



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال دهم، شماره‌ی ۳۸  
بهار ۱۳۹۸، صفحات ۱۱-۱

## تهیه و شناسایی کوهیدروژل پلی (وینیل پیرولیدون - کو- آلایل آمین هیدروکلراید)

افسانه محمدپور

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

امیر سپهریان آذر

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

Email: a-sepehrian-azar@iau-ahar.ac.ir

محسن فمی

گروه مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

### چکیده

پلی آلایل آمین هیدروکلراید از دسته پلیمرهای آلیلی بوده و به علت انتقال پروتون از زنجیر اصلی به روی زنجیر فرعی و برعکس از روی زنجیر فرعی به روی زنجیر اصلی، از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد ماکزیمم  $M_w=15000$  به دست می آید به علت الکترونکاتیویته زیاد  $NH_2$  پلیمر وینیل آمین از طریق سنتز پلیمریزاسیون رادیکال آزاد تهیه نمی شود پس اهمیت این پلیمر کاتیونی را دو چندان می کند. در این پروژه با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد و مدت ۵ ساعت و ۳۰ دقیقه با استفاده از A.I.B.N به عنوان آغازگر  $N$  و  $N'$  متیلن بیس آکریل آمید بعنوان عامل شبکه ساز، کوهیدروژل پلی (وینیل پیرولیدون - کو- آلایل آمین هیدروکلراید) تهیه شدند سپس در pH های مختلف و دماهای مختلف و شدت یون های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. بیشترین مقدار تورم در  $pH=13$  در نسبت ۱:۲ و ۱:۱ به مقدار ۶۰۰٪ به دست آمد و کمترین مقدار تورم در  $pH=2$  حدود ۳۰٪ به دست آمد برای شناسایی ساختاری از FTIR و شناسایی حرارتی از T.G.A استفاده شد.

**کلیدواژه:** کو هیدروژل، وینیل پیرولیدون، پلی آلایل آمین هیدروکلراید، تورم.

## مقدمه

هیدروژل‌ها (شبکه‌های پلیمری آبدوست) توانایی جذب مقادیر زیاد آب را بدون از دست دادن ساختار سه بعدی خود دارند. هنگامی که تغییرات متناوب در مقدار تغییرات پارامترهای زیست محیطی مانند ترکیب حلال، دما، pH و ... رخ می‌دهد، هیدروژل‌ها، ژل‌های پاسخگو به محرک یا مواد هوشمند نامیده می‌شوند [۱]. کاربردهای اصلی آن‌ها مربوط به صنعت پزشکی (لنزهای تماسی، قرنیه‌های مصنوعی، پانسمان و پوشش بخیه‌ها، سنسورهای الکترودی) و سیستم‌های تحویل دارو است. اکثر این کاربردها نیازمند پلیمرهای زیست سازگار و زیست تخریب پذیر هستند. پلی الکترولیت‌ها پلیمرهایی هستند که به راحتی در آب حل می‌شوند و چون به داخل آب یون اضافه می‌کنند این یون‌ها در داخل آب در pH، دما، شدت یون و دارای ویژگی‌های منحصر به فرد هستند. پلی آلایل آمین هیدروکلراید به علت داشتن گروه آمین کاربردهای گسترده‌ای در صنعت تصفیه آب و تهیه فیلم طبقه طبقه (L.B.L) و تهیه سنسورها در صنعت داروسازی دارند [۲-۳].

آلیل آمین یک پلیمر کاتیونی بوده و به علت این که به راحتی به محیط آبی یون وارد می‌کند به این نوع پلیمرها، پلیمرهای کاتیونی الکترولیت می‌گویند. پلی الکترولیت‌ها در آب به مقدار بسیار زیاد یون مثبت و منفی وارد می‌کنند یون‌های مثبت و منفی در داخل آب باهم رقابت می‌کنند و در محیط‌های مختلف pH، دما و شدت یون ویژگی‌های قابل توجه‌ای را از خود نشان می‌دهند. این پلیمرهای پلی-الکترولیت در اصلاح DNA، RNA و پروتئین و ساختن فیلم‌های لایه به لایه به کار می‌روند [۴]. پلی آلایل آمین به علت متعلق شدن به پلیمرهای آلیلی وزن مولکولی خیلی کمی دارد و دلیل آن تخریب انتقال زنجیر می‌باشد یعنی با انتقال پروتون از زنجیر اصلی به روی پروتون زنجیر جانبی و برعکس از زنجیر جانبی به روی زنجیر اصلی مانع تولید پلیمر با وزن مولکولی بالا می‌شود [۴]. سپهریان و گون در کار تحقیقاتی خود این پلیمر را از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد و با

ایجاد کمپلکس بین آمین متعلق به آلایل آمین با اسیدهای معدنی مثل HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> این پلیمر را تا حدود Mw=۱۵۰۰۰ تولید کردند اما چون پلیمر ونیل آمین به علت فعالیت بالایش تولید نمی‌شود پس اهمیت این پلیمر صد چندان شده است [۴].

در این کار از یک مونومر مثل وینیل پیرولیدون که زیست سازگار می‌باشد و دارای گروه عاملی C=O و C-O<sup>-</sup> می‌باشد. این پلیمر در آب محلول است و در ابتدا در جنگ جهانی دوم به عنوان جایگزین پلاسمای خون مورد استفاده قرار گرفت و جان هزاران نفر را نجات داد، بعد از جنگ مصارف دیگر پلی وینیل پیرولیدون گسترش یافت و در سال ۱۹۵۶ تولید بالای این ماده در شرکت GAF آغاز شد. این پلیمر به دلیل حضور حلقه آمیدی بسیار قطبی و امکان تشکیل پیوند هیدروژنی در آب و بسیاری از حلال‌های دیگر حل می‌شود و در pH‌های مختلف پایدار است و نسبتاً پایداری حرارتی خوبی دارد این پلیمر وینیلی زیست تخریب پذیر نیست اما زیست سازگاری خوبی دارد. در این کار کوهیدروژل پلی (وینیل پیرولیدون - کو - آلایل آمین هیدروکلراید) با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد سنتز گردیده است که از آزو ایزو بوتیرو نیتریل به عنوان آغازگر، و متیلن بیس آکریل امید به عنوان عامل شبکه‌ساز در ۶۵ درجه سانتی‌گراد و در ۳۰:۵ ساعت در نسبت‌های ۱:۱ و ۱:۲ و ۱:۵ 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.

## مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی که در این تحقیق جهت پلیمریزاسیون و تولید هیدروژل مورد استفاده قرار گرفتند عبارت بودند از: وینیل پیرولیدون، آلایل آمین هیدروکلراید، N' و N متیلن بیس آکریل امید و آزوایزوبوتیرو نیتریل وینیل پیرولیدون که با خلوص ۹۹٪ از شرکت آلد ریچ خریداری شد.

خریداری شده مورد استفاده قرار گرفتند. آب مقطر مورد استفاده توسط دستگاه برنستد تهیه شد.

- روش های تهیه هیدروژل ها

برای تهیه هیدروژل ابتدا آلایل آمین هیدروکلراید و وینیل پیرولیدون را در مقدار مشخصی آب حل می کنیم که مقدار پلی آلایل آمین هیدروکلراید و وینیل پیرولیدون در جدول ۱ نشان داده شده است.

آلایل آمین هیدروکلراید که با خلوص ۹۹٪ از شرکت آلدریچ خریداری شد.

N، N' متیلن بیس آکریل آمید با خلوص ۹۹٪ از شرکت آلدریچ خریداری گردید و به عنوان عامل شبکه ساز 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 بالایی بوده و به صورت

جدول ۱- هیدروژل های تهیه شده از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد

نام هیدروژل	نسبت	وینیل پیرولیدون (ml)	پلی آلایل آمین هیدروکلراید (gr)	N و N' متیلن بیس آکریل آمید (gr)	آزو ایزوبوتیرونیتریل (gr)	H <sub>2</sub> O(ml)
A	۱:۱	۱/۰۶۶	۰/۰۹۲	۰/۰۰۲	۰/۰۰۲	۲
B	۱:۰/۵	۱/۰۶۶	۰/۰۴۶	۰/۰۰۲	۰۰۲/۰	۲
C	۱:۲	۱/۰۶۶	۰/۱۸۴	۰/۰۰۲	۰۰۲/۰	۲
D	Vp	۱/۰۶۶	-----	۰/۰۰۲	۰۰۲/۰	۱
E	Allylamine	-----	۰/۰۹۲	۰/۰۰۲	۰۰۲/۰	۱

تورم آن ها در محلول هایی با pH، دما و غلظت نمک های مختلف سدیم کربنات و پتاسیم کلراید مورد بررسی قرار گرفتند.

- روش تهیه pH محلول ها

- روش تهیه pH های اسیدی

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

- روش تهیه ی pH های بازی

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

مقداری عامل شبکه ساز (N و N' متیلن بیس آکریل آمید) و آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل به این محلول ها اضافه شدند این مخلوط های متفاوت در لوله های هم شکل و هم اندازه و هم قطر ریخته شدند و در حمام آب گرم ۶۵-۷۰ درجه سانتی گراد برای پنج و نیم ساعت قرار گرفتند. بعد از سنتز ژل ها از نی خارج شده و به قسمت های 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 باز وزن شده و این بار به مدت ۲۴ ساعت در داخل آن ۵۰ درجه سانتی گراد قرار داده شدند. بعد هیدروژل های خشک شده وزن شدند و میزان و درصد

- مطالعات تورم  
 هیدروژل‌های خشک شده وزن شدند و میزان و در صد تورم آن‌ها در محلول‌هایی با دما، pH و غلظت متفاوت  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و KCl مورد بررسی قرار گرفتند. در صد تورم از طریق رابطه زیر مورد محاسبه قرار گرفت.

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

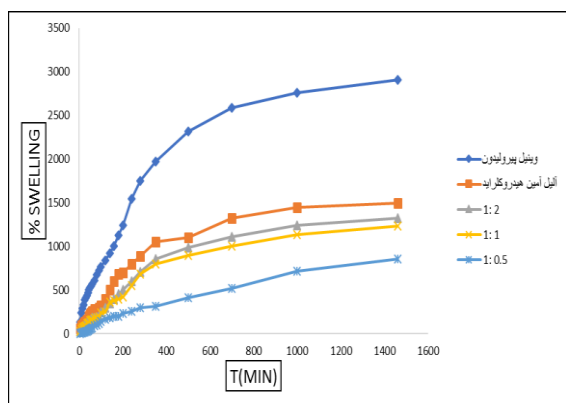
W<sub>0</sub>: وزن ژل خشک  
 W: وزن ژل متورم در زمان‌های متغیر

**یافته‌ها و بحث**

- بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌ها  
 - بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌ها در pHهای مختلف و عامل اتصال دهنده عرضی ۰/۰۰۲ گرم و دمای ۲۵ °C

محیط، آلایل آمین هیدروکلراید اسید خود را (HCL) از دست داده و جفت الکترون آزاد پیدا می‌کند که این جفت الکترون باعث افزایش زیاد تورم می‌شود. همچنین وینیل پیرولیدون در محیط‌های قلیایی به علت وجود OH<sup>-</sup> در محیط حلقه لاکتام، در وینیل پیرولیدون باز شده و موجب متورم شدن آن می‌شود، از طرفی همان طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود وینیل پیرولیدون به تنهایی به تغییرات pH پاسخی نمی‌دهد اما وقتی با نسبت‌های مولی متفاوت در کنار آلایل آمین قرار می‌گیرد و موجب باز شدن حلقه در وینیل پیرولیدون گشته و تورم افزایش پیدا می‌کند [۷-۶-۵].

- بررسی رفتار تورمی هیدروژل پلی (وینیل پیرولیدون - کو- آلایل آمین هیدروکلراید) با نسبت‌های مختلف در pH=۷ و عامل اتصال دهنده عرضی ۰/۰۰۴ گرم و دمای ۲۵ °C



شکل ۲: نمودار میزان تورم هیدروژل‌های کمپلکسی در pH=۷ و مقدار عامل اتصال دهنده عرضی ۰/۰۰۴ گرم و دمای ۲۵ °C

در شکل ۲ با توجه به نمودار در pH=۷ یعنی خنثی به علت اینکه محیط از حالت اسیدی به خنثی تغییر یافته است مقدار تورم بیشتر شده، یعنی در این حالت پیوند هیدروژنی ضعیف‌تر گشته و گروه NH متعلق به وینیل پیرولیدون به صورت جزعی تبادل یونی انجام داده و باعث افزایش تورم گشته است و همچنین آمین نیز اندکی باز شده و متورم می‌شود [۱۰-۹-۸-۵].

بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌ها در pHهای مختلف و عامل اتصال دهنده عرضی ۰/۰۰۲ گرم و دمای ۲۵ °C

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

W<sub>0</sub>: وزن ژل خشک

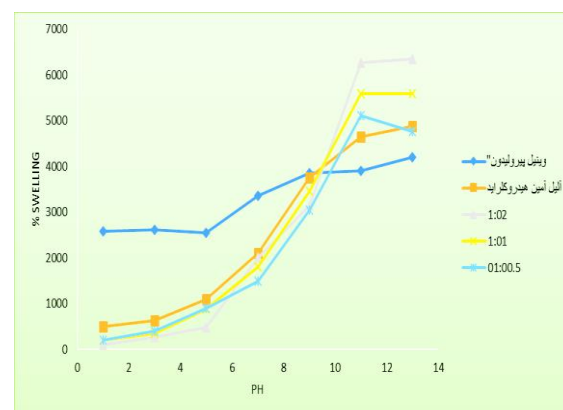
W: وزن ژل متورم در زمان‌های متغیر

## یافته‌ها و بحث

- بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌ها

- بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌ها در pHهای مختلف و عامل

اتصال دهنده عرضی ۰/۰۰۲ گرم و دمای ۲۵ °C



شکل ۱: نمودار میزان تورم هیدروژل‌ها در pHهای مختلف و عامل

اتصال دهنده عرضی ۰/۰۰۲ گرم و دمای ۲۵ °C

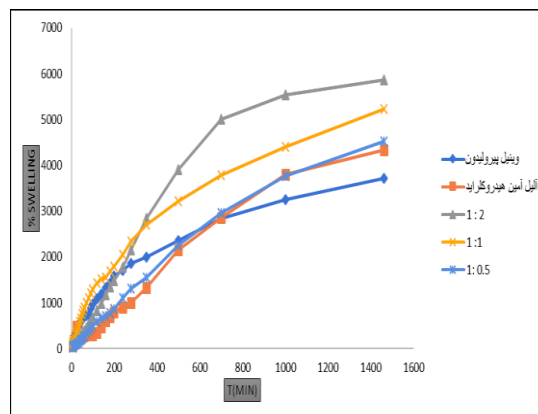
همان‌طوری که در شکل (۱) مشاهده می‌شود میزان تورم هیدروژل‌ها در دمای ۲۵ °C و در pHهای مختلف نشان داده است و چنان‌که دیده می‌شود در pHهای اسیدی چون پیوند هیدروژنی قوی ما بین دو تا پلیمر ایجاد می‌شود تورم چندانی مشاهده نمی‌شود.

همچنین وقتی محیط اسیدی هست و آمین بسته بوده و ایمپالشن یونیت افکت برقرار نشده و تورمی رو شاهد نیستیم. ولی در pHهای بالا یعنی محیط‌های قلیایی چون در هیدروژل‌ها آلایل آمین هیدروکلراید، به علت وجود OH<sup>-</sup> در

در نمودار شکل ۳ با توجه به این که محیط قلیایی هست در این جا هم نقش آمین و هم نقش وینیل پیرولیدون بیش تر می شود و تورم بیشتر شده زیرا آمین اسید خود را از دست داده و حالت در  $\text{NH}_2^+$  آمده و قدرت الکترواستاتیکی ما بین آن و وینیل پیرولیدون بیشتر شده تورم بیشتر می شود و تورم نسبت به  $\text{pH}=7$  و  $\text{pH}=2$  بیشتر می باشد. [۸-۹-۱۰].

- بررسی رفتار تورمی هیدروژل پلی (وینیل پیرولیدون - کو - آلایل آمین هیدروکلراید) با نسبت های مختلف و غلظت های مختلف  $\text{KCl}$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  در  $\text{pH}=7$ .

- بررسی رفتار تورمی هیدروژل پلی (وینیل پیرولیدون - کو - آلایل آمین هیدروکلراید) با نسبت های مختلف در  $\text{pH}=12$  و عامل اتصال دهنده عرضی  $0.004$  گرم و دمای  $25^\circ\text{C}$



شکل ۳: نمودار میزان تورم هیدروژل های کمپلکسی در  $\text{pH}=12$  و مقدار عامل اتصال دهنده عرضی  $0.004$  گرم و دمای  $25^\circ\text{C}$

جدول ۲- مقدار بیشینه تورم هیدروژل های پلی (وینیل پیرولیدون - کو - آلایل آمین هیدروکلراید) در نسبت های مختلف عامل اتصال دهنده عرضی  $0.002$  گرم -  $0.008$  گرم (و در حضور  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  در  $\text{pH}=7$ )

نسبت کوهیدروژل) وینیل پیرولیدون - آلیل آمین هیدروکلراید)	غلظت نمک $\text{Na}_2\text{CO}_3$ مولار	بیشینه تورم در عامل اتصال دهنده عرضی برابر با $0.002$ گرم	ماکسیمم تورم در عامل اتصال دهنده عرضی برابر با $0.008$ گرم	غلظت نمک $\text{Na}_2\text{CO}_3$ مولار	بیشینه تورم در عامل اتصال دهنده عرضی برابر با $0.002$ گرم	بیشینه تورم در عامل اتصال دهنده عرضی برابر با $0.008$ گرم
وینیل پیرولیدون	۰/۱	%۲۴۰۱	%۱۳۵۰	۰/۰۰۱	%۴۳۲۳	%۲۹۰۰
۱:۱	۰/۱	%۹۸۷	%۴۳۰	۰/۰۰۱	%۹۶۰	%۸۰۰
۰/۵:۱	۰/۱	%۶۰۰	%۲۰۰	۰/۰۰۱	%۵۰۰	%۳۰۰
آلیل آمین هیدروکلراید	۰/۱	%۱۷۵۰	%۱۰۰۰	۰/۰۰۱	%۳۵۶۵	%۲۲۰۰
۱:۲	۰/۱	%۱۲۰۰	%۶۸۷	۰/۰۰۱	%۲۸۸۹	%۱۸۵۰

در جدول ۲ با توجه به وجود  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  به علت اینکه نوع بار بیش‌تر و نوع یون بیش‌تر ( $2\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ ) پس تورم ژل‌ها بیش‌تر از حالت  $\text{KCl}$  می‌باشد که به صورت  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{K}^+$  وجود دارد. اما در وجود غلظت‌های مختلف نمک یعنی ۰/۰۰۱

۰/۱ مولار هرچه غلظت بیش‌تر، تورم کم‌تر و با توجه به اصل پدیده اسمز و وجود حالت دافعه یونی ژل چروکیده شده و در غلظت بیش‌تر نمک، ژل کم‌تر تورم می‌یابد.

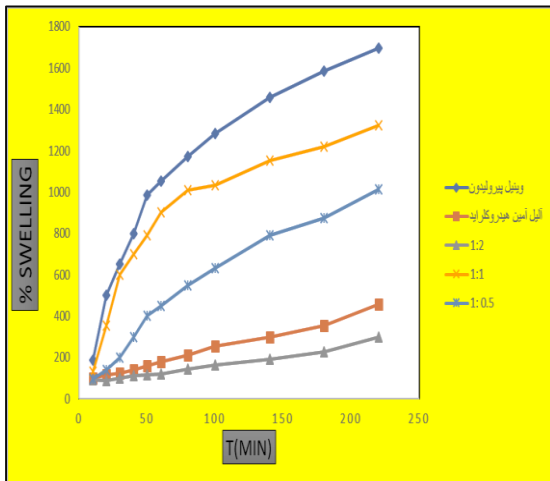
جدول ۳- مقدار بیشینه تورم هیدروژل‌های پلی (وینیل پیرولیدون - کو - آلایل آمین هیدروکلراید) در نسبت‌های مختلف عامل اتصال دهنده عرضی (۰/۰۰۲ گرم - ۰/۰۰۸ گرم) و در حضور  $\text{KCl}$  در  $\text{pH}=7$

نسبت کوهیدروژل) وینیل پیرولیدون - آلایل آمین هیدروکلراید)	غلظت نمک $\text{KCl}$ مولار	بیشینه تورم در عامل اتصال دهنده عرضی برابر با ۰/۰۰۲ گرم	بیشینه تورم در عامل اتصال دهنده عرضی برابر با ۰/۰۰۸ گرم	غلظت نمک $\text{KCl}$ مولار	بیشینه تورم در عامل اتصال دهنده عرضی برابر با ۰/۰۰۲ گرم	بیشینه تورم در عامل اتصال دهنده عرضی برابر با ۰/۰۰۸ گرم
وینیل پیرولیدون	۰/۱	٪۲۷۸۹	٪۱۰۶۷	۰/۰۰۱	٪۳۰۱۰	٪۲۰۱۵
۱:۱	۰/۱	٪۳۵۶	٪۲۰۳	۰/۰۰۱	٪۴۷۰	٪۴۲۰
۰/۵:۱	۰/۱	٪۲۲۵	٪۸۰	۰/۰۰۱	٪۱۶۵	٪۱۰۰
آلیل آمین هیدروکلراید	۰/۱	٪۴۰۰	٪۳۰۰	۰/۰۰۱	٪۱۵۲۰	٪۶۰۰
۱:۲	۰/۱	٪۲۵۰	٪۱۶۴	۰/۰۰۱	٪۶۹۰	٪۴۵۰

- بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌ها با  $\text{pH}$ های مختلف در دمای  $75^\circ\text{C}$  با توجه به افزایش دما به علت وجود کمپلکس، بین پلیمر الکترون‌دهنده و گیرنده و پیوندهای بین مولکولی و پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی از هم گسسته شده و در دماهای خیلی بالا این پیوندها حتی پاره می‌شوند بنابراین این منفذهای خالی در هیدروژل‌ها بیش‌تر شده و سرعت نفوذ آب به درون این هیدروژل‌ها بیش‌تر می‌گردد.

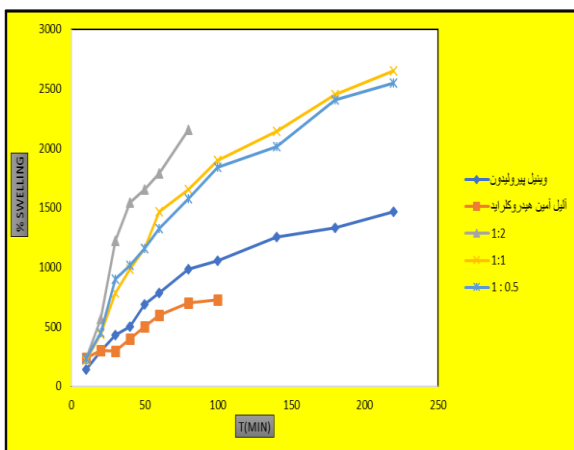
در این پروژه در  $\text{pH}$ های (۱۳-۷-۲) در دمای  $75^\circ\text{C}$  به بررسی تورم پرداخته شده است. با توجه به نتایج بدست آمده تورم در  $\text{pH}$ های اسیدی به علت قدرت بالای پیوندهای

با توجه به جدول بالا مشاهده می‌کنیم که میزان تورم هیدروژل در حضور  $\text{KCl}$  کم‌تر از  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  هست. زیرا یون کم‌تری در این حالت نسبت به  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  در محیط هست و تبادل یونی کم‌تر صورت گرفته و تورم کم هست. اما در وجود غلظت‌های مختلف نمک  $\text{KCl}$  یعنی ۰/۰۰۱ و ۰/۱ مولار هرچه غلظت نمک بیش‌تر، تورم کم‌تر و با توجه به اصل پدیده اسمز و وجود حالت دافعه یونی ژل چروکیده شده و در غلظت بیش‌تر نمک، ژل کم‌تر تورم می‌یابد [۱۰-۱۵].



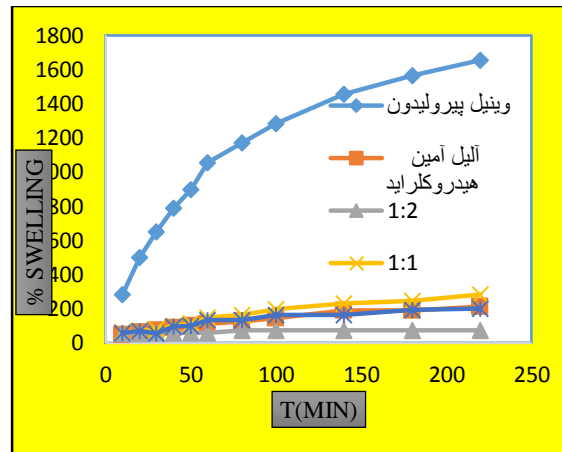
شکل ۵: نمودار میزان تورم هیدروژل پلی (وینیل پیرولیدون - کو - آلایل آمین هیدروکلراید) با نسبت های مختلف در  $pH=2$  و  $0.02\%$  گرم عامل اتصال دهنده عرضی و دمای  $T=75^{\circ}C$

در شکل ۵ و با بررسی تورم هیدروژل ها در دماهای ۷۵، ۲۵ درجه سانتی گراد در  $pH=7$  می توان به این نتیجه رسید که در دماهای بالا یعنی ۷۵ درجه سانتی گراد تورم هیدروژل ها بیش تر است و دلیل این امر در دمای  $75^{\circ}C$  برخی از پیوندهای درونی و نوع کمپلکسی که از نوع الکترو استاتیکی می باشد شکسته می شود، اما از همه مهم تر پیوند هیدروژنی ما بین دو پلیمر از همدیگر شکسته شده و باعث افزایش تورم هیدروژل ها می گردد [۵-۶].



شکل ۶: نمودار میزان تورم هیدروژل پلی (وینیل پیرولیدون - کو - آلایل آمین هیدروکلراید) با نسبت های مختلف در  $pH=13$  و  $0.02\%$  گرم عامل اتصال دهنده عرضی و دمای  $T=75^{\circ}C$

درون مولکولی و بین مولکولی و کوچک شدن حفره ها تورم کم می شود اما هر چه  $pH$  بالاتر می رود قدرت کمپلکسی کاهش یافته و تورم افزایش می یابد زیرا نوع کمپلکس و پیوندهای هیدروژنی و قدرت آن در  $pH$  بالاتر کاهش می یابد [۱۶].



شکل ۴: نمودار میزان تورم هیدروژل پلی (وینیل پیرولیدون - کو - آلایل آمین هیدروکلراید) با نسبت های مختلف در  $pH=2$  و  $0.02\%$  گرم عامل اتصال دهنده عرضی و دمای  $T=75^{\circ}C$

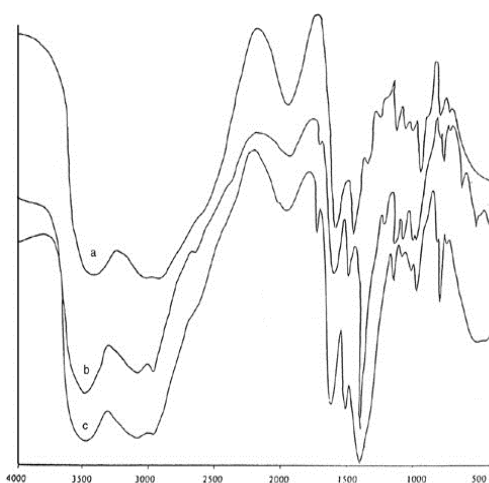
با توجه به شکل ۴ با بررسی تورم هیدروژل های با نسبت مولی متفاوت در دماهای ۷۵، ۲۵ درجه سانتی گراد در  $pH=2$  می توان به این نتیجه رسید که در دماهای بالا یعنی ۷۵ درجه سانتی گراد تورم هیدروژل ها کمی بیش تر از دماهای پایین است و دلیل این امر در دمای  $75^{\circ}C$  برخی از پیوندهای درونی و نوع کمپلکسی که از نوع الکترو استاتیکی می باشد شکسته می شود، اما از همه مهم تر پیوند هیدروژنی ما بین دو پلیمر از همدیگر شکسته نشده و خیلی کم متورم شده است [۶].

روش کار: 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 دماهی حرارت از ۰ تا ۲۶۰ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شد. سرعت حرارت ۲۰ c/min در نظر گرفته شد.

- طیف FT-IR مربوط به هیدروژل نمونه‌های (۱:۱ و ۲:۱ و ۵:۱)

(۱):



شکل ۷: طیف FT-IR مربوط به هیدروژل‌های (۱:۱ و ۲:۱ و ۵:۱) در

حضور ۰/۰۰۴ گرم عامل اتصال دهنده عرضی

با توجه به شکل ۷ همچنان که طیف اسپکتروسکوپی FT-IR، طیف‌های ۱:۱، ۱:۲، ۱:۵ و ۱:۱ کوهیدروژل‌های پلیمری دیده می‌شود.

همچنان که مشخص است پیک‌های قابل فاحش و بحث در  $1600\text{ cm}^{-1}$  و  $1450\text{ cm}^{-1}$  و در ناحیه اثر انگشتی در  $800\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود که هر چه غلظت آلایل آمین هیدروکلراید بیش تر می‌شود  $\text{NH}_2$  کششی تیزتر و  $\text{NH}_2$  پیوندی در ناحیه  $800\text{ cm}^{-1}$  (اثر انگشتی) پیوندی  $\text{NH}_2$  تغییرات عمده دیده می‌شود.

شکل ۶، با توجه به این که محیط قلیایی هست گروه آمینی تماماً باز می‌شود و گروه NH متصل به پلی وینیل پیرولیدون باز شده است و چون دما بالا هست برخی از پیوندهای درونی و نوع کمپلکسی که از نوع الکترو استاتیکی می‌باشد شکسته می‌شود، اما از همه مهم تر پیوند هیدروژنی ما بین دو پلیمر از همدیگر شکسته شده و باعث افزایش تورم هیدروژل‌ها می‌گردد [۵-۶].

- دستگاه‌های مورد استفاده

- دستگاه FT-IR

کوهیدروژل‌های سنتز شده برای شناسایی ساختاری ابتدا توسط دستگاه IR-FT مدل Elmer-Perkin استفاده شد.

روش کار: با استفاده از قرص KBr، ۰/۰۱ گرم از ماده را با ۰۹/۰ گرم از KBr مخلوط نمودیم.

سپس با استفاده از دستگاه قرص‌ساز، قرص‌های شفاف از هیدروژل‌ها با نسبت‌های (VP-Allyl) 1:1-1:2-1:0.5- amine تهیه شد و Back ground از قرص KBr گرفته شد. در این کار از Scan32 و شفافیت  $4\text{ cm}^{-1}$  استفاده شد.

- دستگاه TGA

برای بررسی حالت مقاومت حرارتی ما بین کوهیدروژل‌های تهیه شده از دستگاه TGA مدل Pyris Elmer Perkin استفاده شد.

روش کار: نمونه‌های جامد به شکل پودر به اندازه ۱۰-۵ gr در مقابل جریان نیتروژن، که سرعت جریان نیتروژن ۲۰ ml/min تنظیم شد و دماهی دمائی از  $50^\circ\text{C}$  تا  $70^\circ\text{C}$  تنظیم شد و کاهش وزن پلیمر توسط ترموگراویمتر (T.G.A) ثبت گردید.

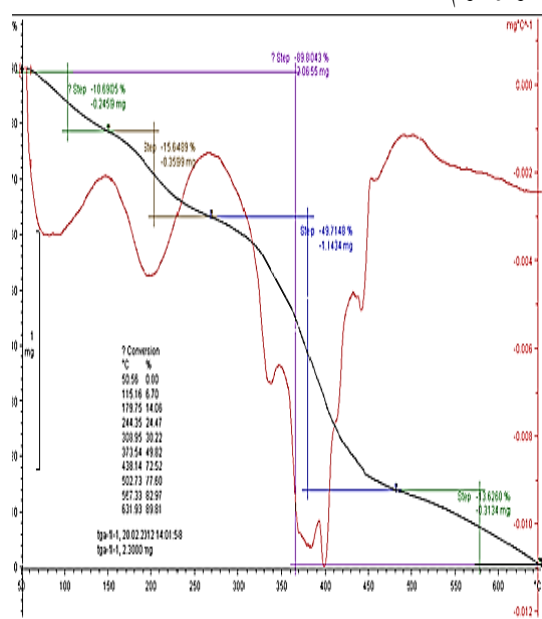
- دستگاه D.S.C

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



با توجه به شکل ۹ و با توجه به نتایج T.G.A می توان به این نتیجه رسید که حدود  $200\text{ cm}^{-1}$  شروع تخریب کلی و تا حدود  $330\text{ cm}^{-1}$  ادامه می یابد. اما هدف کلی از D.S.C به دست آوردن Tg کو-هیدروژل بود که با توجه به ترموگرام-ها پاسخ قاطع و دقیقی در این مورد نمی شود داد.

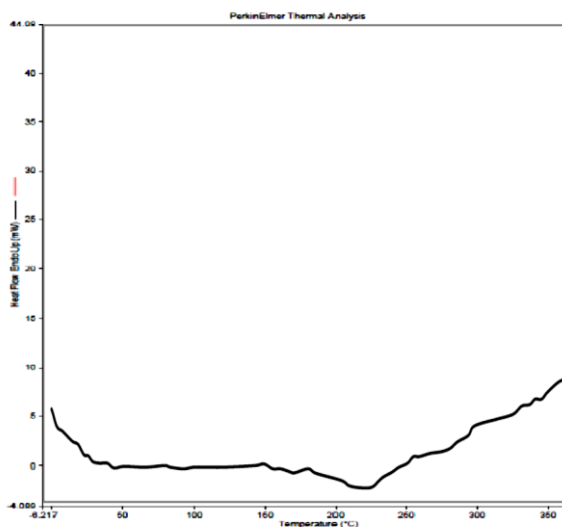
#### - ترموگرام های T.G.A



شکل ۱۰: ترموگرام T.G.A پلی ( وینیل پیرولیدون-آلیل آمین هیدروکلراید ) را به نسبت (۱:۱)

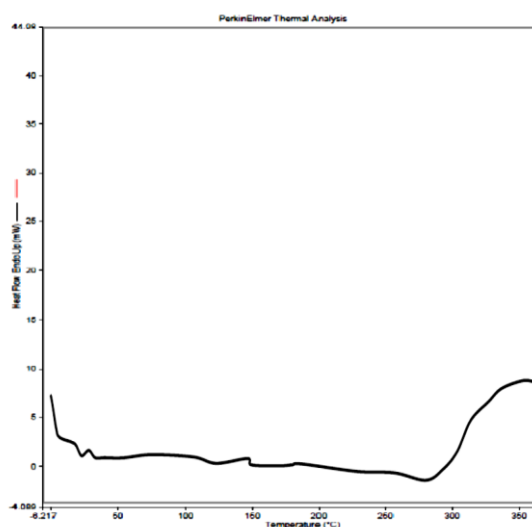
شکل ۱۰ ترموگرام T.G.A هیدروژل کو (وینیل پیرولیدون-آلیل آمین هیدروکلراید) را به نسبت (۱:۱) مولی را نشان می دهد. همانطور که از شکل مشاهده می شود، این ماده به علت داشتن گروه عاملی NH و OH رطوبت زیادی را جذب می کند پس تا  $150^{\circ}\text{C}$  که حدود ۱۰٪ ماده از بین می رود را به خروج آب از هیدروژل می توان نسبت داد و دومین تخریب از  $150^{\circ}\text{C}$  تا  $270^{\circ}\text{C}$  مربوط به خروج OH از و همچنین خروج آب از ماده نسبت داد.

#### - ترموگرام های D.S.C



شکل ۸: ترموگرام D.S.C مربوط به هیدروژل (۱:۱) پلی (وینیل پیرولیدون-کو-آلیل آمین هیدروکلراید)  $0.004$  گرم عامل اتصال دهنده عرضی

با توجه به شکل ۸ ترموگرام D.S.C فقط می توان به نتیجه کلی در مورد تخریب کلی کو-هیدروژل پلی وینیل پیرولیدون و پلی آلیل آمین هیدروکلراید به نسبت (۱:۱) در دمای تقریبی  $150\text{ cm}^{-1}$  تا  $300\text{ cm}^{-1}$  پرداخت و باز به دست آوردن Tg برای این کو-هیدروژل امکان پذیر نیست.



شکل ۹: ترموگرام D.S.C مربوط به هیدروژل (۱:۱) پلی (وینیل پیرولیدون-کو-آلیل آمین هیدروکلراید)  $0.008$  گرم عامل اتصال دهنده عرضی

رفتار تورمی هیدروژل‌ها در دماهای  $25^{\circ}\text{C}$ ،  $75^{\circ}\text{C}$  بررسی شد و در  $75^{\circ}\text{C}$  ماکزیمم تورم به مقدار تقریبی  $300\%$  در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. ماکزیمم تورم این هیدروژل‌ها در غلظت‌های متفاوت  $0.1\text{M}$ ،  $0.01\text{M}$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{KCl}$  بررسی شد و در حضور  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  کو- هیدروژل‌ها تورم بیش‌تری نسبت به  $\text{KCl}$  نشان دادند و همچنین با افزایش مقدار نمک نیز در هر دو نوع نمک تورم کاهش پیدا می‌کرد.

### منابع

- [1] Flory, P.J., 1953, Principle of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca Ny.
- [2] Park, T.G., Hoffman, A.S., 1992, Synthesis and characterization of pH and/or temperature - sensitive hydrogels jAppl. Polym. Sci., 46, 659-67.
- [3] Kotlyarskii, I.V., Bbaranovskii, V.Y., Etlis, V.S., Kabanov, V.A., 1989, Polymerization of methacrylic - acid in Benzen in the presence poly-vinyl pyrrolidone, vysokomol. Soyed .A31:No.9, 1893-1897 .
- [4] sepehrian azar, A., guvan, O., 2008, hacettepe university department of chemical engineering divisson of polymer science, 10-30.
- [5] Liu, B., Hu, J., 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).
- [6] Bell, C.L., Peppas, N.A., 1994, Poly (methacrylic acid -g-ethylene glycol) as pH- responsive biomedical materials. MRSSymp. Proceed ., 331, 199-204.
- [7] Gehrke, S.H., 1993, Synthesis, equilibrium swelling, kinetics, permeability and applications of environmentally responsive gels. Adv. Polym. Sci, 110, 81-144.
- [8] Karger, B.L., Snyder, L.R., Horvath, C., 1973, An introduction to separation science, Wiley, New York.
- [9] Shailesh, K., Dhoke, b., S. Palraj, a., K. Maruthan, a., Selvaraj, M., 2007, Preparation and characterization of heat-resistant interpenetrating polymer network (IPN), Progress in Organic Coatings 21-27.
- [10] YuXi, Zhang., FeiPeng, Wu., MiaoZhen, Li., ErJian, Wang., 2005, pH switching on-off semi-IPN hydrogel based on cross-linked poly (acrylamide- co-acrylic acid) and linear poly allyamine, Polymer 7695-7700.
- [11] Ren, Jing., Zhang, Yanqun., Li, Jiuqiang., Ha, Hongfei., 2001, Radiation synthesis and characteristic of IPN hydrogel scomposed of poly(diallyldimethy lammonium chloride) and Kappa-Carrageenan, Radiation Physics and Chemistry 277-281.
- [12] Seon, Jeong kim., Seung, Gil Yoon., Young Moo, Lee., Sun., I, kim., 2003, Electrical sensitive behavior of poly(vinyl alcohol)/ poly (diallyldime thy lammonium chloride) IPN hydrogel, Sensors and Actuators B 286-291.
- [13] Miaomiao, Liu., Haijia, Su., Tianwei, Tan., 2012, Synthesis and properties of thermo- and pH-sensitive poly (N- isopropylacrylamide) poly aspartic acid IPN hydrogels, Carbohydrate Polymers 2425- 2431.
- [14] Osada, Y., Okuzaki, H., Hori, H., 1992, A polymer gel with electrically driven motility 355, 242-244.
- [15] Gong, J.P., Nitta, T., Osada, Y., 1994, Electrokinetic modeling of the contractile phenomena of polyelectrolyte gels, J. Phys. Chem. 98, 9583-9587.

تخریب بعدی از  $330^{\circ}\text{C}$  شروع و تا  $370^{\circ}\text{C}$  ادامه می‌یابد که آن را به کربوکسیلاسیون می‌توان نسبت داد و یا به تخریب و جدایی  $\text{C}=\text{O}$  از پلی وینیل پیرولیدون می‌توان نسبت داد. که حدود  $50\%$  ماده تخریب شده است و در مرحله‌ی آخر  $370^{\circ}\text{C}$  تا  $480^{\circ}\text{C}$  ادامه می‌یابد حدود  $90\%$  ماده تخریب می‌شود که آن را می‌توان به قطع زنجیر اصلی و تخریب کلی هیدروژل و تبدیل به کربن سیاه نام برد.

### نتیجه‌گیری

کو هیدروژل (وینیل پیرولیدون-آلیل آمین هیدروکلراید) در نسبت‌های  $1:1$ ،  $1:0.5$ ،  $1:2$  و هیدروژل آلیل آمین- هیدروکلراید بصورت خالص و هیدروژل وینیل پیرولیدون به صورت خالص با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در مدت ۵ ساعت و ۳۰ دقیقه در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  تهیه شد. رفتار ساختاری این کو-هیدروژل‌ها با استفاده از دستگاه FT-IR و رفتار حرارتی آن‌ها با استفاده از دستگاه T.G.A و D.S.C بررسی شد.

در ترموگرام T.G.A هیدروژل کو (وینیل پیرولیدون-آلیل آمین هیدروکلراید) به علت داشتن گروه عاملی  $\text{NH}$  و  $\text{OH}$  رطوبت زیادی را جذب می‌کند پس تا  $150^{\circ}\text{C}$  حدود  $10\%$  ماده از بین می‌رود.

دومین تخریب از  $150^{\circ}\text{C}$  تا  $270^{\circ}\text{C}$  است. تخریب بعدی از  $330^{\circ}\text{C}$  شروع و تا  $370^{\circ}\text{C}$  ادامه می‌یابد که آن را به کربوکسیلاسیون می‌توان نسبت داد و در مرحله‌ی آخر،  $370^{\circ}\text{C}$  تا  $480^{\circ}\text{C}$  ادامه می‌یابد حدود  $90\%$  ماده تخریب می‌شود که آن را می‌توان به قطع زنجیر اصلی و تخریب کلی هیدروژل و تبدیل به کربن سیاه نام برد.

در طیف اسپکتروسکوپی FT-IR همچنان که مشخص است پیک‌های قابل فاحش و بحث در  $1600\text{ cm}^{-1}$  و  $1450\text{ cm}^{-1}$  و در  $1100\text{ cm}^{-1}$  و در ناحیه اثر انگشتی در  $800\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

رفتار تورمی این هیدروژل‌ها در pH های ۲ و ۷ و ۱۳ بررسی شد و در  $\text{pH}=13$  و در نسبت  $1:1$  و  $1:2$  بیش‌ترین تورم به دست آمد.

[16] Bennour,S, and Louzri, F., 2014, Study of Swelling Properties and Thermal Behavior of Poly(N,N-Dimethylacrylamide-co-Maleic Acid) Based Hydrogels, Hindawi Publishing Corporation Advances in Chemistry Volume Article ID 147398, 10 pages.