

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2021.277183.1096



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.120.1.1



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Emulsion Synthesis of Poly (Styrene-Divinylbenzene) and Investigation of the Effect of Increasing the Amount of Salt in the Aqueous Phase

A. R. Redaei^{1*}, H. Izadi Vasfi², M. Shahbazi³

1- Assistant Professor of Polymer & Chemical Engineering, Yazd University

2- Assistant Professor of Islamic Azad University, Shahreza Branch

3- M. Sc. in Polymer & Chemical Engineering, Yazd University

E-mail: drredaei@yazd.ac.ir

Abstract

Highly porous polymers are mainly produced by emulsion polymerization. In this study, first the emulsion synthesis of poly (styrene-divinylbenzene) was performed and then the effect of increasing the amount of salt in the aqueous phase on the structure of porous polymer was investigated. Scanning electron microscopy was used to study the surface morphology and determine the size distribution of surface cavities. The appropriate amount of aqueous phase to oil phase for emulsion polymerization and production of porous polymer is at least 75% and adding of one percent of salt in the aqueous phase caused more pores with smaller size on the surface of the porous polymer and by increasing the salt, pores with larger diameter and more uniform distribution were obtained. According to the purpose of the study, which was to create fine surface cavities, the appropriate sample in this field was a sample containing 1% salt with a ratio of water phase to oil phase of 75% to 25%, in which case more cavities with smaller size in two index sizes with distribution uniform and symmetrical scattering with PDI of about 1 with an average diameter of 5.21 μm was obtained.

Received: 13 March 2021
Accepted: 10 August 2021
Page Number: 7-20

Keywords:

Porous Polymers,
Polymer Emulsions,
Poly (Styrene-Divinylbenzene),
Salt Effect

Please Cite this Article Using:

Redaei, A. R., Izadi Vasfi, H., Shahbazi, M., "Emulsion Synthesis of Poly (Styrene-Divinylbenzene) and Investigation of the Effect of Increasing the Amount of Salt in the Aqueous Phase", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 120, pp. 7-20, In Persian, (2022).



همنهشت امولسیون پلی (استایرن - دی وینیل بنزن) و بررسی اثر افزایش میزان نمک در فاز آبی

علیرضا ردایی^{۱*}، حسین ایزدی وصفی^۲، مینا شهبازی^۳

۱- استادیار مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه یزد

۲- استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

۳- کارشناس ارشد مهندسی پلیمر، دانشگاه یزد

پیام نگار: drredaei@yazd.ac.ir

چکیده

بسیارهای بسیار متخلخل بیشتر به روش اسپارش امولسیون تهیه می‌شوند. در این تحقیق ابتدا همنهشت امولسیون پلی (استایرن - دی وینیل بنزن)، انجام، سپس اثر افزایش میزان نمک در فاز آبی بر ساختار بسیار متخلخل بررسی شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی ریخت‌شناسی سطح و تعیین توزیع اندازه قطر حفره‌های سطحی استفاده شد. مقدار مناسب فاز آبی به فاز روغنی، برای اسپارش امولسیون و تولید بسیار متخلخل حد اقل ۷۵ درصد است و افزودن یک درصد نمک در فاز آبی باعث ایجاد حفره‌هایی بیشتر با اندازه کوچک‌تر در سطح بسیار متخلخل شد و با افزایش نمک، حفره‌هایی با قطر بیشتر و با توزیع یکنواخت‌تر به دست آمد. با توجه به هدف پژوهش که ایجاد حفره‌های ریز سطحی بود، نمونه مناسب در این زمینه نمونه حاوی یک درصد نمک با نسبت فاز آبی به فاز روغنی ۷۵ درصد به ۲۵ درصد بود، که در این شرایط حفره‌هایی بیشتر با اندازه کوچک‌تر در دو اندازه شاخص با توزیع یکنواخت و پراکندگی متقارن با PDI در حدود ۱ و با قطر متوسط ۵٫۲۱ میکرومتر حاصل شد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۱۹

شماره صفحات: ۷ تا ۲۰

کلیدواژه‌ها:

بسیارهای متخلخل،

امولسیون‌های اسپاری،

پلی (استایرن - دی وینیل بنزن)،

اثر مقدار نمک

* یزد، دانشگاه یزد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر

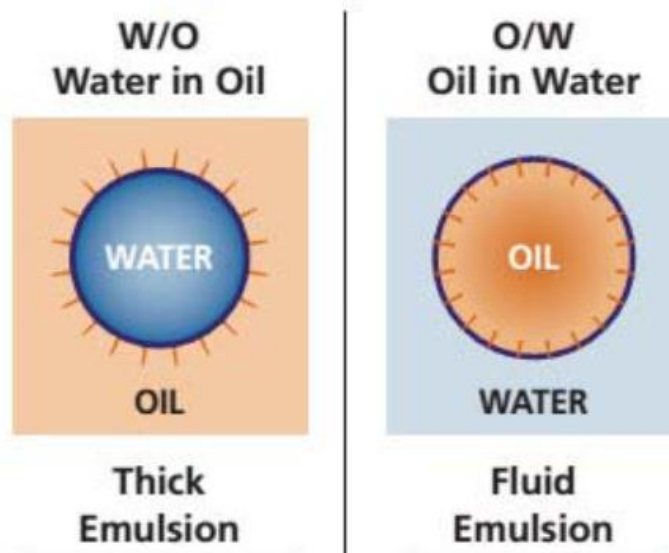
استناد به مقاله:

ردایی، ع، ایزدی وصفی، ح، شهبازی، م، "همنهشت امولسیون پلی (استایرن - دی وینیل بنزن) و بررسی اثر افزایش میزان نمک در فاز آبی"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و یکم، شماره ۱۲۰، صص. ۷-۲۰. (۱۴۰۱).

۱. مقدمه

ساختمان امولسیون‌ها از قطره‌های پراکنده یک مایع (فاز معلق یا فاز داخلی) در یک مایع دیگر (فاز پیوسته یا فاز خارجی) تشکیل شده است؛ برای پایداری امولسیون جسم سوم یا ترکیبی از چندین ماده لازم است که این ترکیبات عوامل فعال‌کننده سطحی، امولسیفایر یا ماده امولسیون‌کننده نامیده می‌شوند. امولسیفایرها موجب افزایش پایداری امولسیون‌ها می‌شوند. عوامل امولسیون‌کننده دارای گروه‌های قطبی و گروه‌های غیرقطبی توأم هستند؛ گروه‌های قطبی آب‌دوست یا هیدروفیل هستند و به طرف آب کشیده می‌شوند، در حالی که گروه‌های غیرقطبی آب‌گریز یا هیدروفوب هستند و به طرف روغن جذب می‌شوند. هنگامی که مقادیر کمی از عوامل امولسیون‌کننده به دو مایع غیرقابل امتزاج افزوده شود، این عوامل در حد فاصل بین دو فاز قرار می‌گیرند. در شکل (۱) امولسیون‌های آب در روغن W/O و روغن در آب O/W نشان داده شده است [۲۱].

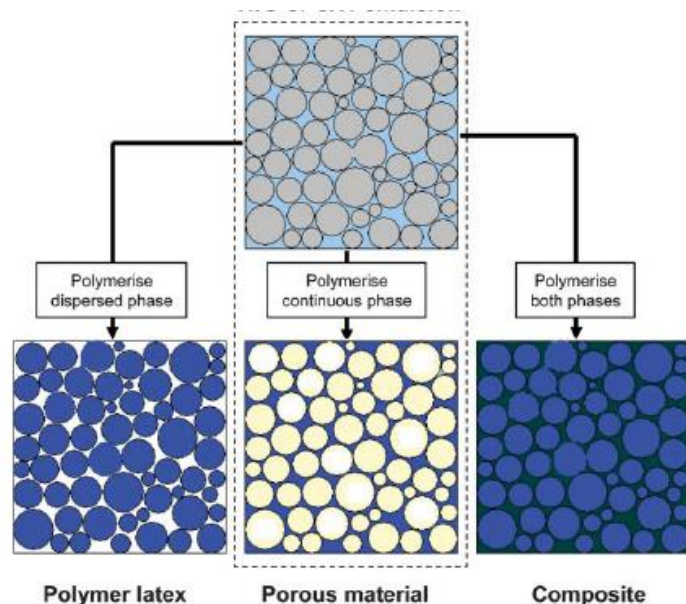
اگر از تکپارها در تهیه امولسیون‌ها استفاده شود، می‌توان با بسپارش آن‌ها در فاز پراکنده، فاز پیوسته یا هر دو فاز به ترتیب به لاتکس‌های بسپاری، بسپارهای متخلخل و چندسازه‌های بسپاری دست یافت. شکل (۲) فرایند بسپارش یک امولسیون و ترکیبات به دست‌آمده در سه حالت را نشان می‌دهد [۳].
 امولسیون با درصد بالای فاز درونی^۱ از راه مخلوط‌شدن دو مایع امتزاج‌ناپذیر در حضور یک امولسیفایر تشکیل می‌شوند؛ اگر از تکپارها در تهیه امولسیون‌ها استفاده و عمل بسپارش انجام شود، در این حالت یک PolyHIPE به وجود می‌آید. شکل (۳) فرایند تشکیل یک PolyHIPE به‌منظور ایجاد یک بسپار متخلخل را نشان می‌دهد. همواره یکی از مایعات، محلول آبی و دیگری آب‌گریز است. فاز اصلی و پیوسته معمولاً به‌آرامی تحت همزن ثابت به محلول فاز فرعی و پراکنده اضافه می‌شود [۴ و ۵].



شکل ۱. امولسیون‌های آب در روغن W/O و روغن در آب O/W [۱].

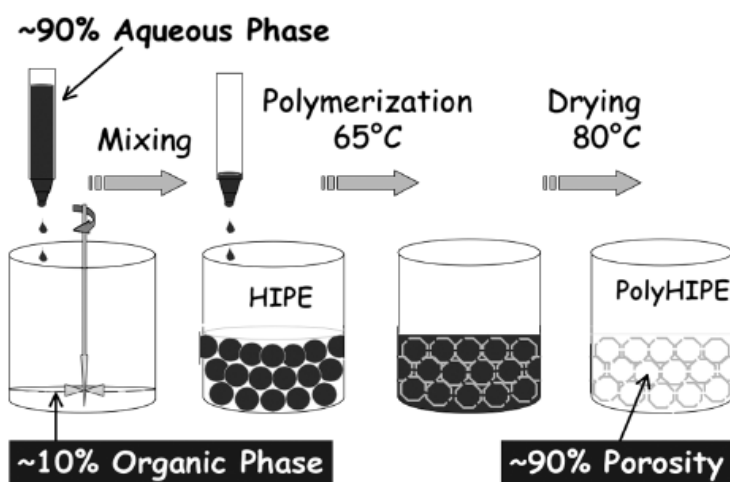
Figure 1. Water emulsions in oil W/O and oil in water O/W [1].

1. High Internal Phase Emulsion-HIPE



شکل ۲. فرایند بسپارش یک امولسیون حاوی فاز تکپاری [۳]. بسپارش در فاز پیوسته و یا در فاز پراکنده و یا در هر دو فاز و تولید بسپارهای لاتکسی، بسپارهای متخلخل و یا بسپارهای چندسازهای

Figure 2. The polymerization process of an emulsion containing a monomeric phase [3]. Polymerization in continuous phase or in dispersed phase or in both phases and production of latex polymers, porous polymers or composite polymers



شکل ۳. فرایند تشکیل یک PolyHIPE به منظور ایجاد یک بسپار متخلخل [۴].

Figure 3. The process of forming a PolyHIPE in order to create a porous polymer [4].

در سال ۲۰۰۰ میلادی میسر و همکارانش [۶] تحقیقات اولیه‌ای بر روی همنهشت فوم‌های بسپاری انجام دادند. در سال ۲۰۰۲ میلادی الکساندر دیسفورگز و همکارانش [۷] بر روی همنهشت فوم‌های میکروسلولی از یک HIPE کار کردند. در سال ۲۰۰۴ میلادی دکتر کامرون و همکارانش [۸] بر روی ریخت‌شناسی سطح فوم‌های جامد متخلخل و مواد تعلیق‌کننده، تحقیق و در همان سال سرگینکو و همکارانش [۹] نیز بر روی اثر مواد پروژن مقاله‌ای منتشر کردند. در سال ۲۰۰۵ میلادی، کرانجیک و همکارانش [۱۰]، تحقیقی

در سال ۲۰۰۰ میلادی میسر و همکارانش [۶] تحقیقات اولیه‌ای بر روی همنهشت فوم‌های بسپاری انجام دادند. در سال ۲۰۰۲ میلادی الکساندر دیسفورگز و همکارانش [۷] بر روی همنهشت فوم‌های میکروسلولی از یک HIPE کار کردند. در سال ۲۰۰۴

PolyHIPE ها متمرکز شدند [۲۳]. در سال ۲۰۲۰ میلادی موت و همکارانش چندسازه‌های PolyHIPE را معرفی کردند [۲۴] و از این سال به بعد، تحقیقات بر روی همنهشت PolyHIPE‌های مناسب از بسپارهای مختلف و کنترل اندازه و توزیع حفره‌ها به‌همراه عامل‌دار کردن شیمیایی آن‌ها متمرکز بوده است.

در تحقیق حاضر همنهشت امولسیونئ پلی (استایرن - دی وینیل بنزن)، سپس بررسی اثر افزایش میزان نمک در فاز آبی بر روی ساختار بسیار متخلخل برای نخستین بار بررسی شد، هم‌چنین هدف از این پژوهش ایجاد حفره‌های ریز و افزایش سطح برای استفاده از PolyHIPE به‌عنوان بستر جاذب است. در همنهشت امولسیونئ پلی (استایرن - دی وینیل بنزن) افزودن تکیار دی وینیل بنزن باعث ایجاد زنجیره‌های عرضی در طی فرایند همنهشت PolyHIPE و افزایش پایداری کوبسپار می‌شود.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد

در این پژوهش از تکیارهای استایرن و دی وینیل بنزن شرکت مرک و آزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل شرکت فلوکا به‌عنوان ماده آغازگر و سوربیتان مونولیت - Span80 و سوربیتان مونولیت - Tween شرکت مرک به‌عنوان مواد امولسیفایر در فاز روغنی و از نمک کلرید سدیم مرک و آب مقطر دوبار تقطیر نیز در تهیه فاز آبی استفاده شد. متانول و استون مرک نیز به‌عنوان حلال‌های شستشودهنده PolyHIPE خشک‌شده، به کار رفت.

۲-۲ روش‌ها

در ابتدا مواد تشکیل‌دهنده فاز روغنی که شامل تکیارهای استایرن و دی وینیل بنزن، آغازگر ایزوبیس ایزو بوتیرو نیتریل و امولسیفایر Span80 و Tween به‌مقدار لازم به‌وسیله ترازو اندازه‌گیری و در یک بشر بر روی همزن مگنت‌دار به‌مدت ۱۵ دقیقه مخلوط شدند.

مواد فاز آبی که شامل آب مقطر و نمک بود، در یک بشر کوچک با هم مخلوط و بعد از ۱۵ دقیقه، بشر محتوی فاز روغنی از روی همزن مغناطیسی برداشته و زیر همزن برقی پایه ثابت قرار داده شد. همزن با سرعت ۴۰۰ rpm شروع به چرخش کرد و فاز آبی به‌صورت قطره‌قطره با سرعت کم به فاز روغنی اضافه شد و طی ۳۰ دقیقه

بر روی تهیه PolyHIPE و کاربردهای آن‌ها به‌عنوان جداساز انجام دادند. در سال ۲۰۰۹ میلادی نیز دکتر محمدرضا مقبلی و همکارانش [۱۱] بر روی مونولیت‌های قالب امولسیونئ سلول باز کار کردند. آن‌ها تأثیر شرایط تهیه امولسیون را بر روی خواص و ساختار میکروفوم بررسی کردند. در سال ۲۰۱۳ میلادی مآ و همکارانش [۱۲]، فوم‌های PolyHIPE ماکرو حفره از راه بسپارش رادیکالی را در دمای اتاق تهیه کردند. در سال ۲۰۱۴ میلادی ویسواناتان و همکارانش [۱۳] بر روی سطح سه‌بعدی عامل‌دارشده فوم‌های بسپاری قالب امولسیونئ پژوهش‌هایی انجام دادند. آن‌ها از کوبسپارهای توده‌ای دارای یک رشته آلی چربی‌دوست و یک سر آب‌دوست، به‌عنوان سورفکتانت برای قالب HIPE استفاده کردند. در سال ۲۰۱۴ میلادی میکائیل تبو و همکارانش [۱۴] مطالعاتی بر روی PolyHIPE ها به‌منظور استفاده در جداسازی ترکیبات انجام دادند. آن‌ها نشان دادند که PolyHIPE برای گستره وسیعی از کاربردهای جداسازی به‌علت خواص ذاتی قابل کنترل مانند ریخت‌شناسی حفره، آسان‌بودن عامل‌دار کردن شیمیایی و نفوذ پذیری بالا مفید است. در سال ۲۰۱۵ میلادی جینگ و همکارانش [۱۵] بر روی همنهشت و افزایش مقاومت مکانیکی PolyHIPE کار کردند. در سال ۲۰۱۵ میلادی لو و همکارانش [۱۶] بر روی بسپارش بین سطحی یک مرحله‌ای PolyHIPE با سطح عامل‌دار پژوهش‌هایی انجام دادند. در سال ۲۰۱۶ میلادی زانگ و همکارانش [۱۷] اثر رقابتی نانو ذرات و سورفکتانت غیریونی را بر ساختار حفره مواد ماکرو حفره PolyHIPE بررسی و بر روی فوم فوق چربی‌دوست PolyHIPE کار کردند. در سال ۲۰۱۶ میلادی هاس و همکارانش [۱۸] تحقیقی بر روی جداسازی فلزات سنگین آب به‌وسیله عامل‌دار کردن PolyHIPE انجام دادند. در همان سال بن و همکارانش [۱۹] بر روی قراردادن محل‌های فعال درون ساختار شبکه متخلخل در فاز امولسیونئ تحقیق کردند. در سال ۲۰۱۶ میلادی ساچین هن [۲۰] نیز مقاله‌ای در مورد اثر پروژن‌ها در بسپارهای متخلخل منتشر کرد. گنگ و همکارانش در سال ۲۰۱۸ میلادی بر روی کاربرد PolyHIPE‌ها در تصفیه آب‌های آلوده پژوهشی را منتشر کردند [۲۱] و در سال ۲۰۱۹ میلادی وایتلی و همکارانش بر روی جنبه‌های کاربرد بیولوژیکی PolyHIPE‌ها فعالیت کردند [۲۲] و در همان سال روهم و همکارانش بر روی خواص مکانیکی

با هم مخلوط شدند؛ سپس به مدت ۲ دقیقه با استفاده از دستگاه هموژنایزر (همگن ساز) فرایند شکل‌گیری امولسیون تکمیل شد. سپس امولسیون به لوله آزمایش در بدار منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت در حمام آب با دمای ۷۰°C قرار گرفت و بسپارش و تشکیل PolyHIPE انجام شد. در ادامه PolyHIPE از لوله خارج شد و در آون با دمای ۸۰°C به مدت ۸ ساعت قرار داده شد، تا خشک شود. بعد از آن برای خارج‌شدن تکیارهای باقی‌مانده و امولسیفایر از نمونه، شستشوی نمونه طی سه مرحله با آب، متانول و استون انجام شد و در پایان در آون با دمای ۸۰°C به مدت

۲۴ ساعت قرار داده و کاملاً خشک شد. مشخصه‌های مختلفی شامل نسبت‌های مختلف فاز آبی به روغنی، ترکیب درصد‌های مختلف نمک بررسی شد که در ادامه مقدار و مراحل ساخت هر نمونه بیان می‌شود.

۲-۱-۲-۱ مرحله اول - ساخت امولسیون با نسبت‌های مختلف فاز آبی به روغنی
نمونه‌هایی با نسبت‌های مختلف فاز آبی به روغنی، مطابق جدول (۱) برای بررسی تشکیل و پایداری PolyHIPE ها ساخته شد.

جدول ۱. مواد لازم برای ساخت امولسیون آب در روغن.

Table 1. Ingredients for making water-in-oil emulsions.

| Phase type and role of matter | Name of the material | Sample 1 Amount of substance (gr) with water to oily phase ratio of 85 to 15 | Sample 2 Amount of substance (gr) with water to oily phase ratio of 75 to 25 | Sample 3 Amount of substance (gr) with water to oily phase ratio of 65 to 35 |
|--|---------------------------------|---|---|---|
| | | Sample Code W85O15 | Sample Code W75O25 | Sample Code W65O35 |
| Oil phase monomer | Styrene(Sty) | 2.7 | 4.5 | 6.3 |
| Oil phase monomer | Divinylbenzene (DVB) | 0.3 | 0.5 | 0.7 |
| The sum of the total oil phase | | 3 | 5 | 7 |
| Emulsifier (2% of water and oil phase) | Sorbitan monooleate (Span80) | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| Emulsifier (0.5% of water and oil phase) | Sorbitan monooleate (Tween) | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| Initiator (0.5% of oil phase) | Azobisisobutyronitril (AIBN) | 0.03 | 0.05 | 0.07 |
| Water phase | Water | 16.83 | 14.85 | 12.87 |
| Soluble salt in the water phase Causes differences in the polarity of water and oil (1% total water phase) | NaCl | 0.17 | 0.15 | 0.13 |
| The sum of the total water phase | | 17 | 15 | 13 |
| The sum of the total water and oil phase | | 20 | 20 | 20 |

CHNOLOGIES کشور کره جنوبی با اعمال ولتاژ ۱۵ kV انجام شد و بررسی قطر حفره و توزیع حفره‌ها با نرم‌افزار تجزیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی Anix EMICA انجام گرفت. تجهیزات مزبور از امکانات موجود در آزمایشگاه دانشگاه صنعتی امیرکبیر بود.

۴. نتایج و بحث

امولسیون نمونه ۳ با کد W65O35 جدول (۲) کاملاً ناپایدار بود و در همان لحظه نخست جدایش فازی رخ داد و HIPE تشکیل نشد. ولی نمونه‌های W75O25 و W85O15 دارای HIPE پایدار بودند. تصاویر SEM نمونه‌های W75O25 و W85O15 در شکل (۴) نشان داده شده است، در تصویر (a-(۴)) مربوط به نمونه W75O25 تعداد حفره‌ها زیاد و اندازه حفره‌ها ریز است و در تصویر (b-(۴)) مربوط به نمونه W85O15 تعداد حفره‌های کمتر ولی اندازه حفره‌ها درشت‌تر است.

۲-۲-۲ مرحله دوم - ساخت امولسیون با نسبت‌های مختلف نمک محلول در فاز آبی
 نمونه‌هایی با نسبت‌های مختلف نمک محلول در فاز آبی، مطابق جدول (۲) برای بررسی نوع تأثیرگذاری بر روی PolyHIPE ساخته شد.

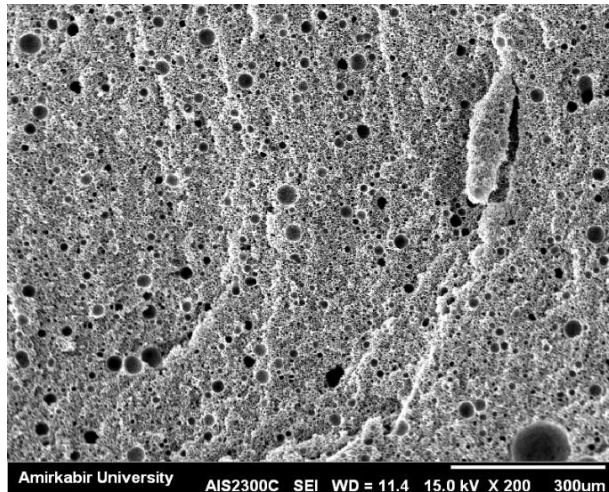
۳. بررسی خواص

مراحل آماده‌سازی نمونه‌های PolyHIPE شامل برش نمونه‌ها، پوشش و لایه‌نشانی نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا به‌علت نارسا بودن بسیار به‌روش کندوپاش یا اسپاترینگ بود. نمونه‌ها با دستگاه پوشش‌دهی مدل SC7620 ساخت شرکت QUORUMTECHNOLOGJES-EMITECH کشور انگلستان، پوشش داده شد و تصویربرداری نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مدل AIS2100، ساخت شرکت SERONTE

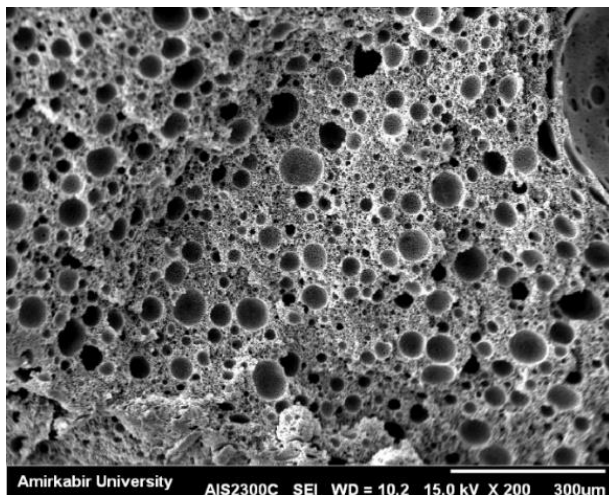
جدول ۲. تغییرات میزان نمک در ساخت امولسیون آب در روغن.

Table 2. Changes in the amount of salt for making of water-in-oil emulsions.

| Phase type and role of matter | Name of the material | Sample 1 | Sample 2 | Sample 3 |
|--|----------------------|---|---|---|
| | | Amount of substance (gr) with water to oily phase ratio of 75 to 25 | Amount of substance (gr) with water to oily phase ratio of 75 to 25 | Amount of substance (gr) with water to oily phase ratio of 75 to 25 |
| | | Sample Code W75O25S1 | Sample Code W75O25S2 | Sample Code W75O25S4 |
| Water phase | Water | 14.85 | 14.70 | 14.40 |
| Soluble salt in the water phase Causes differences in the polarity of water and oil | NaCl | 0.15 (1% total water phase) | 0.30 (2% total water phase) | 0.60 (4% total water phase) |
| The sum of the total water phase | | 15 | 15 | 15 |



(a)



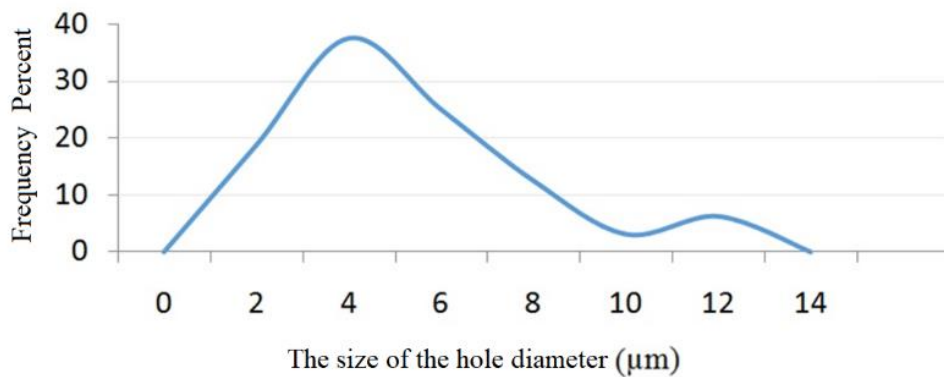
(b)

شکل ۴. تصاویر SEM با نسبت‌های مختلف فاز آبی به روغنی؛ (a) نمونه W75O25، (b) نمونه W85O15.

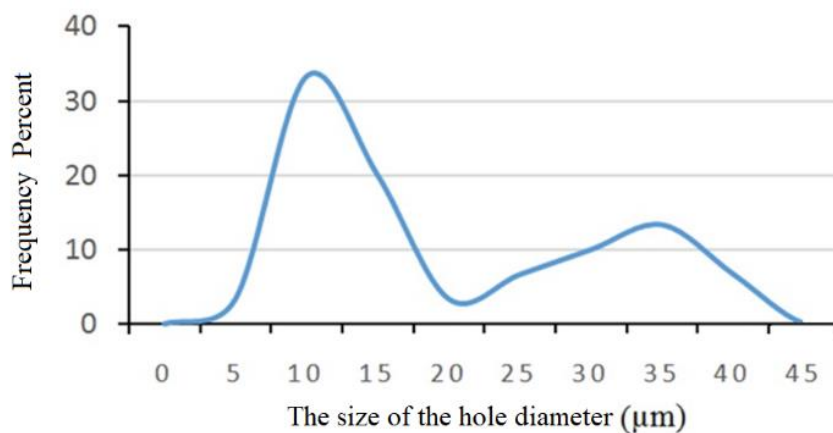
Figure 4. SEM images with different ratios of water to oily phase; (a) Sample W75O25, (b) Sample W85O15.

حفره‌ها با قطر بیشتر از ۴۵ میکرومتر در نمونه وجود ندارد و فراوانی حفره‌ها در قطرهای زیر ۲۰ میکرومتر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نمونه W75O25 با قطر متوسط ۵,۲۱ میکرومتر دارای تخلخل‌های بیش‌تر با اندازه کوچک‌تر و توزیع یکنواخت‌تری است و نمونه W85O15 با قطر متوسط ۲۰,۰۴ میکرومتر دارای تخلخل‌های بزرگ‌تر و محدوده توزیع وسیع‌تری است. از آنجایی‌که هدف پژوهش ایجاد حفره‌های ریز و افزایش سطح برای استفاده به‌عنوان بستر جاذب بود، نمونه W75O25 به‌عنوان نمونه پایه برای ادامه تحقیقات و تأثیر افزایش مقدار نمک انتخاب شد.

برای درک بهتر نمودارهای مربوط به فراوانی، اندازه قطر حفره‌ها در شکل (۵) ارائه شده است؛ در نمودار ((a-۵)) مربوط به نمونه W75O25 دو قله مشاهده می‌شود، قله نخست در قطر ۴ میکرومتر با فراوانی در حدود ۳۵ درصد و قله دوم در قطر ۱۲ میکرومتر با فراوانی در حدود ۵ درصد مشاهده می‌شود و حفره‌ها با قطر بیشتر از ۱۴ میکرومتر در نمونه وجود ندارد و فراوانی حفره‌ها در قطرهای زیر ۱۰ میکرومتر است. در نمودار ((b-۵)) مربوط به نمونه W85O15 نیز دو قله مشاهده می‌شود؛ قله نخست در محدوده قطر ۱۰ میکرومتر با فراوانی در حدود ۳۵ درصد و قله دوم در قطر ۳۵ میکرومتر با فراوانی در حدود ۱۵ درصد مشاهده می‌شود و



(a)



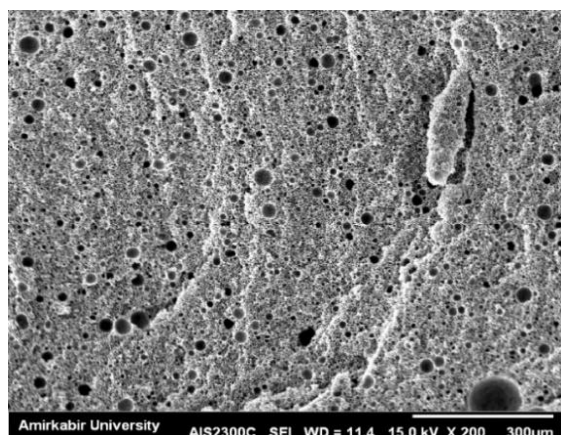
(b)

شکل ۵. نمودار توزیع فراوانی قطر حفره‌ها با نسبت‌های مختلف فاز آبی به روغنی؛ (a) نمونه W75O25، (b) نمونه W85O15.

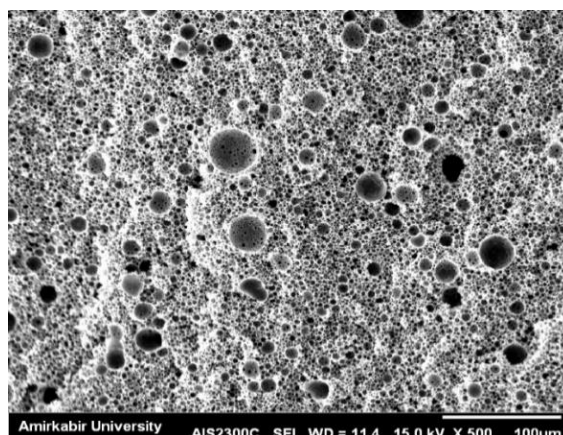
Figure 5. Frequency distribution diagram of hole diameters with different ratios of water to oily phase; (a) Sample W75O25, (b) Sample W85O15)

از ۱۴ میکرومتر در نمونه وجود ندارد و فراوانی حفره‌ها در قطرهای زیر ۱۰ میکرومتر است. در نمودار (b-۷) مربوط به نمونه W75O25S2 قله دوم حذف شد، حفره‌ها بزرگ‌تر و در محدوده قطر ۱۰ میکرومتر با فراوانی در حدود ۴۰ درصد وجود دارد و حفره‌ها با قطر بیشتر از ۳۰ میکرومتر در نمونه وجود ندارد و فراوانی حفره‌ها در قطرهای زیر ۳۰ میکرومتر است. در نمودار (c-۷) مربوط به نمونه W75O25S4 باز حذف قله دوم مشاهده شد، توزیع قطر حفره‌ها یکنواخت‌تر شد و در محدوده قطر ۱۰ میکرومتر با فراوانی در حدود ۴۰ درصد وجود دارد و حفره‌ها با قطر بیشتر از ۳۵ میکرومتر در نمونه وجود ندارد و فراوانی حفره‌ها در قطرهای زیر ۳۵ میکرومتر است.

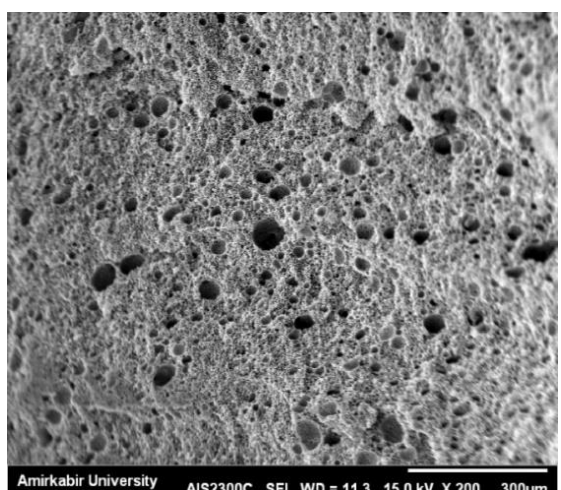
تصاویر SEM نمونه‌های جدول (۲) در شکل (۶) در دو بزرگ‌نمایی نشان داده شده است، در تصویر (a-۶) مربوط به نمونه W75O25S1 تعداد حفره‌ها زیاد و اندازه حفره‌ها کوچک است و در تصویر (b-۶) مربوط به نمونه W75O25S2 به‌طور کیفی نشان داد که اندازه حفره‌ها بزرگ‌تر شده است و در تصویر (c-۶) مربوط به نمونه W75O25S4 نیز یکنواخت‌تر شدن اندازه حفره‌ها مشاهده شد. برای درک بهتر و بررسی کمی تصاویر SEM نمودارهای مربوط به فراوانی اندازه قطر حفره‌ها در شکل (۷) ارائه شده است. در نمودار (a-۷) مربوط به نمونه W75O25S1 دو قله مشاهده شد؛ قله اول در قطر ۴ میکرومتر با فراوانی در حدود ۳۵ درصد و قله دوم در قطر ۱۲ میکرومتر با فراوانی در حدود ۵ درصد؛ حفره‌های با قطر بیشتر



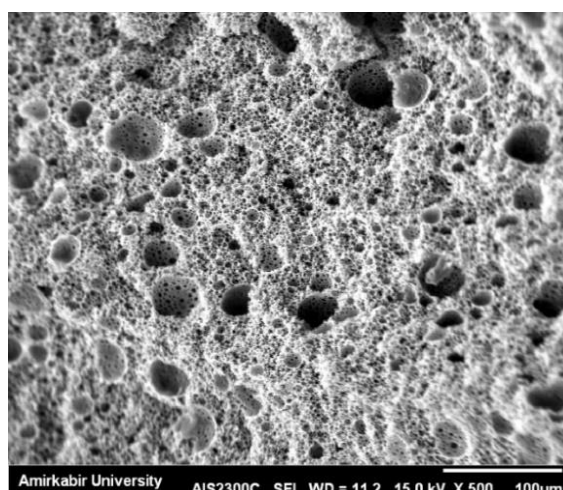
(a)



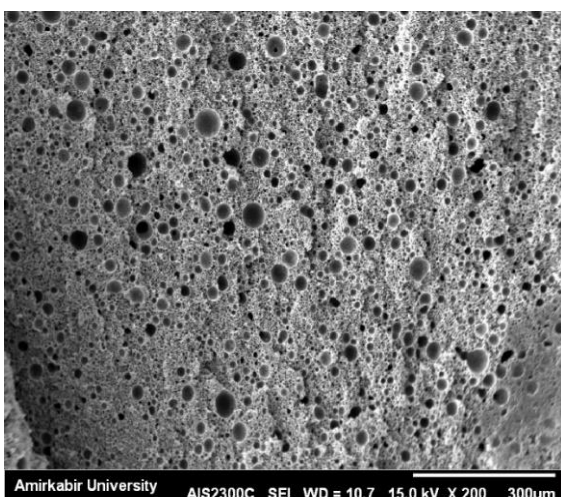
(b)



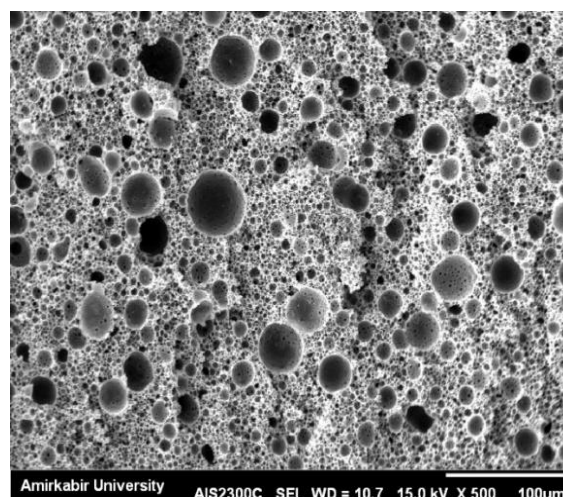
(c)



(d)



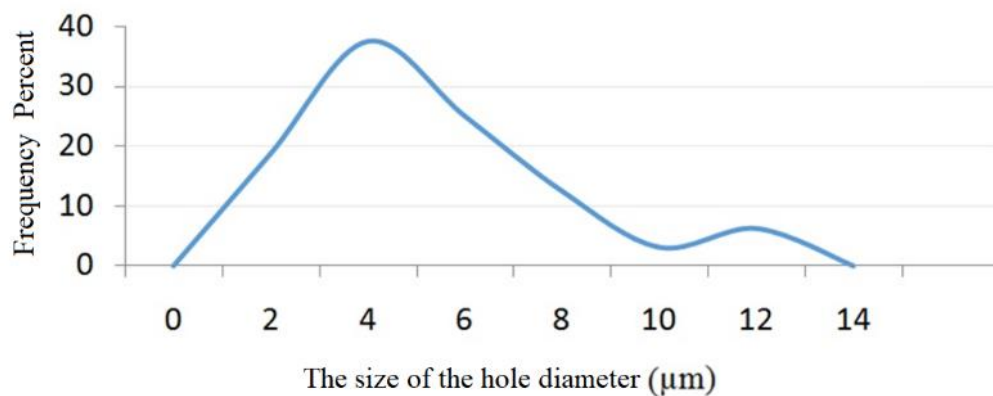
(e)



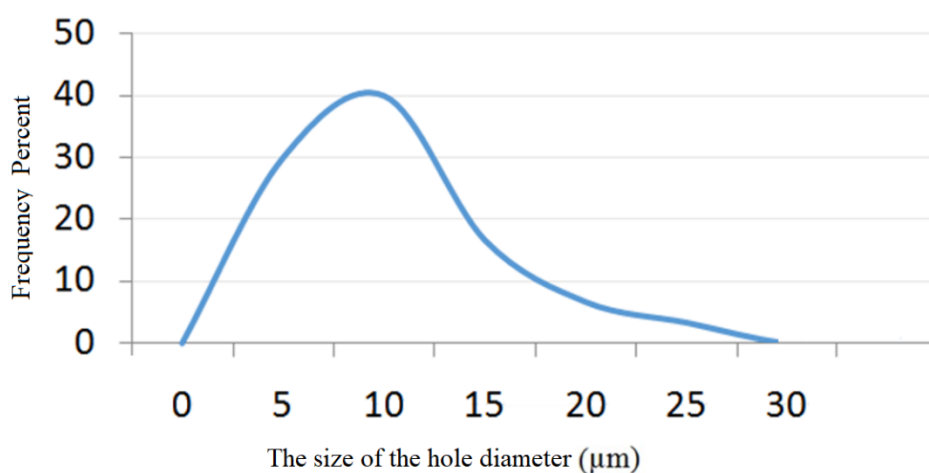
(f)

شکل ۶. تصاویر SEM نمونه‌ها با درصد نمک متفاوت در دو بزرگ‌نمایی؛ (a) نمونه W75O25S1، (b) نمونه W75O25S2، (c) نمونه W75O25S4.

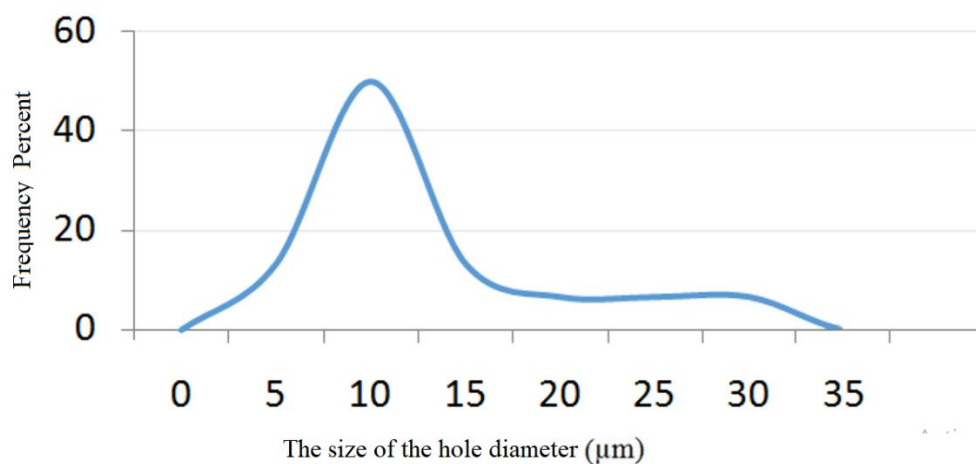
Figure 6. SEM images of samples with different salt percentages at two magnifications; (a) Sample W75O25S1, (b) Sample W75O25S2, (c) Sample W75O25S4.



(a)



(b)



(c)

شکل ۷. نمودار توزیع فراوانی قطر حفره‌ها در نمونه‌ها با درصد نمک متفاوت: (a) نمونه W75O25S1، (b) نمونه W75O25S2، (c) نمونه W75O25S4.

Figure 7. Frequency distribution diagram of hole diameters with different ratios of salt; (a) Sample W75O25S1, (b) Sample W75O25S2, (c) Sample W75O25S4.

۵/۲۱ میکرومتر و نمونه W75O25S2 دارای حفره‌هایی با قطر بیشتر در یک اندازه شاخص و پراکندگی بیشتر با PDI در حدود ۰/۶۳ با قطر متوسط ۱۰/۷۵ میکرومتر و نمونه W75O25S4 دارای حفره‌هایی با توزیع یکنواخت‌تر در یک اندازه شاخص بزرگ‌تر و با PDI در حدود ۰/۷۷ با قطر متوسط ۱۳/۵۳ میکرومتر است.

۵. نتیجه‌گیری کلی

با توجه به هم‌نشت‌هایی که انجام شد و بررسی ریخت‌شناسی سطح و میزان فراوانی قطر حفره‌ها در نمونه‌های هم‌نشتی در شرایط متفاوت، نتایج زیر به دست آمد:

به‌منظور بررسی بیشتر توزیع حفره‌ها از شاخص PDI^۱ استفاده شد، PDI بیانگر پراکندگی قطر حفره‌های نمونه بر اساس درصد توزیع آن‌ها نسبت به قطر متوسط حفره‌ها در نمونه است؛ بنابراین ابتدا قطر متوسط حفره‌ها بر اساس درصد توزیع حساب شد، سپس PDI با جمع حاصل ضرب درصد توزیع هر بخش در نسبت قطر حفره‌های آن بخش به قطر متوسط حساب شد. این محاسبات در جدول (۳) ارائه شده است.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نمونه W75O25S1 دارای حفره‌هایی بیشتر با اندازه کوچک‌تر در دو اندازه شاخص با توزیع یکنواخت و پراکندگی متقارن با PDI در حدود ۱ با قطر متوسط

جدول ۳. محاسبه PDI بر اساس توزیع حفره‌ها در نمونه‌های مختلف.

Table 3. Calculate PDI based on the distribution of holes in different samples.

| Sample Code | Distribution of holes in micrometer (average diameter of holes) | | | | | | | | Average size of holes | PDI |
|-------------|--|----|----|----|----|----|----|-----------------------|--------------------------|-----|
| | Below 2 average 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | Over 12 average 13 | | |
| W75O25S1 | 2.5 | 15 | 35 | 25 | 10 | 5 | 5 | 2.5 | 5.2 | 1 |

| Sample Code | Distribution of holes in micrometer (average diameter of holes) | | | | | | | Average size of holes | PDI |
|-------------|--|----|----|----|----|----|-------------------------|--------------------------|------|
| | Below 2 average 2.5 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | Over 12 average 27.5 | | |
| W75O25S2 | 2.5 | 30 | 40 | 15 | 5 | 5 | 2.5 | 10.75 | 0.63 |

| Sample Code | Distribution of holes in micrometer (average diameter of holes) | | | | | | | | Average size of holes | PDI |
|-------------|--|----|----|----|----|----|----|-------------------------|--------------------------|------|
| | Below 2 average 2.5 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | Over 12 average 32.5 | | |
| W75O25S4 | 2.5 | 10 | 45 | 10 | 10 | 10 | 10 | 2.5 | 13.53 | 0.77 |

1. Polydispersity Index

- [2] Cameron, N. R., "High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers", *J. Polymer*, 46(5), pp.1439-1449, (2005).
- [3] Zhang, H., Cooper, A. I., "Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials", *J. Soft Matter*, 1, pp. 107-113, (2005).
- [4] Zhao, C., Danish, E., Cameron, N. R., Katakya R., "Emulsion-templated porous materials (PolyHIPes) for selective ion and molecular recognition and transport: applications in electrochemical sensing", *J. Materials Chemistry*, 17, pp. 2446-2453, (2007).
- [5] Hughes, J. M., Budd, P. M., Tiede, K., Lewis, J., "Polymerized high internal phase emulsion monoliths for the chromatographic separation of engineered nanoparticles", *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, pp. 41229, (2014).
- [6] Mercier, A., Deleuze, H., Mondain-Monval, O., "Preparation and functionalization of (vinyl)polystyrene polyHIPE: Short routes to binding functional groups through a dimethylene spacer", *J. Reactive and Functional Polymers*, 46(1), pp. 67-79, (2000).
- [7] Desforges, A., Arpontet, M., Deleuze, H., Mondain-Monval, O., "Synthesis and functionalisation of polyHIPE beads", *J. Reactive and Functional Polymers*, 53(2-3), pp. 183-192, (2002).
- [8] Barbetta, A., Cameron, N. R., "Morphology and Surface Area of Emulsion-Derived (PolyHIPE) Solid Foams Prepared with Oil-Phase Soluble Porogenic Solvents: Span 80 as Surfactant", *J. Macromolecules*, 37(9), pp. 3188-3201, (2004).
- [9] Sergienko, A. Y., Tai, H., Narkis, M., Silverstein, M. S., "Polymerized high internal phase emulsions containing a porogen: Specific surface area and sorption", *J. Applied Polymer Science*, 94(5), pp. 2233-2239, (2004).
- [10] Krajnc, P., Leber, N., Štefanec, D., Kontrec, S., Podgornik, A., "Preparation and characterisation of poly(high internal phase emulsion) methacrylate monoliths and their application as separation media", *J. Chromatography A*, 1065(1), pp. 69-73, (2005).
- [11] Abbasian, Z., Moghbeli, M. R., "Open porous emulsion-templated monoliths: Effect of the emulsion preparation conditions on the foam microstructure and properties", *J. Applied Polymer Science*, 116(2), pp. 986-994, (2010).
- [12] Mao, D., Li, T., Liu, H., Li, Z., Shao, H., Li, M., "Preparation of macroporous polyHIPE foams via radiation-induced polymerization at room temperature", *J. Colloid and Polymer Science*, 291, pp. 1649-1656, (2013).
- [13] Viswanathan, P., Johnson, D. W., Hurley, C., Cameron, N. R., Battaglia, G., "3D Surface Functionalization of Emulsion-Templated Polymeric Foams", *J. Macromolecules*, 47(20), pp. 7091-7098, (2014).
- [14] Tebboth, M., Menner, A., Kogelbauer, A., Bismarck, A., "Polymerised high internal phase emulsions for fluid separation applications", *J. Current Opinion in Chemical Engineering*, 4, pp. 114-120, (2014).

امولسیون نمونه با نسبت فاز آبی ۶۵ درصد کاملاً ناپایدار بود و در همان لحظه نخست جدایش فازی رخ داد و HIPE تشکیل نشد؛ ولی نمونه‌هایی با فاز آبی بالای ۷۵ درصد دارای HIPE پایدار بودند. نمونه با نسبت فاز آبی ۷۵ درصد دارای حفره‌هایی زیاد و کوچک بود. هم‌چنین توزیع حفره‌ها دو قله‌ای و فراوانی حفره‌ها در قطرهای زیر ۱۰ میکرومتر مشاهده شد. از دیگر سو نمونه با نسبت فاز آبی ۸۵ درصد دارای حفره‌هایی کمتر و بزرگ‌تر بود. هم‌چنین توزیع حفره‌ها دو قله‌ای و فراوانی حفره‌ها در قطرهای زیر ۲۰ میکرومتر مشاهده شد؛ یعنی نمونه با نسبت فاز آبی ۷۵ درصد دارای تخلخل‌های بیش‌تر با اندازه کوچک‌تر و توزیع یکنواخت‌تری است و نمونه با نسبت فاز آبی ۸۵ درصد دارای تخلخل‌های بزرگ‌تر و محدوده توزیع وسیع‌تر است. در ادامه با افزایش میزان نمک در فاز آبی نمونه‌های همنهشتی حاوی ۷۵ درصد فاز آبی، حفره‌ها بزرگ‌تر شد و در ۲ درصد نمک در فاز آبی، حفره‌هایی با قطر زیر ۳۰ میکرومتر و در ۴ درصد نمک در فاز آبی، حفره‌هایی با قطر زیر ۳۵ میکرومتر دیده شد؛ ولی توزیع حفره‌ها با افزایش درصد نمک در فاز آبی به صورت تک‌قله‌ای با توزیع یکنواخت‌تر درآمد. به‌گونه‌ای که در نمونه حاوی یک درصد نمک حفره‌هایی بیش‌تر با اندازه کوچک‌تر در دو اندازه شاخص با توزیع یکنواخت و پراکندگی متقارن با PDI در حدود ۱ و با قطر متوسط ۵/۲۱ میکرومتر حاصل شد و در نمونه حاوی دو درصد نمک حفره‌هایی با قطر بیشتر در یک اندازه شاخص و با PDI در حدود ۰/۶۳ و با قطر متوسط ۱۰/۷۵ میکرومتر به دست آمد و با افزایش چهار درصدی نمک حفره‌هایی با توزیع یکنواخت‌تر در یک اندازه شاخص بزرگ‌تر و با PDI در حدود ۰/۷۷ و با قطر متوسط ۱۳/۵۲ میکرومتر حاصل شد.

بنابراین با توجه به هدف پژوهش که ایجاد حفره‌های ریز سطحی بود، می‌توان نتیجه گرفت که نمونه مناسب در این زمینه نمونه حاوی یک درصد نمک با نسبت فاز آبی به فاز روغنی ۷۵ درصد به ۲۵ درصد است، که در این شرایط حفره‌هایی بیش‌تر با اندازه کوچک‌تر در دو اندازه شاخص با توزیع یکنواخت و پراکندگی متقارن با PDI در حدود ۱ و با قطر متوسط ۵/۲۱ میکرومتر به دست آمد.

مراجع

- [1] Silverstein, M. S., Cameron, N. R., Hillmyer M. A., "Porous Polymers", John Wiley and Sons, (2011).

- [15] Jing, G., Yu, H., Wang, L., Shan, J., Huang, J., Abdin, Z., Zhao, Y., Chen, Y., "Synthesis and properties of polystyrene-based polyHIPEs reinforced with quadruple hydrogen bond functionality", *J. Polymer Research*, 22, p. 147, (2015).
- [16] Luo, Y., Wang, A. N., Gao, X., "One-pot interfacial polymerization to prepare PolyHIPEs with functional surface", *J. Colloid and Polymer Science*, 293, pp. 1767-1779, (2015).
- [17] Zhang, N., Zhong, S., Zhou, X., Jiang, W., Wang, T., Fu, J., "Superhydrophobic P (St-DVB) foam prepared by the high internal phase emulsion technique for oil spill recovery", *Chemical Engineering J.*, 298, pp. 117-124, (2016).
- [18] Huš, S., Kolar, M., Krajnc, P., "Separation of heavy metals from water by functionalized glycidyl methacrylate poly (high internal phase emulsions)", *J. Chromatography A*, 1437, pp. 168-175, (2016).
- [19] Yin, D., Guan, Y., Li, B., Zhang, B., "Antagonistic effect of particles and surfactant on pore structure of macroporous materials based on high internal phase emulsion", *J. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects*, 506, pp. 550-556, (2016).
- [20] Mane, S., "Effect of Porogens (Type and Amount) on Polymer Porosity: A Review", *J. Canadian Chemical Transactions*, 4(2), pp. 210-225, (2016).
- [21] Li, Y., Gong, C., Zhang, T., Feng, X., Zhou, X., Li, C., "Preparation of PolyHIPE beads and the application in bio-degradation of sulfate containing wastewater", *J. Reactive and Functional Polymers*, 131, pp. 142-149, (2018).
- [22] Whitely, M., Rivera, G. R., Waldron, C., Mohiuddin, S., Cereceres, S., Sears, N., Ray, N., Hernandezb, E. C., "Porous PolyHIPE microspheres for protein delivery from an injectable bone graft", *Int. J. Acta Biomaterialia*, 93, pp. 169-179, (2019).
- [23] Rohm, K., Zloczower, I. M., Feke, D., "Poly(HIPE) morphology, crosslink density, and mechanical properties influenced by surfactant concentration and composition", *J. Colloids and Surfaces A: Phys. & Eng. Aspects*, 583, p. 123913, (2019).
- [24] Mert, H. H., "PolyHIPE composite based-form stable phase change material for thermal energy storage", *Int. J. Energy Research*, 44(8), pp. 6583-6594, (2020).