

دراسة تأثير رقم معامل التوازن الهيدروفيلي الهيدروفوبي HLB لعامل الاستحلاب في عملية الاستحلاب بالانقلاب المحرّض للطور

مروة عبد الكريم العشاوي* د. سحر الحريري* د. حسين بكر**

الملخص

تناولت الورقة البحثية تحضير مستحلبات بوليمرية بطريقة الاستحلاب بالانقلاب المحرّض للطور من البوليمر التشاركي (إيتلن- فينيل أسيتات) باستعمال سبعة عوامل استحلاب مختلفة، بأرقام HLB متزايدة، وذلك عند شروط ثابتة من درجة الحرارة وسرعة الخلط وتركيز المادة الفعالة سطحياً والوزن الجزيئي. أُجريت عملية الاستحلاب باستعمال عجانة ثنائية اللولب وعند درجة حرارة انصهار البوليمر. لوحظ حصول انقلاب طوري واحد لكل المستحلبات المحضّرة. تبين أنه بزيادة رقم HLB نلاحظ ازدياداً ملحوظاً وكبيراً في أبعاد الجسيمات، ولكن هذا التأثير لا يتوافق مع زمن الاستحلاب حيث أنّ زيادة رقم التوازن الهيدروفيلي الهيدروفوبي لعامل الاستحلاب ليس له أيّ تأثير معنوي على زمن الاستحلاب.

الكلمات المفتاحية: مستحلب - انقلاب طوري - HLB - مادة فعالة سطحياً - استقرار المستحلب - أبعاد الجسيمات.

* قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

** قسم هندسة الغزل والنسيج - كلية الهندسة البتروكيميائية - جامعة البعث.

Studying the effect of the Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) number of the surfactant on flow induced phase inversion emulsification

M. A. Al-ashawy*

Dr. S. Al-hariri*

Dr. H. Bakr**

Abstract

This paper studied preparation of polymeric emulsions by flow induced phase inversion emulsification of (ethylene-vinyl acetate) copolymer using seven surfactants with different numbers of the Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) at constant conditions of temperature, mixing speed, concentration of surfactant and molecular weight. The emulsification process was carried out using a twin screw brabender at melting temperature of the polymer. One phase inversion was found for all prepared emulsions. When HLB number increased, the particle size was so increased too. But the emulsification time wasn't affected i.e. the increasing of HLB number has no significant effect on the emulsification time.

Keywords: emulsion – phase inversion – HLB - surfactant – stability of emulsion – particle size.

*Department of chemistry – Faculty of science – Damascus university.

**Department of spinning & textile engineering – Faculty of petrochemical engineering – Al-Baath university.

مقدمة:

المستحلبات هي مزيج لطورين سائلين غير قابلين للامتزاج -غالباً الزيت والماء- يكون أحد هذين الطورين مبعثراً في الآخر على شكل قطرات [kumar, 2016]. هناك نوعان من المستحلبات إما ماء/زيت أو زيت/ماء، ولكن في السنوات الأخيرة لاقت مستحلبات زيت/ماء المزيد من الاهتمام نظراً لما لها من أهمية في كثير من التطبيقات [Van Herk, 2013]. تطوّرت عملية تشكيل المستحلبات البوليمرية واستعمالها على نطاق واسع تجارياً في الصناعات الورقية والصناعات النسيجية وصناعة المواد اللاصقة والدهانات والطلاء. وفي الوقت الحاضر يتم إنتاج مواد اللاتكس بما يزيد عن (8) مليون طن سنوياً [Anderson & Daniels, 2003].

هناك طريقتان لتحضير المستحلبات؛ إما عن طريق الاستحلاب المباشر أو عن طريق الاستحلاب بالانقلاب الطوري، تتضمن طريقة الاستحلاب المباشر التبعثر المباشر للطور الزيتي ضمن الطور المائي المستمر للحصول على مستحلب زيت/ماء [Lawton, 2013]. في حين عند تحضير المستحلب بعملية الانقلاب الطوري يتحول الطور المستمر إلى طور مبعثر والعكس بالعكس [L.Liu et al., 2011]. عند حصول الانقلاب الطوري في ظل متغيرات حالة ترموديناميكية (TSVs) ثابتة أي بإخضاع المستحلب لتشوهات مختلفة نحصل على عملية الانقلاب المحرّض للطور (Flow Induced Phase Inversion-FIPI) [Akay, 2001].

تُعتبر عملية FIPI تقنية فعّالة لتحضير المستحلبات المختلفة حيث تزداد قابلية المواد للاستحلاب عن طريق التحكم بعدّة عوامل مثل معامل التوازن الهيدروفيلي الهيدروفوبي (Hydrophilic-Lipophilic Balance HLB) وتركيز عامل الاستحلاب ونسبة عامل الاستحلاب إضافة إلى نسبة الموائع غير القابلة للامتزاج ودرجة الحرارة وغيرها [Zhou et al., 2014].

يُعدّ رقم HLB من أهم العوامل التي تؤثر في عملية انقلاب الأطوار حيث يُعبّر رقم HLB مقياساً للتوازن ما بين الطبيعة الهيدروفيلية والهيدروفوبية لجزيئات المادة الفعّالة سطحياً، كما يعطي مؤشراً لاختيار عامل الاستحلاب المناسب. تتراوح قيم HLB لأغلب المواد الفعّالة

سطحياً ما بين (0-20) ولكن مع ازدياد عدد المواد الفعالة سطحياً أصبح من الممكن أن نحصل على قيم أكبر لرقم HLB [kumar, 2015].

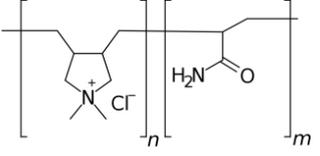
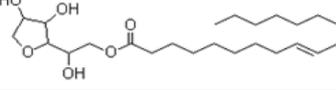
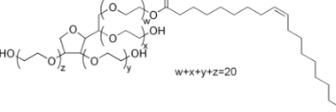
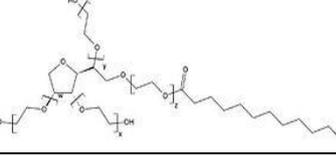
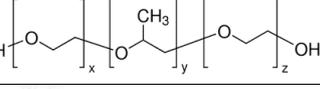
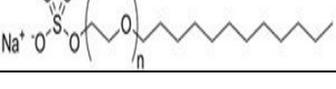
تناولت العديد من الأبحاث تطوير عملية الانقلاب المحرّض للطور لتوليد المستحلبات، ولكن قليل من الدراسات التي أخذت بعين الاعتبار العوامل المؤثرة على عملية الاستحلاب كما هو مجرى في هذا البحث. في العام 2019 دُرس تأثير الوزن الجزيئي إضافة إلى تأثير تركيب المادة الفعالة سطحياً (Pluronic) في سلوك عملية الاستحلاب بالانقلاب المحرّض للطور، حيث تبين أنّ هناك علاقة عكسية بين الوزن الجزيئي للـ Pluronic وعملية الاستحلاب FIPI [Duan, 2019]. وفي العام 2001 درس الباحث Huang وزملاؤه خواص المستحلبات المحضّرة وخواص عملية الاستحلاب لعدة مستحلبات باستعمال عوامل استحلاب مختلفة. حدّد استقرار هذه المستحلبات وتوزّع أبعاد الجسيمات، تبين أنّه عند التركيز 0.5% من عامل الاستحلاب كان 70% من أبعاد الجسيمات أقل من $1\mu\text{m}$ [Huang et al., 2001]. كما أُجريت دراسة في العام 2001 لتحضير مستحلبات زيت/ماء بطريقة الاستحلاب بالانقلاب الطوري باستعمال عوامل استحلاب مختلفة وفق قيم لـ HLB ضمن المجال (7.0 - 12.0)، توصلت الدراسة إلى إمكانية تحضير مستحلبات بأبعاد نانوية وبقيم مرتفعة لـ zeta وكان المجال الأمثل للتوازن الهيدروفيلي الهيدروفوبي لتحضير المستحلبات المحضّرة في هذه الدراسة ضمن المجال (8.0 - 9.0) [Moreira et al., 2006].

مواد البحث وطرائقه

• المواد المستعملة:

بوليمر تشاركي (إيتلن-فينيل أسيتات) - P(E-co- copolymer ethylene vinyl acetate - (VANIVAL) VAc)، مواد فعالة سطحياً مستعملة في تحضير المستحلبات مختلفة مبيّنة في الجدول (1)، ماء ثنائي التقطير؛ أي إشارة للماء ضمن المقالة عبارة عن ماء ثنائي التقطير.

الجدول (1) المواد الفعالة سطحياً المستعملة في تحضير المستحلبات

الشركة المصنعة	HLB	الصيغة	الاسم العلمي	الاسم التجاري
Sigma aldrich	3.5		Poly(acrylamide- co- diallyldimethyl- ammonium chloride) solution 10wt. % in H ₂ O	polyquate rnium-7
Industria chimica panzeri	4.3		Sorbitan monooleate	Span-80
TITAN MEDIA	15.0		Polyoxyethyle-ne (20) sorbitan monooleate	Tween- 80
TITAN MEDIA	16.7			Tween- 20
Sigma aldrich	18.0	-----	Secondary alcohol ethoxylate 70% in water	Tergitol 15-S-40
croda	29.0		Ethylene oxide/propylene oxide copolymer	Poloxame r-188
Industria chimica panzeri	40.0		Sodium lauryl ether sulfate	Texapon

• الأجهزة المستعملة

○ عجانة داخلية (Brabender mixer):

استعمل لتحضير مزيج من مصهور البوليمر مع الماء والمادة الفعالة عجانة ثنائية اللولب من طراز PL2200 نمط W50، العزم الأعظمي 200 N.m، نسبة سرعة اللولب 2:3، يُمكن التحكم بدرجة الحرارة بثلاث مناطق.

○ مثقلة (Centrifuge):

خُدد استقرار المستحلب المحضّر باستعمال مثقلة ROTOFIX 32 A Hettich عند سرع دوران مختلفة تصل حتى 4000 r.p.m.

○ جهاز توزّع أبعاد الجسيمات (Particle Size Distribution-PSD):

استعمل لقياس توزّع دقائق جسيمات المستحلب البوليمري جهاز من نوع HORIBA-LA950 اعتماداً على انكسار أشعة الليزر وفق مجال حساسية 3mm-10nm.

• طرائق العمل:

✓ تحضير المستحلبات:

لتحضير مستحلبات بوليمرية من البوليمر التشاركي (إيتلن - فينيل أسيتات) ولدراسة تأثير نوع المادة الفعالة سطحياً في عملية الاستحلاب، لابدّ من تثبيت جميع الشروط المؤثرة على عملية الاستحلاب من تركيز المادة الفعالة سطحياً ودرجة حرارة حجرة المزج وسرعة الخلط. حُضرت المستحلبات وفق الطريقة التالية [Akay et al., 2002] وذلك بوضع 1.5gr من P(E-co-VAc) ضمن حجرة المزج مع 0.3gr من عامل الاستحلاب، ثم يسخن المزيج حتى درجة قريبة من درجة انصهار البوليمر عند الدرجة 92°C، ثم يشغل التدوير عند سرعة ثابتة 80r.p.m وتثبت سرعة الدوران عند هذه القيمة خلال كامل عملية الاستحلاب، بعد ذلك تبدأ الإضافة التدريجية والبطيئة للماء المقطر حتى بداية تشكّل المستحلب بلون أبيض حليبي. خُدد زمن الاستحلاب لكل مادة فعالة سطحياً مستعملة.

✓ تحديد استقرار المستحلب:

i. الاستقرار ضد التخثر أو التجمّع بفعل الإجهاد:

هو عدم استقرار مواد اللانكس عندما تخضع لإجهادات قص مثل الخلط أو الضخ [Anderson&Daniels, 2003]. لذا دُرِس استقرار المستحلبات بإخضاعها لعملية طرد مركزي بالمتقلة كالتالي: وُضع تقريباً 6ml من المستحلب المحضّر في أنبوب سعة 10ml، ثم وضع ضمن المتقلة لإخضاع المستحلب لعملية طرد مركزي عند سرعة دوران (1500-4000) r.p.m وعند درجة حرارة الغرفة مدة 15/ دقيقة. تعطي هذه الطريقة ثلاث طبقات حيث يكون الطور المائي في الطبقة العلوية والمستحلب في المنتصف أما الطبقة السفلية فهي البوليمر. يُقاس ارتفاع كل طبقة ويُحدّد استقرار المستحلب كنسبة مئوية (ES%) وفق القانون التالي [Huang et al., 2001]:

$$ES \% = \frac{\text{remaning emulsion height}}{\text{initial emulsion height}} * 100$$

تُعدّ طريقة الطرد المركزي طريقة ملائمة وسريعة لتحديد استقرار المستحلبات ومقارنتها ولكنها لا تعكس الثبات الحقيقي للمستحلبات خلال عملية التخزين (العمر الافتراضي).

ii. الاستقرار ضد التخزين (العمر الافتراضي للمستحلب):

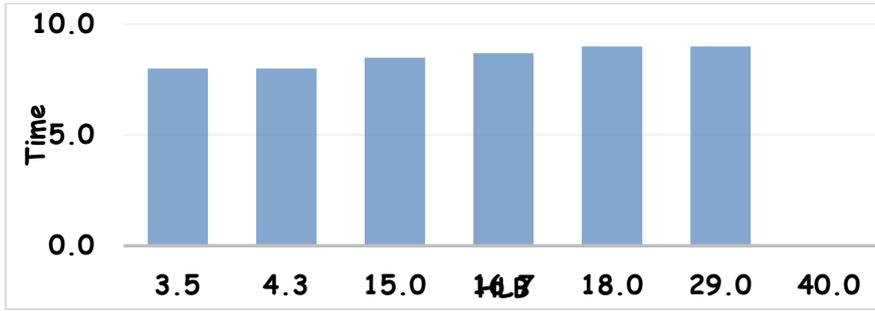
حُفظت العينات ضمن أنابيب عند درجة حرارة الغرفة ثم مراقبة عدم حصول فصل للأطوار بالاعتماد على الاختلاف بين كثافة الطور المبعثّر والطور المائي عند اليوم الأول من التحضير وبعد 30/ يوم وبعد 90/ يوم.

✓ دراسة توزّع أبعاد الجسيمات:

عُلّقت كمية صغيرة من جسيمات المستحلب المحضّر في الماء المقطّر ضمن حجرة الجهاز مع التحريك وباستعمال الأمواج فوق الصوتية، ومن ثمّ قيس توزّع أقطار الجسيمات اعتماداً على تشتت أشعة الليزر عند طولين موجيين لمصدر الضوء.

النتائج والمناقشة:

• زمن الاستحلاب:



الشكل (1) زمن الاستحلاب لمستحلبات P(E-co-VAc)

نلاحظ من الشكل (1) إنَّ تغيير نوع عامل الاستحلاب لا يُغيّر من زمن الاستحلاب. حيث نلاحظ من هذا الشكل حدوث زيادة طفيفة في زمن عملية الاستحلاب ولكنَّ هذه الزيادة طفيفة وليست ذات قيمة معنوية. وبالتالي يمكن القول أنه ليس هناك تأثير معنوي لنوع عامل الاستحلاب على زمن عملية الاستحلاب، ومن الممكن تفسير عدم ظهور تأثير واضح على زمن الاستحلاب هو لأنَّ المادة التي يتمَّ عليها الاستحلاب هي ذاتها حيث يتغيّر زمن الاستحلاب بتغيير المادة المُستحلبة وتغيير طريقة الاستحلاب.

• استقرار المستحلبات:

i. الاستقرار ضد التخرُّب أو التجمّع بفعل الإجهاد:

الجدول (2) استقرار المستحلبات ضد التخرُّب

4000	2500	1500	سرعة الدوران (r.p.m)
			ES(%)P(E-co-VAc)
96.6	100.0	100.0	polyquaternium-7
85.0	90.0	100.0	Span-80
69.9	83.0	100.0	Tween-80
61.7	79.0	100.0	Tween-20
54.0	65.0	100.0	Tergitol
52.0	51.6	100.0	Poloxamer-188
-	-	-	Texapon

نلاحظ من خلال الجدول (2) والذي يعبر عن تجربة المستحلبات مع القوة النابذة، تبين أنه بزيادة سرعة الدوران ينقص استقرار كل المستحلبات. كما لوحظ أنه بزيادة رقم HLB للمادة الفعالة سطحياً يصبح المستحلب أقل استقراراً، حيث أن المستحلب المحضّر مع polyquaternium-7 هو الأكثر استقراراً بينما مع Poloxamer هو الأقل استقراراً أما Texapon فلم يصلح لتحضير مستحلبات P(E-co-V Ac) بطريقة FIPI، يمكن القول أن السبب في ذلك يعود إلى الرقم الكبير لمعامل التوازن الهيدروفيلي الهيدروفوبي، وبالتالي يعدّ معامل استحلاب هيدروفيلي وبالتالي التأثير الإجمالي للـ Texapon على عملية الاستحلاب يصبح أقل من المواد الفعالة سطحياً الأخرى.

ii. الاستقرار مع التخزين (العمر الافتراضي للمستحلب):

الجدول (3) استقرار المستحلبات مع التخزين

90	30	1	زمن التخزين (يوم)
			ES(%)P(E-co-VAc)
95.0	100.0	100.0	polyquaternium-7
85.6	100.0	100.0	Span-80
62.3	97.9	100.0	Tween-80
59.5	97.6	100.0	Tween-20
45.0	79.8	100.0	Tergitol
40.6	85.0	100.0	Poloxamer-188
-	-	-	Texapon

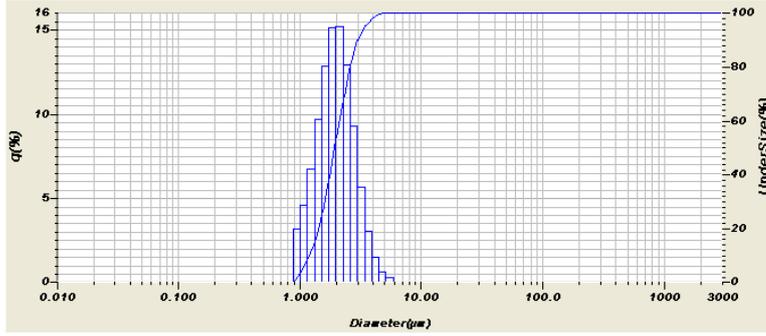
عند ترك المستحلبات في الأنابيب في درجة حرارة الغرفة حصلنا على النتائج المبينة في الجدول (3) والتي تعطي استقرار المستحلبات عند التخزين مدة ثلاثة شهور. وكانت النتيجة مشابهة للجدول (2)، حيث تبين أنه بزيادة رقم HLB للمادة الفعالة سطحياً نلاحظ انخفاضاً في استقرار المستحلبات المحضّرة للبوليمر التشاركي P(E-co-V Ac)، فالمستحلب المحضّر باستعمال المادة الفعالة سطحياً polyquaternium-7 ذات القيمة المنخفضة لرقم HLB

وبالتالي تقارب بين طبيعة المادة الفعالة سطحياً المستعملة كعامل استحلاب وبيئة وسط الاستحلاب هو الأكثر استقراراً بين جميع المستحلبات عند اليوم 90 من التخزين.

• أبعاد الجسيمات:

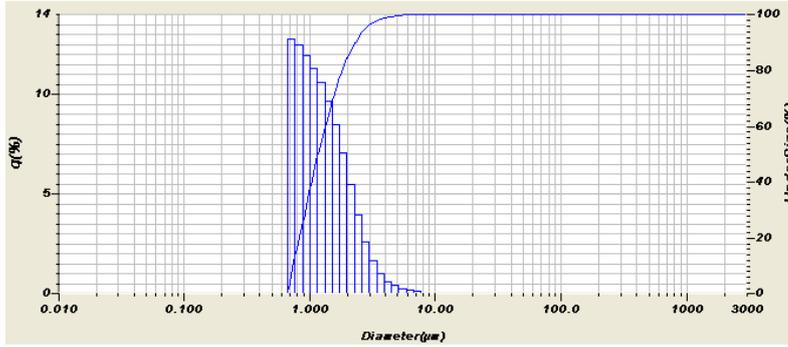
نادراً ما تكون المبعثرات من نوع واحد فهي تحوي على مجموعة من الجسيمات بأحجام مختلفة يُعبّر عنها من خلال PSD، حيث يُعدّ معرفة توزّع أبعاد الجسيمات ضرورياً من أجل التوصيف الصحيح لاستقرار ونوع العديد من أنظمة المستحلبات البوليمرية [Van Herk, 2013].

poly
uatern
ium-7

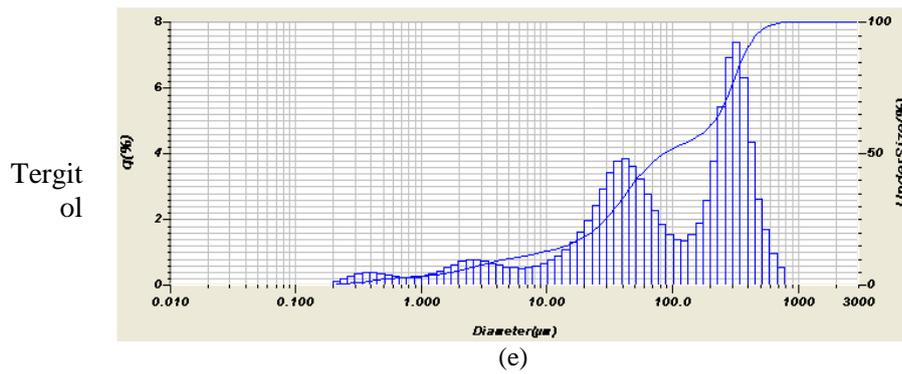
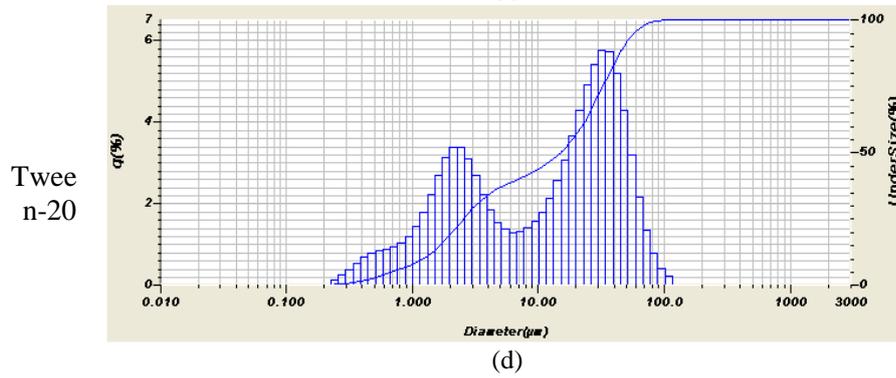
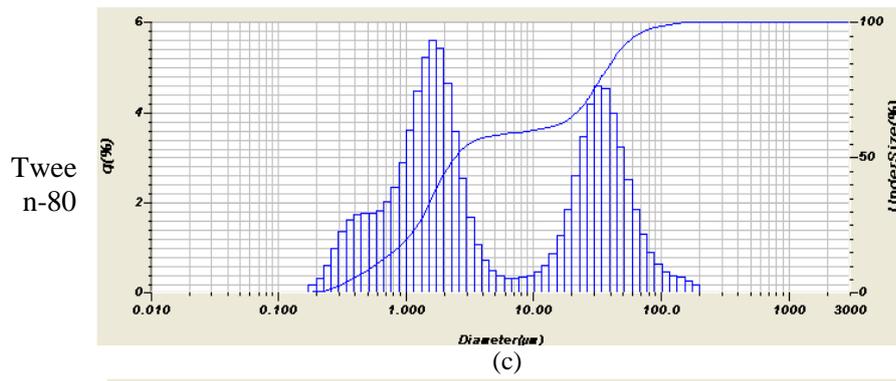


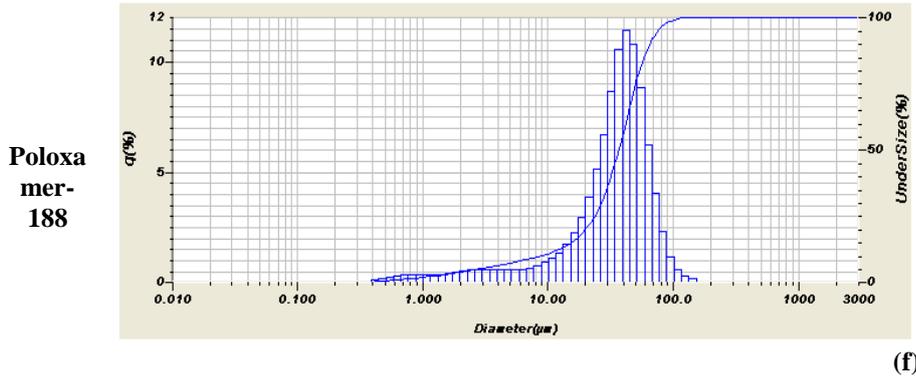
(a)

Span-
80



(b)

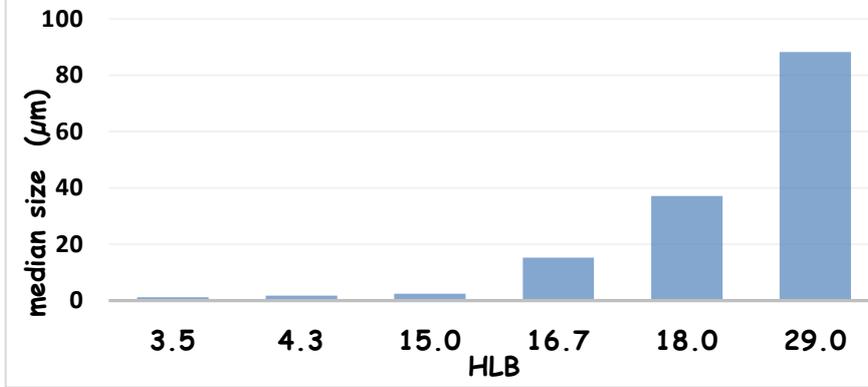




(f) الشكل (2) توزع أبعاد الجسيمات لمستحلبات P(E-co-VAc) مع عوامل الاستحلاب المختلفة

خُدد توزع أبعاد الجسيمات لكل مستحلب محضّر من مستحلبات البوليمر التشاركي (إيتلن-ثينيل أسيتات) المختلفة حصلنا على المخططات التالية المبينة في الشكل (2). نلاحظ أنّ أبعاد الجسيمات منخفضة حيث يكون وسطي أبعاد الجسيمات من مرتبة submicron، ويكون مجال توزع الجسيمات ضيقاً لجميع المستحلبات المحضّرة ومن نمط واحد (monomodal) بالنسبة للمستحلبات المحضّرة مع polyquaternium-7 و Span-80 أي مع عوامل الاستحلاب التي لها أرقام HLB منخفضة، ومع ارتفاع رقم HLB نلاحظ أنّ المنحنيات الناتجة لتوزع أبعاد الجسيمات تظهر على شكل منحنى مضاعف (double curve) يحتوي على منطقتين ومن نمط ثنائي (bimodal)، كما يلاحظ انزياح أبعاد الجسيمات لمجالات أكبر لنفس البوليمر ونفس الشروط ولكن المادة الفعالة سطحياً مختلفة. عند مقارنة المنحني a الذي يظهر توزع الجسيمات مع سبان-80 مع المنحني c نلاحظ أنّ 30% من الجسيمات تظهر ضمن منطقة جديدة لمنحني التوزع وتزداد هذه المنطقة بالنسبة لتوين-20 المبين في المخطط d. يعرف أبعاد الجسيمات عند توزع 50% باسم وسطي median أقطار الجسيمات $d_{v,0.5}$ وتزداد هذه القيمة بشكل طردي مع زيادة الوزن الجزيئي لكل المستحلبات المحضّرة من P(E-co-VAc). يبيّن الشكل (3) التالي ازدياداً كبيراً في أبعاد الجسيمات مع ازدياد رقم HLB للمادة

الفعالة سطحياً المستعملة. حيث وصلت حتى $88.2\mu\text{m}$ بالنسبة لعامل الاستحلاب Tergitol. يرجح أن السبب في هذه النتيجة يعود لالتصاق الجسيمات مع بعضها وبالتالي ازدياد في قطر الجسيمات وذلك بسبب الاختلاف بقيم التوتر السطحي بين المادة الفعالة سطحياً وبيئة المستحلب المحضّر.



الشكل (3) وسطي أبعاد الجسيمات لمستحلبات P(E-co-VAc) مع عوامل الاستحلاب المختلفة

الاستنتاجات:

- نستنتج أنه يمكن تحضير مستحلب من البوليمر التشاركي (ايتان-فينيل أسيتات) بطريقة الاستحلاب بالانقلاب المحضّر وباستعمال عدّة مواد فعّالة سطحياً كعوامل استحلاب وبدون استعمال مذيبيات.
- الترسبات لم يصلح لتحضير مستحلبات بطريقة FIPI.
- يزداد استقرار المستحلبات بانخفاض رقم HLB للمادة الفعّالة سطحياً المستعملة كعامل استحلاب.
- كلما كان رقم HLB أقلّ حصلنا على مستحلبات بأبعاد جسيمات أقلّ إضافة إلى أن توزع أبعاد الجسيمات يكون من نمط واحد.

المراجع:

1. Akay, G., & Tong, L. (2001). Preparation of colloidal low-density polyethylene latexes by flow-induced phase inversion emulsification of polymer melt in water. *Journal of colloid and interface science*, 239(2), 342-357.
2. Akay, G., Tong, L., Bakr, H., Choudhery, R. A., Murray, K., & Watkins, J. (2002). Preparation of ethylene vinyl acetate copolymer latex by flow induced phase inversion emulsification. *Journal of materials science*, 37(22), 4811-4818.
3. Anderson, C. D., & Daniels, E. S. (2003). *Emulsion polymerisation and latex applications* (Vol. 14). iSmithers Rapra Publishing.
4. Duan, G., Kumar, A., Li, S., Cheng, C. M., & Lee, D. (2019). Effect of triblock copolymer surfactant composition on flow-induced phase inversion emulsification in a tapered channel. *Journal of colloid and interface science*, 537, 579-587.
5. Huang, X., Kakuda, Y., & Cui, W. (2001). Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity. *Food hydrocolloids*, 15(4-6), 533-542.
6. Kumar, A., Li, S., Cheng, C. M., & Lee, D. (2015). Recent developments in phase inversion emulsification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(34), 8375-8396.
7. Kumar, A., Li, S., Cheng, C. M., & Lee, D. (2016). Flow-induced phase inversion of emulsions in tapered microchannels. *Lab on Chip*, 16(21), 4173-4180.
8. Lawton, D. J. (2013). *Solvent Free Emulsification in a Twin-Screw Extruder* (Doctoral dissertation).
9. Liu, L., Akay, G., & Tong, L. (2011). Population balance modeling for a flow induced phase inversion based granulation in a two-dimensional rotating agglomerator. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(1), 39-47.
10. Moreira de Moraes, J., David Henrique dos Santos, O., Delicato, T., Azzini Gonçalves, R., & Alves da Rocha-Filho, P. (2006). Physicochemical characterization of canola oil/water nano-emulsions obtained by determination of required HLB number and emulsion phase inversion methods. *Journal of dispersion science and technology*, 27(1), 109-115.

11. van Herk, A. M. (Ed.). (2013). *Chemistry and technology of emulsion polymerisation*. John Wiley & Sons.
12. Zhou, H. R., & Fang, X. J. (2014). Preparation and Properties of the Phase Inversion Emulsification of Epoxy Resin. In *Advanced Materials Research* (Vol. 1021, pp. 7-10). Trans Tech Publications Ltd.