‌های غیر یونی به آنیونی ۱.۵ به ۱ بود، تمام نانومیله‌های اکسید روی در داخل لاتکس پلی‌اکریلات کپسوله شدند تا ذرات با هسته‌ی اکسید روی در پلی‌اکریلات تشکیل شود، از دیاد طول در هنگام شکست و مقاومت



شکل ۸: برنامه‌ریزی سنتز با نسب‌های متفاوت جرمی عامل سطح‌فعال‌ها برای کنترل لاتکس هیبریدی هسته-پوسته (۱۷).

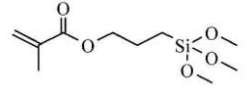
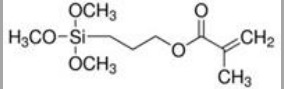
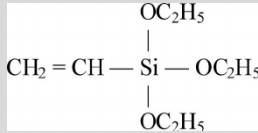
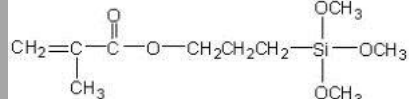
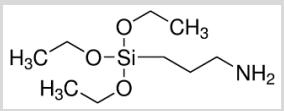
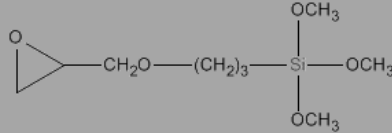
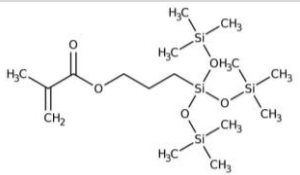
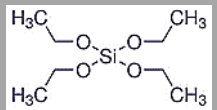
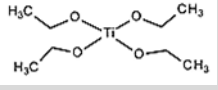
Figure 8: The synthetic strategy used with different mass ratios of surfactants to control the core-shell structure of the hybrid latex (17).

جدول ۳: اصلاح‌کننده‌های رایج و ساختارهای مولکولی آن‌ها (۴)

Table 3: Common modifiers and their molecular structures (4).

Surface modifier	Molecular structure
Oleic acid	<chem>CCCCCCCC=CCCCCCCC(=O)O</chem>
Polymethyl methacrylate (PMMA)	$\left( \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_n$
Glycerol	$\left( \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_n$
3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MSMA or G-570)	<chem>CC(=C)C(=O)OCCCSi(C)(C)OC</chem>

(ادامه جدول ۳)

Surface modifier	Molecular structure
3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MSMA or G-570)	
$\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane (KH570 or A-174)	
Vinyl triethoxysilane (VTES)	
Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPMS)	
$\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTMS)	
$\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane (MSDS)	
3-(Methacryloxy) propyltris(trimethylsiloxy) silane (M3T)	
Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	
Tetraethyl orthotitanate (TBOT)	

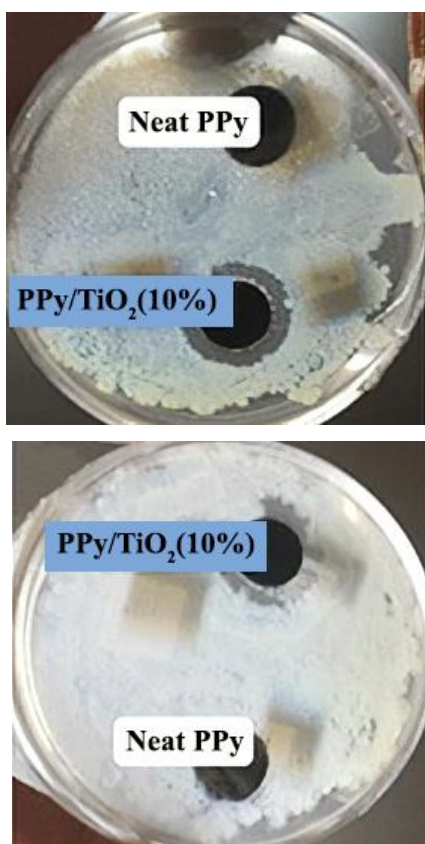
#### ۵-۱- خواص ضدباکتری

پیشوایی و همکارانش (۲۰۲۰)، نانوکامپوزیت‌های هسته-پوسته دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) - پلی‌پیرول (PPy) با ترکیبات متفاوت (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی TiO<sub>2</sub> با توجه به مونومر) از طریق پلیمری شدن مینی امولسیون درجا سنتز کردند. در میان پلیمرهای رسانا، به پلی‌پیرول به دلیل هزینه نسبتاً کم، پایداری فیزیکی و شیمیایی، سهولت سنتز و ترکیب خوبی از خواص نوری، کاتالیزوری و رسانایی، توجه زیادی معطوف شده است (۱۸).

بر اساس نوع کاربرد و خاصیت مطلوب از اصلاح‌کننده‌های متفاوتی برای نانوذرات هسته-پوسته پلیمری استفاده می‌شود. بر اساس نوع پلیمر استفاده‌شده در هسته و/یا پوسته می‌توان خواص فیزیکی و مکانیکی، خواص حرارتی، خواص رئولوژیکی، خواص نوری، مقاومت در برابر آب‌وهوا، خواص ضدخوردگی (فوق‌آب‌گریزی)، خواص ترشوندگی مناسب و ... را بهبود بخشید و کاربردهای متنوعی را بدست آورد. در قسمت بعدی خواص ذکرشده با مثال‌هایی از مقالات پژوهشی بررسی می‌شود.

باتوجه به نتایج، نمونه‌های PPy خالص کارایی ضدباکتریایی نشان ندادند و گونه‌های باکتری در اطراف دیسک‌های PPy خالص رشد کردند؛ درحالی‌که عملکرد ضدباکتریایی خوبی در مورد نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با PPy خالص ایجاد شده است و قطر ناحیه بازدارندگی با افزایش محتوای  $\text{TiO}_2$  در نانوکامپوزیت، افزایش یافته است (۱۸). حضور نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با آزادسازی مداوم یون‌ها در محیط‌های کشت<sup>۳</sup>، منجر به بهبود عملکرد ضدباکتریایی می‌شود. به عبارت دیگر اکسیدشدن کاتالیزوری نوری نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با آسیب‌زدن به غشای باکتری، منجر به غیرفعال شدن متابولیک میکروارگانیسم‌ها می‌شود.

در تحقیق گروه پژوهشی پیشوایی (۲۰۱۱)، نانوکامپوزیت ضدباکتری مبتنی بر پلی‌آکريلات و نانوذرات نقره را از طریق پلیمری‌شدن مینی امولسیون سنتز کردند.



شکل ۱۰: ناحیه بازدارنده نمونه‌ها در برابر باکتری‌های (A) اشریشیاکلی<sup>۴</sup> و (B) استافیلوکوکوس اورئوس<sup>۵</sup> (نمونه PPy خالص، هیچ خاصیت ضدباکتریایی نشان نداد درحالی‌که ناحیه بازدارندگی رشد در نمونه‌های نانوکامپوزیت تشخیص داده شد (۱۸)).

**Figure 10:** Inhibition zone of samples against the bacteria (A) *E. coli* and (B) *S. aureus* (neat PPy sample did not show any antibacterial properties, while inhibition zone was detected in the case of nanocomposite samples) (18).

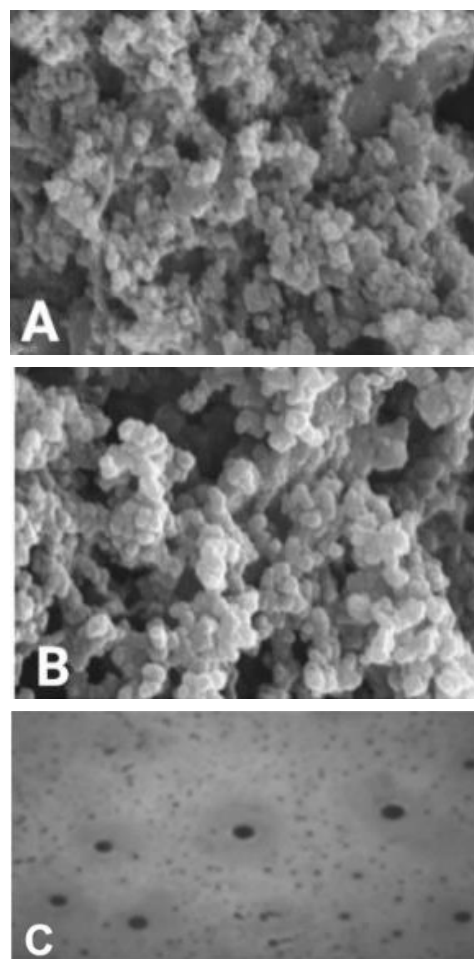
<sup>3</sup> Nutrient Media

<sup>4</sup> *Escherichia Coli* (*E. coli*)

<sup>5</sup> *Staphylococcus Aureus* (*S. aureus*)

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> و میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۲</sup> نانوکامپوزیت‌های PPy خالص و  $\text{PPy-TiO}_2$  در شکل ۹ نشان داده شده است؛ باتوجه به تصاویر می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌ها دارای ساختار همگن با شکل‌شناسی کروی و میانگین اندازه ذرات حدوداً ۹۰ نانومتر می‌باشد. پوشش یکنواخت بر روی سطح نانوذرات نقش مهمی در ایجاد هدایت الکتریکی دارد. به طور کلی، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل ۹ (c)) نشان داد که نانوذرات به خوبی در مرکز پوسته‌ی پلیمری قرار گرفته‌اند و یک ساختار هسته-پوسته تشکیل شده است (۱۸).

عملکرد آنتی‌باکتریال و بازدارندگی رشد باکتری برای PPy خالص و کامپوزیت‌ها برای دو نوع باکتری متفاوت در شکل ۱۰ ارائه شده است؛



شکل ۹: تصاویر SEM از (A) PPy خالص و (B) نانوکامپوزیت  $\text{PPy/TiO}_2$  (۱۰ درصدوزنی)، تصویر TEM از (C) نانوکامپوزیت هسته-پوسته  $\text{PPy-TiO}_2$  (۱۰ درصدوزنی) (۱۸).

**Figure 9:** SEM images of (A) neat PPy and (B)  $\text{PPy/TiO}_2$  nanocomposite (10 wt %). TEM image of (C)  $\text{PPy/TiO}_2$  core-shell nanocomposite (10 wt %) (18).

<sup>1</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

<sup>2</sup> Transmission Electron Microscopy (TEM)

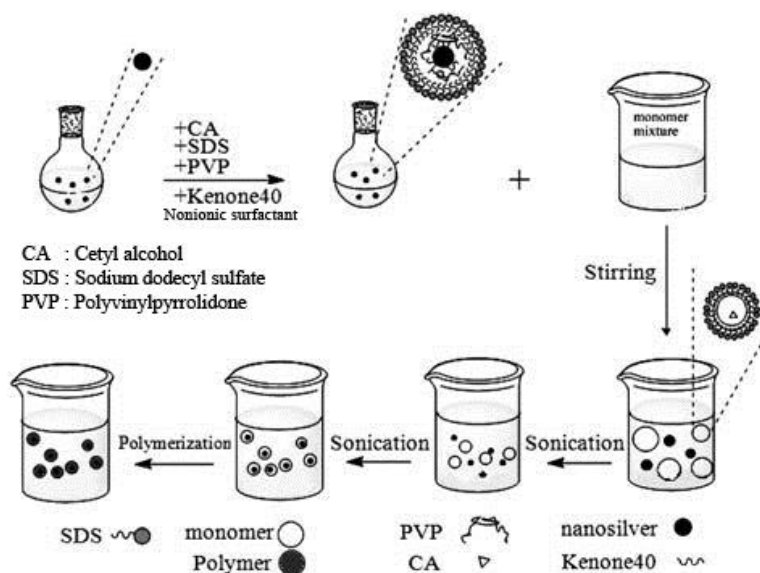


آکریلات-نانوذرات نقره را در برابر باکتری اشریشیاکلی (*E. coli*) گرم منفی را نشان می‌دهد؛ درحالی‌که شکل ۱۲ (b) فعالیت باکتری‌کشی را علیه استافیلوکوکوس اورئوس (*S. aureus*) گرم مثبت را نشان می‌دهد. تفاوت زیادی در فعالیت ضدباکتریایی لاتکس آکریلیک خالص و لاتکس آکریلیک حاوی نقره وجود دارد. لاتکس مرجع (A) هیچ‌گونه فعالیت ضدباکتریایی نشان نداد. نتایج روش انتشار دیسک<sup>۱</sup> در جدول ۳ خلاصه شده است. از جدول ۳ مشخص است که نمونه (NS1) فعالیت ضدباکتریایی بالایی را نسبت به اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس نشان می‌دهد.

<sup>1</sup> Disc Diffusion Method

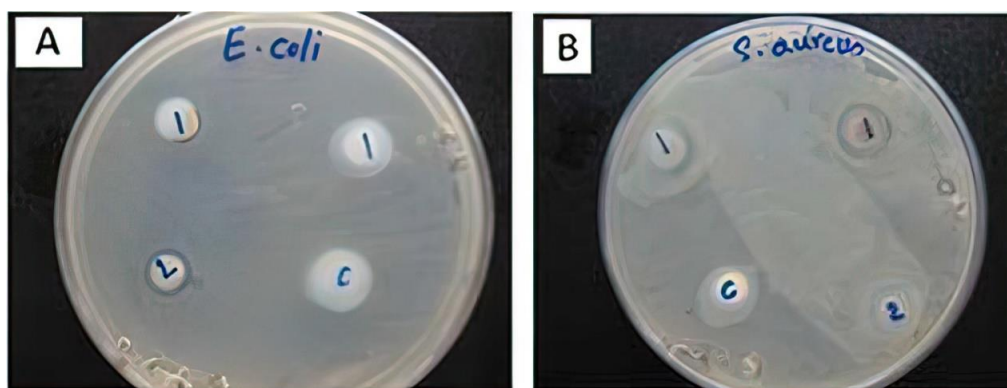
با روش پلیمری‌شدن درجا، تجمع نانوذرات کاهش می‌یابد؛ زیرا محل پلیمری‌شدن در واقع یک نانوراکتور بوده و تنها مقدار کمی از نانوذرات نقره در هر ذره پلیمری قرار می‌گیرد؛ بنابراین، فرآیند مینی امولسیون امکان تهیه نانوکامپوزیت‌هایی با بیشینه پراکندگی نانوذرات را فراهم می‌کند که در مقایسه با اختلاط ساده نانوذرات نقره با بستر پلیمری (فاز پیوسته رزین در کامپوزیت)، فعالیت ضدباکتریایی نسبتاً بالاتری ارائه می‌دهد. سه نمونه تهیه‌شده شامل نانوکامپوزیت تهیه‌شده با اختلاط ساده (NS2) و آکریلیک خالص مورد بررسی قرار گرفت (۱۹).

نتایج فعالیت ضدباکتریایی در شکل‌های ۱۲ (a) و (b) نشان داده شده است. شکل ۱۲ (a) فعالیت باکتری‌کشی کامپوزیت‌های



شکل ۱۱: نمای کلی تشکیل نانوذرات نقره پوشش داده شده با پلی آکریلات با پلیمری‌شدن مینی امولسیون درجا (نمونه NS1) (۱۹).

**Figure 11:** Schematic diagram of the formation of polyacrylate-coated silver nanoparticles by In situ miniemulsion polymerization (sample NS1) (19).



شکل ۱۲: فعالیت ضدباکتریایی کامپوزیت‌های آکریلات-نانونقره علیه (A) *E. coli* و (B) *S. aureus*. نمونه‌های مورد استفاده عبارت بودند از: (1) NS2، (2) NS1 و (c) لاتکس مرجع A (۱۹).

**Figure 12:** Antibacterial activity of Acrylate-Nanosilver composites against (A) *E. coli* and (B) *S. aureus*. The samples used were (1) NS2, (2) NS1 and (c) reference latex A (19).



### ۵-۲- خواص فوق آب‌گریزی

گروهی از محققین در سال ۲۰۲۲، سنتز ذرات پلی استایرن (هسته) - سیلیکا (پوسته) با سطح چین خورده را به وسیله پلیمری شدن امولسیون درجای استایرن در حضور سل‌های سیلیکای آبی اصلاح شده و به کمک یک امولسیون تولوئن/آب بررسی کردند. مطابق شکل ۱۳ در مرحله اول ابتدا با روش پلیمری شدن امولسیون درجا، نانوکامپوزیت پلی استایرن - سیلیکا با اندازه زیر میکرومتر، توسط سل‌های سیلیکای آبی اصلاح شده با گلیسرول و آغازگر آزوکاتیونی، تهیه شد. این ذرات نانوکامپوزیت بدست آمده به‌عنوان پیش ماده ایده آل برای محصول نهایی دارای هسته نرم با پوسته سخت و نازک می‌باشد.

در مرحله دوم، این ذرات با امولسیون تولوئن-آب متورم شدند و با خشک شدن متعاقب آن‌ها، ذرات بزرگ پلی استایرن-سیلیکای چروکیده شده‌ی سطحی بدست آمدند. در واقع تولوئن می‌تواند از طریق پوسته سیلیکا نفوذ کند تا هسته پلی استایرن را متورم سازد. متعاقباً، لایه پوسته سیلیکا می‌تواند با تنش فشاری درون صفحه‌ای ناشی از تبخیر تولوئن در طول خشک شدن طبیعی، چروک شود.

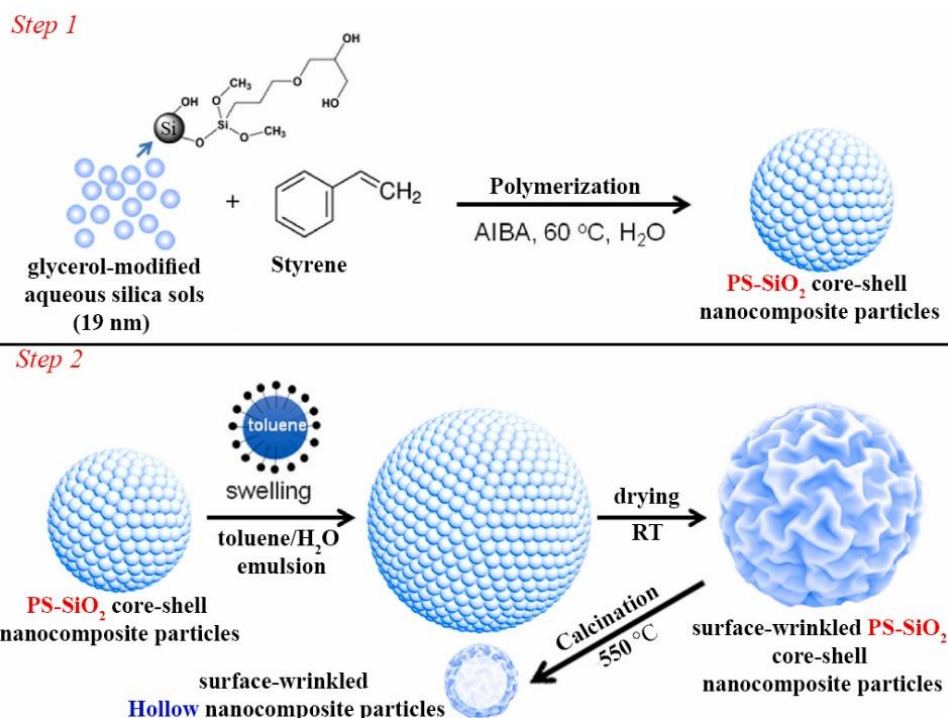
<sup>1</sup> Inhibition Zone

این فعالیت ضدباکتریایی نسبتاً بالاتر نانوکامپوزیت سنتز شده از طریق پلیمری شدن مینی امولسیون (NS1) در مقایسه با اختلاط ساده نانوذرات نقره با بستر پلیمری (NS2)، نشان دهنده پراکندگی بهتر نانوذرات در نمونه (NS1) است. در مورد نمونه NS2 مشاهده می‌شود که یک ناحیه بازدارنده<sup>۱</sup> علیه استافیلوکوکوس اورئوس وجود دارد که شامل تجمع نانوذرات نقره است. و این نشان دهنده حساسیت بالاتر باکتری‌های گرم مثبت به نانوذرات نقره است. باکتری‌های گرم منفی (به‌عنوان مثال اش‌ریشیاکلی) دیواره‌های سلولی پیچیده‌تری نسبت به باکتری‌های گرم مثبت (به‌عنوان مثال استافیلوکوکوس اورئوس) دارند؛ و این می‌تواند دلیل مقاومت بهتر باکتری‌های گرم منفی در برابر یک ماده ضدباکتری باشد (۱۹).

جدول ۴: قطر "ناحیه بازدارنده" در برابر استافیلوکوکوس اورئوس (S. aureus) و اش‌ریشیاکلی (E. coli) (۱۹).

Table 4: The 'Zone of Inhibition' Samples Diameter Against S. aureus and E. coli (19).

Bacterial Species	Inhibition Zone (A) (mm)	Inhibition Zone (NS1) (mm)	Inhibition Zone (NS2) (mm)
E. coli	0	10	0
S. aureus	0	10	12



شکل ۱۳: نمای کلی سنتز نانوذرات چروکیده شده‌ی سطحی توخالی به وسیله: (پلیمری شدن امولسیون درجا + متورم شدن نانوکامپوزیت‌ها به وسیله امولسیون تولوئن/آب + کلسیناسیون در دمای بالا) (۲۰).

Figure 13: Schematic representation of the synthesis of hollow surface wrinkled nanoparticles by: (in situ emulsion polymerization + swelling of nanocomposites by toluene/water emulsion + calcination at high temperature).

چروکیده سطحی در زمینه‌های مختلف مانند پوشش‌های ابرآب‌گریز با کارایی بالا و سیستم‌های انتقال دارو می‌باشد. زانگ و همکاران در سال ۲۰۲۲، یک لاتکس آکرلیک فلوئوردار با ساختار هسته-پوسته از طریق پلیمری شدن امولسیون دانه دار نیمه‌پیوسته مطابق شکل‌های ۱۴ و ۱۵ تهیه کردند. لاتکس تهیه‌شده از مونومرهای مخلوط آکرلیک حاوی اکتافلوروپنتیل متاکریلات (OFPMA)<sup>۴</sup> به‌عنوان مواد پوسته و مونومرهای آکریلات پایه به‌عنوان مواد هسته، سنتز شد. آن‌ها تأثیر مونومر فلورینه بر آب‌گریزی، پایداری حرارتی و خواص مکانیکی فیلم لاتکس آکرلیک را مورد بررسی قرار دادند. پوشش‌های آب پایه به دلیل غیرسمی بودن، بی‌ضرر بودن، انتشار کم ترکیبات آلی فرار<sup>۵</sup> و سایر مزایایی که در پوشش‌های مبتنی بر حلال وجود ندارد، توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند.

این مسیر سنتزی جدید، دارای مزایایی می‌باشد، شامل: (۱) هیچ فرآیند اصلاح سطح سل سیلیکای تجاری قبل از پلیمری شدن لازم نیست. (۲) هیچ افزودنی، کومونومرهای کمکی، عامل سطح‌فعال یا حلال‌های غیرآبی در فرمول‌بندی پلیمری شدن لازم نیست (برهم‌کنش الکترواستاتیک بین آغازگر کاتیونی و ذره سیلیکای آنیونی نقش مهمی ایفا می‌کند). (۳) هیچ اصلاح سطحی برای ذرات نانوکامپوزیت پلی‌استایرن-سیلیکا قبل از متورم شدن لازم نیست (۲۰).

همچنین می‌توان با کلسیناسیون<sup>۱</sup> (تجزیه حرارتی) نانوذرات سیلیکای چروکیده‌شده سطحی توخالی را در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تهیه کرد، که در آن دما هسته پلی‌استایرن به‌طور کامل تجزیه‌شده است. پوسته‌های ذرات توخالی سیلیکا پس از کلسیناسیون، خود پشتیبان<sup>۲</sup> بودند و یکپارچگی ساختار چین‌خورده را حفظ می‌کنند. ذرات سیلیکای تشکیل‌شده در فرآیند سل-ژل معمولاً چگالی کمتری دارند؛ درحالی‌که سیلیکاهای تجاری مورد استفاده در این روش چگالی بالاتری دارند (۲۰).

چروکیدگی سطح به‌طور قابل‌توجهی تحت‌تأثیر نسبت مولی تولوئن/آب، غلظت سدیم دودسیل سولفات<sup>۳</sup> (SDS) و دمای تورم قرار گرفت؛ اما نسبت به زمان تورم غیرحساس بود. کاربرد این ذرات

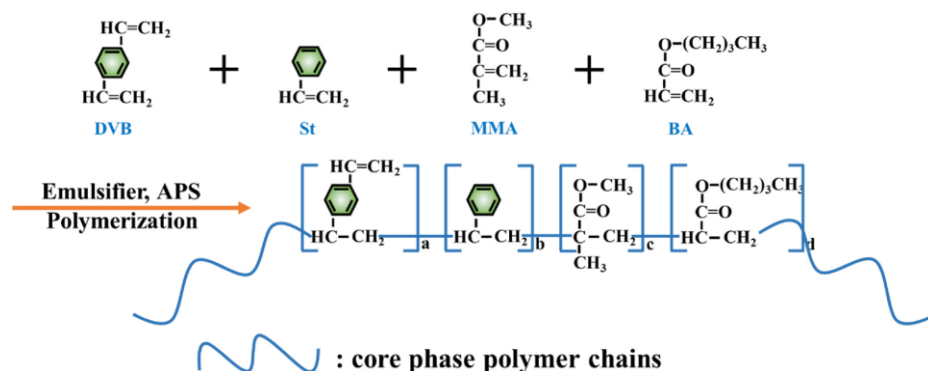
<sup>1</sup> Calcination

<sup>2</sup> Self-supporting

<sup>3</sup> Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)

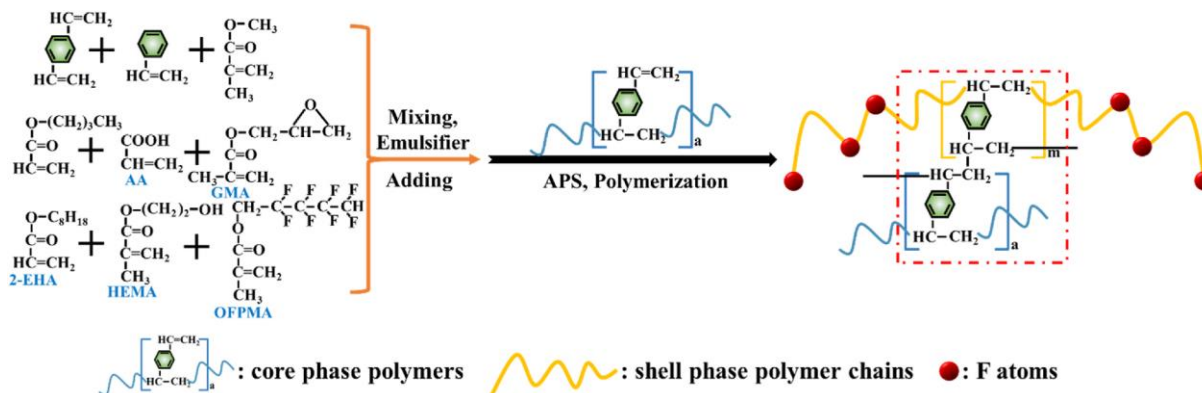
<sup>4</sup> Octafluoropentyl methacrylate

<sup>5</sup> Volatile Organic Compounds (VOC)



شکل ۱۴: بسپارش مونومرهای فاز هسته (۲۱).

Figure 14: The core phase monomers are polymerized (21).



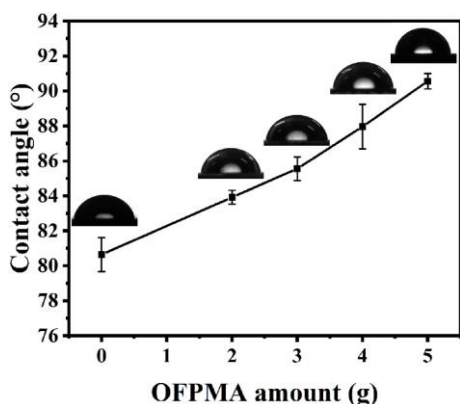
شکل ۱۵: بسپارش مونومرهای فاز پوسته (۲۱).

Figure 15: The shell phase monomers are polymerized (21).

گفته شده، افزودن مونومرهای فلئوئوردار باعث بهبود مقاومت در برابر آب و پایداری حرارتی و خواص مکانیکی فیلم لاتکس می شود. پوشش های رزینی با انرژی سطحی کمتر، مقاومت بهتری در برابر آب دارد و انتظار می رود برای پوشش های حفاظتی طولانی مدت و ساخت مصالح ساختمانی آب گریز استفاده شود. این کاربردها برای ساخت پوشش های نانوکامپوزیتی چندمنظوره مورد استفاده قرار می گیرد (۲۱).

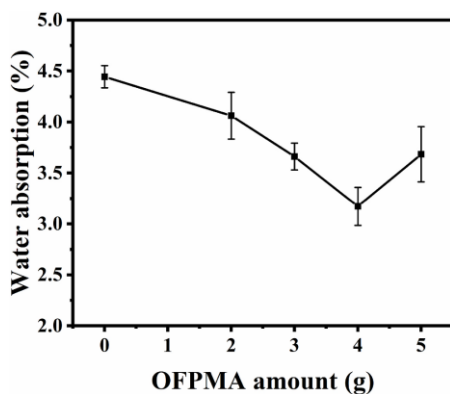
### ۵-۳- خواص ضد هواز دگی

محققین در سال ۲۰۲۲، یک روش ساده برای سنتز لاتکس های هسته-پوسته با هسته پلی استایرن-آکریلات<sup>۲</sup> (PSA) و پوسته پلی سیلوکسان<sup>۳</sup> (PSI) با استفاده از پلیمری شدن امولسیون دانهدار مرسوم ارائه کردند.



شکل ۱۶: منحنی زاویه تماس در غلظت های متفاوت اکتا فلئوئورو پنتیل متاکریلات (OFPMA) (۲۱).

Figure 16: Contact angles curve in different concentrations of OFPMA concentration (21).



شکل ۱۷: منحنی تأثیر مقدار اکتا فلئوئورو پنتیل متاکریلات (OFPMA) بر جذب آب توسط فیلم لاتکس (۲۱).

Figure 17: The influence curve of the amount of OFPMA on the water absorption of the latex film (21).

پوشش آکریلیک آب پایه به دلیل حفظ براقیت، حفظ رنگ و تشکیل فیلم آسان، به رنگ مهمی بر پایه آب تبدیل شده است؛ با این حال، فیلم آن دارای مقاومت ضعیف در برابر آب، سرما و گرما است؛ بنابراین، با اصلاح ساختارهای آکریلاتی می توان عملکرد آن ها را بهبود داد. بدین منظور، پلیمرهای فلئوئوردار به طور گسترده در سنتز رزین های آکریلیک مورد مطالعه و استفاده قرار گرفته اند. اتم فلئوئور به دلیل شعاع کووالانسی بسیار کم، الکترونگاتیو ترین عنصر در طبیعت در نظر گرفته می شود. در پلیمر فلئوئوردار، اتم فلئوئور به دلیل ساختار اتمی خاص خود می تواند از زنجیره کربن محافظت کند. تعداد زیادی پیوندهای C-F در مونومرهای آکریلیک فلئوئوردار وجود دارد که چسبندگی و انرژی آزاد سطحی بین مولکول های پلیمر را تا حد زیادی کاهش می دهند و در نتیجه دفع مایعات را بیشتر می کنند (۲۱).

پلیمری شدن مونومرهای فاز هسته حاوی برخی مونومرهای معمولی مانند استایرن (St)، متیل متاکریلات (MMA)، بوتیل آکریلات (BA) مطابق شکل ۱۴ انجام می شود؛ پس از مرحله اول، فاز هسته تشکیل می شود. پلیمری شدن مرحله دوم مطابق شکل ۱۵ منجر به تشکیل ذرات لاتکس هسته-پوسته می شود. در این مرحله، برخی مونومرهای کاربردی معمولی مانند گلیسیدیل متاکریلات (GMA)، هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA)، آکریلیک اسید (AA) و غیره به مونومرهای پوسته اضافه می شوند تا چگالی اتصال عرضی لایه لاتکس را افزایش دهند. اکتا فلئوئورو پنتیل متاکریلات (OFPMA) به عنوان مونومر اصلاح کننده نیز در این مرحله با مونومرهای پوسته مخلوط و کوپلیمر می شود تا انرژی سطحی پوشش رزین کاهش یابد؛ با توجه به وجود مونومرهای اتصال عرضی مانند دی وینیل بنزن (DVB) و گلیسیدیل متاکریلات (GMA) در طول فرآیند پلیمری شدن، می توان استنباط کرد که یک شبکه های پلیمری درهم نفوذ کننده<sup>۱</sup> پایدار در طی پلیمری شدن ذرات لاتکس هسته-پوسته تشکیل می شود (۲۱).

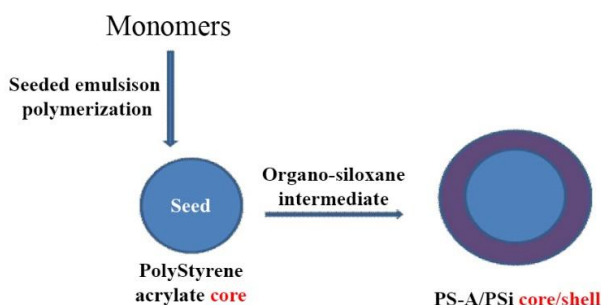
با افزایش مقدار اکتا فلئوئورو پنتیل متاکریلات (OFPMA) از ۰ تا ۵ گرم در لاتکس مطابق شکل ۱۶، زاویه تماس فیلم پوششی پخت شده (۸۰ تا ۹۰ درجه) به تدریج افزایش می یابد. همچنین این افزایش مقدار، می تواند جذب آب توسط فیلم لاتکس را ابتدا کاهش و سپس افزایش دهد؛ که بهترین مقاومت پوشش در برابر آب در ۴ گرم اکتا فلئوئورو پنتیل متاکریلات (OFPMA) می باشد (شکل ۱۷). استفاده از ساختار هسته-پوسته نه تنها عملکرد رزین را بهبود می بخشد؛ بلکه مقدار مونومر حاوی فلئوئور را نیز کاهش می دهد. پلیمر سنتز شده دارای هزینه کمتر به همراه آلودگی پایین (حفاظت از محیط زیست) می باشد. چراکه محتوای زیاد فلئوئور به تنهایی باعث آلودگی های ناشی از آزاد شدن فلئوئور در محیط می شود؛ در حالی که در ساختارهای

<sup>2</sup> Polystyrene-acrylate

<sup>3</sup> Polysiloxane

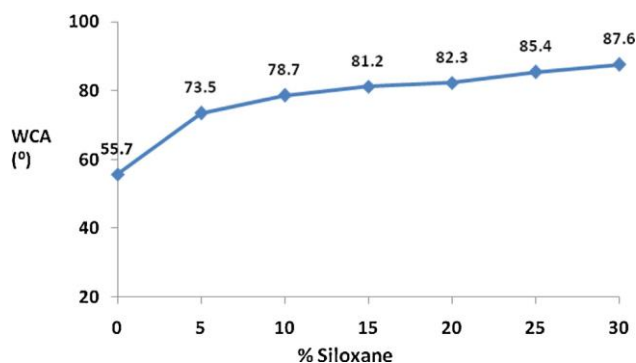
<sup>1</sup> Interpenetrating Polymer Network (IPN)

در نتیجه، در درصدهای بالاتر، پلی سیلوکسان به خوبی سطح را پوشش می دهد و از استایرن در برابر تغییر رنگ محافظت می کند (شکل ۲۰). رنگ های سفید فرمول بندی شده با استفاده از حامل های هیبریدی هسته-پوسته، قابلیت هوازگی (مقاومت در برابر شرایط جوی) و خواص مکانیکی برتری را نشان می دهند که می توانند برای پوشش خارجی بادوام بالا مورد استفاده قرار گیرند.



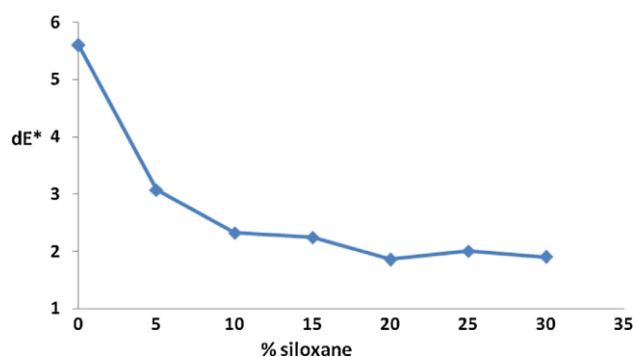
شکل ۱۸: نمایش طرح کلی از سنتز هسته-پوسته پلیمری (۲۲).

Figure 18: Schematic representation of the synthesis of core-shell polymer (22).



شکل ۱۹: زاویه تماس آب (WCA) روی فیلم های هیبریدی PSA/PSi با نسبت های متفاوت پوسته پلی سیلوکسان (۲۲).

Figure 19: Water contact angle (WCA) on the PSA/PSi hybrid films with varying shell ratios (22).



شکل ۲۰: مقدار تغییر رنگ (dE\*) پس از ۶۵۰ ساعت قرار گرفتن در معرض QUV-A (۲۲).

Figure 20: Color change parameter(dE\*) after 650 h of QUV-A exposure (22).

لاتکس های آکرلیک به دلیل دوام بالا، خاصیت کشسانی و چسبندگی به طور گسترده در پوشش های معماری استفاده می شوند. این لاتکس ها به طور گسترده به لاتکس های حاوی استایرن و لاتکس های بدون استایرن طبقه بندی می شوند. هنگامی که استایرن به عنوان یک مونومر استفاده می شود، سختی، استحکام، چسبندگی و مقاومت خوبی در برابر آب برای لایه های لاتکس ایجاد می کند؛ با این حال، پلیمرهای مبتنی بر استایرن مستعد زردشدن در زیر اشعه ماوراء بنفش هستند که منجر به ازدست دادن زیبایی پوشش ها می شود. لاتکس های بدون استایرن معمولاً برای پوشش های فضای باز استفاده می شوند؛ اما این لاتکس ها نیز به دلیل عدم حفظ براقیت، سختی و خواص هوازگی (مقاومت در برابر شرایط جوی) خود دچار مشکل می شوند و از این رو سطح نیاز به پوشش مجدد دارد (۲۲). بنابراین روش های افزایش دوام بیرونی پوشش ها، شامل استفاده از مونومرهای فلئورینه یا استفاده از سیلوکسان-آکرلیات ها به عنوان مونومر یا افزودنی هایی پس از پلیمری شدن در لاتکس است. پلی سیلوکسان به دلیل ساختار ویژه خود دارای پایداری حرارتی عالی، انرژی سطحی کم، مقاومت در برابر آب و هوا، انعطاف پذیری بالا، سازگاری زیستی خوب و هزینه مناسب است.

سنتز آکرلیک اصلاح شده با سیلوکسان در محیط غیرآبی نسبتاً آسان است؛ اما از طریق روش پلیمری شدن امولسیون چالشی را به دلیل آسیب پذیری ذاتی گروه آلوکسی سیلان تحت تأثیر آبکافت ایجاد می نماید که ممکن است بر فرآیند تأثیر بگذارد و باعث از بین رفتن ویژگی های مکانیکی شود. روش های جایگزین از جمله استفاده از مونومرهای مقاوم در برابر آبکافت<sup>۱</sup> و فرآیند مینی امولسیون برای کنترل این واکنش نامطلوب مورد توجه هستند؛ با این حال، این روش ها شامل طراحی های راکتور جدید و فرآیند طولانی تر است که ممکن است از نظر تجاری امکان پذیر نباشد؛ در نتیجه، اصلاح شکل شناسی ذرات لاتکس در حین فرآیند از طریق پلیمری شدن امولسیونی دانه دار نیمه پوسته اهمیت دارد (۲۲).

مطابق شکل ۱۸ در این روش، هسته پلی استایرن-آکرلیات با واسطه اورگانوسیلوکسان اتصال عرضی برقرار می کند. تا پلیمر هیبریدی بدست آید. این فرآیند به اتصال سیلوکسان در پوسته از ۵ تا بیشینه ۳۰ درصد کمک می کند.

گروه های سیلوکسانی که در سطح وجود دارند منجر به بهبود قابل توجهی در خواص سطحی می شوند. خواص سطحی افزایش در دورکنندگی آب را با افزایش مقدار سیلوکسان را نشان می دهد. مطابق شکل ۱۹ زاویه تماس فیلم امولسیونی با افزایش درصد پلی سیلوکسان افزایش پیدا می کند. همچنین مقدار تغییر رنگ تا ۲۰ درصد سیلوکسان به میزان قابل توجهی کاهش پیدا می کند و

<sup>1</sup> Hydrolysis Resistant Monomers

که دمای آنیلینگ (بازپخت)<sup>۴</sup> بالاتر از  $T_g$  فاز سخت بود، مهاجرت فاز مشاهده شد. برای مقادیر کم فاز پراکنده، اجزای کروی تشکیل شدند و بهبود محدودی در خواص مکانیکی مشاهده شد؛ با این حال، برای مقدار زیادی از فاز پراکنده سخت (۴۰ درصد وزنی)، بازپخت و آنیلینگ منجر به تشکیل یک شبکه به هم پیوسته لانه زنبوری شکل شده و سبب ایجاد یک فیلم با استحکام کششی بالا می‌گردد؛ در نتیجه ساختار فیلم داخلی بر روی استحکام مکانیکی حائز اهمیت می‌باشد و یک مسیر ترکیبی مناسب برای تهیه فیلم‌های مکانیکی قوی از پلیمرهای امولسیون را ارائه می‌دهد (۲۳).

#### ۵-۵- خواص ضد خوردگی

در تحقیق گروهی از محققین، رزین آکریلاتی فلئوروسیلیکون<sup>۵</sup> (PFSA) با ساختار هسته-پوسته از طریق پلیمری شدن امولسیون دانه‌دار نیمه پیوسته با مونومرهای آب‌گریز ۳- (متاکریلویلوکسی)، پروپیل‌تریس (تری‌متیل‌سیلیلوکسی) سیلان و ۲- (پرفلوروتیل) اتیل متاکریلات سنتز شد (شکل ۲۱). هدف از توسعه این نوع رزین‌ها روشی آسان برای تهیه پوشش ضد خوردگی آکریلیکی پایه آب بود. رزین‌های آکریلیک پایه آبی به دلیل حفظ رنگ عالی، سازگاری با محیط زیست و مقاومت اسیدی-قلیایی، مزایای قابل توجهی در پوشش‌های محافظ در برابر خوردگی دارند؛ ولی استفاده از این رزین‌ها، برای کاربردهای ضد خوردگی به دلیل وجود گروه‌های کربوکسیل آب‌دوست متعدد چالش برانگیز است و بعد از تشکیل فیلم مقدار زیادی امولسیون کننده آزاد در لاتکس باقی می‌ماند که می‌تواند به راحتی کانال‌های قطبی را ایجاد کند که منجر به نفوذ آب و محیط خورنده به پوشش شود (۲۴).

درجه اتصال عرضی بالا در پوشش‌ها می‌تواند به آن‌ها یکپارچگی فیزیکی و شیمیایی خوبی بدهد و به طور همزمان سختی، چسبندگی و خواص مکانیکی فیلم را افزایش دهد. تأثیر مقدار عامل اتصال عرضی خارجی برخلاف عامل اتصال عرضی داخلی، بر روی مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها کمتر مورد بررسی قرار گرفته است.

تری‌متیلول پروپان‌تریس (β-N-متیل-۱-ازیریدین) پروپیونات<sup>۶</sup> به عنوان یک عامل اتصال عرضی خارجی کارآمد برای رزین آکریلاتی فلئوروسیلیکون است؛ که مزایای هزینه پایین، پخت سریع و توانایی واکنش با گروه‌های کربوکسیل را دارا می‌باشد (شکل ۲۲) (۲۴).

در تحقیق گفته شده مقدر اسیداکریلیک (AA) تأثیر قابل توجهی بر پایداری پلیمری شدن، آب‌گریزی و ریخت سطح فیلم دارد. بهترین مقدار اسیداکریلیک ۲/۷۵ درصد وزنی است که در این

این روش یک مسیر آسان برای ساخت لاتکس ارائه می‌دهد که می‌تواند در رنگ‌ها برای بهبود ویژگی‌های عملکرد مورد استفاده قرار گیرد (۲۲).

#### ۵-۴- خواص ویژه مکانیکی

گروهی از محققین، ذرات لاتکس متشکل از یک هسته نرم استایرن/بوتیل‌آکریلات (BA/St) و یک پوسته سخت متیل‌متاکریلات/بوتیل‌آکریلات (BA/MMA) چندلویی<sup>۱</sup> را با استفاده از روش پلیمری شدن امولسیون نیمه پیوسته دانه‌دار به منظور بدست آوردن فیلم‌های شفاف همگن با خواص مکانیکی خوب (چقرمگی و الاستیسیته بالا) سنتز کردند.

لاتکس‌های پلیمری معمولاً در مقایسه با همتایان پایه حلالی خود، در استحکام مکانیکی کمبود ذاتی دارند. این اشکال را می‌توان با استفاده از ذرات هیبریدی نانوساختار که دارای هر دو فاز سخت و نرم هستند، برطرف کرد. سنتز لاتکس‌های عاری از ترکیبات آلی فرار (VOC) که استحکام مکانیکی خوبی را ارائه می‌دهند و در عین حال حداقل مواد افزودنی را به آن‌ها اضافه می‌کنند، مورد توجه است. یکی از راه‌های برآورده کردن این نوع پوشش‌ها، استفاده از ترکیب دو لاتکس با دماهای انتقال شیشه‌ای متفاوت است. فرآیند تشکیل فیلم یکنواخت و چسبندگی نیازمند پلیمری نرم برای تغییر شکل است؛ اما برای کاربردهای پوششی، فیلم باید از نظر استحکام مکانیکی، چقرمه باشد. این ترکیب از خواص به‌ویژه در پوشش‌های بیرونی که در دمای محیط اعمال می‌شوند، اهمیت دارد و باید در دماهای بالاتر سخت و بادوام باشند (۲۳).

در تحقیق گفته شده، اثر ترکیب درصد‌های وزنی مختلف متیل‌متاکریلات/بوتیل‌آکریلات و تأثیر ضخامت‌های متفاوت (نسبت‌های مختلف هسته به پوسته) بر روی مقدار حداقل دمای تشکیل فیلم (MFFT<sup>۲</sup>)، شکل‌شناسی ذره، شکل‌شناسی فیلم و خواص مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت؛ در نهایت تأثیر فرآیند حرارتی فیلم بر شکل‌شناسی و خواص آن مورد مطالعه قرار گرفت. امکان تولید فیلم صاف<sup>۳</sup> از لاتکس‌ها تا محتوای فاز سخت ۴۰ درصد وزنی وجود داشت که برای مقادیر بالاتر از ۴۰ درصد، MFFT به طور قابل توجهی بالاتر از دمای اتاق می‌باشد. تنش سطحی ناشی از تغییر شکل فاز نرم در طول خشک شدن، منجر به فیلم‌های شفاف با شکل‌شناسی متشکل از یک فاز نرم پیوسته تقویت شده با بخش‌های سخت کروی شد. این ریخت‌ها باعث افزایش سفتی فیلم متناسب با مقدار  $T_g$  فاز سخت می‌شود. عملیات‌های حرارتی در دماهای مختلف به منظور بررسی نفوذ فاز سخت در بستر نرم انجام شده است. هنگامی

<sup>4</sup> Annealing Temperature

<sup>5</sup> Fluorosilicone Polyacrylate Resin

<sup>6</sup> Trimethylolpropane-tris-(β-N-aziridiny) propionate (XR-100)

<sup>1</sup> Multilobed

<sup>2</sup> Minimum film-forming Temperature

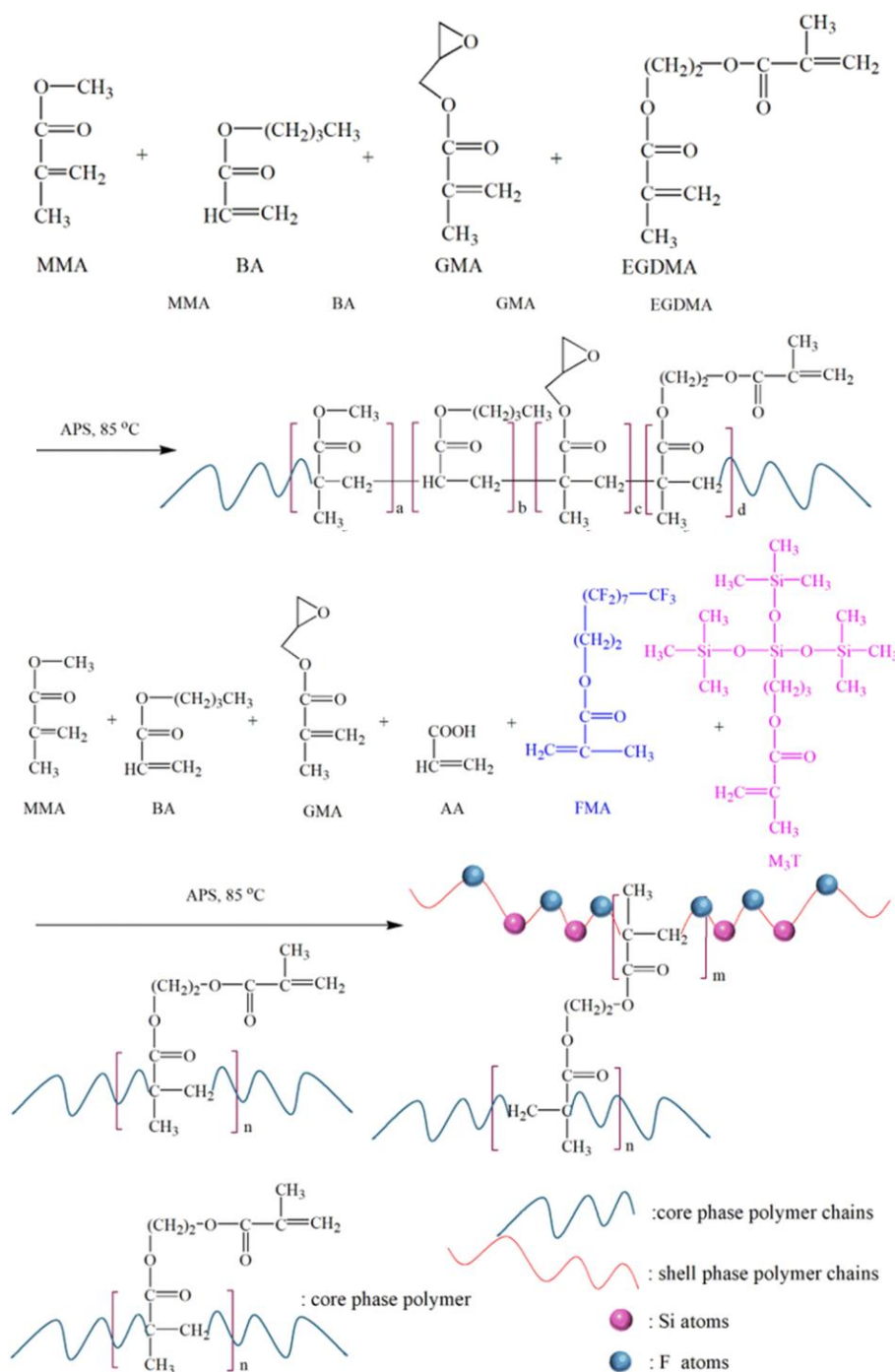
<sup>3</sup> Cast



دارد.

پوشش‌های اتصال عرضی شده با عامل اتصال عرضی خارجی (XR-CPFSA) ۱۰۰ درصد جذب آب را کاهش داده و سختی، چسبندگی و فشردگی پوشش را تقویت می‌کنند. به طور خاص برای CPFSA-2 (اسیداکریلیک با ۲/۷۵ درصد وزنی)، جذب آب به ۹/۵۸ درصد کاهش یافت (۲۴).

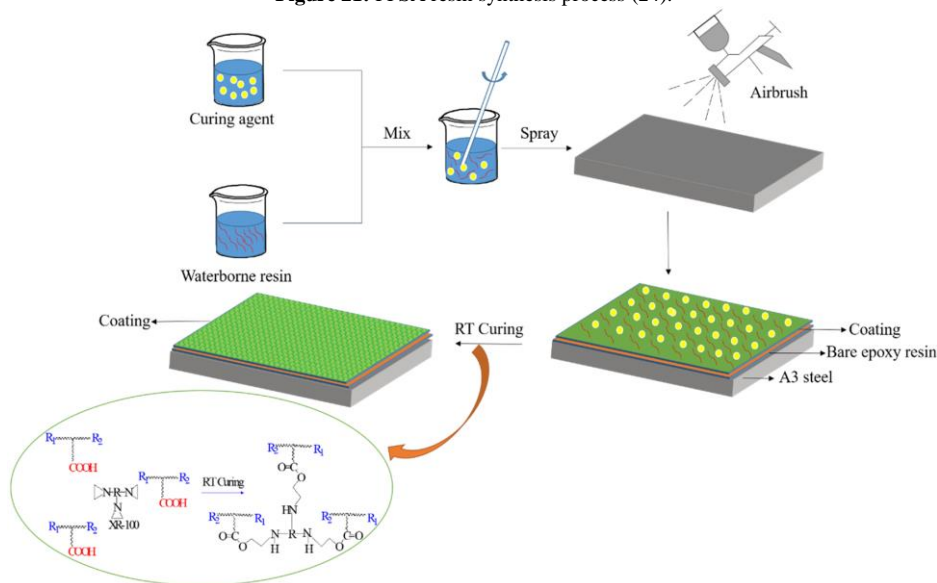
مقدار، زاویه تماس تا ۱۰۳/۲ درجه رسیده و لختگی امولسیون تنها ۰.۶۶٪ گزارش شده است. مطابق شکل ۲۳ شکل‌شناسی سطح (توپوگرافی) به همراه زاویه‌تماس برای نمونه‌های متفاوت بررسی شده است. پلی‌اکریلات دارای زاویه‌تماس ۶۶ درجه و سطح صاف است. در شکل ۲۳ (b) و (c) که نمونه‌ها حاوی مونومرهای آب‌گریز هستند زاویه تماس بزرگ‌تری دارند. در شکل ۲۳ (d)، همانطور که اشاره شد بیشترین زاویه تماس را نمونه‌ای با اسیداکریلیک ۲/۷۵ درصد وزنی



شکل ۲۱: فرآیند سنتز رزین پلی‌فلوئوروسیلیکون آکریلات (PFSA) (۲۴).

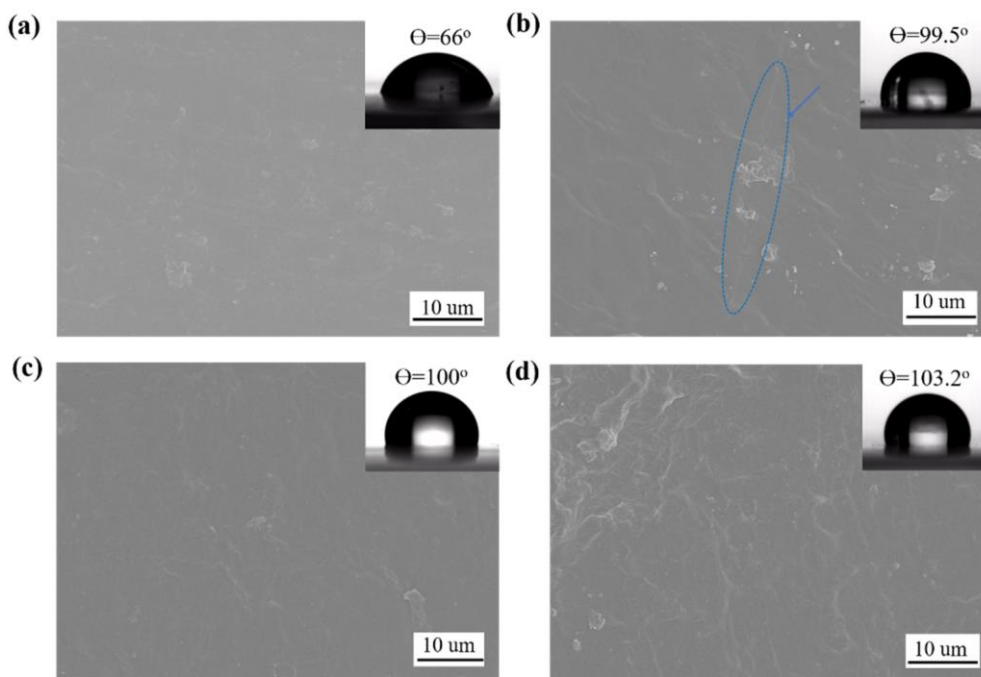


Figure 21: PFSA resin synthesis process (24).



شکل ۲۲: ساخت پوشش‌های CPFSA با اتصال عرضی خارجی رزین PFSA (۲۴).

Figure 22: Preparation of CPFSA coatings with external cross-linking of PFSA resin (24).



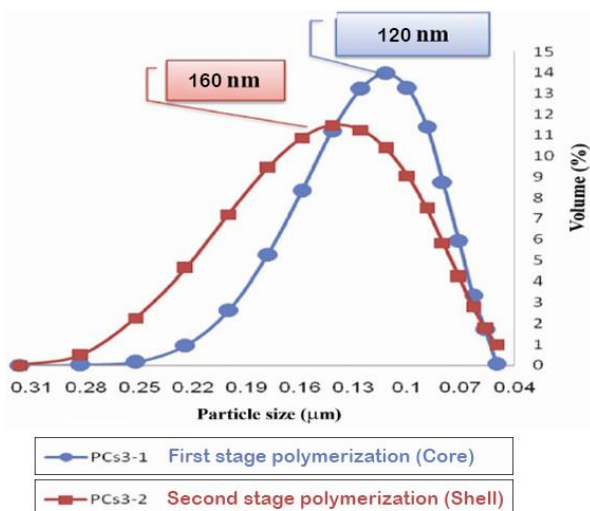
شکل ۲۳: تصاویر SEM و WCA از (a) PA، (b) PFSA-1، (c) PFSA-3، (d) PFSA-2 (۲۴).

Figure 23: SEM and WCA images of (a) PA, (b) PFSA-1, (c) PFSA-3, and (d) PFSA-2 (24).

۵-۶- خواص رنگی

ترکیب‌های متفاوت پوسته تهیه کردند. مطابق شکل ۲۴ نمایشی از تشکیل لاتکس هسته-پوسته پلیمری نمایش داده شده است. فرض بر این است که مونومرها روی پلیمر هسته جذب شده و سپس پلیمریزه می‌شوند و در نتیجه پوسته را تشکیل می‌دهند. هسته پلیمری به دلیل حضور متاکریلیک‌اسید در کوپلیمر آن حاوی گروه کربوکسیل است که ماهیت رطوبت‌گیری را دارد. لذا هسته رطوبت را جذب کرده و

محققان هندی در سال ۲۰۰۸، مجموعه‌ای از لاتکس‌های هسته-پوسته (پلی-*n*-بوتیل آکریلات-کو-متیل متاکریلات-کو-متاکریلیک‌اسید) P(BA/MMA/MAA) به‌عنوان هسته و پلی(استایرن-کو-آکریلونیتریل) P(St/AN) یا پلی(بوتیل آکریلات-کو-متیل متاکریلات) P(BA/MMA) به‌عنوان پوسته در نسبت



شکل ۲۵: توزیع اندازه ذرات در هسته و پوسته، PCS3-1 هسته و PCS3-2 پوسته (۲۶).

Figure 25: The particle size distribution of core and shell, pcs3-1 of core and pcs3-2 of shell (26).

فیلم‌های اپال تهیه شده از این ماده در واقع کیفیت نوری بالایی دارند. آن‌ها به راحتی می‌توانند به قطعات کوچک تبدیل شوند و به عنوان رنگدانه‌های رنگی با جلوه ویژه<sup>۴</sup>، در فرمول بندی پوشش‌های رایج عمل کنند. شکل ۲۶ نمونه‌ای از فیلم اپال مصنوعی است که از لاتکس سنتز شده بدست آمده است. دانه‌های پلیمری می‌توانند با استفاده از پرس داغ<sup>۵</sup> به اپال‌های پلیمری شکل دهی داده شوند. براساس نتایج بدست آمده مشخص شد که نمونه بدون پرس داغ محدوده رنگی آبی تا قرمز را نشان می‌دهد. این در حالی است که برای نمونه‌ای که تحت پرس داغ قرار گرفت، دارای سطحی صاف و فاقد ترک بوده و محدوده‌ی رنگی آبی، سبز و زرد را بازتاب می‌کند. علت این تفاوت رنگ، پس از پرس داغ، تشکیل ساختار بلوری<sup>۶</sup> hcp علاوه بر ساختار بلوری<sup>۷</sup> fcc می‌باشد (۲۶).

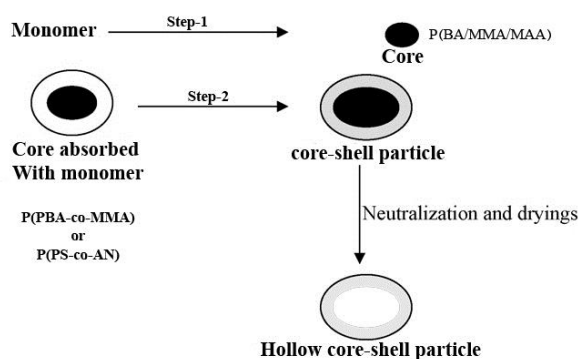


شکل ۲۶: نمونه‌ای از فیلم مصنوعی اپال پلیمری (۲۶).  
Figure 26: Sample of artificial opal polymer film (26).

بعد از فرآیند خشک کردن مطابق طرح شکل ۲۴ ساختارهای توخالی تشکیل می‌شود. با کربوکسیله کردن و خشک شدن میزان چسبندگی فیلم لاتکس پلیمری و سختی آن افزایش پیدا می‌کند (۲۵).

از این محمل هسته-پوسته تولید شده برای تهیه پوشش‌های تزئینی<sup>۱</sup> استفاده شد. همان‌طور که شرح داده شد لاتکس‌ها با استفاده از پلیمری شدن امولسیون نیمه پیوسته متوالی سنتز شدند و اندازه ذرات، کدورت و شفافیت فیلم رنگ مشخص شدند. مشخص شد که لاتکس‌های پلیمری هسته-پوسته که پوسته آن تنها استایرن/اکریلونیتریل با نسبت وزنی ۴۰/۶۰ باشد بیشترین اندازه ذرات، کدورت<sup>۲</sup> و خواص نوری<sup>۳</sup> را از خود نشان می‌دهند. همچنین در این نسبت وزنی پوسته‌ی شامل استایرن و اکریلونیتریل رنگ امولسیونی تهیه شده از محمل لاتکس امولسیونی، عملکرد قابل مقایسه‌ای را با کاهش ۱۵ درصدی TiO<sub>2</sub> نشان می‌دهد. در واقع این رویکرد مقدار پیگمنت مورد نیاز در فرمول رنگ را کاهش و در نتیجه هزینه نهایی رنگ را تقلیل می‌دهد (۲۵).

گروه پژوهشی پیشوایی، اپال‌های مصنوعی را با شکل‌شناسی هسته-پوسته پلی استایرن-پلی(بوتیل آکریلات-کو-متیل متاکریلات) از طریق روش پلیمری شدن امولسیونی تهیه کردند. کره‌های لاتکس با یک هسته سخت و شبکه‌ای شده و یک پوسته نرم سنتز شدند. در مرحله اول، پس از پلیمری شدن هسته، درصد تبدیل پلیمری شدن ۹۸ درصد محاسبه شد و مطابق شکل ۲۵، توزیع اندازه ذرات لاتکس حاصل، حداکثر حدود ۱۲۰ نانومتر است. در مرحله دوم پلیمری شدن (لایه پوسته)، درصد تبدیل ۹۹ درصد تعیین شد و توزیع اندازه ذرات لاتکس حاصل، حداکثر حدود ۱۶۰ نانومتر است. بررسی توزیع اندازه ذرات نشان می‌دهد که ذرات رشد کرده و بزرگ‌تر از ذرات مرحله قبلی هستند (۲۶).



شکل ۲۴: تشکیل ساختار لاتکس هسته-پوسته پلیمری توخالی (۲۵).  
Figure 24: Formation of hollow core-shell polymer latex structure (25).

<sup>4</sup> Color Effect Pigments

<sup>5</sup> Hot-press

<sup>6</sup> Hexagonal Close-Packed (HCP)

<sup>7</sup> Face Centered Cubic (FCC)

<sup>1</sup> Decorative Coatings

<sup>2</sup> Opacity

<sup>3</sup> Optical Properties

## ۵-۷- خواص عایق حرارتی

پیشوایی و همکارانش (۲۰۱۰)، مطابق شکل ۲۷ یک رزین لاتکسی نانوکامپوزیتی با محتوای جامد بالا مبتنی بر پلی (متیل متاکریلات-کو-بوتیل آکریلات) و سیلیکا از طریق پلیمری شدن مینی امولسیون نیمه پیوسته تهیه کردند. مونومرهای آکریلات در حضور نانوذرات اصلاح شده سیلیکا پلیمریزه شده است. اسید اولئیک به عنوان یک عامل جفت کننده بین سطوح سیلیکا و پلیمر استفاده شد. فرآیند پلیمری شدن مینی امولسیون، امکان تهیه نانوکامپوزیت‌هایی با حداکثر پراکندگی نانوذرات را فراهم می‌کند.

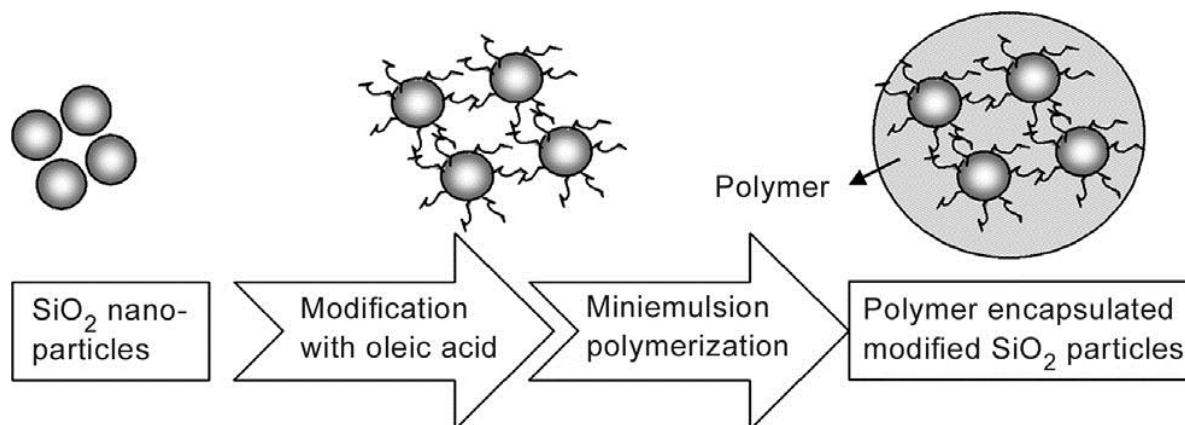
همچنین شکل ۲۸ به عنوان تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، شکل شناسی نانوکامپوزیت‌ها و نحوه توزیع ذرات سیلیکا در پلیمر را نشان می‌دهد. با توجه به این واقعیت که نانوسیلیکا نسبت به مواد پلیمری شفافیت کمتری در برابر پرتو الکترونی<sup>۱</sup> دارد، نانو

سیلیکا به عنوان هسته، سیاه یا خاکستری تیره به نظر می‌رسد. دانه‌های سیلیکا توسط یک لایه نازک پلی آکریلات به عنوان پوسته (به رنگ خاکستری کم‌رنگ) احاطه شده‌اند. لایه پلیمری از طریق پلیمری شدن مینی امولسیون مونومرهای آکریلیک در حضور سیلیکای اصلاح شده تشکیل می‌شود و همانطور که در شکل ۲۷ مشخص شده ضخامت این لایه حدوداً ۷۰ نانومتر است (۲۷).

این نانوکامپوزیت های هسته-پوسته پلیمری تولید شده با محتوای جامد تقریباً ۴۲ درصدی حاوی ۵ درصد وزنی سیلیکا پیوندی<sup>۲</sup> می‌توانند به عنوان رزین آب پایه در رنگ‌هایی با مقاومت حرارتی بالا استفاده شوند (۲۷).

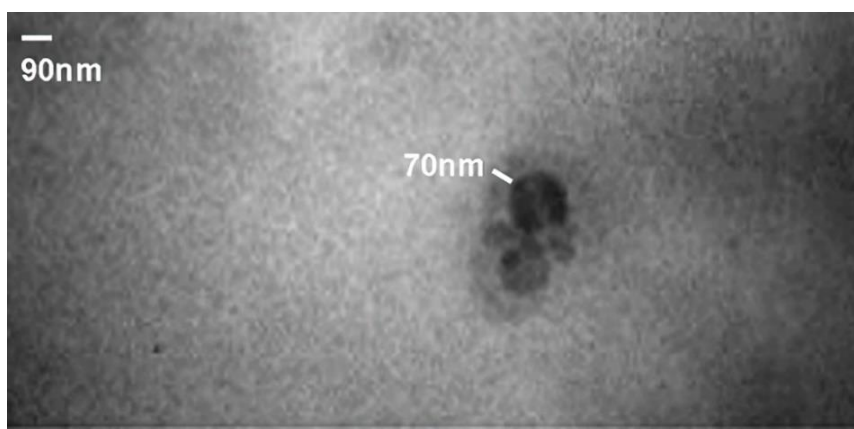
<sup>1</sup> Electron Beam

<sup>2</sup> Grafted Silica



شکل ۲۷: طرح کلی فرآیند تشکیل ذرات نانوکامپوزیتی هسته-پوسته پلیمری (۲۷).

Figure 27: Schematic diagram of formation mechanism of core-shell polymer nanocomposite particles (27).



شکل ۲۸: تصویر TEM از سیلیکا کپسوله شده پلیمری (نانو سیلیکا اصلاح شده-پلی آکریلات) (۲۷).

Figure 28: TEM Image of polymer encapsulated silica (Modified Nanosilica-Polyacrylate) (27).

## ۶- نتیجه گیری

فرمول بندی پوشش هایی با ساختارهای هسته-پوسته در مقایسه با ساختارهای تک جزئی بسیار مقرون به صرفه تر می باشد چرا که خواص دو ماده متفاوت هسته و پوسته در یک نانوذره بهبود پیدامی کند. لاتکس های تهیه شده با ذرات هسته-پوسته پلیمری توانایی کاهش قابل توجهی در میزان استفاده از ترکیبات آلی فرار دارند. زمانی که هسته-پوسته هایی با  $T_g$  پایین پوسته انتخاب شود مقدار حداقل دمای تشکیل فیلم در دمای محیط تضمین می شود و این موضوع سبب کاهش استفاده از حلال ها و سایر افزودنی های آلی در فرمول بندی رنگ و پوشش می شود. محصولات تهیه شده با آکريلاتها دارای خواص ضعیف مقاومت هوازدگی، مکانیکی و عدم حفظ براقیت می باشد. استفاده از ساختارهای هسته-پوسته آکريلاتها با پلی سیلوکسان ها یا اکریلات های فلورینه یا ترکیبی از آن ها منجر به

بهبود خواص مکانیکی، ماندگاری و براقیت لاتکس های آکريلاتی می شود. استفاده از نانوذرات پلیمری با ساختار های هسته-پوسته در پوشش ها امکان دستیابی به بسیاری از خواص ویژه مانند ضدباکتریایی، فوق آب گریزی، ضد خوردگی و غیره را میسر می سازد.

## تعارض منافع

در این مقاله هیچ گونه تعارض منافی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

## تشکر و قدردانی

نویسندگان از پژوهشگاه رنگ، جهت حمایت های علمی انجام شده، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

## ۷- منابع

- Ghosh Chaudhuri R, Paria S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chem Rev.* 2012;112:2373–433. <https://doi.org/10.1021/CR100449N>.
- Chiozzi V, Rossi F. Inorganic-organic core/shell nanoparticles: Progress and applications. *Nanoscale Adv.* 2020;2:5090-5105. <https://doi.org/10.1039/D0NA00411A>.
- Ho KM, Li WY, Wong CH, Li P. Amphiphilic polymeric particles with core-shell nanostructures: Emulsion-based syntheses and potential applications. *Colloid Polym Sci.* 2010;288:1503–1523. <https://doi.org/10.1007/S00396-010-2276-9>.
- Ma J, Liu Y, Bao Y, Liu J, Zhang J. Research advances in polymer emulsion based on “core-shell” structure particle design (Internet). *Adv Colloid Interface Sci.* 2013;197–198:118–131. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2013.04.006>.
- Zou H, Zhai S. Synthetic strategies for raspberry-like polymer composite particles. *Polym Chem.* 2020;11:3370–3392. <https://doi.org/10.1039/D0PY00394H>.
- Ramli RA, Laftah WA, Hashim S. Core-shell polymers: A review. *RSC Adv.* 2013;3:15543–15565. <https://doi.org/10.1039/C3RA41296B>.
- Mahdavi Z, Rezvani H, Keshavarz Moraveji M. Core-shell nanoparticles used in drug delivery-microfluidics: a review. *RSC Adv.* 2020;10:18280–18295. <https://doi.org/10.1039/D0RA01032D>.
- Chruściel J, Ślusarski L. Synthesis of nanosilica by the sol-gel method and its activity toward polymers. *Mater Sci Pol (Internet).* 2003;21:461–469.
- Aboualigaedari N, Rahmani M. A review on the synthesis of the TiO<sub>2</sub>-based photocatalyst for the environmental purification. *J Compos Compd.* 2021;3:25–42. <https://doi.org/10.52547/JCC.3.1.4>.
- Patel P (ed). *Polymer blends.* John Wiley & Sons; 2019.
- Chern CS. *Principles and Applications of Emulsion Polymerization.* Wiley; 2008.
- Kim Y, Kwon HJ, Kook JW, Park JJ, Lee C, Koh WG, et al. Wetting properties and morphological behavior of core-shell polymer-based nanoparticle coatings (Internet). *Prog Org Coatings.* 2022;163:106606. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2021.106606>.
- Landfester K, Spiess HW. Characterization of interphases in core-shell latexes by solid-state NMR (Internet). *Acta Polym.* 1998;49:451–464. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4044\(199809\)49:9<451::AID-APOL451>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4044(199809)49:9<451::AID-APOL451>3.0.CO;2-U).
- Gui Y, Sun SL, Han Y, Zhang HX, Zhang BY. Influence of the rubber crosslinking density of a core-shell structure modifier on the properties of toughened poly (methyl methacrylate). *J Appl Polym. Sci.* 2010;115:2386-2393. <https://doi.org/10.1002/app.31176>
- Jasinski F, Teo VL, Kuchel RP, Mballa MM, Thickett SC, Brinkhuis RHG, et al. Core-shell and gradient morphology polymer particles analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy: Effect of monomer feed order. *J Polym Sci Part A Polym Chem.* 2017;55:2513–2526. <https://doi.org/10.1002/POLA.28644>.
- Zhang X, Wei X, Yang W, Li Y, Chen H. Characterization and properties of gradient polyacrylate latex particles by gradient emulsion polymerization. *J Coatings Technol Res.* 2012;9:765–774. <https://doi.org/10.1007/S11998-012-9422-X>
- Ma J, Dong Y, Bao Y, Zhao Y, Liu C. Tunable microstructure of polyacrylate/ZnO nanorods composite emulsion and its film-forming properties. *Prog Org Coatings.* 2019;135:382–391. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2019.05.044>
- Tafreshinejad SA, Pishvaei M, Soleimani-Gorgani A. Synthesis of antibacterial conductive polypyrrole/titanium dioxide core-shell nanocomposites. *Polym Sci - Ser B.* 2020;62:137–143. <https://doi.org/10.1134/S1560090420020074>

19. Mamaghani MY, Pishvaei M, Kaffashi B. Synthesis of latex based antibacterial acrylate polymer/nanosilver via in situ miniemulsion polymerization. *Macromol Res.* 2011;19:243–249. <https://doi.org/10.1007/S13233-011-0307-0>.
20. Lv Y, Suo H, Zou H. An emulsion swelling route to surface-wrinkled polystyrene-silica colloidal nanocomposite particles. *Polymer.* 2022;254:125108. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2022.125108>.
21. Zhang F, Jing C, Yan Z, Ge S, Liu P, Maganti S, et al. Fluorinated acrylic monomer modified core-shell polyacrylate latex particles: Preparation, properties and characterizations. *Polymer.* 2022;247:124783. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2022.124783>.
22. Christopher KR, Pal A, Mirchandani G, Dhar T. Synthesis and characterization of polystyrene-acrylate/polysiloxane (PSA/PSi) core shell polymers and evaluation of their properties for high durable exterior coatings. *Prog Org Coat.* 2014;77:1063-1068. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2014.03.008>.
23. Limousin E, Ballard N, Asua JM. Soft core-hard shell latex particles for mechanically strong VOC-free polymer films. *J Appl Polym Sci.* 2019;136:47608. <https://doi.org/10.1002/APP.47608>.
24. Meng Y, Gao Y, Li J, Liu J, Wang X, Yu F, et al. Preparation and characterization of cross-linked waterborne acrylic /PTFE composite coating with good hydrophobicity and anticorrosion properties. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2022;653:129872. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2022.129872>.
25. Khan AK, Ray BC, Dolui SK. Preparation of core-shell emulsion polymer and optimization of shell composition with respect to opacity of paint film (Internet). *Prog Org Coat.* 2008;62:65–70. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2007.09.022>.
26. Shaghghi M, Yousefi A, Pishvaei M. Synthesis of artificial opals with core-shell morphology via emulsion polymerization technique. *Polymers.* 2012;1–4. <https://doi.org/10.1515/EPOLY.2012.12.1.217>.
27. Pishvaei M, Tabrizi FF. Synthesis of high solid content polyacrylate/nanosilica latexes via miniemulsion polymerization (Internet). *Iran Polym J (English Ed) (Internet).* 2010;19:707–716.

**How to cite this article:**

Hossein Emrani SM, Pishvaei M, Jamshidi M. Investigation of Core-shell Polymer Structures With Application in Paint and Resin Industry. *J Stud color world.* 2023;13(2): 133-157. <https://doi.org/10.1001.1.22517278.1402.13.2.2> [In Persian].