

کپسوله کردن اکتان افزای MTBE توسط پلی متیل متاکریلات با استفاده از روش پلیمری شدن مینی امولسیون معکوس

سیدحمیدرضا عظیم^{۱*}، غلامعلی فرزی^۲

۱- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

۲- شرکت ملی پخش فرآورده های نفتی ایران، منطقه سبزواری

چکیده

متیل ترشیوبوتیل اتر (MTBE) به عنوان بالابرنده عدد اکتان بنزین در بسیاری از کشورها مورد استفاده قرار گرفته ولی پس از طی مدت کوتاهی به دلیل جذب بسیار زیاد در آب و احتمال ورود به آب‌های زیرزمینی، مصرف آن در کشورهای توسعه یافته ممنوع شده است. در این پژوهش برای اولین بار، به منظور کاهش اثر نامطلوب زیست محیطی استفاده از MTBE، کپسوله کردن آن و کنترل آزادسازی در موتور خودرو و هنگام احتراق مورد توجه قرار گرفت. بدین منظور پلیمری شدن مینی امولسیون معکوس مونومر متیل متاکریلات (MMA) در حضور MTBE و در محیط سیکلوهاگزان به روش روغن/ آب / روغن انجام شد. نانوکپسول پلی متیل متاکریلات و در MTBE در نسبت‌های وزنی ۰/۵، ۱ و ۲ از MTBE به متیل متاکریلات ($R=MTBE/MMA$) سنتز شد. اثر تغییر مقادیر R بر درصد تبدیل پلیمری شدن، بازده کپسوله کردن MTBE و ریزساختار کپسول‌ها بررسی شد. تغییر نسبت R از ۰/۵ تا ۲ این امکان را فراهم کرد تا اندازه کپسول‌ها در محدوده ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر کنترل شود. شروع محدوده تخریب MTBE خالص از ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد در حالت بدون وجود پوسته پلیمری به ۲۵۰ درجه افزایش یافت و باعث شد تا آزادسازی هسته به وسیله حرارت و از دمای ۲۵۰ درجه آغاز شود. با افزودن ۱/۵% کپسول‌ها به بنزین، علاوه بر کنترل آزادسازی MTBE در موتور خودرو، عدد اکتان ۵ واحد افزایش یافت. با توجه به نتایج به دست آمده، پلیمری شدن مینی امولسیون معکوس روش مناسبی برای کپسوله کردن و کاهش اثرات زیست محیطی MTBE به وسیله محدود کردن تماس آن با محیط است.

واژه‌های کلیدی

متیل ترشیوبوتیل اتر
مینی امولسیون معکوس
نانوکپسول
عدد اکتان بنزین
پلی متیل متاکریلات

*مسئول مکاتبات:

alifarzi@yahoo.com

۱ مقدمه

متیل ترشیوبوتیل اتر (MTBE) به عنوان بالابرنده عدد اکتان بنزین از دهه ۱۹۷۰ تولید و مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به محاسن MTBE از جمله بالابردن بازده سوخت، کاهش گاز مونوکسیدکربن در گاز حاصل از احتراق بنزین، کاهش آلودگی هوا، افزایش عدد اکتان بنزین و از طرفی مشخص شدن مضرات بنزین حاوی ترکیبات سرب، استفاده از آن در بنزین به سرعت رشد پیدا کرده و جایگزین استفاده از تترااتیل سرب در بنزین شد. با وجود مشخص بودن مضرات استفاده از MTBE از جمله جذب از طریق پوست بدن و آلوده‌کنندگی آب، تبعات گسترده بروز این مشکلات در تولید، حمل و نگهداری پس از استفاده از آن به تدریج احصا و موجب شد مصرف آن در کشورهای توسعه یافته ممنوع شود. لذا پژوهش‌های مختلفی برای کنترل آلودگی‌های زیست محیطی MTBE انجام شد [۲،۱] تا بتوان از مزایای آن بهره جست. در این پژوهش برای اولین بار، کپسوله و محدود کردن تماس MTBE با محیط بیرون با هدف رفع مشکلات زیست محیطی آن بررسی شد.

نانوذرات پلیمری که دارای حفره با محتوای مایع یا گاز باشد را نانوکپسول پلیمری می‌گویند [۳]. امروزه تعداد زیادی روش برای کپسوله کردن معرفی شده که به دو گروه اصلی روش‌های فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. روش‌های فیزیکی-مکانیکی شامل خشک‌کن افشانه‌ای، پوشش‌دهنده افشانه‌ای و کپسوله کردن تحت خلاء بوده و از مهم‌ترین روش‌های شیمیایی، می‌توان به فرایندهای درجا مانند پلیمری شدن تعلیقی و امولسیون اشاره کرد که به تشکیل میکروکپسول منجر شده و نواقصی از جمله استفاده زیاد از حلال، ریزساختار غیرقابل تغییر، دمای کاری بالا و هزینه‌های زیاد راهبری تولید را مرتفع می‌کند [۴]. به‌طور خاص، پلیمری شدن مینی‌امولسیون امکان تولید نانوکپسول‌های پلیمری با ویژگی‌های ذکر شده را ایجاد کرده که با روش‌های دیگر قابل دسترس نبوده است [۵]. همچنین روش پلیمری شدن مینی‌امولسیون امکان آماده‌سازی

هیبرید نانومواد را به وسیله کپسوله کردن فراهم کرده است. کپسوله کردن مواد آلی و غیرآلی در بسترهای پلیمری یکی از روش‌هایی است که با استفاده از آن می‌توان مزاحمت‌های محیطی را محدود کرد. کپسوله کردن اجزای فعال داخل کپسول‌های پلیمری برای کاربردهای مختلفی استفاده شده است که از نمونه‌های آن می‌توان به حمل دارو [۶،۷]، کنترل آزادسازی دارو [۸،۹]، محافظت از تجهیزات دارای مواد حساس به نور [۱۰] و کاربردهای نوری [۱۱] اشاره کرد. با استفاده از این روش، طیف وسیعی از نانوکامپوزیتهای جدید و پیچیده را می‌توان تولید کرد. برخلاف پلیمری شدن امولسیونی، در پلیمری شدن مینی‌امولسیونی، قطرات پایدار فاز توزیع شده می‌توانند نانومحفظه‌های واکنش جداگانه‌ای را در فاز پیوسته ایجاد و در درون خود انواع واکنش‌ها از جمله استری شدن [۱۲،۱۳]، فرایندهای بلوری شدن [۱۷-۱۴]، واکنش‌های سل ژل (sol-gel) [۱۸] و ... را هدایت و از همه مهم‌تر می‌توانند نانوذرات پلیمری را ایجاد کند. همچنین این نانومحفظه‌های واکنش می‌توانند انواع پلیمری شدن از جمله جورپلیمری شدن و کوپلیمری شدن رادیکالی، پلیمری شدن کاتیونی و پلیمری شدن آنیونی را با واکنش‌های پلیمری شدن اضافی و تراکمی کنترل کنند [۱۹]. نکته کلیدی در روش مینی‌امولسیونی، پایداری، کوچکی و توزیع باریک اندازه قطرات برای پلیمری شدن است. این روش امکان کپسوله کردن تمام انواع مختلف مواد جامد و مایع را فراهم کرده است [۲۰-۲۲]. همچنین این روش، گزینه ایده‌آلی برای تشکیل کپسول‌های پلیمری در ابعاد چندصد نانومتر است. برای تشکیل نانوکپسول‌های پلیمری سه روش عمومی وجود دارد: تشکیل کپسول به وسیله جدایش فازی، تولید پلیمر در یا از فصل مشترک، رسوب نانویی پلیمر روی نانوقطرات.

انتخاب هر یک از روش‌ها به آب‌دوست یا آب‌گریز بودن مونومر، روش پلیمری شدن و آب‌دوست یا آب‌گریز بودن پلیمر سنتز شده و نوع ماده هسته بستگی داشته تا بتوان ساختار هسته پوسته مورد نظر را تأمین کرد.

هدف از این پژوهش محدود کردن مضرات زیست محیطی MTBE با استفاده از کپسوله کردن آن در درون پوسته پلیمری و آزاد سازی در دمای بالا در موتور خودرو است.

۲ تجزیه

۱-۲ مواد و تجهیزات مورد استفاده

در سنتز نانوکپسول از متیل ترشیوبوتیل اتر از شرکت Aldrich آلمان خلوص ۹۹/۶٪، مونومر متیل متاکریلات خلوص ۹۹٪، آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN)، خلوص ۹۸٪، Span80، خلوص ۹۶٪، Tween60 خلوص ۹۶٪، سیکلوهاگزان خلوص ۹۶٪ همگی از شرکت Merck آلمان، کلرید سدیم خوراکی با خلوص ۹۹/۹ و از گاز نیتروژن خالص برای جلوگیری از نفوذ اکسیژن به محفظه واکنش استفاده شد.

برای سنتز، تحلیل و شناسایی نانوکپسول از تجهیزات بالن حرارتی ته گرد سه دهانه ۵۰۰ میلی لیتری مجهز به چگالنده، کاونده فراصوت s200HielscherUP آلمان، هم زن مغناطیسی و گرم کن 81LABINCO L-، دستگاه خشک کن SHINSAENG-SDON-502، میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM-PHILIPS، میکروسکوپ نوری PHILIPS با بزرگ نمایی ۱۵۰۰، دستگاه اندازه گیری عدد اکتان Zeltex، دستگاه اندازه گیری اکتان موتور US Crafts- men و دستگاه تجزیه و تحلیل حرارتی (Thermal gravi-metric analytical) TGA -503STA استفاده شد.

۲-۲ تشکیل امولسیون اولیه روغن در آب از AMM و EBTM

ابتدا مقدار ۱۰ گرم MTBE با مقدار یک گرم ماده فعال سطح Tween80 به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. برای جلوگیری از تبخیر MTBE هم زدن در تمامی مراحل انجام کار در حمام آب یخ انجام شد. سپس محلول ۵ مول بر لیتر ماده چربی گریز کلرید سدیم به نسبت ۱ به ۱ با مونومر به مخلوط اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. مقدار ۱۰ گرم MMA به مخلوط اضافه شده و مجدداً به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. امولسیون O/W تشکیل شد. این کار در نسبت های دو به یک، یک

تنوع آب گریزی مواد و روش های پلیمری شدن مختلف موجب شده است که روش های تولید نانوکپسول های پلیمری، توسعه یافته و با توجه به کاربردهای جدید، نانوکپسول های جدید با هسته و پوسته های مختلف ایجاد شود [۲۳]. انواع روش های مینی امولسیون از جمله روش مستقیم روغن در آب (O/W) و روش غیرمستقیم یا معکوس آب در روغن (W/O) و روش مضاعف روغن در آب در روغن (O/W/O) و یا آب در روغن در آب (W/O/W) شکل گرفته و برای جلوگیری از نفوذ مواد از درون قطرات از پایدارکننده استفاده می شود. بدین منظور معمولاً در روش مستقیم از هگزادکان و در روش غیرمستقیم از نمک کلرید سدیم استفاده می شود [۲۴]. اگر دمای نگهداری کپسول ها، بالای دمای T_g پلیمر پوسته باشد امکان خالی شدن و فرار گاز تولید شده از کپسول، بدون شکسته شدن پوسته وجود دارد. لذا در مواردی که هسته فرار بوده بهتر است از پلیمر با T_g بالا استفاده شود. ژیه ای و همکاران نشان دادند که با افزایش مقدار ماده معطر در هسته سیلیکا در نانوکپسول کوپلیمری بوتیل اکریلات/ متیل متاکریلات، خواص گرمایی و مکانیکی نانوکپسول کاهش یافته که این موجب ایجاد نقش نرم سازی برای هیبرید شده و نفوذ ماده معطر به خارج کپسول سریع می شود [۲۵]. مارتینز و همکاران نشان دادند که انتخاب روش و سازوکار کپسوله کردن نه تنها براساس جنبه های تجربی بلکه بر اساس خواص مکانیکی و کنترل آزادسازی از کپسول بوده و برای کنترل بیشتر آزادسازی، سازوکار آب در روغن مناسب تر است [۲۶].

با توجه به قطبیت نسبی MTBE و از طرفی غیرقطبی بودن نسبی MMA و ویژگی های PMMA از جمله مقاومت شیمیایی بالا در محیط بنزین، دمای انتقال شیشه ای بالا (T_g) و داشتن قطبیت نزدیک به قطبیت بنزین، سامانه مینی امولسیون روغن/ آب / روغن با محیط پلیمری شدن سیکلوهاگزان برای سنتز نانوکپسول پلی متیل متاکریلات/ MTBE انتخاب شد و با توجه به اهمیت آزاد سازی هسته در هنگام احتراق، پایداری حرارتی در دماهای بالا در موتور خودرو مورد توجه قرار گرفت.

۲-۳ تشکیل امولسیون ثانویه روغن در آب در روغن با سیکلوهاگزان

به یک و یک به دو از MTBE به MMA انجام شد. ابتدا مقدار ۵۰ گرم سیکلوهاگزان با مقدار دو گرم ماده فعال سطح 80Span به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس نیمی از امولسیون اولیه به آن اضافه شده و پس از هم زدن، امولسیون تشکیل شده و توسط دستگاه فراصوت با چرخه ۰/۵ و دامنه ۹۰ به مدت ۴ دقیقه (۱۰ ثانیه روشن، ۵ ثانیه خاموش) تحت نیروی فراصوت به منظور کاهش اندازه قطرات و تشکیل امولسیون روغن در آب در روغن قرار گرفت.

۲-۴ ارزیابی پایداری امولسیون روغن در آب در روغن

برای بررسی پایداری امولسیون های روغن در آب و روغن در آب در روغن روش اجرا شده توسط مارتین و همکاران [۲۷] انجام شد. ۱۰ میلی لیتر از امولسیون روغن در آب در روغن در یک لوله آزمایش ۱۰ میلی لیتری مدرج با تقسیم بندی ۰/۱ میلی لیتر ریخته شد. امولسیون در دمای محیط (۲۰ درجه سانتیگراد) قرار گرفت و به صورت دیداری، زمانی که در آن ۱٪ جدایی فاز رخ داد به عنوان زمان بحرانی برای پایداری امولسیون در نظر گرفته شد.

۲-۵ انجام پلیمری شدن و تشکیل کپسول

با توجه به دمای تبخیر MTBE پس از رسیدن دمای امولسیون ثانویه درون بالن سه دهانه مجهز به چگالنده و هم زن، به دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، پلیمری شدن در حضور گاز نیتروژن با آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل محلول در ۱۰ سی سی استون، به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. پس از اتمام پلیمری شدن مقداری از امولسیون حاصل، وزن شده و سپس در دمای محیط (۲۰ درجه سانتی گراد) در دستگاه خشک کن به مدت ۴۸ ساعت خشک شده و پس از شستشو با آب مقطر و خشک شدن مجدد در دمای محیط، درصد تبدیل پلیمری شدن محاسبه شد. برای بررسی صحت انجام پلیمری شدن امولسیون، در طول انجام واکنش، نمونه برداری از امولسیون انجام شده و توسط دوربین نوری تصویربرداری شد.

۲-۶ درصد تبدیل پلیمری شدن و درصد بازده کپسوله کردن (Encapsulation Efficiency %)

در سنتز کپسول های پلیمری به دلیل محبوس شدن هسته درون پوسته پلیمری، وزن پلیمر نهایی، مجموع وزن مونومر تبدیل شده به پلیمر و وزن هسته احاطه شده توسط پوسته پلیمری است؛ بنابراین درصد تبدیل پلیمری شدن که مقدار تبدیل مونومر به پلیمر را نشان داده و بر اساس نسبت اختلاف وزن محصول نهایی به مواد اولیه مصرفی محاسبه می شود برای کپسول های پلیمری تحت تأثیر مقدار ماده کپسوله شده نیز قرار داشته و با تأثیر بر وزن نهایی پلیمر، درصد تبدیل پلیمری شدن را تحت تأثیر قرار می دهد.

اگر به جای تشکیل کپسول با هسته مشخص، کپسول توخالی یا ذره، تشکیل شده و ماده انتخاب شده برای هسته، درون پوسته قرار نگرفته باشد درصد تبدیل پلیمری شدن برای پلیمر و کپسول یکسان خواهد بود. از طرف دیگر هر چه ماده انتخاب شده برای هسته، بیشتر کپسوله شده باشد به دلیل بالا رفتن وزن پلیمر نهایی، درصد تبدیل پلیمری شدن، عدد بالاتری را نشان داده و از درصد تبدیل پلیمری شدن مونومر فاصله بیشتری می گیرد. بنابراین از اختلاف وزن پلیمر با کپسول خالی و وزن پلیمر با کپسول پر در فرمول بندی درصد تبدیل می توان به مقدار هسته کپسوله شده پی برد.

از طرفی بازده کپسوله کردن که درصد نسبت وزن هسته کپسوله شده به وزن ماده انتخاب شده برای هسته است شاخص مهمی برای بررسی وضعیت کیفی کپسول ها به لحاظ مقدار هسته کپسوله شده است.

بنابراین درصد تبدیل با در نظر گرفتن MTBE، بدون MTBE و بر مبنای مونومر برای تمامی سنتزهای انجام شده، تعیین و از مقایسه آن ها، میزان MTBE درون کپسول پس از پلیمری شدن و همچنین بازده کپسوله کردن به روش زیر محاسبه شد.

(۱)

$$\text{Conv. 1} = \frac{\text{وزن پلیمر نهایی}}{\text{ن سواذایبه بدون MTBE}} \times 100$$

درصد تبدیل بدون در نظر گرفتن MTBE

سطح مشترک قطرات با محیط آغاز شده و سپس سایر مونومرهای درون قطره به سر فعال برخورد کرده و پلیمری شدن در نانومحفظه های واکنش تا اتمام مونومر قطرات ادامه می یابد. در شکل ۱ وضعیت قرارگیری پلیمر، مونومر، MTBE و سیکلوهگزان پس از گذشت ۵ ساعت از شروع پلیمری شدن در درصد تبدیل ۷۲٪ بدون در نظر گرفتن MTBE نشان داده شده است. در شکل ۱-الف اندازه نانومحفظه های واکنش از چند ده نانومتر تا چند صد نانومتر بوده که مطابق شکل ۱-ج نهایتاً در قطراتی تا ۵۰ میکرومتر در حال تشکیل پلیمر هستند. تعداد زیاد نانومحفظه واکنش در حال انجام پلیمری شدن در درون قطرات بزرگ تر، نشان از به هم آمیختگی برخی از قطرات کوچک تر به هم، ضمن حفظ شرایط پلیمری شدن جداگانه در درون قطرات کوچک تر است. شکل ۱-ب اندازه نانومحفظه های واکنش مستقل تا اندازه حداکثر یک میکرومتر و در شکل ۱-د نانوکپسول های تا حداکثر ۵۰۰ نانومتر را نشان می دهد.

۳-۲ اثر نسبت EBTM به مونومر در امولسیون اولیه (R) بر درصد تبدیل پلیمری شدن و بازده کیسوله کردن
 سنتز کپسول در نسبت های R برابر صفر، ۰/۵، ۱ و ۲ انجام

$$(2) \quad \text{Conv. 2} = \frac{\text{وزن پلیمر نهایی}}{\text{وزن مواد اولیه با MTBE (W1)}} \quad \text{درصد تبدیل با در نظر گرفتن MTBE}$$

$$(3) \quad W2 = W1 + \text{MTBE}$$

$$(4) \quad \text{از (1) و (2) و (3)}$$

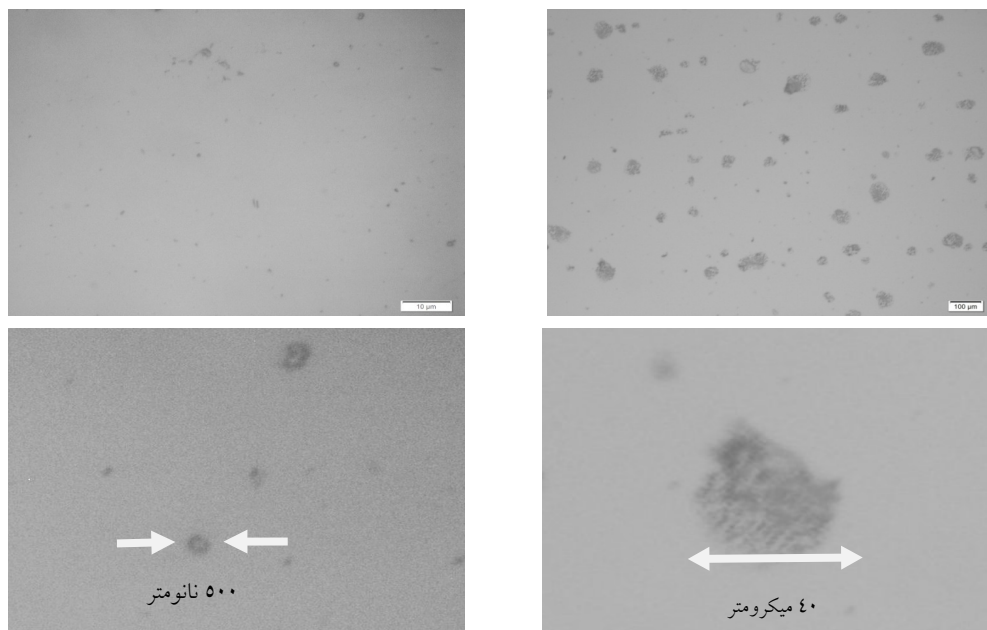
$$\Rightarrow \text{مقدار MTBE درون کپسول} = \frac{(W1 \times \text{Conv.1} - W1 \times \text{Conv.2})}{\text{Conv.2}}$$

$$(5) \quad (E, E\%) = \frac{\text{وزن MTBE پخته شده}}{\text{وزن MTBE استفاده شده}} \quad \text{بازده کیسوله کردن}$$

۳ نتایج و بحث

۳-۱ بررسی فرایند تشکیل نانوکپسول با استفاده از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی در حین پلیمری شدن

در مینی امولسیون معکوس، قطرات مونومر متیل متاکریلات درون قطرات MTBE توزیع شده و این قطرات در محیط سیکلوهگزان پراکنده شده اند. پس از ورود آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل به محفظه واکنش و تجزیه حرارتی آن، ابتدا پلیمری شدن مونومرهای موجود در



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ نوری با بزرگ نمایی ۱۵۰۰ از نمونه در حین پلیمری شدن

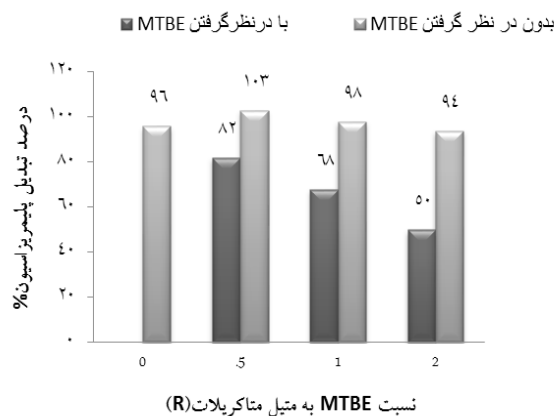
MTBE، حدود ۲۱٪ است. مطابق توضیحات ارائه شده مقدار بیشتر اختلاف در $R=2$ ، مقدار بیشتر MTBE در کپسول را نشان می‌دهد.

در شکل ۳ میزان بازده کپسوله کردن براساس معادلات ۱ و ۲ محاسبه شده است. مقدار بازده کپسوله کردن برای تمام مقادیر R تقریباً یکسان بوده که این موضوع با فرض تغییر در شکل کپسول‌ها قابل توجیه خواهد بود [۲۹]. به این معنی که با کاهش مقدار MTBE در محیط واکنش، برخورد مونومرها با زنجیره‌های پلیمر در حال رشد بیشتر شده و در نتیجه درصد تبدیل پلیمری شدن افزایش یافته و مقدار بیشتری پلیمر تولید گردیده که این موضوع با افزایش ضخامت پوسته کپسول و کاهش قطر آن امکان پذیر خواهد بود [۲۹]. برعکس با افزایش مقدار MTBE در فرمول بندی، مقدار کمتری پلیمر تولید شده که موجب کاهش ضخامت پوسته و افزایش مقدار هسته است. برای بررسی بیشتر موضوع، آزمون‌های TEM و TGA انجام شده است.

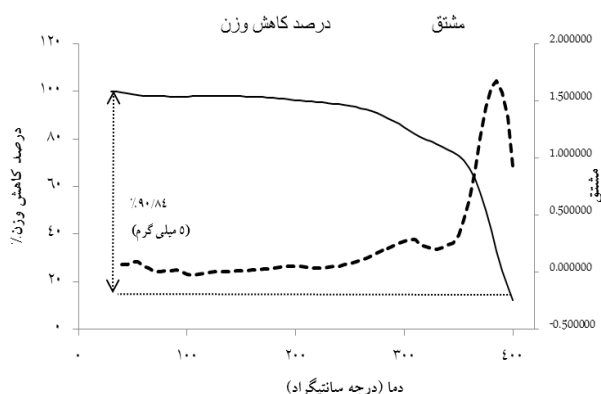
۳-۳ اثر EBTM در هسته کپسول بر روی پایداری حرارتی در نانوکپسول پلی‌متیل متاکریلات/EBTM به روش مینی‌امولسیون معکوس براساس نتایج آزمون گرماسنجی حرارتی (AGT)

آزمون TGA برای بررسی وجود MTBE داخل نانوکپسول‌های سنتز شده بر روی نانوکپسول

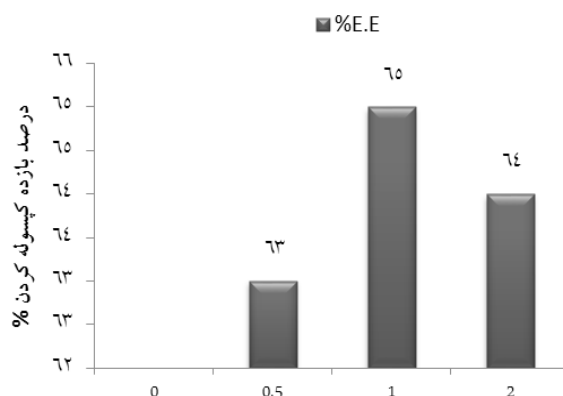
شده و درصد تبدیل پلیمری شدن و بازده کپسوله کردن براساس معادلات ۱ تا ۵ محاسبه شد. درصد تبدیل پلیمری شدن در نمونه بدون MTBE مقدار ۹۶٪ بوده که با روند اضافه شدن MTBE، درصد تبدیل پلیمری شدن با در نظر گرفتن MTBE، روند کاهشی داشته و درصد تبدیل پلیمری شدن بدون در نظر گرفتن MTBE افزایش یافته و سپس به تدریج کاهش یافته است (شکل ۲). بالاتر رفتن درصد تبدیل بدون MTBE در $R=0/5$ تا ۱۰۳٪ نسبت به $R=0$ ، نشان از تشکیل کپسول با هسته MTBE دارد. همچنین روند کاهشی درصد تبدیل با افزایش R ، به دلیل وجود مقادیر بیشتر MTBE نسبت به مونومر در محیط واکنش بوده که مانع از رسیدن تمامی مونومرها به زنجیر پلیمر در حال رشد شده است که با تحقیقات ژیه‌ای و همکاران مطابقت دارد [۲۸]. اختلاف بین درصد تبدیل بر مبنای در نظر گرفتن در نظر نگرفتن MTBE در یک سنتز، نشان از تشکیل کپسول با هسته MTBE دارد که در توضیحات درصد تبدیل پلیمری شدن در روش انجام کار به آن پرداخته شد. هر چه فاصله این اختلاف در مقادیر مختلف R بیشتر باشد نشان دهنده بازده بالاتر کپسوله کردن است. به عنوان نمونه در $R=2$ اختلاف درصد تبدیل با و بدون در نظر گرفتن MTBE، حدود ۴۴٪ بوده در حالی که در $R=0/5$ اختلاف درصد تبدیل با و بدون در نظر گرفتن



شکل ۲ درصد تبدیل پلیمری شدن در مقادیر مختلف نسبت MTBE به متیل متاکریلات (R)



شکل ۴ نمودار پایداری حرارتی نانوکپسول پلی متیل متاکریلات / MTBE با دما



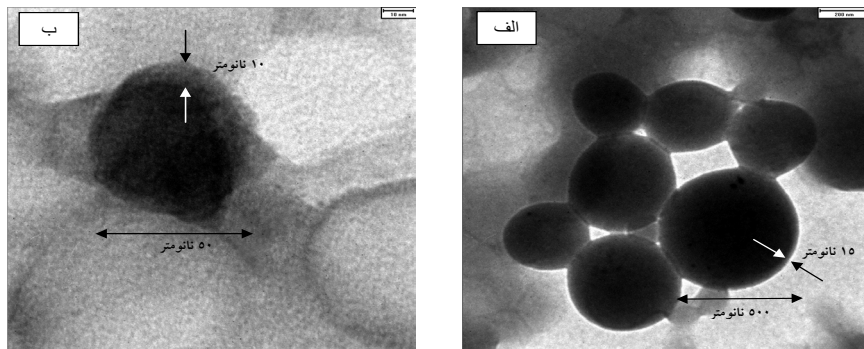
نسبت MTBE به متیل متاکریلات (R) شکل ۳ درصد بازده کیسوله کردن در مقادیر مختلف نسبت MTBE به متیل متاکریلات (R)

از کیسوله ها و تخریب MTBE آزاد شده باشد [۳۳]. در این حالت MTBE درون کیسوله تبخیر شده و با افزایش دما، فشار داخل کیسوله بالا رفته و از لابلای زنجیره های پلیمر خارج می شوند. قله نهایی نیز مربوط به تخریب زنجیره های پلیمری در بازه دمایی ۳۵۰-۴۰۰ درجه است.

۳-۴ اثر نسبت EBTM به مونومر (R) بر ریزساختار و میزان EBTM هسته در نانوکپسول پلی متیل متاکریلات/ EBTM به روش مینی امولسیون معکوس براساس تحلیل نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (MET):

آزمون TEM برای بررسی ریزساختار نانوکپسول و مشاهده نحوه قرار گرفتن MTBE در نانوکپسول پلی متیل متاکریلات انجام شد. همان گونه که در تصاویر شکل ۵ مشاهده می شود با افزایش مقدار MTBE در فرمول بندی، ضمن منظم تر شدن شکل کپسول، به قطر کپسول اضافه شده و از نسبت ضخامت پوسته به قطر کپسول کم شده است؛ به عبارت دیگر متناسب با افزایش MTBE و کاهش مونومر، پلیمر کمتری تشکیل شده، بنابراین اندازه کپسول ها بزرگ تر و ضخامت آن ها کمتر شده و خود را با مقدار کمتر پلیمر تشکیل شده تطبیق داده اند. وجود مقدار بیشتر MTBE نسبت به مونومر، باعث ایجاد لایه نازکی از مونومر در اطراف قطرات MTBE در محیط سیکلوهاگزان بوده که با احتمال

پلی متیل متاکریلات / MTBE در نسبت های مختلف وزنی MTBE به مونومر انجام شد. براساس آزمون های انجام شده توسط محققین، پلی متیل متاکریلات خالص تا دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد پایدار بوده و پس از آن تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد دچار تخریب کلی می شود [۳۱، ۳۰]. از طرفی MTBE خالص تا دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد پایدار بوده و پس از آن تا دمای ۲۰۰ درجه تخریب می شود [۳۲]. آزمون TGA در بازه دمایی ۲۵-۵۰۰ درجه سانتی گراد با شار دمایی ۵ درجه بر دقیقه و محیط نیتروژن انجام شد. همان طور که از شکل ۴ مشخص است کاهش وزن در چند مرحله برای نانوکپسول قابل مشاهده است. نخستین مرحله کاهش دما بین ۱۳۰-۲۰۰ درجه سانتی گراد با مقدار حدود ۲% بوده که با نتایج آزمون TGA برای MTBE خالص هم خوانی دارد. بنابراین می توان این مقدار کاهش وزنی نانوکپسول را به MTBE باقی مانده در خارج از کپسول ها یا MTBE درون کپسول های ناقص مرتبط کرد. قله نسبتاً بزرگ بین دمای ۲۵۰ تا ۳۲۰ درجه سانتی گراد مشاهده شده که با توجه به بالاتر از دمای تخریب MTBE و پایین تر از دمای تخریب پلی متیل متاکریلات بودن، می تواند با توجه به T_g پلی متیل متاکریلات (۱۱۰ درجه)، مربوط به نرم شدگی پوسته پلیمری کپسول های پلی متیل متاکریلات و حتی باز شدن زنجیره ها از یکدیگر و خروج MTBE



شکل ۵ تصاویر TEM کپسول‌های پلی متیل متاکریلات / MTBE الف) $R = 2$ ، ب) $R = 0.5$

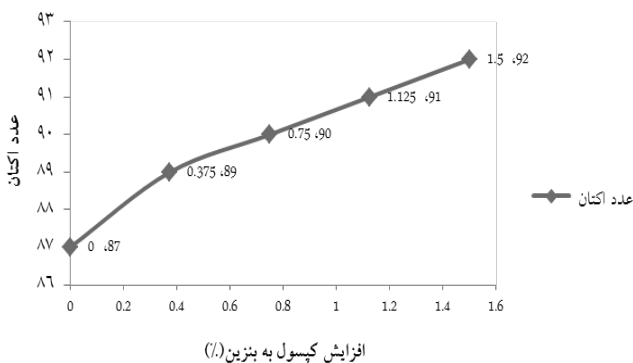
توجه به نتایج قابل قبول مقایسه‌ای آن [۳۴]، اندازه‌گیری عدد اکتان در مراحل مختلف سنتز با دستگاه Zeltex اندازه‌گیری شده و آزمون‌های نهایی با موتور اکتان انجام پذیرفت.

همان‌طور که از نمودار شکل ۶ مشخص است با افزایش مقدار ۱/۵٪ از نانوکپسول به بنزین، عدد اکتان ۵ واحد نسبت به مقدار اولیه افزایش یافت. این درحالی است که مطابق بررسی‌های دیباغ و همکاران با افزایش ۱۰٪ از MTBE خالص به بنزین، عدد اکتان ۴ واحد افزایش یافته است [۳۵]. افزایش عدد اکتان با مقدار کم افزوده شدن نانوکپسول به بنزین، به دلیل ویژگی‌های ابعادی کپسول‌ها و توزیع مناسب آن در بنزین است. علاوه بر آن مقاومت دمایی بالاتر نانوکپسول نسبت به MTBE

ممانعت از تماس کامل آغازگر با مونومر، موجب تشکیل کپسول‌هایی با قطر زیاد و نسبت ضخامت به قطر کمتر شده است. این موضوع با پژوهش‌های انجام شده توسط تیارکس و همکاران مطابقت دارد [۴]. از طرفی با کاهش مقدار مونومر به عنوان فاز ناپیوسته و ثابت بودن مقدار ماده فعال سطح، در واقع مقدار ماده فعال سطح در فرایند نسبت به مقدار فاز ناپیوسته افزایش یافته و همان‌طور که از شکل ۵ مشخص است این افزایش مقدار ماده فعال سطح همانند آنچه که توسط تیارکس و همکاران گزارش شده است [۴]، موجب منظم‌تر شدن کپسول‌ها و کاهش مقدار ریزساختار دمبلی شکل و حتی بشقاب‌گونه شده است. در مقایسه شکل‌های مقادیر $R = 0.5$ با $R = 2$ ، با ۴ برابر کاهش مقدار مونومر و ثابت ماندن مقدار $Span 80$ ، معادل با افزایش مقدار $Span 80$ در مقدار مونومر ثابت، شکل نانوکپسول از حالت پایدار منظم و دایره‌ای به شکل نامنظم تبدیل شده است.

۳-۵ بررسی اثر افزایش مقدار نانوکپسول پلی متیل متاکریلات / EBTM به بنزین معمولی بر عدد اکتان بنزین

برای تعیین عدد اکتان بنزین از دو روش استفاده شد. در روش اول با استفاده از دستگاه Zeltex، عدد اکتان براساس مقایسه بنزین مورد آزمایش با نمونه‌های قبلی ثبت شده و در روش دوم از دستگاه اکتان موتور اندازه‌گیری شد. به دلیل سرعت بالاتر و هزینه کمتر و با



شکل ۶ نمودار تغییرات عدد اکتان با افزایش مقدار نانوکپسول پلی متیل متاکریلات / MTBE به بنزین

بررسی تصاویر TEM نشان داد که در نمونه‌های با مقدار R بالاتر، شکل کپسول‌ها منظم و به صورت کره کامل، اندازه قطر کپسول‌ها بزرگ‌تر بوده و نسبت ضخامت پوسته پلیمری به قطر کپسول کاهش یافته است. بنابراین در کپسول‌های دارای اندازه بزرگ‌تر، مقدار حجم اشغال شده توسط MTBE بیشتر از حجم اشغال شده توسط پوسته پلیمری بوده و در نتیجه چگالی کل کپسول نسبت به چگالی پلی‌متیل متاکریلات پایین آمده و نتیجه بهتری در اختلاط با بنزین و بالا بردن عدد اکتان دارد. نمودار TGA نشان می‌دهد که دمای تخریب کپسول از حدود ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد شروع شده و در نتیجه پایداری حرارتی کپسول و آزادسازی هسته MTBE تا دمای ۲۵۰ درجه بالا رفته تا بتواند برای بالا بردن عدد اکتان در احتراق سوخت در موتور خودرو موثر واقع شود. با افزودن ۱/۵٪ وزنی کپسول‌ها به بنزین، عدد اکتان بنزین ۵ واحد افزایش یافت.

خالص، موجب جلوگیری از احتراق زودتر MTBE در موتور خودرو و هدر رفت کمتر آن می‌شود. به محض ورود بنزین حاوی نانوکپسول به محفظه احتراق و تحت فشار قرار گرفتن بنزین توسط پیستون، وجود پوسته کپسول از جنس پلیمر مقاوم به تخریب دمایی، تا حدود ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، مانع از خروج MTBE از کپسول شده و سپس با شروع تخریب پوسته کپسول، از دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، MTBE در اختیار سوخت قرار گرفته و در نتیجه عدد اکتان بنزین افزایش می‌یابد.

۴ نتیجه گیری

برای اولین بار کپسوله کردن MTBE با استفاده از روش مینی‌امولسیون معکوس با موفقیت انجام شد. نتایج نشان داد که با کاهش نسبت MTBE به MMA (R)، از $R=2$ به $R=0.5$ ، درصد تبدیل پلیمری شدن کپسول افزایش یافت ولی مقدار MTBE در هسته کپسول کاهش یافت.

مراجع

1. Thompson RW. Adsorption of Methyl Tertiary Butyl Ether on Hydrophobic Molecular Sieves Adsorption of Methyl Tertiary Butyl Ether on Hydrophobic. 2004;21:722–9.
2. Lien H, Zhang W. Removal of Methyl tert-butyl ether (MTBE) with Nafion. 2007;144:194–9.
3. Park S, Biointerfaces KK-C and SB, 2005 Undefined. Influence of Hydrophobe on the release Behavior of Vinyl Acetate Miniemulsion Polymerization. Elsevier.
4. Tiarks F, Landfester K, Antonietti M. Preparation of Polymeric Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization. Langmuir. 2001;17(3):908–18.
5. Ni K-F, Shan G-R, Weng Z-X. Synthesis of Hybrid Nanocapsules by Miniemulsion (co) Polymerization of Styrene and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane. Macromolecules. 2006;39(7):2529–35.
6. Peppas NA, Langer R. New Challenges in Biomaterials. Science (80-). 1994;263(5154):1715–20.
7. Hubbell JA, Pathak CP, Sawhney AS, Desai NP, Hill JL. Photopolymerizable Biodegradable Hydrogels as Tissue Contacting Materials and Controlled-Release Carriers. Google Patents; 1995.
8. Caruso F. Hollow Capsule Processing Through Colloidal Templating and selfassembly. Chem Eur J. 2000;6(3):413–9.
9. Stoenescu R, Meier W. Vesicles with Ssymmetric Membranes from Amphiphilic ABC Triblock Copolymers. Chem Commun. 2002;(24):3016–7.
10. Slagt MQ, Stiriba S-E, Klein Gebbink RJM, Kautz H, Frey H, van Koten G. Encapsulation of Hydrophilic Pincer-platinum (II) Complexes in Amphiphilic Hyperbranched Polyglycerol Nanocapsules. Macromolecules. 2002;35(15):5734–7.
11. Han M, Lee E, Kim E. Preparation and Optical Properties of Polystyrene Nanocapsules Containing Photochromophores. Opt Mater (Amst). 2003;21(1):579–83.
12. Aschenbrenner EM, Weiss CK, Landfester K. Enzymatic Esterification in Aqueous Miniemulsions. Chem Eur J. 2009;15(10):2434–44.
13. De Barros DPC, Fonseca L, Cabral JMS, Weiss CK, Landfester K. Synthesis of Alkyl Asters by Cutinase in Miniemulsion and Organic Solvent Media. Biotechnol J. 2009;4(6):674–n/a.
14. Taden A, Landfester K. Crystallization of Poly(ethylene oxide) Confined in Miniemulsion Droplets. Macromolecules. 2003 Jun;36(11):4037–41.
15. Taden A, Landfester K, Antonietti M. Crystallization of Dyes by Directed Aggregation of Colloidal Intermediates: A Model Case. Langmuir. 2004 Feb;20(3):957–61.
16. Montenegro R, Antonietti M, Maštai Y, Landfester K. Crystallization in Miniemulsion Droplets. J Phys Chem B. 2003 May;107(21):5088–94.
17. Montenegro R, Landfester K. Metastable and Stable Morphologies During Crystallization of Alkanes in Miniemulsion Droplets. Langmuir. 2003 Jul;19(15):5996–6003.
18. Rossmann R, Weiss CK, Geserick J, Hüsing N, Hörmann U, Kaiser U, et al. Porous Anatase Nanoparticles with High Specific Surface area Prepared by Miniemulsion Technique. Chem Mater. 2008;20(18):5768–80.
19. Landfester K. Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles. Angew Chemie - Int Ed. 2009;48(25):4488–508.
20. Van Zyl AJP, Sanderson RD, de Wet-Roos D, Klumperman B. Core/shell Particles Containing Liquid cores: Morphology Prediction, Synthesis, and Character-

- ization. *Macromolecules*. 2003;36(23):8621–9.
21. Van Zyl AJP, Bosch RFP, McLeary JB, Sanderson RD, Klumperman B. Synthesis of Styrene Based Liquid-filled Polymeric Nanocapsules by the Use of RAFT-Mediated Polymerization in Miniemulsion. *Polymer (Guildf)*. 2005;46(11):3607–15.
22. Lu F, Luo Y, Li B. A Facile Route to Synthesize Highly Uniform Nanocapsules: Use of Amphiphilic Poly (acrylic acid)-block-polystyrene RAFT Agents to Interfacially Confine Miniemulsion Polymerization. *Macromol Rapid Commun*. 2007;28(7):868–74.
23. van Herk AM, Landfester K. Hybrid Latex Particles: Preparation with (mini) Emulsion Polymerization. Vol. 233. Springer; 2010.
24. Asua JM. Miniemulsion Polymerization. *Prog Polym Sci [Internet]*. Pergamon; 2002 Sep 1 [Cited 2018 Jun 26];27(7):1283–346. Available from: <https://www.sciencedirect.com/Science/Article/Pii/S0079670002000102>
25. Theisinger S, Schoeller K, Osborn B, Sarkar M, Landfester K. Encapsulation of a Fragrance via Miniemulsion Polymerization for Temperature Controlled Release. *Macromol Chem Phys*. 2009;210(6):411–20.
26. Martins E, Renard D, Adiwijaya Z, Karaoglan E, Poncelet D. Oil encapsulation in Core-shell Alginate Capsules by Inverse Gelation. I: Dripping Methodology. *J Microencapsul*. 2017 Jan;34(1):82–90.
27. Martins E, Renard D, Davy J, Poncelet D. Oil Core Microcapsules by Inverse Gelation Technique. *J Microencapsul*. 2015;32:86–95.
28. Cao Z, Xu C, Ding X, Zhu S, Chen H, Qi D. Synthesis of Fragrance/silica Nanocapsules through a Sol-gel Process in Miniemulsions and their Application as Aromatic Finishing Agents. *Colloid Polym Sci*. 2015;293(4):1129–39.
29. AS-I journal of, 2010 Undefined. High Loading Fragrance Encapsulation Based on a Polymer-blend: Preparation and Release Behavior. Elsevier.
30. Zhang H, Huang Z, journal QZ-P, 2008 Undefined. Synthesis of Core-shell Star Poly (methyl methacrylate) with Benzene Arborol Core by Atom Transfer Radical Polymerization. Nature.com.
31. Quiroga L, Balestieri J, Engineering IÁ-AT, 2017 Undefined. Thermal Behavior and Kinetics Assessment of Ethanol/gasoline Blends During Combustion by Thermogravimetric Analysis. Elsevier.
32. Mohebbali S, Tasharofi S, Kaveh Ahangar R. Remediation and by-products of MTBE in Groundwater by a Photochemical Process. *WIT Trans Ecol Environ*. 2008;111(May):255–62.
33. Poostforooshan J, Badieli A, Kolahdouz M, Weber AP. Synthesis of Spherical Carbon Nitride-Based Polymer Composites by Continuous Aerosol-Photopolymerization with Efficient Light Harvesting. *ACS Appl Mater Interfaces [Internet]*. 2016 Aug 24 [cited 2018 Jun 26];8(33):21731–41. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b07909>
34. Amine M, Awad E, Ibrahim V, Petroleum YB-EJ of, 2017 Undefined. Effect of Ethyl Acetate Addition on Phase Stability, Octane Number and Volatility Criteria of Ethanol-gasoline Blends. Elsevier.
35. Dabbagh H, Ghobadi F, Ehsani M, Fuel MM-, 2013 Undefined. The Influence of Ester Additives on the Properties of Gasoline. Elsevier.

