



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال یازدهم، شماره‌ی ۴۴
پاییز ۱۳۹۹، صفحات ۷-۱

بررسی رفتار هیدروژل‌های نفوذی در شبکه پلیمری (I.P.N) در دماهای مختلف توسط N-وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید

امیر سپهریان آذر*

گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Email: amir.sephrianazar@iau.ac.ir

آناهیته نوعی

گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده

در این پژوهش از دو مونومر وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید در دمای 65°C از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد و با استفاده از AIBN به عنوان آغازگر و N و N متیلن بیس اکریل آمید به عنوان عامل شبکه‌ساز استفاده شد و بعد از مدت زمان ۵ ساعت و ۴۵ دقیقه کوهیدروژل مورد نظر سنتز شد. این کوهیدروژل‌های تولید شده در نسبت‌های مولی ۱:۱، ۱:۵، ۱:۲۵، ۰:۱/۲۵ به دست آمد. ابتدا با استفاده از دستگاه FT_IR به شناسایی ساختاری و سپس به بررسی خواص تورم هیدروژل‌های سنتز شده (هیدروژل آمفیفیلیت) در دماهای ۲۵، ۵۰ و ۷۵ درجه پرداخته و ماکزیمم تورم به دست آمد و نمودار سینتیک تورم‌ها رسم شد.

کلیدواژه: هیدروژل تو در تو، تورم، دما، وینیل پیرولیدون، وینیل سولفونیک اسید.

مقدمه

هیدروژل‌ها پلیمرهایی با وزن ملکولی بالا هستند که با ساختمان شبکه‌ای سه بعدی و با داشتن گروه‌های عاملشان قادر هستند آب و محلول‌های آبی را جذب کنند. از انواع هیدروژل‌های تودرتو می‌توان به هیدروژل‌های آمفیپیلیت اشاره کرد. پلی وینیل پیروئیدن یک پلیمر زیست سازگار است و کاربرد بسیاری در صنایع بهداشتی دارد این پلیمر به علت داشتن گروه‌های عاملی سبب کاربرد روز افزون آن در علم پزشکی می‌شود. وینیل سولفونیک اسید، یک پلیمر آنیونی بوده و دارای گروه سولفونیک می‌باشد این پلیمر به علت داشتن خصلت الکترونگاتیوی بالا به سختی تبدیل به پلیمر می‌شود [۱]. از دسته هیدروژل‌های طبیعی می‌توان پلی ساکاریدها و سلولز و کیتوسان و سدیم آلژینات و پکتین و... و از دسته هیدروژل‌های معروف سنتزی می‌توان آکریلیک اسید متاکریلیک اسید اتیلن گلیکون و آکریل آمید... نام برد [۱]. تأثیر دما بر نسبت تورم با حساسیت هیدروژل خاص متفاوت است. هیدروژل‌های حساس به دما با افزایش دما نسبتاً بزرگ شده و تورمشان افزایش می‌یابد و هیدروژل‌هایی که دارای حساسیت دمای منفی هستند با افزایش دما درجه‌ی تورمشان کاهش می‌یابد. کشش بین واحدهای مونومر و حلال و محلول در یک ژل بر نوع انتقال تأثیر بیش‌تری دارد. ژل‌های حساس دمایی مثبت بیش‌تر شامل مونومرهای آب-دوست می‌باشند. از اوایل سال ۱۹۹۰، مطالعات وسیعی در خصوص هیدروژل‌های حساس به محیط آغاز شد. به طور کلی، هیدروژل‌های حساس به دما که از مهم‌ترین انواع هیدروژل‌های حساس به محیط هستند، مقادیر قابل توجهی آب با هر حال دیگری را جذب می‌کنند بدون آنکه در آن حل شوند [۲-۳]. این ترکیبات در حالت دهیدراته به فرم شیشه‌ای هستند، اما در اثر جذب آب متورم می‌شوند و به شکل یک ژل الاستیک در می‌آیند. هیدروژل‌های حساس به دما به اشکال مختلفی از جمله پودر، دیسک، میکروسفر با میله‌ای قابل استفاده هستند [۴]. این مواد در ساخت اعضای

مصنوعی بدن، سیستم‌های رهایش پروتئین‌های بتا، عوامل ضد ترومبوژنیک روی سطح حاوی خون و ژن، تکنولوژی ساکن شدن آنزیم‌ها، سنسورهای دمایی، کنترل مشخصات فیلتراسیون غشایی، کشت سلولی، غشاهای جدا سازی و مهندسی بافت کاربرد دارند با توجه به اینکه برهم کنش میان گروه‌ها و ایجاد پیوندهای هیدروژنی آب می‌تواند موجب حل شدن هیدروژل I.P.N شود، پیوندهای هیدروژنی میان زنجیره‌های پلیمری و آب، تا حد زیادی به دلیل افزایش دما شکسته می‌شود. کاربرد هیدروژل‌های نرمال به دلیل محدودیت‌هایی مانند خواص مکانیکی نامطلوب، سرعت پاس‌دهی پایین، وزن مولکولی پایین، عدم امکان کاربری در زمانی بیش از ۲۴ ساعت در مواردی که به کیفیت ویژه‌ای نیاز است امکان پذیر نیست. لذا معمولاً در چنین شرایطی، از ژل‌های شبکه‌های درهم نفوذ شده استفاده می‌شود. هیدروژل‌های جدید با نام هیدروژل‌های هوشمند در یکی از دو گروه نیمه هوشمند شبکه در هم نفوذ شده و کانال هوشمند شبکه در هم نفوذ شده دسته‌بندی می‌شوند مهم‌ترین عوامل موثر بر رفتارهای تغییر فازی هیدروژل‌ها شامل نوع ساختار و میزان غلظت عامل ایجاد پیوند عرضی، نوع و نسبت منومرهای مورد استفاده است [۵]. در این پروژه ابتدا از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد هیدروژل N وینیل پیرولیدون وینیل سولفونیک اسید را تهیه کرده و سپس هیدروژل‌های I.P.N در مقیاس‌های توتومری مختلف تهیه گردید. ابتدا با استفاده از FTIR به شناسایی ساختاری و در گام بعد به بررسی خاصیت فیزیکی یعنی تورم این هیدروژل‌های I.P.N در یک محیط آبی در دماهای مختلف پرداخته شد و بهینه‌ترین شرایط معرفی گردید. همچنین تورم ژل‌های خشک شده در در دماهای مختلف $25/50/75^{\circ}\text{C}$ بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد و روش‌ها و دستگاه‌های مورد استفاده:

وینیل سولفونیک اسید، وینیل پیرولیدون، N,N، متیلن بیس آکریل آمید و آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN). وینیل سولفونیک اسید که به عنوان مونومر اول از مرکز خریداری

نسبت‌های تهیه شده به ترتیب عبارتند از: ۱ به ۱، ۱ به ۰/۲۵. بعد هیدروژل‌های خشک شده وزن شدند و میزان و درصد تورم آن‌ها در محلول‌هایی با شدت یون و دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. برای این منظور دمای محلول‌های مورد نظر در دماهای ۷۵°C، ۵۰°C، ۲۵°C تنظیم شد ژل‌های خشک شده را در نسبت‌های مختلف وزن کرده و داخل محلول‌ها با دماهای مختلف انداخته شد و میزان تورم آن‌ها در بازه زمانی مختلف محاسبه و تا زمان ثابت شدن تورم بررسی گردید.

$$\%S = \frac{m - m_0}{m_0}$$

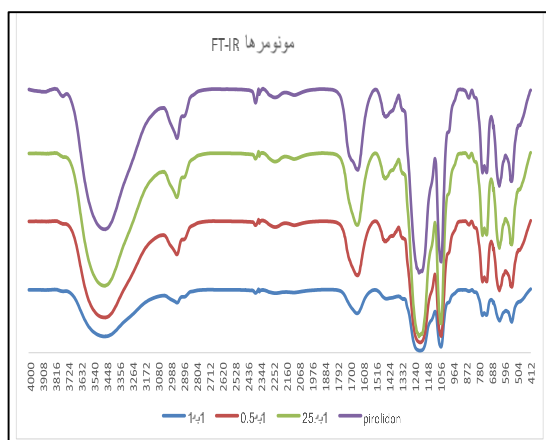
m_0 وزن ژل خشک، m وزن ژل متورم شده در زمان‌های متغیر و S درصد تورم است.

- روش کار

FT-IR-

ابتدا نمونه‌های مورد نظر به مدت ۲ ساعت داخل آون ۶۵°C قرار گرفت و کاملاً خشک شد. سپس ۰/۰۰۱ گرم از نمونه مورد نظر جدا و به خوبی پودر شد و با ۰/۰۰۹ گرم قرص KBr مخلوط نمودیم. (یعنی ۰/۰۱ گرم ماده آماده تهیه شد) سپس با استفاده از دستگاه قرص ساز، قرص‌های خیلی شفاف از کوهیدروژل‌ها با نسبت‌های ۱ به ۱، ۱ به ۰/۵، ۱ به ۰/۲۵ تهیه و از قرص KBr در دامنه cm^{-1} ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ شروع بکار گرفتن شد. در این کار تعداد اسکن ۳۲ تا و رزولوشن cm^{-1} ۴ می‌باشد.

نتایج و بحث

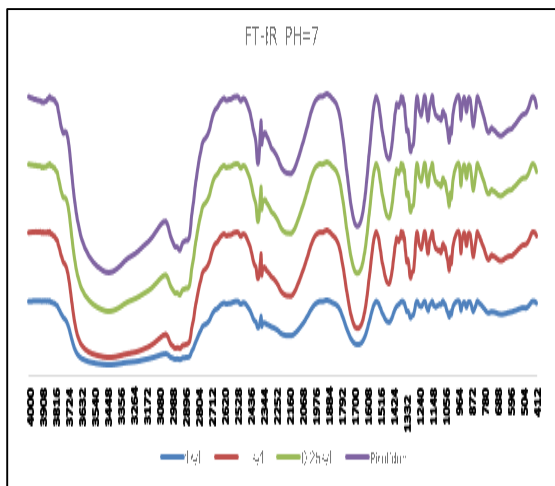


- طیف‌های FT-IR

شد و وینیل پیرولیدون که به عنوان مونومر دوم مورد استفاده قرار گرفت و از مرک خریداری گردید. N,N' متیلن بیس آکریل آمید با خلوص ۹۹ از شرکت آلدریچ خریداری گردید و به عنوان عامل شبکه‌ساز مورد استفاده قرار گرفت. آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) از شرکت مرک خریداری شد و به عنوان آغازگر مورد استفاده قرار گرفت. این مواد دارای کیفیت و خلوص بالای بوده و به صورت خریداری شده مورد استفاده قرار گرفتند. آب مقطر مورد استفاده آب دوبار تقطیر با pH=۷ بود. برای تنظیم دماهای مختلف از هیتر و دماسنج استفاده شد. از اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای شناسایی ساختاری هیدروژل‌های دوگانه دوست سنتز شده استفاده شد. از اسپکتروفتومتر UV-VIS با حجم ۱-۲ میکرولیتر برای تعیین طول موج استفاده شد.

- روش‌های تهیه هیدروژل‌ها

برای تهیه هیدروژل‌ها، هر مول از مونومر وینیل سولفونیک اسید (معادل ۱/۱ سی سی) با یک مول مونومر وینیل پیرولیدون (معادل ۱ سی سی) مخلوط شد. سپس ۰/۰۰۲ گرم آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل AIBN اضافه شد. سپس مقدار ۰/۰۰۲ گرم عامل شبکه‌ساز ان-ان متیلن بیس آکریل آمید به این محلول‌ها اضافه شد. محلول‌ها به خوبی مخلوط گردیدند و سپس در نسبت‌های متفاوت تهیه شدند. (مقدار وینیل سولفونیک اسید در نسبت‌های متفاوت متغیر ولی مقدار وینیل پیرولیدون ثابت بود) این مخلوط‌های متفاوت در لوله‌های هم شکل و هم اندازه و هم قطر ریخته شدند (انتهای نی‌ها کاملاً بسته و مهر و موم شده بود) و در داخل بشر با دمای ۶۵°C به مدت ۳۵۰ دقیقه قرار گرفتند. بعد از سنتز، ژل‌ها از نی خارج شده و به قسمت‌های تقریباً مساوی و هم اندازه بریده شدند. بعد از وزن کردن به مدت ۲۴ ساعت در داخل آب مقطر قرار گرفتند، دوباره بعد از خارج کردن از آب مقطر وزن شدند و به مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه قرار گرفتند تا کاملاً خشک شوند. سپس در داخل آون قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند. در این مطالعه



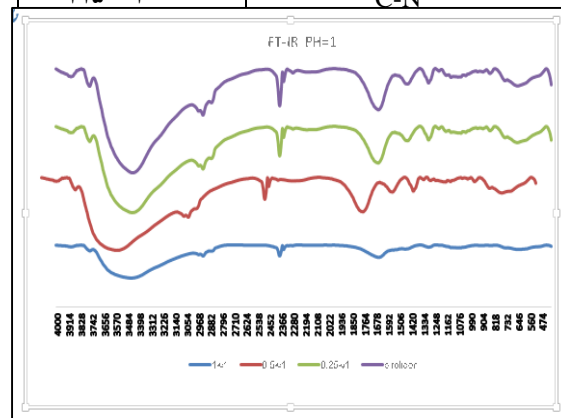
نمودار ۳: طیف FTIR از هیدروژل‌های وینیل پیرولیدین و وینیل سولفونیک اسید در نسبت‌های مختلف در pH=۷

جدول ۳- گروه‌های عاملی هیدروژل (وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید) در pH=۷

طول موج ۱ cm	گروه‌های عاملی
۳۶۰۰-۳۴۰۰	Stretching OH
۲۹۵۰-۲۸۵۰	Stretching CH ₂
۲۱۵۰-۲۰۰۰	آروماتیک کششی C-H
۱۷۰۰-۱۶۰۰	C=C
۱۵۰۰-۱۴۵۰	خمشی CH ₂
۱۳۵۰-۱۲۵۰	N=O
۱۲۰۰-۱۱۰۰	C-N

نمودار ۱: طیف FTIR از مونومرهای وینیل پیرولیدین و وینیل سولفونیک اسید در pH= ۸/۶ خود مونومر یعنی pH= ۸/۶
جدول ۱- گروه‌های عاملی مونومر وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید

طول موج ۱ cm	گروه‌های عاملی
۳۵۰۰-۳۳۰۰	Stretching OH
۲۹۵۰-۲۸۰۰	Stretching CH ₂
۱۷۰۰-۱۶۰۰	C=O
۱۳۵۰-۱۲۰۰	Bonding CH ₂
۱۱۵۰-۱۰۰۰	C-N

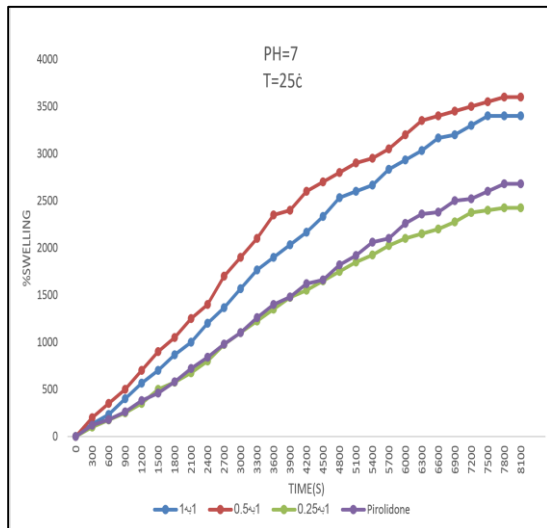


نمودار ۲: طیف FTIR از هیدروژل‌های وینیل پیرولیدین و وینیل سولفونیک اسید در نسبت‌های مختلف در pH=۱

طول موج ۱ cm	گروه‌های عاملی
۳۶۰۰-۳۴۰۰	Stretching OH
۲۹۰۰-۲۸۰۰	Stretching CH ₂
۱۶۰۰-۱۵۰۰	خمشی N-H
۶۵۰-۵۵۰	C-X

جدول ۲- گروه‌های عاملی هیدروژل (وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید) در pH=۱

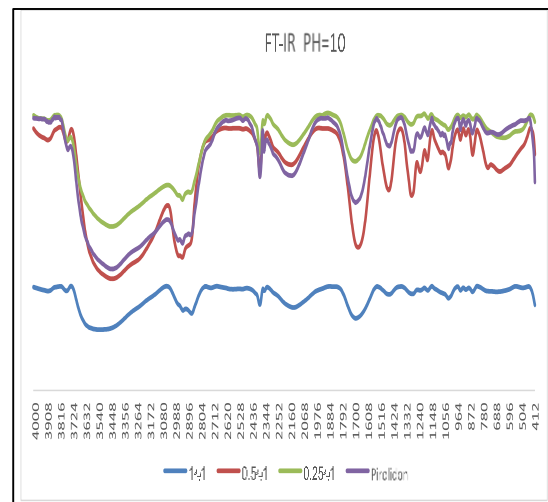
بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌های (وینیل پیرولیدون-وینیل سولفونیک اسید) در نسبت‌های مختلف در $\text{pH}=7$ و مقدار 0.002 گرم عامل اتصال دهنده عرضی و دمای $T=25^\circ\text{C}$



نمودار ۵: میزان تورم هیدروژل‌های (وینیل پیرولیدون-وینیل سولفونیک اسید) در نسبت‌های مختلف در $\text{pH}=7$ و عامل اتصال دهنده عرضی 0.002 گرم و دمای $T=25^\circ\text{C}$

با توجه به نمودار شماره ۵ در $\text{pH}=7$ یعنی در حالت خنثی به دلیل اینکه از حالت اسیدی به حالت خنثی تبدیل شده پس مقدار تورم بیش تر شده ولی دلیل تورم این است که در این حالت پیوند هیدروژنی ضعیف شده و گروه NH متعلق به وینیل پیرولیدون تبادل یونی انجام داده و باعث این تورم شده است [۸-۱۱-۴۱-۵۱].

بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌های (وینیل پیرولیدون-وینیل سولفونیک اسید) در نسبت‌های مختلف در $\text{pH}=7$ و مقدار 0.002 گرم عامل اتصال دهنده عرضی و دمای $T=50^\circ\text{C}$



نمودار ۴: طیف FTIR از هیدروژل‌های وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید در نسبت‌های مختلف در $\text{pH}=10$

طول موج ۱ cm	گروه‌های عاملی
۳۶۰۰-۳۳۰۰	Stretching OH
۳۰۰۰-۲۸۵۰	Stretching CH ₂
۲۴۵۰-۲۳۵۰	C=N
۲۱۰۰-۲۰۰۰	X-C-Y
۱۷۵۰-۱۶۰۰	C=O
۱۵۰۰-۱۴۵۰	CH ₂ خمشی
۱۳۵۰-۱۲۵۰	CH ₂ bonding
۱۱۰۰-۱۰۰۰	C-N

جدول ۴- گروه‌های عاملی هیدروژل (وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید) در $\text{pH}=10$

- بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌های (وینیل پیرولیدون-وینیل سولفونیک اسید) در نسبت‌های مختلف در $\text{pH}=7$ و دماهای مختلف

با توجه به نمودار ۷ و با بررسی تورم هیدروژل‌ها در دماهای 25°C ، 50°C ، 75°C در $\text{pH}=7$ می‌توان به این نتیجه رسید که در دماهای بالا مثل 75°C هیدروژل‌ها بیش‌ترین تورم را داشته و دلیل این امر این است که در این دما بسیاری از پیوندها (درونی/کمپلکسی و هیدروژنی) شکسته شده و باعث افزایش در تورم می‌شود [۲۱-۱۷-۱۸-۱۱].

نتیجه‌گیری

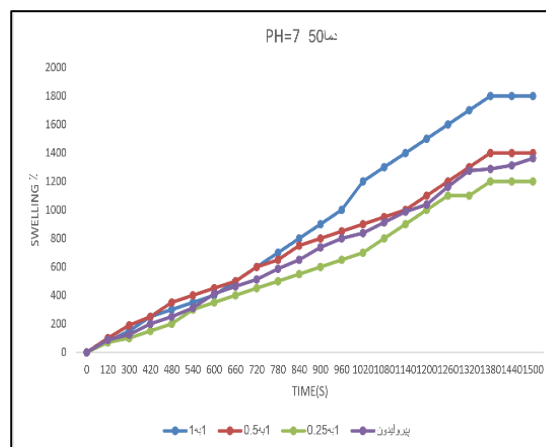
کوهیدروژل‌های آمفیفیلیت از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد تهیه شد و نتایج زیر به دست آمد:
کوهیدروژل‌ها در نسبت‌های ابه ۱، ا به ۰/۵ و ا به ۰/۲۵ تهیه شد.

گروه‌های عاملی با استفاده از FT-IR در طول موج‌های مختلف مشخص و ماکزیمم تورم در دماهای مختلف بررسی شد که:

ماکزیمم تورم در دمای 25°C در $\text{pH}=7$ برای نسبت‌های ا به ۱ برابر با ۳۴۰۰، ا به ۰/۵ برابر با ۳۶۰۰ و ا به ۰/۲۵ برابر با ۲۴۰۰، ماکزیمم تورم در دمای 50°C در $\text{pH}=7$ برای نسبت‌های ا به ۱ برابر با ۱۸۰۰، ا به ۰/۵ برابر با ۱۴۰۰ و ا به ۰/۲۵ برابر با ۱۲۰۰، ماکزیمم تورم در دمای 75°C در $\text{pH}=7$ برای نسبت‌های ا به ۱ برابر با ۲۰۰۰، ا به ۰/۵ برابر با ۱۸۸۰ و ا به ۰/۲۵ برابر با ۱۵۰۰ بدست آمد.

منابع

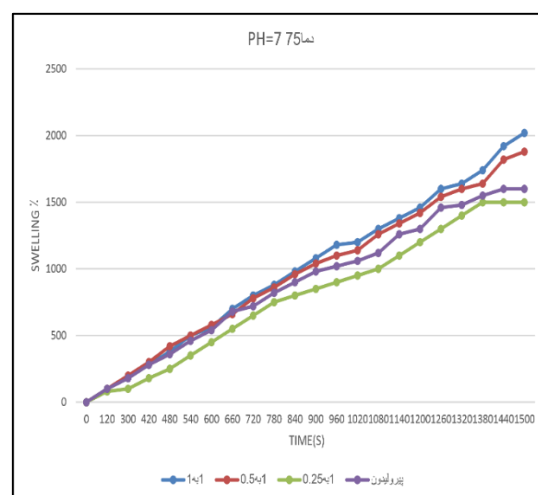
- [1] Manal, F., 2013, Abou Taleb International journal of Biological macromolecules, (62),341347,Elsevier
- [2] Zhang, J.T., Huang, S.W., Xue, Y.N., 2005, Poly (N-isopropylacrylamide) Nanoparticle Incorporated PNIPAAm Hydrogels with Fast Shrinking Kinetics, Macromolecules Rapid Communication, Vol 26, 1346-1350.
- [3] Chol, H.S., Kim, J.M., Lee, K.J., 1998, and et.al., Behavior of Thermosensitive N Isopropyl acrylamide -Ethyl N-Acryloylglycine Submicron-Sized Copolymer Gel Particles, Journal of Applied Polymer Science, 69, 799-806.
- [4] Ta, N., 2005, Kayaman-Apohan, and et.al.; Preparation, Characterization, and Drug Release Properties of Poly(N-isopropylacrylamide) Microspheres Having Poly(Itaconic Acid) Graft Chains, Journal of Applied Polymer Science, VOL 97, 1115-1124.
- [5] X.D. Xu., H. Wei., X.Z. Zhang., S.X. Cheng., 2007, and et.al.; Fabrication and characterization of a novel composite PNIPAAm hydrogel for controlled drug release, J Biomed Mater Res 81 A, 418-426.



نمودار ۶: میزان تورم هیدروژل‌های (وینیل پیرولیدون-وینیل سولفونیک اسید) در نسبت‌های مختلف در $\text{pH}=7$ و عامل اتصال دهنده عرضی 0.002 گرم و دمای 50°C

با توجه به شکل ۶ و با بررسی میزان تورم هیدروژل‌ها در نسبت‌های مولی متفاوت در دماهای $25/50/75^{\circ}\text{C}$ در $\text{pH}=7$ می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش دما میزان تورم هیدروژل‌ها افزایش می‌یابد که این افزایش به ترتیب در دمای $25/50/75^{\circ}\text{C}$ بیش‌تر می‌شود [۸۱-۷۱-۲۱].

بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌های (وینیل پیرولیدون-وینیل سولفونیک اسید) در نسبت‌های مختلف در $\text{pH}=7$ و مقدار



0.002 گرم عامل اتصال دهنده عرضی و دمای 75°C

نمودار ۷: بررسی تورم هیدروژل‌ها در دماهای 25°C ، 50°C ، 75°C در $\text{pH}=7$

- [6] Bos, G., Verrijck, R., Franssen, O., Besemer, J., Hennink, W.E., and Crommelin D.J.A., 2001, Hydrogels for controlled release of pharmaceutical proteins, *Biopharm. Europe*, Vol. 13, PP.64-74.
- [7] Wichterls, O., Lim, D., 1960, Hydrophilic gels for biological use, *Nature*, VOL 185, 117-118.
- [8] Zhoo. Y., Su, H., Fang, L., Tan, T., 2005, *Polymer*; 46 : 5368 – 76.
- [9] Zhang, G., Zhu, L., Zhou, M., Ma, J., Liang, B., 2005, *applied Polymer.science*, 97, 1931-1940
- [10] Makashi, M; 2004, *Polymer Plastics Technology and Engineering* (43) 1157-1176.
- [11] Ying, Juan., 2006, Tianwei, *Polymer* 47, 7702 – 7710, 1526 – 1532.
- [12] Shuping, M., Fen, Sh., 2006, *Azhen. Polymer* 47.
- [13] B. Liu., J. Hu., 2005, The Application of Temperature-Sensitive Hydrogels to Textiles: A Review of Chinese and Japanese Investigations, *Fibers & Textiles in Eastern Europe* January/ December, Vol 13, No. 6 (54).
- [14] Mahda Vinia, GR., Purjavadi, A., hosseinzadeh, H., Zohuriaum, MJ., 2004, *EuP Poymerj*, 40, 1399-407.
- [15] Jin, SP., liu, MZ., Chen, SL., 2005, *Chen 1. EuP Polym. J.*, VOL 41, 2406-15.
- [16] Frster, S., Antonietti, M., 1998, Amphiphilic block copolymer in structure controlled nanomaterial hybrids, *Advanced Materials*, VOL.
- [17] Borriello, A., Porro, Cu., Pitani, D., Mensitieri, G., 2003, *Polymer*, VOL 44, 1577 - 88.
- [18] Kim, JH., Lee, SB., Kim, SJ., Lee, YM., 2002, *Polymer*; 43: 7549 - 58.
- [19] A. El-Hag Ali et al. / *European Polymer Journal* 39 (2003) 2337–2344.