

تولید فیلم نانوکامپوزیت بر پایه رزین اپوکسی

Production of Nanocomposite Film Based on Epoxy Resin

حمیدرضا قربانی^{۱*}، علیرضا حسین پور کاسگری^۲

۱- دانشکده مهندسی شیمی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران

۲- دانشکده مهندسی نساجی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران

چکیده

هدف از این مطالعه، تولید یک فیلم نانو کامپوزیت بر پایه رزین اپوکسی شامل نانوذرات اکسید روی است. در این کار، نانوذرات اکسید روی از طریق روش احیاء شیمیایی سنتز شد. این نانوذرات بوسیله آنالیز اسپکتروسکوپی uv-vis و آنالیز DLS بررسی شدند. سایز متوسط نانوذرات حدود ۴۶ نانومتر بود. سپس فیلم های نانو کامپوزیت در سه غلظت ۱٪، ۲٪ و ۴٪ از نانوذرات اکسید روی در رزین های اپوکسی آماده شد. آنالیز XRD وجود نانوذرات اکسید روی را در نانو کامپوزیت تایید و آنالیز SEM مورفولوژی نانوذرات را نشان داد. به منظور مطالعه خواص ضد قارچی نانو کامپوزیت، از روش disc-diffusion استفاده شد. نتایج نشان داد که نانو کامپوزیت با ۲٪ نانوذرات اکسید روی، بهینه ترین حالت ضد قارچی را از خود نشان می دهد.

۱- مقدمه

۲۰۱۴، فیلم های پلی اتیلن با نانوذرات نقره بوسیله تخلیه کرونا پوشش داده شدند و خواص ضدباکتری آن بررسی شدند. آنها سطح پلی اتیلن را بوسیله تخلیه کرونا اصلاح کردند و سپس فیلم پلیمری اصلاح شده را در یک محلول پایدار و یکنواخت از نانوذرات نقره غوطه ور کردند [۱]. در کار دیگری، به منظور تولید یک سطح ضد باکتری روی پلی اتیلن، اصلاح سطح بوسیله پدیده پلاسما انجام شد. آنها از مس به عنوان ماده ضدباکتری در این تحقیق استفاده کردند. غلظت مس در سطح پلیمر حدود ۳٪ بود. نتایج ضدباکتری نشان داد که پلی اتیلن پوشیده با مس، اثرات ضدباکتری عالی در برابر دو باکتری E. coli و S. aureus از خود نشان می دهد که این اثر به ترتیب برابر ۹۲،۲٪ و ۸۶،۱٪ بود [۲] تحقیقات زیادی در مورد

با توجه به شیوع روزافزون بیماری های میکروبی و قارچی، استفاده بی رویه از آنتی بیوتیک ها و مواد ضد عفونی کننده امروزه توجه بسیار زیادی به تولید مواد ضدباکتری و ضدقارچی جدید شده است. این مواد می توانند در صنایع مهمی مانند صنایع غذایی، صنایع دارویی، نساجی و ... مورد استفاده قرار بگیرند. در میان تولیدات ضدباکتری و ضدقارچی، پلیمرهای ضدباکتری و ضدقارچی به علت کاربردهای فراوانی که دارند، بیش از بقیه مورد توجه هستند. در سال های اخیر، پوشش های ضد میکروبی و قارچی اپوکسی برای حفاظت از سطوح بسیار مهم هستند. بنابراین، توسعه پوشش های نانو کامپوزیت اپوکسی با خواص ضد میکروبی و ضدقارچی ضروری است. در سال

کلمات کلیدی

نانوکامپوزیت،
فیلم
ضدقارچی،
رزین اپوکسی

* مسئول مکاتبات، پیام نگار: Hamidghorbani@gmail.com

نانوذرات اکسید روی به اپوکسی در غلظت‌های مختلف، نانوکامپوزیت آماده و خاصیت ضدقارچی آن را مطالعه شد. در نهایت حالت بهینه برای فعالیت ضد قارچی تعیین گردید.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- سنتز نانو ذرات اکسید روی

ابتدا ۲/۸۸ گرم سولفات روی و همچنین ۳ گرم PVP و ۱/۹ گرم سدیم بوروهیدرید هر کدام به صورت مجزا با ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل کرده و در ادامه ۱۰ میلی لیتر PVP بر روی محلول سولفات روی ریخته شد تا حل گردد. سپس ۵۰ سی سی محلول سولفات روی که حاوی PVP است با ۱۰۰ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید مخلوط کرده و روی هیتر گذاشته شد و به کمک مگنت کاملاً حل شد. در نهایت محلول بدست آمده سانتریفیوژ شد. نانوذرات اکسید روی بدست آمده توسط سانتریفیوژ، بوسیله الکل و آب مقطر شسته شده و در نهایت در آب مقطر به صورت سوسپانسیون تولید شد. نانوذرات اکسید روی بوسیله اسپکتروسکوپی UV-Vis و آزمون DLS مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۲- تهیه فیلم‌های پوشش نانو کامپوزیت اپوکسی اکسید روی

فیلم پوششی نانو کامپوزیت اپوکسی-اکسید روی با پراکنده کردن غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید روی در پوشش اپوکسی تهیه شد. اولین گام، پراکنده کردن نانوذرات اکسید روی در غلظت‌های مختلف ۱، ۲، ۴ درصد وزنی بوسیله دستگاه Ultrasonic در حلال استون برای ۳۰ دقیقه است. در مرحله دوم محلول شامل نانو ذرات اکسید روی را با محلول اپوکسی برای ۳۰ دقیقه با استفاده از mixer مخلوط شد. نمونه‌های آماده شده با نسبت صحیح با اضافه کردن جز سخت کننده ی اپوکسی تحت مخلوط کردن مداوم مخلوط شدند. گازها و حباب‌های موجود در محلول را که در مرحله مخلوط کردن ایجاد شد از محلول خارج شد. محلول حاصل به مدت ۱۰ دقیقه تثبیت شد و به طور مستقیم به پانل‌های استیل و کاغذ فیلتر با استفاده از اسپری معمولی پاشیده شد. تمام تلاش‌ها برای ساختن یک فیلم خشک یکنواخت با ضخامت (DFT) 75 ± 5 میکرومتر برای ارزیابی خاصیت ضد قارچی انجام شد.

۲-۳- اثر ضد قارچی نانو کامپوزیت اپوکسی اکسید روی

روش disc-diffusion روشی برای خاصیت ضد قارچی می باشد. به همین منظور ابتدا سوپ استریل را در سوسپانسیون قارچی که تهیه شده بود، فرو کرده و بر روی سطح محیط کشت کشیده شد. سپس قطعه کوچکی از نانو کامپوزیت‌ها با درصد‌های مختلف نانوذرات اکسید روی، جدا شده و در مرکز پتری قرار داده شد.

برای مقایسه ی اثر ضدقارچی نانوکامپوزیت با داروها، از دیسک‌های داروهای تتراسایکلین و سفالکسین و همچنین یک قطعه کامپوزیت بدون نانوذرات استفاده شد. سپس هاله‌های عدم رشد قارچ پس از طی گذشت زمان رشد قارچ‌ها (۴۸ ساعت) بررسی شدند.

چسبندگی رزین با پلیمر صورت گرفته شده است. یکی از این کارها توسط چوبی ۱۴ و همکارانش انجام شد. بهبود چسبندگی رزین اپوکسی و پلی اتیلن بوسیله عملیات پلاسمای پلی اتیلن می‌باشد. در این کار سطح نمونه‌های LDPE و HDPE توسط گاز های O_2 و N_2 پلاسمای گردید. گروه های عامل دار مثل کربونیل و هیدروکسیل بوسیله ATR-FTIR شناسایی شدند. نتایج جالبی که از این عملیات مشاهده شد که بعد از اعمال رزین اپوکسی بر روی نمونه عمل شده و عمل نشده مشخص شد چسبندگی بهتری بین رزین و پلی اتیلن ایجاد کردند که دلیل آن را می توان به علت حاکای بیشتر گاز O_2 نسبت به N_2 و همچنین ایجاد گروه های هیدروکسیل اشاره نمود [۳ و ۴]. همچنین با استفاده از عملیات پلاسمای توان ماهیت شیمیایی چسبندگی را تغییر داد. برای این کار تیزکوسکی و همکارانش مکانیزم چسبندگی بین استایرن بوتادی ان الاستومر و چسب های پلی یورتان را بررسی کردند. برای این کار سطح استایرن بوتادی ان الاستومر را با استفاده از عملیات O_2 پلاسمای تکمیل شد.

ماهیت شیمیایی چسبندگی بین SBS-PU بر پایه پیوند های کووالانس بین گروه های عامل دار ایجاد شده و گروه های ایزوسیانات که در چسب های پلی یورتان قرار دارند می باشد [۵ و ۶]. طیف ATR-FTIR گروه های هیدروکسیل و کربونیل را به خوبی نشان می دهد. تفاوتی بین نمونه های پلاسمای شده و نشده حاکی از آن است که پلاسمای باعث ایجاد گروه های عاملی بر روی سطح می شود که هر چه گروه های هیدروکسیل بیشتر باشد بیشتر می تواند با گروه های ایزوسیانات چسبندگی بیشتری ایجاد نماید.

در یک مطالعه دیگر، کامپوزیت پلی پروپیلن-ژئولیت-نقره آماده شد و ویژگی‌های آن با تکنیک های مختلف مانند DSC، TGA و ... بررسی شد. اثرات بارگذاری ژئولیت و غلظت نقره روی خواص کامپوزیت تحقیق شد. مطالعات حرارتی نشان داد که اضافه کردن ژئولیت، کریستالیتی کامپوزیت را افزایش می دهد و بنابراین تخریب پلی پروپیلن را به تاخیر می اندازد. در نهایت آنها دریافتند حالت بهینه تولید فیلم کامپوزیت پلی پروپیلن-ژئولیت-نقره در رنج ۲ تا ۴٪ ژئولیت همراه با ۴،۳۶ میلی گرم Ag+ به ازای هر گرم ژئولیت می‌باشد [۷ و ۸]. مورفولوژی و خواص مکانیکی کامپوزیت پلی آمید/نقره توسط کمار و همکاران بررسی شد. آنها پلیمرهای ضد میکروبی پر شده با نقره را با ترکیب پلی آمید و پودر نقره بوسیله پدیده ذوب تولید کردند. غلظت‌های متفاوت از پودر نقره در پلی آمید به منظور بررسی بارگذاری نقره روی خواص مکانیکی گنجانده شد. [۹ و ۱۰].

یک مطالعه سیستماتیک به منظور بررسی خواص ماتریکس بوسیله وارد کردن پرکن‌های (فیلر) TiO_2 درون یک رزین اپوکسی انجام شد. فرایند مخلوط کردن التراسونیک برای پراکنده کردن ذرات درون رزین استفاده شد. نانوفیلر خواص گرمایی، مکانیکی و ویسکو الاستیک رزین اپوکسی را اصلاح کرد. [۱۱ و ۱۲]. در کار دیگری، خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌های اپوکسی بررسی شد. نانولوله‌های کربن چنددیواره به عنوان یک فیلر برای ماتریکس پلیمری استفاده شدند. نتایج یک افزایش اولیه خواص مکانیکی نانو کامپوزیت را در نسبت‌های کم نانولوله‌های کربنی در مقایسه با نسبت‌های زیاد آن نشان می‌دهد [۱۳ و ۱۴]. در این مطالعه، نانوذرات اکسید روی سنتز شده و مشخصات آن بررسی شد. سپس با اضافه کردن

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی سنتز نانوذرات اکسید روی از طریق اسپکتروسکوپی

Uv-vis

پس از اضافه کردن ماده احیا کننده سدیم بوروهیدرید به محلول های سولفات روی، تغییر رنگی ایجاد شد. محلول به رنگ شیری، تغییر رنگ داد که اولین نشانه تشکیل نانوذرات اکسید روی است. گام دوم برای اثبات تشکیل نانوذرات اکسید روی استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری و خواندن جذب محلول در طول موجهای بین ۲۰۰-۵۰۰ نانومتر است. وجود پیک در ناحیه بین ۲۰۰ تا ۲۵۰ نانومتر نشانه ی تشکیل نانوذرات اکسید روی است.

همانطور که در شکل بالا مشخص است پیکی در طول موج ۲۲۸ نانومتر ایجاد شده است که نشان دهنده وجود نانوذرات اکسید روی است. این روش یک تکنیک مناسب برای تایید وجود نانوذرات فلزی و اکسید فلزی است. شکل (۱) طیف جذبی نانوذرات اکسید روی سنتز شده را نشان می دهد.

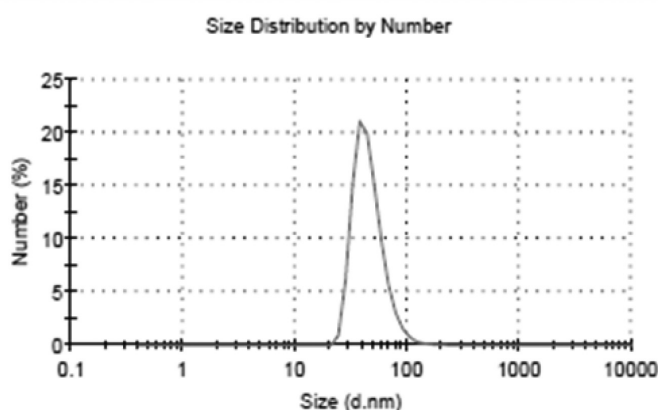
۳-۲- بررسی اندازه نانوذرات اکسید روی از طریق آنالیز DLS

به منظور بدست آوردن توزیع اندازه نانوذرات از آنالیز پراکندگی دینامیکی نور (DLS) استفاده شد. شکل (۲) توزیع اندازه ذرات بدست آمده برای نانو اکسید روی با استفاده از پراکندگی دینامیکی نور (DLS) را نشان می دهد. اندازه متوسط نانوذرات حدود ۴۶ نانومتر بدست آمد.

۳-۳- بررسی نانو کامپوزیت تولیدی با آنالیز XRD

در مطالعه توسط XRD ساختار کریستالی ذرات در نانو کامپوزیت مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

در نانو کامپوزیت آماده شده در ناحیه $(\theta = 31.70^\circ, 34.25^\circ, 36.20^\circ, 47.45^\circ, 56.57^\circ, 62.70^\circ, 66.30^\circ, 67.86^\circ)$ پیک هایی مشاهده شد که نشان دهنده تشکیل نانوذرات اکسید روی و همچنین کروی بودن (شبه کروی) نانوذرات می باشد. شکل (۳) نتایج بدست آمده را را نشان می دهد.



شکل ۲. منحنی تعداد نانوذرات بر حسب اندازه برای نانوذرات اکسید روی سنتز شده

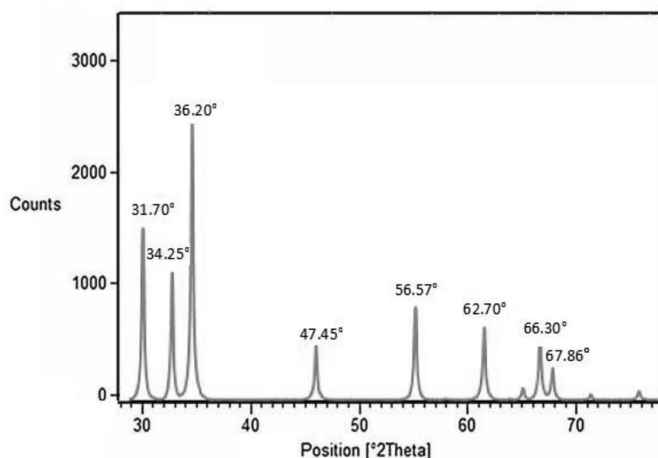
۳-۴- بررسی نانو کامپوزیت تولیدی با آنالیز SEM

برای بررسی اثر غلظت و اندازه گیری سایز و شکل نانوذرات، سه نانو کامپوزیت اپوکسی-اکسید روی در سه غلظت مختلف ۱٪، ۲٪ و ۴٪ بوسیله میکروسکوپ الکترونی رومیزی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. تجزیه و تحلیل SEM نشان داد که با افزایش غلظت به ۴٪، سایز نانوذرات در نانو کامپوزیت بیشتر می شود که به نظر می رسد ناشی از بهم پیوستن نانوذرات به علت غلظت بیشتر آنهاست در حالی که سایز نانوذرات در غلظت ۱٪ و ۲٪ تفاوت چشمگیری را نشان نمی دهد. شکل ۴ تصویر SEM از نانو کامپوزیت با غلظت ۲٪ نانوذرات اکسید روی را نشان می دهد.

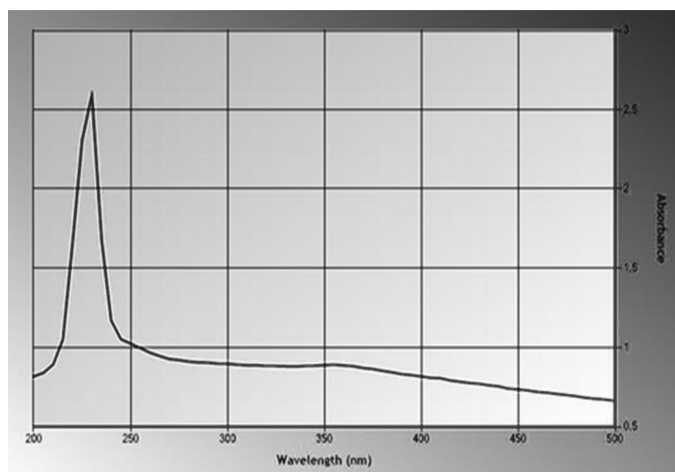
۳-۵- مطالعه خاصیت ضد قارچی نانو کامپوزیت اپوکسی-اکسید

روی

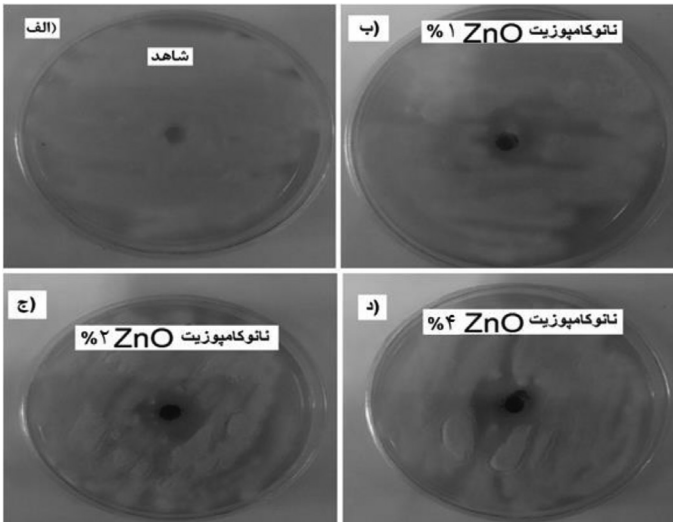
به منظور بررسی اثر ضد قارچی نانو کامپوزیت اپوکسی-اکسید روی از روش disc-diffusion استفاده شد. پس از انجام آزمایش، هاله های عدم رشد قارچ بر روی هر کدام از نمونه ها بررسی شد. نتایج در شکل (۴) آورده شده است. همانطور که در شکل (الف) مشاهده می شود در نمونه شاهد



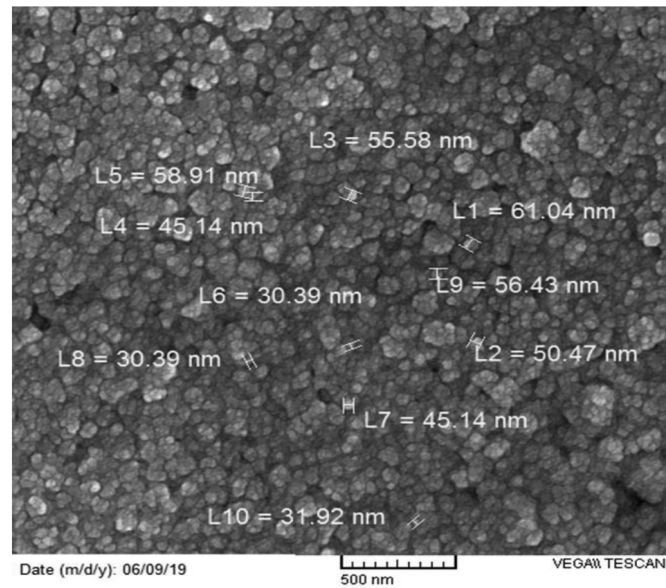
شکل ۳. نمودار XRD برای نانو کامپوزیت اپوکسی-نانوذرات اکسید روی



شکل ۱. طیف جذبی اسپکتروفوتومتری نانوذرات اکسید روی سنتز شده



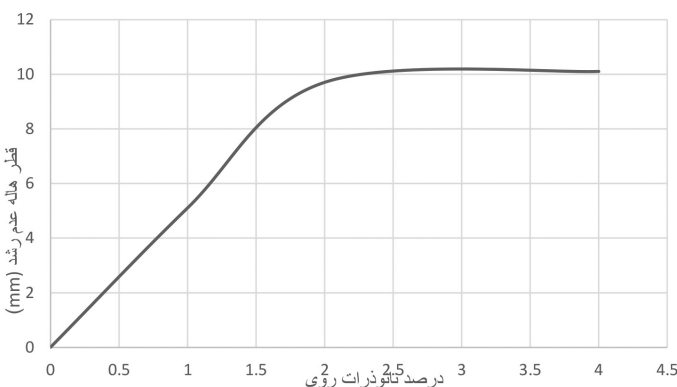
شکل ۵. هاله‌های عدم رشد قارچ پنی سیلیوم در نانوکامپوزیت با درصدهای مختلف نانوذرات اکسید روی (الف) نمونه شاهد، (ب) نانوذرات اکسید روی ۱٪، (ج) نانوذرات اکسید روی ۲٪، (د) نانوذرات اکسید روی ۴٪



شکل ۴. تصویر SEM از نانوکامپوزیت اپوکسی با نانوذرات اکسید روی ۲٪

۴- نتیجه گیری

در این کار ابتدا نانوذرات اکسید روی از طریق روش شیمیایی سنتز شده و آنالیز اسپکتروسکوپی uv-vis و آنالیز DLS انجام گرفت. نتایج نشان از سنتز نانوذرات با سایز متوسط ۴۶ نانومتر دارد. در ادامه این نانوذرات در سه حالت ۱٪، ۲٪ و ۴٪ نانوذرات اکسید روی در اپوکسی مخلوط شده و نانوکامپوزیت تهیه شده مورد آنالیز قرار گرفت. آنالیز XRD و SEM بر روی نانوکامپوزیت صورت گرفت که نشان از وجود نانوذرات بر روی سطح نانوکامپوزیت است. برای بررسی خاصیت ضد قارچی نانوکامپوزیت، از روش disc-diffusion استفاده شد. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت با ۲٪ نانوذرات اکسید روی بهینه ترین حالت ضد قارچی را از خود نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد با توجه به نتایج بدست آمده از این تحقیق می‌توان از نانوذرات اکسید روی به منظور تهیه نانوکامپوزیت با خاصیت ضد قارچی استفاده نمود. این نانوکامپوزیت آماده شده توانایی استفاده در صنایع مختلف را دارد، هر چند بررسی برای افزایش مقیاس نیازمند تحقیقات بیشتری خواهد بود.



شکل ۶. منحنی قطر هاله عدم رشد قارچ پنی سیلیوم بر حسب درصد نانوذرات اکسید روی در نانوکامپوزیت

(اپوکسی) رشد قارچ کاملاً انجام شده اما در پتری‌های حاوی نانوکامپوزیت اپوکسی-اکسید روی، هاله عدم رشد قارچ پنی سیلیوم دیده می‌شود و این اثبات ضد قارچی بودن نانوکامپوزیت تهیه شده در این کار می‌باشد (شکل ۵ ب تا د). در شکل‌های مذکور مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت نانوذرات، هاله‌های عدم رشد نیز بیشتر می‌شود. جدول (۱) اندازه هاله‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به شکل هاله‌ها و اندازه آن‌ها می‌توان نتیجه گرفت که اثر ضد قارچی نانوکامپوزیت با غلظت نانوذرات رابطه دارد. در شکل مذکور مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت نانوذرات تا ۲٪، هاله‌های عدم رشد نیز بیشتر شده اما با افزایش غلظت به ۴٪، هاله عدم رشد نسبت به ۲٪ تغییری چندانی نکرده است. این بدان معنی است که حداقل غلظتی که خاصیت ضد قارچی مناسبی را ایجاد می‌کند، غلظت ۲٪ است. در حقیقت نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات اکسید روی با غلظت ۲٪، غلظت بهینه برای خاصیت ضد قارچی پنی سیلیوم می‌باشد. شکل (۶) منحنی قطر هاله عدم رشد قارچ پنی سیلیوم بر حسب درصد نانوذرات اکسید روی در نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد.

جدول (۱) اندازه هاله‌های عدم رشد قارچ پنی سیلیوم

نوع نانوذرات	درصد نانوذرات اکسید روی	اندازه هاله (mm)
شاهد (اپوکسی)	-	-
فیلم اپوکسی-اکسید روی	۱	۵/۱
فیلم اپوکسی-اکسید روی	۲	۹/۷
فیلم اپوکسی-اکسید روی	۴	۱۰/۱
آنتی بیوتیک تتراسایکلین	-	۱۳
آنتی بیوتیک سفالکسین	-	۰

۵- منابع و مراجع

- tions Analysis and Design of Polyimide 6,6 Fabrics Multifunctional Properties Finished with Silver Nanoparticles and Butane tetra carboxylic acid using Mediatory Property of Hydrophilicity J. text. sci. technol. 34 5-19.
- Deryabin D G, Aleshina E S, Vasilchenko A S, Deryabina T D, Efremova L V, Karimov I F and Korolevskaya L B 2013 Investigation of copper nanoparticles antibacterial mechanisms tested by luminescent Escherichia coli strains Nano-technol. Russia 8 402-8.
 - Heidari Golfazani ME, Valipour P and Bagheri HA 2012 A Study on the Effect of Nano Organocalay on Morphology and Dyeability of Polypropylene Polyamide 6 Blend Nanocomposite Fibers. J. text. sci. technol. 2 21-26.
 - Sellin N and Campos J S C 2003 Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge Mater. Res. 6 163-6.
 - Balouiri M, Sadiki M and Ibsouda S K 2016 Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: a review J. Pharm. Anal. 6 71-9.
 - Kaszuba M, McKnight D, Connah M T, McNeil-Watson F K and Nobbmann U 2008 Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering J. Nanopart. Res. 10 823-9.
 - Chandra S, Kumar A and Tomar P K 2014 Synthesis and characterization of copper nanoparticles by reducing agent J. Saudi Chem. Soc. 18 149-53.
 - Wei L, Lu J, Xu H, Patel A, Chen Z S and Chen G 2015 Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications Drug Discov. Today 20 595-601.
 - Ruparelia J P, Chatterjee A K, Duttagupta S P and Mukherji S 2008 Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles Acta Biomater. 4 707-16.
 - Ghorbani H R 2015 Biological and non-biological methods for fabrication of copper nanoparticles Chem. Eng. Commun. 202 1463-7
 - Abadi ZK, Nourbakhsh S and Montazer M 2015 Zinc Oxide Nanoparticles Treated Polyester Fabric in Calcium Hydroxide Media J. text. sci. technol. 5 21-30.
 - Chatterjee A K, Sarkar R K, Chattopadhyay A P, Aich P, Chakraborty R and Basu T 2012 A simple robust method for synthesis of metallic copper nanoparticles of high antibacterial potency against E. coli Nanotechnology 23 1-11.
 - Wei Y, Chen S, Kowalczyk B, Huda S, Gray T P and Grzybowski B A 2010 Synthesis of stable, low-dispersity copper nanoparticles and nanorods and their antifungal and catalytic properties J. Phys. Chem. C 114 15612-6.
 - Shao W, Wang S, Wu J, Huang M, Liu H and Min H 2016 Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticle loaded regenerated bacterial cellulose membranes RSC Adv. 6 65879-84.
 - Nazari A and Davodi-Roknabadi A 2020 Structural Equa-

Production of Nanocomposite Film Based on Epoxy Resin

Hamid Reza Ghorbani¹, Alireza Hoseinpour Kasgari²

1. Department of Chemical Engineering, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran

2. Department of Textile Engineering, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran

Abstract

This study aimed to produce a nanocomposite film based on epoxy resin containing ZnO nanoparticles. In this work, ZnO nanoparticles were synthesized by the chemical reduction method. These nanoparticles were studied by UV-Vis spectroscopy and DLS analysis. The mean average size of nanoparticles was about 46 nm. The ZnO nanoparticles at three different concentrations of 1, 2, and 4 wt.% were added to epoxy resin to prepare nanocomposite films. The X-ray diffraction (XRD) patterns confirmed the presence of ZnO nanoparticles and SEM micrographs showed the morphology of nanoparticles in the nanocomposite film. The disc diffusion method was employed to study the antifungal properties of the nanocomposites. The nanocomposite containing 2 wt.% of ZnO nanoparticles showed that the highest antifungal activity.

Keywords

nanocomposite,
 film,
 antifungal,
 epoxy resin

(*) Address Correspondence to H. Ghorbani, E-mail: hamidghorbani6@gmail.com