



سال نهم، شماره ۳۶  
پاییز ۱۳۹۷، صفحات ۴۵-۳۷

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

## تهیه و شناسایی هیدروژل تودرتو (I.P.N) متاکریلیک اسید/ پلی آلایل آمین

افسانه محمدپور

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

امیرسپهریان آذر

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

Email: a\_sepehrianazar@iau-ahar.ac.ir

سانیا فیروزی

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

### چکیده

هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید در مقیاس جرم مولی‌های ۱:۱، ۱:۰/۲۵ و ۱:۰/۵ از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد با شبکه‌ساز N' و N متیلن بیس آکریل آمید و آغازگر آزو ایزو بوتیرونیتریل در دمای ۸۰C تهیه گردید. سپس رفتار تورمی هیدروژل-های تهیه شده در پارامترهای مختلف (دما، pH و شدت یون) مورد بررسی قرار گرفت. خواص ساختاری هیدروژل توسط FT-IR و DSC شناسایی گردید. در pH=۱۲ بیشترین تورم تا حدود ۲۶۰۰٪ در نسبت (۱:۰/۲۵) و در pH=۳ کمترین تورم در حدود ۱۱۰٪ در نسبت (۱:۱) و در pH=۷ حداقل تورم در حدود ۱۵۰۰٪ در نسبت (۱:۰/۲۵) مشاهده می‌شود. همچنین رفتار تورم هیدروژل‌ها در سه دمای ۵۰ و ۷۵ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد در pH=۱۲ و نسبت ۱:۰/۲۵ مورد بررسی قرار گرفت که بیشترین تورم در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شد که علت آن را می‌توان به شکسته شدن پیوند درون مولکولی ما بین آمین و گروه کربونیل نسبت داد. با بررسی رفتار تورم هیدروژل‌ها در غلظت‌های مختلف سدیم کلراید (۰/۰۰۱، ۰/۰۱، ۰/۱ نرمال) در سه نسبت (۱:۱ و ۱:۰/۲۵ و ۱:۰/۵) در pH=۱۲ بیشترین مقدار تورم در نسبت ۱:۱ و در غلظت ۰/۰۰۱ نرمال به دست آمد.

**کلید واژه:** هیدروژل، هیدروژل نیمه I.P.N، پلی متاکریلیک اسید، پلی آلایل آمین هیدروکلراید.

## مقدمه

ویژگی‌های منحصر به فرد هیدروژل‌ها به سبب وجود گروه‌های هیدروفولیک در ساختارشان می‌توانند یک کمیت بزرگی از آب را جذب کنند و تورم پیدا کنند. درجه تورم هیدروژل مربوط به درجه متصل‌کننده عرضی، استحکام یونی محلول، درجه pH [۱] و گستردگی گروه‌های هیدروفولیک‌ها مانند:  $\text{OH-COOH-NH}_2\text{-CONH}_2$  [۲] است.

IPN یا شبکه پلیمری در هم پیچیده ترکیبی از دو یا چند پلیمر به شکل شبکه می‌باشند که در شرایط آزمایشگاهی سنتز شده‌اند. همچنین می‌توان IPN را به عنوان شبکه پلیمری مرتبط باهم که توسط پیوندهای دائمی به هم متصل شده‌اند توضیح داد. هیدروژل‌ها توسط پیوندهای توپولوژیکی و لزوماً بدون پیوندهای کووالانسی به هم متصل شده‌اند.

از لحاظ توصیفی یک ساختار IPN هنگامی حاصل می‌شود که حداقل یک هیدروژل پلیمری به طور مستقل در حضور آنی پلیمر دیگر سنتز شود [۳]. برای اولین بار فرم پلیمری متاکریلیک اسید در سال ۱۸۸۰ حاصل گشت [۴].

پلی‌متاکریلیک اسید (Poly methacrylic acid) پلیمری است که از متاکریلیک اسید حاصل می‌گردد و اغلب به صورت نمک سدیم در دسترس می‌باشد. پلی‌آلیل‌آمین هیدروکلراید پلی‌الکترولیت کاتیونی محلول در آب می‌باشد که از طریق پلیمریزاسیون آلیل‌آمین به دست می‌آید و می‌تواند توسط روش‌های متنوعی تبدیل به هیدروژلی با توان جذب بالای آب شود [۵]. این ماده می‌تواند توسط ترکیب با یک پلی‌الکترولیت آنیونی مانند پلی‌سولفات استتارین سدیم برای تشکیل یک فیلم جذبی پلیمری لایه به لایه با بارهای منفی و مثبت به کار رود. پلی‌آلیل‌آمین هیدروکلراید کاربردهای بیودارویی گسترده‌ای دارد. بیش‌ترین کاربرد این الکترولیت در زمینه کپسول‌سازی سلولی می‌باشد. روش لایه به لایه توسط تغییر بار منفی و مثبت پلی‌الکترولیت‌ها، برای ساخت مانعی بین سلول و محیط اطراف نامناسب آن سلول استفاده می‌شود [۵].

در این کارکوهیدروژل تودرتو (I.P.N) متاکریلیک اسید / پلی‌آلیل‌آمین با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد سنتز گردیده است که از آزو ایزو بوتیرو نیتریل به عنوان آغازگر، و متیلن بیس آکریل آمید به عنوان عامل شبکه‌ساز در ۸۰-۷۵ درجه سانتی‌گراد و در نسبت‌های ۱:۱ و ۱:۵ و ۱:۲۵ / ۱ خوراک به دست آمد. بعد از سنتز کوپلیمر، توسط FTIR شناسایی گروه‌های عاملی آن انجام گرفت و برای شناسایی مقاومت حرارتی این کوپلیمرها از TGA استفاده شد. در گام دوم برای خاصیت فیزیکی هیدروژل‌ها تورم در پارامترهای مختلف (pH و دما و شدت یون) مورد ارزیابی قرار گرفت.

## بحث و یافته‌ها

مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل موارد زیر می‌باشد: پلی‌آلیل‌آمین هیدروکلراید (PALAm, HCl) ساخت شرکت سیگما آلدریچ آلمان (Sigma-Aldrich) با خلوص ۹۹٪ و با وزن مولکولی ۱۵۰۰۰ خریداری گردید.

متاکریلیک اسید (MAA) ساخت شرکت مرک آلمان (Merck) با خلوص ۹۹٪ خریداری گردید.

N و N' متیلن بیس آکریل آمید به عنوان شبکه‌ساز با خلوص ۹۹٪ از شرکت سیگما آلدریچ آلمان (Sigma-Aldrich) (Chemie GmbH) خریداری گردید.

آزو ایزو بوتیرو نیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر ساخت شرکت مرک آلمان (Merck) با خلوص ۹۹٪ خریداری گردید. آب مقطر مورد استفاده توسط دستگاه Barnstead با کیفیت مناسب تهیه گردید.

- دستگاه‌های مورد استفاده

### FTIR -

در این مطالعه اسپکترومتر مدل بروکر برای شناسایی ساختار هیدروژل‌ها مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه قرص‌های برمید پتاسیم (KBr) ۱ میلی‌گرم از نمونه با ۱۰۰ میلی‌گرم برمید پتاسیم مخلوط گردید، سپس با یک هاون خرد شده و در دیسک‌ها فشرده شدند. برای این نمونه‌ها قرص‌های برمید پتاسیم به عنوان زمینه استفاده شدند و محدوده و طول موج  $\text{cm}^{-1}$  ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ مورد بررسی قرار گرفت. اسپکترومتر

این نسبت‌ها در لوله‌های هم شکل، هم اندازه و هم قطر ریخته شدند و در حمام آب گرم ۷۵ الی ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند، بنابه نسبت‌های مختلف پلی آلایل آمین زمان‌های متفاوتی برای تهیه هیدروژل در حمام آب گرم لازم می‌باشد. بعد از تهیه هیدروژل‌ها، آن‌ها را از لوله‌ها خارج کرده و به قسمت‌های تقریباً مساوی بریده و به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر قرار داده تا متورم شوند، سپس از آب مقطر خارج کرده و به مدت ۲۴ ساعت در خشک کن (Oven) با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شوند تا کاملاً خشک شوند. هیدروژل‌های خشک شده، وزن شدند و بعد از گذشت مدت زمان‌های مشخص میزان و درصد تورم آن‌ها در محلول‌هایی با pH، دما و غلظت یون‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفتند.

- روش تهیه pH محلول‌ها

- روش تهیه pH های اسیدی

بر روی آب مقطر با افزودن چند قطره HCl با درصد وزنی (۰/۳۸ و ۰/۳۷) و با استفاده از دستگاه pH متر، pH حالت اسیدی تهیه شد.

- روش تهیه pH های بازی

بر روی آب مقطر با افزودن NaOH و با استفاده از دستگاه pH متر حالت بازی تهیه شد.

- مطالعات تورم

هیدروژل‌های خشک شده وزن شدند و میزان و درصد تورم آن‌ها در محلول‌هایی با دما، pH و غلظت متفاوت کلرید سدیم مورد بررسی قرار گرفتند. در صد تورم از طریق رابطه زیر مورد محاسبه قرار گرفت.

$$\%Swelling = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

$W_0$ : وزن ژل خشک

$W$ : وزن ژل متورم

FTIR برای بررسی وجود گروه‌های عاملی در ساختار هیدروژل‌های نیمه IPN پلی متاکریلیک اسید/ پلی آلایل آمین هیدروکلراید در نسبت‌های مختلف استفاده شد.

**DSC -**

برای به دست آوردن مهم‌ترین پارامتر (Tg) در هیدروژل‌ها از دستگاه D.S.C به مدل Perkin Elmer Diamo استفاده شد.

## مواد و روش‌ها

۸ mg از نمونه هیدروژل‌های جامد پودر شده را در ظرف آلومینیوم که به صورت قرص بود تهیه شد و پرس گردید. سرعت جریان گاز نیتروژن در محیط ۲۰ ml/min بود و دامنه‌ی حرارت از ۲۶۰°C - ۰°C در نظر گرفته شد. سرعت حرارت ۲۰°C/min در نظر گرفته شد.

- روش تهیه هیدروژل نیمه I.P.N متاکریلیک اسید/ پلی آلایل آمین

برای سنتز هیدروژل نیمه I.P.N متاکریلیک اسید/ پلی آلایل آمین به وسیله آغازگر، آزو ایزو بوتیرونیتریل و شبکه‌ساز  $N,N'$  متیلن بیس آکریل آمید، پلیمر پلی آلایل آمین در متاکریلیک اسید حبس گردید.

برای تهیه این هیدروژل ابتدا مقدار ۰/۰۰۱ گرم آزو ایزو بوتیرونیتریل و ۰/۰۰۱ گرم  $N,N'$  متیلن بیس آکریل آمید را در ۱ سی سی متاکریلیک اسید حل کرده تا کاملاً حل شود، بعلاوه عدم حلالیت آزو ایزو بوتیرونیتریل در آب در متاکریلیک اسید حل گردید.

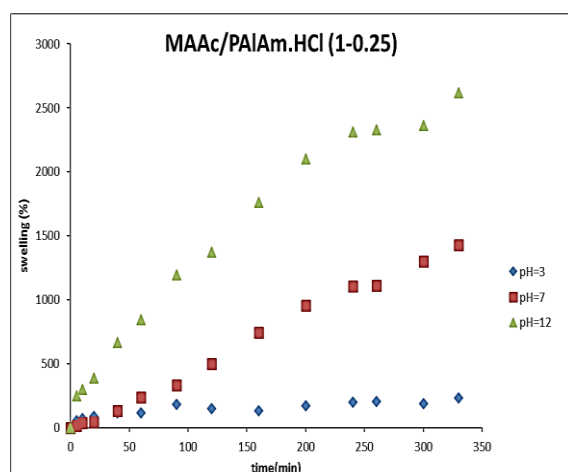
مقدارهای مناسب پلی آلایل آمین با ۱ سی سی آب حل کرده و به محلول پلی متاکریلیک اسید و آغازگر و شبکه‌ساز اضافه شد و اجازه داده شد توسط همزن مغناطیسی به خوبی مخلوط گردند.

در این مطالعه نسبت‌های تهیه شده به ترتیب عبارت از متاکریلیک اسید / پلی آلایل آمین هیدروکلراید با نسبت ۱ به ۰/۲۵، متاکریلیک اسید / پلی آلایل آمین هیدروکلراید با نسبت ۱ به ۰/۵ و متاکریلیک اسید / پلی آلایل آمین هیدروکلراید با نسبت ۱ به ۱ بود.

در محیط آبی قسمتی از  $\text{COOH}$  به  $\text{COO}^-$  تبدیل می شود و گروه  $\text{HCl}$  در محیط خنثی با  $\text{pH}=7$  و در درون شبکه هیدروژل به طور جزئی بار مثبت به خود می گیرد. واکنش الکتروستاتیکی بین  $\text{COO}^-$  و  $\text{H}^+$  با افزایش میزان پلیمر پلی آلایل آمین هیدروکلراید در ساختار هیدروژل در محلول با  $\text{pH}=7$  افزایش می یابد که این امر باعث فشردگی بیش تر هیدروژل شده و از تورم آن می کاهد که در اصل بین پلیمر آلایل آمین هیدروکلراید و پلی متاکریلیک اسید، کمپلکس درونی مولکولی و پیوند قوی هیدروژنی ایجاد می شود که با ازدیاد پلیمر کاتیونی، پلی آلایل آمین هیدروکلراید کمپلکس قوی تر شده و تورم کاهش می یابد [۳].

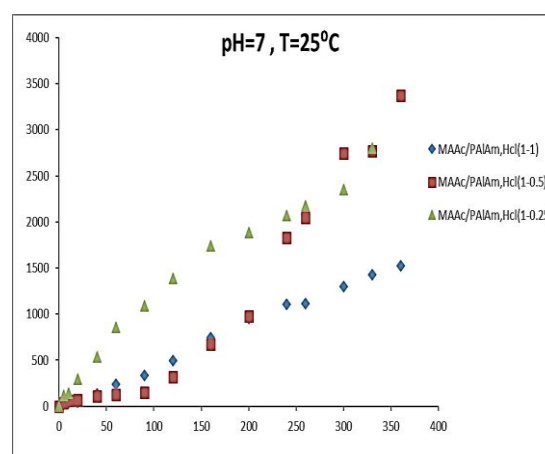
- بررسی رفتار تورمی هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید در محلولهایی با  $\text{pH}$  های متفاوت

با توجه به جرم مونومری پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید در نسبت (۱-۰/۵) و (۱-۰/۲۵) و (۱-۱) هیدروژل نیمه I.P.N تهیه شده در دمای  $25^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}$  های ۳ و ۷ و ۱۲ مورد بررسی قرار گرفت.

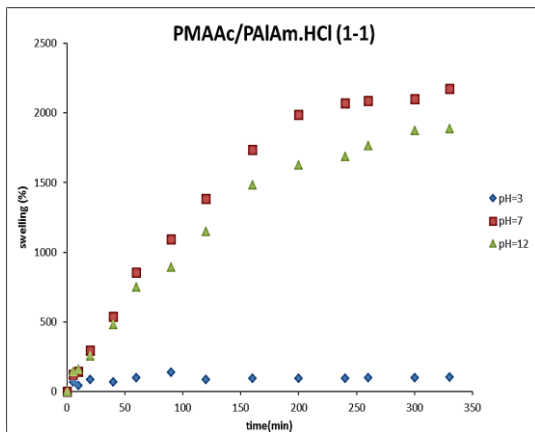


نمودار ۲: تورم هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید با نسبت مولی ۱ به ۰/۲۵ اجزای تشکیل دهنده در محلولهایی با  $\text{pH}$  های مختلف و دمای  $25^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد

- بررسی رفتار تورمی هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید در نسبت های مولی متفاوت اجزای تشکیل دهنده آن ها نمودار ۱ رفتار تورمی هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید را در نسبت های جرمی مونومر آن در دمای  $25^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد و  $\text{pH}=7$  را نشان می دهد. همان طوری که این نمودار نشان می دهد میزان تورم هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید/ پلی آلایل آمین هیدروکلراید با نسبت مولی ۰/۲۵: ۱ بیش تر از دو هیدروژل دیگر می باشد، یعنی میزان تورم هیدروژل با افزایش میزان متاکریلیک اسید در ساختار آن افزایش می یابد به این دلیل که پلی متاکریلیک اسید نسبت به پلی آلایل آمین هیدروکلراید سریع تر تبدیل به هیدروژل می شود، زیرا پلی آلایل آمین دارای رزونانس بین  $\text{CH}_2$  زنجیر اصلی یا (main chain) و زنجیر جانبی (side chain) می باشد که با توجه به داشتن این وزن مولکولی کم در داخل پلیمر متاکریلیک اسید از طریق نیروی الکتروستاتیک موجود بین پلیمر آنیونی متاکریلیک اسید و پلیمر کاتیونی پلی آلایل آمین هیدروکلراید، حبس می شود.



نمودار ۱: تورم هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید با نسبت های مولی متفاوت اجزای تشکیل دهنده در محلولهایی با  $\text{pH}=7$  و دمای  $25^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد



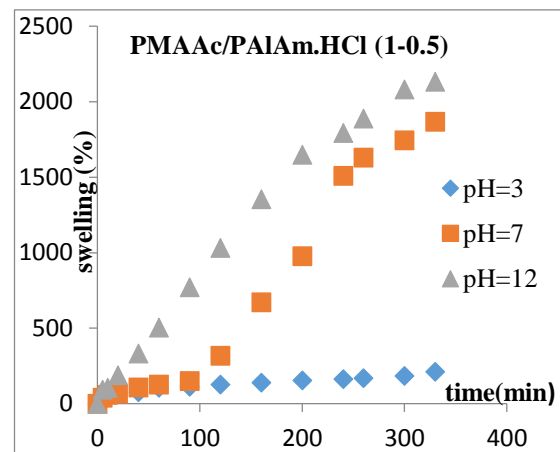
نمودار ۴: تورم هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید با نسبت مولی ۱ به ۱ اجزای تشکیل دهنده در محلول‌هایی با pH های مختلف و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

در نمودار ۴ به علت تشکیل کمپلکس قوی تر بین پلی آلایل آمین و پلی متاکریلیک اسید تورم نزدیک به هم در pH های بالاتر مشاهده می شود که علت نزدیک بودن نمودار در pH=۷ و pH=۱۲ را توجیه می نماید.

باتوجه به نمودار ۴ حداکثر تورم در pH=۷ تا حدود ۲۱۰۰٪ و حداقل تورم در pH=۳ در حدود ۱۱۰٪ و در pH=۱۲ تورمی در حدود ۱۹۰۰٪ مشاهده می شود.

- بررسی تاثیر دما بر رفتار تورمی هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید طی مشاهدات و بررسی های انجام شده با توجه به تورم حداکثری در pH=۱۲ و نسبت ۰/۲۵: ۱ تاثیر دما را در این محیط بازی و نیز این نسبت انجام پذیرفت. با افزایش دما هیدروژل آمفیفیلیک نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید، پیوند درون مولکولی و برون مولکولی اش سست تر شده و در نتیجه تورم مقداری تغییر می کند. هرچقدر پیوند هیدروژنی درون مولکولی که بین دو پلیمر آنیونی و کاتیونی پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید ضعیف تر گردد، باعث تورم بیش تر می گردد. پس می توان نتیجه گرفت که در دمای ۹۰ °C تورم بسیار زیاد شده تا جایی که ژل ها متلاشی می گردند و ظرفیت

در نمودار ۲ در pH=۱۲ بیش ترین تورم تا حدود ۲۶۰۰٪ و در pH=۳ کم ترین تورم در حدود ۲۵۰٪ و در pH=۷ حدود ۱۵۰۰٪ تورم مشاهده می شود. دلیل این امر را می توان چنین بیان کرد که در pH=۱۲ پلی آلایل آمین هیدروکلراید به پلی آلایل آمین تبدیل شده و پلی متاکریلیک اسید با دادن H<sup>+</sup> به محیط به صورت یون پلی متاکریلات با COO<sup>-</sup> می آید، در نتیجه قدرت تنش آب بیش تر و تورم بیش تر می شود، اما در pH=۳ پلی آلایل آمین هیدروکلراید بدون تغییر باقی مانده و پلی متاکریلیک اسید نمی تواند به محیط یون دهد، در نتیجه به علت دفعه یونی تورم کم تر می شود.



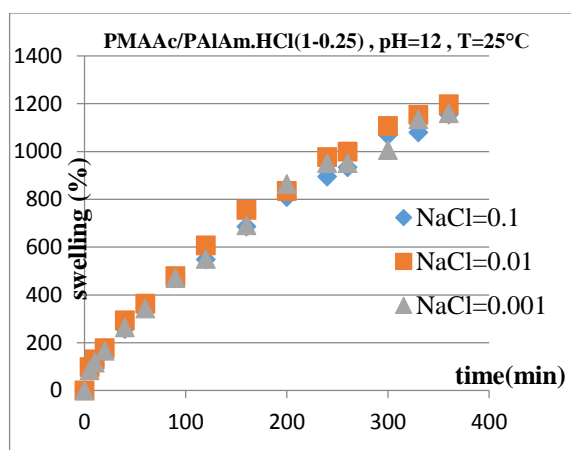
نمودار ۳: تورم هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید با نسبت مولی ۱ به ۰/۵ اجزای تشکیل دهنده در محلول‌هایی با pH های مختلف و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

در نمودارهای ۳ و ۴ با توجه به شکل، تورم بررسی گردید و رفتار تورمی مشابه نمودار ۲ مشاهده گردید با این تفاوت که هرچه مقدار پلی آلایل آمین هیدروکلراید در ترکیب بیش تر می شود پیوند هیدروژنی قوی تری با پلی متاکریلیک اسید ایجاد کرده پس تورم کم تر می شود. با توجه به نمودار ۳ حداکثر تورم در pH=۱۲ تا حدود ۲۲۰۰٪ و حداقل تورم در pH=۳ در حدود ۲۱۰٪ و در pH=۷ تورمی در حدود ۱۸۰۰٪ مشاهده می شود.

آنتالپی رو به رو می‌شوند و گروه‌های آبدوست به یک پیوند هیدروژنی بین مولکولی متمایل می‌شوند. بنابراین با افزایش دما پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تر می‌شوند. این نتایج ممکن است در برگیرنده چروکیدگی هیدروژل به دلیل پیوند زنجیر داخلی پلی‌مر در پی واکنش‌های آبدوستی نیز باشد. تمام هیدروژل‌های سنتز شده در این مطالعه خاصیت حساسیت به دما را از خود نشان دادند که این خاصیت بر اساس تشکیل و جداسازی پیوند هیدروژنی حاصل می‌شود [۶].

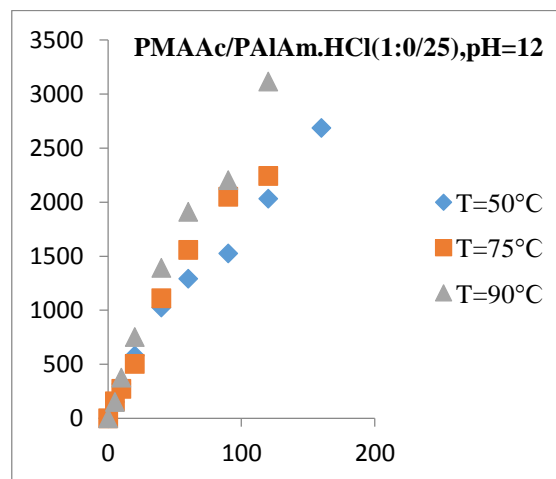
- تاثیر غلظت کلرید سدیم روی رفتار تورمی هیدروژل نیمه I.P.N پلی‌متاآکریلیک اسید و پلی‌آلیل آمین هیدروکلراید همانگونه که از قبل می‌دانیم رفتار تورمی هیدروژل نتیجه نهایی تعادل فشار اسمزی و ذخیره الاستیکی می‌باشد. وجود مواد حل شده در محیط‌های آبی حاوی هیدروژل قادر است که این تعادل را به هم بزند و آن را به حالت یک طرفه در بیاورد که این امر منجر به تغییر رفتارهای تورمی تمام هیدروژل‌ها می‌شود [۳]. به همین منظور بررسی رفتار تورمی با محلول کلرید سدیم انجام شد که تاثیر سیالات بیولوژیکی روی هیدروژل‌های تهیه شده بررسی شود.

نمودارهای ۶ و ۷ و ۸ تورم هیدروژل را در سه غلظت ۰/۰۰۱، ۰/۰۱ و ۰/۱ نرمال را نشان می‌دهد.



نمودار ۶: تاثیر غلظت یونی بر روی تورم هیدروژل نیمه I.P.N پلی‌متاآکریلیک اسید و پلی‌آلیل آمین هیدروکلراید با نسبت مولی ۱ به ۰/۲۵ اجزای تشکیل‌دهنده آن در محلول‌هایی با دمای ۲۵°C و pH=۱۲

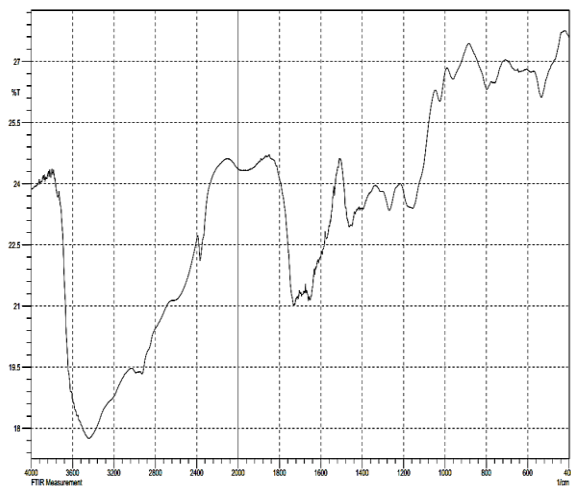
جذب آب را دیگر از خود نشان نمی‌دهند و ظرفیت جذب آب بیش‌تری را ندارند.



نمودار ۵: تورم هیدروژل نیمه I.P.N پلی‌متاآکریلیک اسید و پلی‌آلیل آمین هیدروکلراید با نسبت مولی ۱ به ۰/۲۵ اجزای تشکیل‌دهنده در محلول‌هایی با دماهای مختلف و pH=۱۲

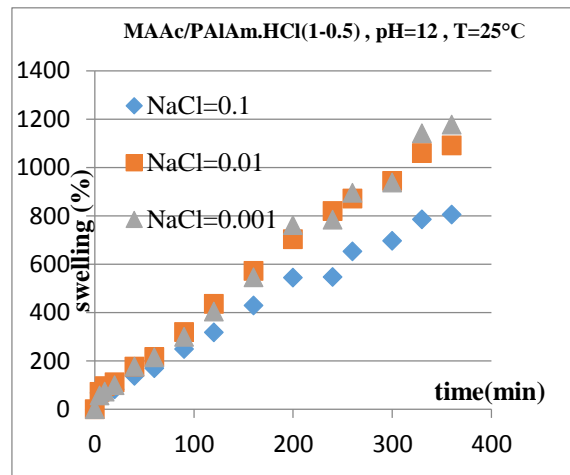
با توجه به نمودارهای ۵ می‌توان به این نتیجه رسید که در pH=۱۲ (محیط بازی) به علت دادن H<sup>+</sup> توسط پلیمر متاآکریلیک اسید به محیط و تبدیل پلیمر کاتیونی پلی‌آلیل آمین هیدروکلراید به پلیمر آلیل آمین در نتیجه تشکیل کمپلکس الکتروستاتیکی بین پلیمر آنیونی و کاتیونی کم‌تر شده، تورم افزایش می‌یابد و در دماهای بالاتر نیز پیوند درون مولکولی ما بین آمین و گروه کربونیل کم‌تر شده و یا شکسته شده و تورم افزایش می‌یابد. در واقع به دلیل تورم بهتر مولکول‌های هیدروژل، با افزایش دما تمایل مولکول‌های آب به نفوذ در شبکه پلیمری افزایش می‌یابد اما به همان میزان مولکول‌های آب جذب شده متمایل به مهاجرت به محلول هستند تا به تعادل برسند. در دماهای پایین‌تر، پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های آبدوست هیدروژل و مولکول‌های آب اطراف، منجر به افزایش حلالیت در آب می‌شوند. در دماهای پایین مولکول‌های آب در داخل شبکه هیدروژلی نیمه IPN به حالت پیوندی هستند. به هر حال واکنش‌های آب‌گریز بین گروه‌های آب‌گریز با افزایش دما تقویت می‌شوند زیرا در پی افزایش دما مولکول‌های آب با افزایش

نورمرئی ( با طول موج تقریبی ۴۰۰-۸۰۰ nm) و کوتاه تر از طول موج میکروویو (با طول موج بلندتر از ۱ nm) است. موقعی که مولکول‌ها اشعه مادون قرمز را جذب می‌کنند به حالت انرژی بالاتر برانگیخته می‌شوند که جذب اصلی خوانده می‌شوند. معمولاً طیف مادون قرمز به دلیل وجود جذب‌های اورتن، ترکیبی و اختلافی پیچیده می‌گردند [۷]. نمودارهای ۹ و ۱۰ آنالیز FT-IR هیدروژل‌های نیمه IPN پلی متاکریلیک اسید / پلی آلایل آمین را نشان می‌دهد.

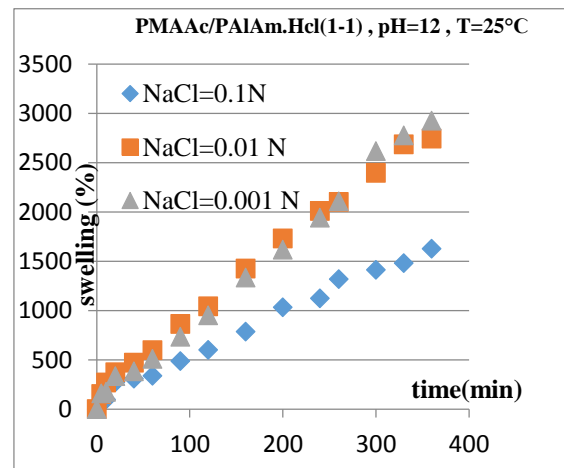


نمودار ۹: نمودار FT-IR هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید/ پلی آلایل آمین هیدروکلراید با نسبت مولی ۱ به ۱ اجزای تشکیل دهنده

با بررسی نمودار ۹ چندین نقطه اوج برجسته برای اسیدهای کربوکسیلیک در طیف هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید/ پلی آلایل آمین هیدروکلراید مشاهده می‌نماییم که در ناحیه  $3500\text{ cm}^{-1}$  تغییر مربوط به گروه OH و در ناحیه  $3200\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $\text{NH}_2$  و در  $2850\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{CH}_2$  و در  $2400\text{ cm}^{-1}$  C-H و در محدوده  $1650\text{ cm}^{-1}$  تا  $1750\text{ cm}^{-1}$  مربوط COO و در محدوده  $1420\text{ cm}^{-1}$  می‌توان  $\text{CH}_2$  و در محدوده  $1200\text{ cm}^{-1}$  تا  $1250\text{ cm}^{-1}$  گروه OH و در  $1300\text{ cm}^{-1}$  گروه  $\text{CH}_2$  و در  $800\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{CH}_2$  و در  $650\text{ cm}^{-1}$  نهایتاً C-H است.



نمودار ۷: تاثیر غلظت یونی بر روی تورم هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید با نسبت مولی ۱ به ۰/۵ اجزای تشکیل دهنده آن در محلول‌هایی با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و  $\text{pH}=12$



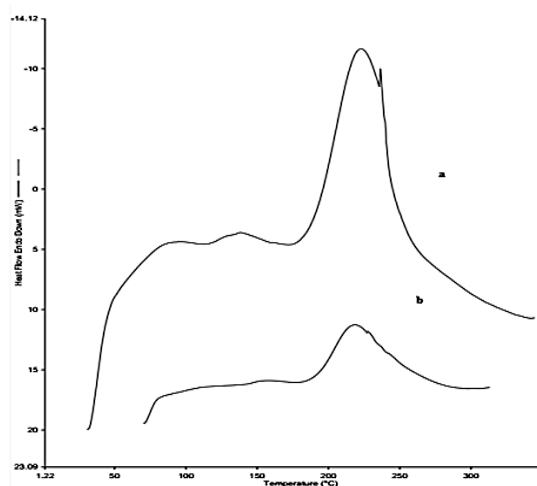
نمودار ۸: تاثیر غلظت یونی بر روی تورم هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید با نسبت مولی ۱ به ۱ اجزای تشکیل دهنده آن در محلول‌هایی با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و  $\text{pH}=12$

- شناسایی هیدروژل‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه

#### FT-IR

تقریباً تمامی ترکیباتی که پیوند کوالانسی دارند، اعم از آلی و معدنی، فرکانس‌های متفاوتی از اشعه الکترومغناطیس را در ناحیه مادون قرمز طیف جذب می‌کنند. ناحیه مادون قرمز طیف الکترومغناطیس دارای طول موج بلندتر از طول موج

- شناسایی هیدروژل‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه DSC

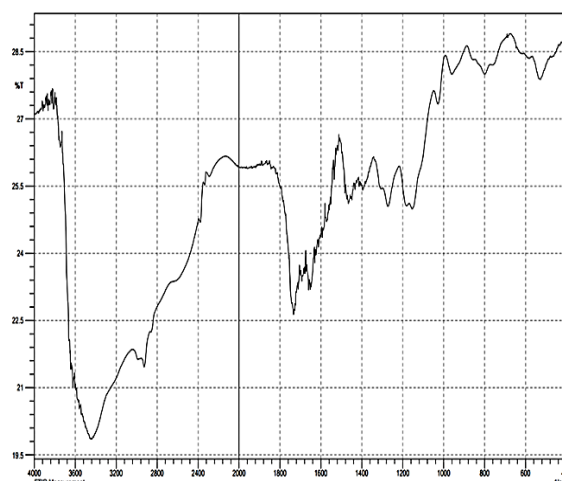


نمودار ۱۱: نمودارهای DSC هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاآکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید با نسبت‌های مختلف مولی اجزای تشکیل دهنده آن‌ها را نشان می‌دهد (a) نسبت ۱ به ۱ (b) نسبت ۱ به ۰/۲۵

همان‌طور که از نمودار ۱۱ مشخص است در دمای پایین‌تر از  $100^{\circ}\text{C}$  مشخص‌کننده‌ی تغییرات فیزیکی درون هیدروژل می‌باشد. در دمای حدود  $135^{\circ}\text{C}$  مشخص‌کننده Tg بوده و پیک گرمای مشخصه تجزیه ماده و دمای  $220^{\circ}\text{C}$  دمای ذوب هیدروژل را نشان می‌دهد که می‌توان گفت همزمان با ذوب تخریب نیز شروع می‌شود و طبق جدول ۴-۱ پلیمرزاسیون پیک گرماده می‌دهد که در نمونه نیز قابل مشاهده می‌باشد. در مقایسه شکل a با b به این نتیجه می‌توان رسید با افزایش مقدار پلی آلایل آمین هیدروکلراید در ترکیب پیک بلندتری بدست می‌آید.

### نتیجه‌گیری

هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاآکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید در مقیاس جرم مولی‌های ۱:۱، ۰/۲۵:۱ و ۰/۵:۱ از طریق پلیمرزاسیون رادیکال آزاد با شبکه‌ساز  $N,N'$  متیلن بیس آکریل آمید و آغازگر آزو ایزو بوتیرونیتریل در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  تهیه گردید. صحت سنتز هیدروژل و برهم کنش‌های مولکولی با استفاده از دستگاه FT-IR و مقاومت حرارتی با استفاده از دستگاه DSC توجیح گردید. بررسی



نمودار ۱۰: نمودار FT-IR هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاآکریلیک اسید و پلی آلایل آمین هیدروکلراید با نسبت مولی ۱ به ۰/۵ اجزای تشکیل دهنده آن

با بررسی نمودار ۱۰ نیز نقاط اوج برجسته برای اسیدهای کربوکسیلیک در طیف هیدروژل نیمه I.P.N پلی متاآکریلیک اسید/ پلی آلایل آمین هیدروکلراید مشاهده می‌نماییم. ناحیه  $3500\text{ cm}^{-1}$  تغییر مربوط به گروه OH و در ناحیه  $3300\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $\text{NH}_2$  و در  $2900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{CH}_2$  و در  $1750\text{ cm}^{-1}$  و در محدوده  $1850\text{ cm}^{-1}$  تا  $1750\text{ cm}^{-1}$  مربوط COO و در محدوده  $1450\text{ cm}^{-1}$  تا  $1500\text{ cm}^{-1}$  می‌توان  $\text{CH}_2$  و در محدوده  $1150\text{ cm}^{-1}$  تا  $1200\text{ cm}^{-1}$  گروه OH و در  $1300\text{ cm}^{-1}$  تا  $1280\text{ cm}^{-1}$  گروه  $\text{CH}_2$  و در ناحیه  $1300\text{ cm}^{-1}$  تا  $1400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-H و در  $950\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{CH}_2$  و در  $800\text{ cm}^{-1}$  نهایتاً C-H است.

نکته قابل ملاحظه این است که با کاهش میزان پلی آلایل آمین هیدروکلراید در ساختار ژل باعث شیف پیدا کردن جزئی نسبت به نمودار قبل شده است.



با شدت یون ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ گرم از کلرید سدیم بررسی گردید که به علت افزایش فشار اسمزی و وجود پدیده دونالد هرچه مقدار یون در محیط کم تر باشد، تورم بیش تر خواهد شد. همچنین به علت بزرگ تر بودن شعاع یونی  $\text{Na}^+$  در نتیجه ورود این یون به درون هیدروژل نیمه I.P.N تهیه شده، سخت تر می باشد، پس در محیطی با شدت یون کلرید سدیم تورم کم تر خواهد شد.

### منابع

- [1] Valentín, J. L., López, D., Hernández, R., Mijangos, C., & Saalwächter, K., 2009, Structure of Poly(vinyl alcohol) Cryo-Hydrogels as Studied by Proton Low-Field NMR Spectroscopy. *Macromolecules*, 42(1), 263–272.
- [2] Ozay, O., Ekici, S., Baran, Y., Aktas, N., & Sahiner, N., 2009, Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. *Water Research*, 43(17), 4403–4411.
- [3] Zhao, Y., Lu, S., Wu, L., Chai, G., Wang, H., Chen, Y., Zhu, W.-G., 2006, Acetylation of p53 at Lysine 373/382 by the Histone Deacetylase Inhibitor Depsipeptide Induces Expression of p21Waf1/Cip1. *Molecular and Cellular Biology*, 26(7), 2782–2790.
- [4] Engelhorn, F., et al. *Ann.*, 1880, 200, p. 70.
- [5] Kioussis, D. R., Wheaton, F. W., & Kofinas, P., 2000, Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluents using polymer hydrogels. *Aquacultural Engineering*, 23(4), 315–332.
- [6] Yeganeh, H., Lakouraj, M. M., & Jamshidi, S., 2005, Synthesis and properties of biodegradable elastomeric epoxy modified polyurethanes based on poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(ethylene glycol). *European Polymer Journal*, 41(10), 2370–2379.
- [7] Baptista, A., Pavlovic, N. B., Andre, P., Forin, D., Tosi Beleffi, G., Lazaro, J. A., ... Teixeira, A., 2008, Improved remote node configuration for passive ring-tree architectures. 2008 34th European Conference on Optical Communication.

رفتار تورمی هیدروژل در محیط‌هایی با pHهای مختلف و دماهای مختلف و شدت یون‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. رفتار تورمی این هیدروژل نیمه I.P.N در pH های ۳، ۷ و ۱۲ به دقت بررسی شد. هرچه مقدار پلی متاآکریلیک اسید در هیدروژل‌ها بیش تر می شود در pHهای بازی تورم افزایش می یابد و ماکزیمم تورم در  $\text{pH}=12$  به دست آمد. در  $\text{pH}>5/5$  به طور عملی کلیه گروه‌های اسیدی یونیزه می شوند. فشار الکترواستاتیکی دافع مابین آنیون‌ها منجر به افزایش زیاد تورم کردن می شود. متاآکریلیک اسید اثر غالبی روی هیدروژل در تورم بالا دارد. زمانی که pH بالای ۶ است درجه تورم برای هیدروژل‌ها به سبب پیوندهای هیدروژل مابین گروه آمین و گروه‌های هیدروکسیل و به ژل‌هایی از آب پر شده نسبت داده شده است، کاهش پیدا می کند. برای اندازه‌های pH در یک قسمت اساسی ( $\text{pH}>7$ ) تورم ژل‌ها دوباره افزایش پیدا می کند و اساساً نتیجه از جدایی اتصالات یونی و عمل متقابل دفع کردن ما بین گروه‌های کربوکسیلیک به صورت منفی شارژ شده، به دست می آید. رفتار تورمی این هیدروژل نیمه I.P.N در دماهای ۵۰، ۷۵ و ۹۰ درجه سانتی گراد بررسی شد. بیش ترین تورم در دمای ۷۵ و ۹۰ درجه سانتی گراد دیده می شود. افزایش دما منجر به پخش مولکول‌های آب در داخل شبکه می شود و تورم افزایش می یابد. افزایش دما، آنتالپی و تحرک مولکول‌ها را افزایش می دهد که در نهایت باعث افزایش تورم می گردد. وقتی هیدروژل تهیه شده در محیط آبی قرار می گیرد گروه‌های  $\text{COOH}$  یونیزه می گردد و به  $\text{COO}^-$  تبدیل شده و  $\text{NH}_2$  با گرفتن پروتون به  $\text{NH}_3^+$  تبدیل می شود. با افزایش دما پیوند هیدروژنی بین آب و کربوکسیل و آمین سست تر می شود و مولکول‌های آب راحت تر و بیش تر وارد شبکه شده و تورم افزایش می یابد و گاهی باعث متلاشی شدن هیدروژل می گردد. رفتار تورمی این هیدروژل نیمه I.P.N در محیط‌هایی