



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال دهم، شماره‌ی ۳۷
زمستان ۱۳۹۷، صفحات ۲۵-۱۵

تهیه و شناسایی کوهیدروژل (وینیل پیرولیدون- متاکریلیک اسید) به روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد

امیر سپهریان آذر

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

Email: amir_sepehrianazar@yahoo.com

افسانه محمدپور

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

Email: Afsanehmohammadpour76@gmail.com

حامد علمی

گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات تهران، تهران، ایران

Email: elmi.hamed@yahoo.com

چکیده

هیدروژل‌ها پلیمرهای سه بعدی هستند که در آب حل نمی‌شوند بلکه تورم می‌یابند. یکی از مهم‌ترین ویژگی فیزیکی هیدروژل‌ها تورم آن‌ها در آب است. پلی وینیل پیرولیدون به علت زیست سازگار بودنش کاربردهای وسیعی دارد. متاکریلیک اسید به علت دارا بودن گروه COOH نیز کاربردهای زیادی دارد. در این پروژه با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد و مدت ۵ ساعت و ۴۵ دقیقه با استفاده از A.I.B.N به عنوان آغازگر و متیلن بیس آکریل آمید به عنوان عامل شبکه‌ساز، کوهیدروژل‌های (وینیل پیرولیدون-متاکریلیک اسید) تهیه شدند سپس در pHهای مختلف و دماهای مختلف و شدت یون‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند و ماکزیمم تورم در $pH=12$ و در نسبت ۱:۱ برابر ۸۰۰٪ و مینیمم تورم در $pH=2$ در نسبت ۱:۲ به دست آمد. برای شناسایی ساختاری از FTIR و شناسایی حرارتی از T.G.A استفاده شد و ماکزیمم تخریب برای این کوهیدروژل‌ها در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد در اثر کثرت تورم بود.

کلیدواژه: هیدروژل، پلیمریزاسیون، تورم، T.G.A.

مقدمه

پلیمرها می‌توانند به شکل شبکه باشند، آن‌ها می‌توانند در هر محلولی غیرقابل حل بوده و زمانی که در حلال‌های مناسب قرار گیرند بعد از مدت معینی شروع به گسترش یافتن کنند. هیدروژل‌ها قالب‌های پلیمری مقطاعی هستند که قادرند مقادیر زیادی آب را جذب کرده و متورم شوند تا به حالت تعادل برسند. بنابراین ممکن است به‌طور فیزیکی یا شیمیایی برای حفظ یکپارچگی ساختارشان به همدیگر متصل شوند [۱]. هیدروژل‌ها معمولاً از مولکول‌های پلیمر آبدوست ساخته می‌شوند که اتصال عرضی دلخواه دارند.

یکی از ویژگی‌های مهم هیدروژل‌های سنتز شده این است که باید از استحکام کافی برخوردار باشند، تا پس از جذب آب ساختار خود را از دست نداده و لزج و جاری نشوند. برای افزایش استحکام هیدروژل‌ها به نوعی درصد شبکه‌ای شدن زنجیره‌ها مهم است. مسلماً با افزایش غلظت عامل شبکه‌سازی می‌توان استحکام ژل‌ها را افزایش داد [۲]. افزایش شبکه‌ای شدن به دلیل کاهش فضاهای خالی میان زنجیره‌ها، باعث کاهش قدرت جذب آب هیدروژل می‌گردد. با این وجود، درجات بالاتر شبکه‌سازی، ژل‌های شکننده ایجاد می‌کند از این رو بایستی توجه کرد. وارد شدن کومونومرهایی که در تشکیل پیوند هیدروژنی شرکت می‌کنند استحکام ژل‌ها را افزایش می‌دهد هیدروژل‌ها به خاطر کشسانی در برابر اعمال فشار شبیه لاستیک‌های طبیعی است [۳-۵].

در این کار کوپلیمر هیدروژل و نیل پیرولیدون- متاکریلیک اسید با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد سنتز گردیده است که از آزو ایزو بوتیرونیتریل به‌عنوان آغازگر و متیلن بیس آکریل امید به‌عنوان عامل شبکه‌سازی در ۶۵ درجه سانتی‌گراد و در ۵:۴۵ ساعت در نسبت‌های ۱:۱ و ۱:۲ و ۱:۵ خوراک به‌دست 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: متاکریلیک اسید که به‌عنوان مونومر استفاده شد و با خلوص ۹۹٪ از شرکت آلدریچ خریداری شد.

وینیل پیرولیدون که به‌عنوان مونومر دوم مورد استفاده قرار گرفت با خلوص ۹۹٪ از شرکت آلدریچ تهیه گردید. N,N' متیلن بیس آکریل آمید با خلوص ۹۹٪ از شرکت آلدریچ خریداری گردید و به‌عنوان عامل شبکه‌سازی مورد استفاده قرار گرفت.

آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) از شرکت مرک تهیه شد و به‌عنوان آغازگر مورد استفاده قرار گرفت. این مواد دارای کیفیت و خلوص بالایی بوده و به‌صورت خریداری شده مورد استفاده قرار گرفتند. آب مقطر مورد استفاده توسط دستگاه برنستد تهیه شد.

- روش‌های تهیه هیدروژل‌ها

برای تهیه هیدروژل متاکریلیک اسید ۰/۸۱ میلی‌لیتر متاکریلیک اسید و ۰/۰۲ گرم آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل با هم مخلوط شدند، چون آزوبیس بوتیرونیتریل در آب غیر محلول می‌باشد ابتدا در متاکریلیک اسید حل گردید. مقداری عامل شبکه‌سازی (N,N' متیلن بیس آکریل آمید) و آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل به این محلول‌ها اضافه شدند. مقادیر استفاده شده از این مواد ۰/۰۲ گرم بود و برای تهیه وینیل پیرولیدون نیز ۱/۰۶۶ میلی‌لیتر وینیل پیرولیدون با همان مقدار شروع کننده و عامل اتصال‌دهنده عرضی استفاده شد. این مخلوط‌های متفاوت در لوله‌های (نی‌های) هم شکل و هم اندازه و هم قطر ریخته شدند و در آون در ۶۵ درجه سانتی‌گراد برای ۵ ساعت 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 مجدداً وزن شده و این بار

هیدروژل‌های خشک شده وزن شدند و میزان و درصد تورم آن‌ها در محلول‌هایی با $\text{pH}=7$ و غلظت متفاوت کلرید سدیم و سدیم کربنات مورد بررسی قرار گرفتند. در صد تورم از طریق رابطه زیر مورد محاسبه قرار گرفت.

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

m_0 : وزن ژل خشک

m : وزن ژل متورم در زمان‌های متغیر

جدول شماره (۱) مقدار بیشینه تورم کوهیدروژل‌های متاکریلیک اسید - وینیل پیرولیدون در نسبت‌های مختلف عامل اتصال‌دهنده عرضی (۰/۰۰۲ گرم - ۰/۰۰۸ گرم) و در حضور NaCl در $\text{pH}=7$ نشان می‌دهد.

به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند در این مطالعه نسبت‌های تهیه شده به ترتیب عبارتند از ۱:۱ و ۱:۲ و ۱:۵ و همچنین طی سنتزهای مختلف مقدار عامل اتصال‌دهنده از ۰/۰۰۲ تا ۰/۰۰۸ گرم متغیر بود.

- 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

جدول ۱- مقدار بیشینه تورم کوهیدروژل‌های (متاکریلیک اسید - وینیل پیرولیدون) در نسبت‌های مختلف عامل اتصال‌دهنده عرضی (۰/۰۰۲ گرم - ۰/۰۰۸ گرم) و در حضور NaCl در $\text{pH}=7$

نسبت کو هیدروژل‌ها	غلظت نمک NaCl مولار	Max تورم در عامل اتصال‌دهنده عرضی برابر با ۰/۰۰۲ گرم	max تورم در عامل اتصال‌دهنده عرضی برابر با ۰/۰۰۸ گرم	غلظت نمک NaCl مولار	تورم در عامل اتصال‌دهنده عرضی برابر با ۰/۰۰۲ گرم	تورم در عامل اتصال‌دهنده عرضی برابر با ۰/۰۰۸ گرم
وینیل پیرولیدون	۰/۱	%۲۷۸۹	%۱۰۶۷	۰/۰۰۱	%۳۰۱۰	%۲۰۱۵
متاکریلیک اسید	۰/۱	%۳۵۶	%۲۰۳	۰/۰۰۱	%۴۷۰	%۴۲۰
۱:۲	۰/۱	%۲۲۵	%۸۰	۰/۰۰۱	%۱۶۵	%۱۰۰
۱:۱	۰/۱	%۴۰۰	%۳۰۰	۰/۰۰۱	%۱۵۲۰	%۶۰۰
۰/۵:۱	۰/۱	%۲۵۰	%۱۶۴	۰/۰۰۱	%۹۶۰	%۴۵۰

جدول ۲- مقدار بیشینه تورم کوهیدروژل‌های (متاکریلیک اسید-وینیل پیرولیدون) در نسبت‌های مختلف عامل اتصال دهنده عرضی (۰/۰۰۲-۰/۰۰۸ گرم) و در حضور Na_2CO_3 در $\text{pH}=7$

نسبت کوهیدروژل‌ها	غلظت نمک Na_2CO_3 مولار	Max تورم در عامل اتصال دهنده عرضی برابر با ۰/۰۰۲ گرم	تورم در max عامل اتصال دهنده عرضی برابر با ۰/۰۰۸ گرم	غلظت نمک Na_2CO_3 مولار	تورم در عامل max اتصال دهنده عرضی برابر با ۰/۰۰۲ گرم	تورم در عامل max اتصال دهنده عرضی برابر با ۰/۰۰۸ گرم
وینیل پیرولیدون	۰/۱	%۲۴۰۱	%۱۳۵۰	۰/۰۰۱	%۴۳۲۳	%۲۹۰۰
متاکریلیک اسید	۰/۱	%۹۸۷	%۴۳۰	۰/۰۰۱	%۹۶۰	%۸۰۰
۱:۲	۰/۱	%۶۰۰	%۲۰۰	۰/۰۰۱	%۵۰۰	%۳۰۰
۱:۱	۰/۱	%۱۷۵۰	%۱۰۰۰	۰/۰۰۱	%۳۵۶۵	%۲۲۰۰
۰/۵:۱	۰/۱	%۱۲۰۰	%۶۸۷	۰/۰۰۱	%۲۸۸۹	%۱۸۵۰

روش کار: با استفاده از قرص KBr ، ۰/۰۱ گرم از ماده را با ۰/۰۹ گرم از KBr مخلوط نمودیم. سپس با استفاده از دستگاه قرص ساز، قرص‌های شفاف از کوهیدروژل‌ها با نسبت‌های (۱:۱)، (۱:۰/۵)، (۱:۲) تهیه شد و Background از قرص KBr گرفته شد. در این کار از Scan ۳۲ و شفافیت 4 cm^{-1} استفاده شد.

- دستگاه TGA

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

روش کار: نمونه‌های جامد به شکل پودر به اندازه‌ی ۵ gr - ۲۰ در مقابل جریان نیتروژن، که سرعت جریان نیتروژن ۲۰ ml/min تنظیم شد و دامنه‌ی دمائی از 10°C تا 700°C تنظیم شد و کاهش وزن پلیمر توسط ترموگراویمتری (T.G.A) ثبت گردید.

در جدول بالا با توجه به وجود Na_2CO_3 به علت اینکه نوع بار (CO_3^{2-} و Na^+) بیش تر است پس تورم ژل‌ها بیش تر از حالت NaCl می‌باشد که به صورت Na^+ و Cl^- وجود دارد. اما در وجود غلظت‌های مختلف نمک یعنی ۰/۰۰۱ و ۰/۱ هرچه غلظت بیش تر، تورم کم تر می‌شود و با توجه به اصل پدیده اسمز وجود حالت دافعه یونی ژل چروکیده شده و در غلظت بیش تر نمک، ژل کم تر تورم می‌یابد.

با توجه به جدول ۱ و ۲ مشاهده می‌کنیم که میزان تورم هیدروژل در حضور NaCl کم تر از Na_2CO_3 زیرا یون کم-تری در این حالت در محیط هست و تبادل یونی کم تر صورت گرفته و تورم کم هست. اما در وجود غلظت‌های مختلف نمک NaCl یعنی ۰/۰۰۱ و ۰/۱ هرچه غلظت بیش تر، تورم کم تر و با توجه به اصل پدیده اسمز وجود حالت دافعه یونی ژل چروکیده شده و در غلظت بیش تر نمک، ژل کم تر تورم می‌یابد.

- دستگاه‌های مورد استفاده

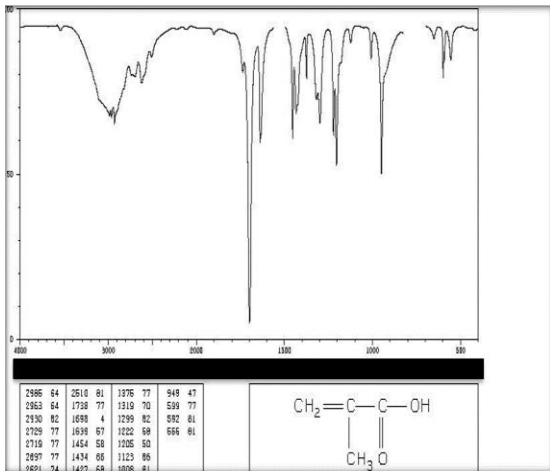
- FT-IR

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

نتایج و بحث

- طیف های FT-IR

طیف FT-IR مربوط به منومر وینیل پیرولیدون در شکل ۱ و گروه های عاملی مربوطه در جدول ۳ نشان داده شده است.

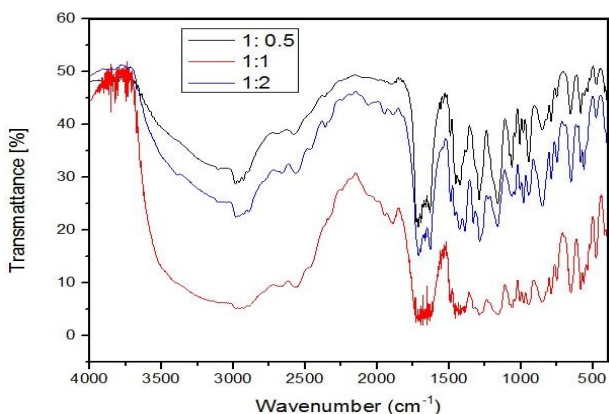


شکل ۲: طیف FT-IR مربوط به منومر متاکریلیک اسید

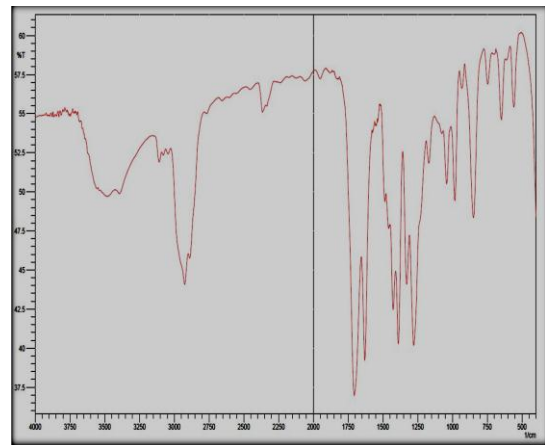
جدول ۴- گروه های عاملی منومر متاکریلیک اسید به طول موج مشخص آن

طول موج	گروه عاملی
3400 cm ¹ - 3500 cm ¹	Stretching OH
1700 cm ¹ - 1750 cm ¹	C=O 16
2700 cm ¹ - 2900 cm ¹	Stretching CH ₂
1200 cm ¹ - 1400 cm ¹	banding CH ₂
1100 cm ¹ - 1200 cm ¹	CH banding

- طیف FT-IR مربوط به منومر نمونه های (۱:۰/۵) و (۲:۱) و (۱:۰/۵)



شکل ۳: طیف FT-IR مربوط به منومر نمونه های (۱:۰/۵) و (۲:۱) و (۱:۰/۵)



شکل ۱: طیف FT-IR مربوط به منومر وینیل پیرولیدون

جدول ۳- گروه های عاملی منومر وینیل پیرولیدون مربوط به طول موج مشخص آن

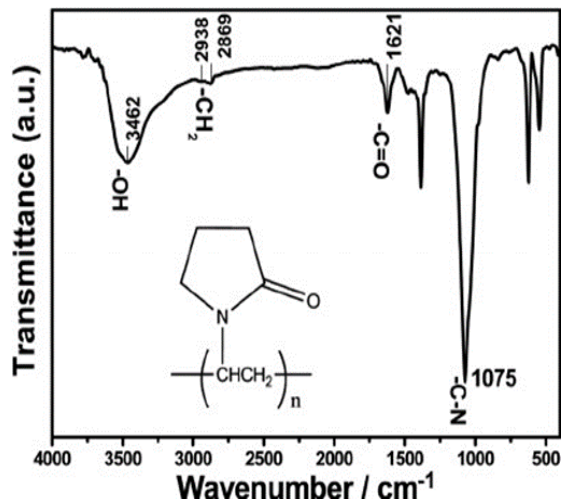
طول موج	گروه عاملی
3400 cm ¹ - 3600 cm ¹	Stretching OH
1600 cm ¹ - 1650 cm ¹	C=O 16
2800 cm ¹ - 2900 cm ¹	Stretching CH ₂
1400 cm ¹ - 1200 cm ¹	banding CH ₂
1450 cm ¹ - 1350 cm ¹	C—O ⁻
1300 cm ¹ - 1200 cm ¹	CH
1100 cm ¹ - 1200 cm ¹	CN

- طیف FT-IR مربوط به منومر متاکریلیک اسید

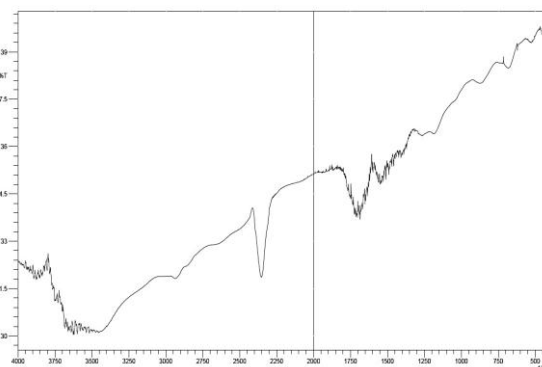
جدول ۵- گروه‌های عاملی مربوط به منومر نمونه‌های (۱:۱و۲:۱) و (۱۰:۵) به طول موج مشخص آن

جدول ۷- گروه‌های عاملی هیدروژل وینیل پیرولیدون به طول موج مشخص آن

جدول ۶- گروه‌های عاملی هیدروژل متاکریلیک اسید به طول موج مشخص آن



شکل ۵: طیف FT-IR مربوط به هیدروژل وینیل پیرولیدون



شکل ۴: طیف FT-IR مربوط به هیدروژل متاکریلیک اسید

طول موج	گروه عاملی
3400 cm ¹ - 3600 cm ¹	Stretching OH
1600 cm ¹ - 1650 cm ¹	C=O
2800 cm ¹ - 2900 cm ¹	Stretching CH ₂
1400 cm ¹ - 1200 cm ¹	banding CH ₂
1450 cm ¹ - 1350 cm ¹	C—O ⁻
1300 cm ¹ - 1200 cm ¹	CH
1000 cm ¹ - 1100 cm ¹	CN

طول موج	گروه عاملی
3500 cm ¹ - 3600 cm ¹	Stretching OH
1600 cm ¹ - 1650 cm ¹	C=O
2800 cm ¹ - 2900 cm ¹	Stretching CH ₂
1400 cm ¹ - 1200 cm ¹	banding CH ₂
1450 cm ¹ - 1350 cm ¹	C—O ⁻
1300 cm ¹ - 1200 cm ¹	CH

با توجه به شکل ۵-۲ مشاهده می‌شود که گروه عاملی C=O واسطه به حلقه در ناحیه ۱۶۲۱ cm⁻¹ مشخص می‌باشد، همچنین پیوندی در ناحیه ۱۰۷۵ cm⁻¹ دیده می‌شود، در ناحیه ۳۴۶۲ cm⁻¹ نیز کششی قابل مشاهده است. و در ناحیه ۲۸۰۰ cm⁻¹ تا ۲۹۰۰ cm⁻¹ نیز کششی و در ۱۴۰۰ cm⁻¹ نیز بصورت پیوندی قابل مشاهده می‌باشد.

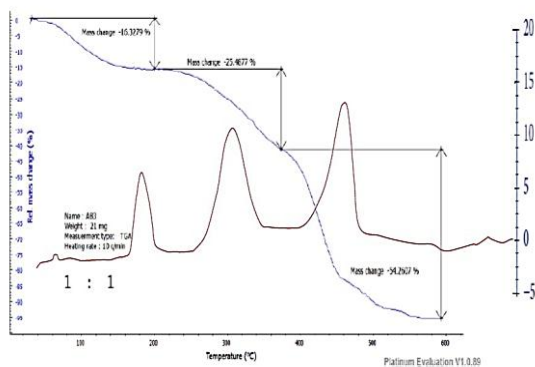
با توجه به شکل ۴-۲ می‌توان چنین توضیح داد که در ناحیه ۳۵۰۰ cm⁻¹ تا ۳۷۵۰ cm⁻¹، کششی و در ناحیه ۲۹۰۰ cm⁻¹ تا ۲۸۰۰ cm⁻¹، کششی در ناحیه

جدول ۸- گروه‌های عاملی هیدروژل نمونه‌های (۱:۲ و ۱:۵ و ۱:۰/۵) در حضور ۰/۰۰۸ گرم عامل اتصال دهنده عرضی

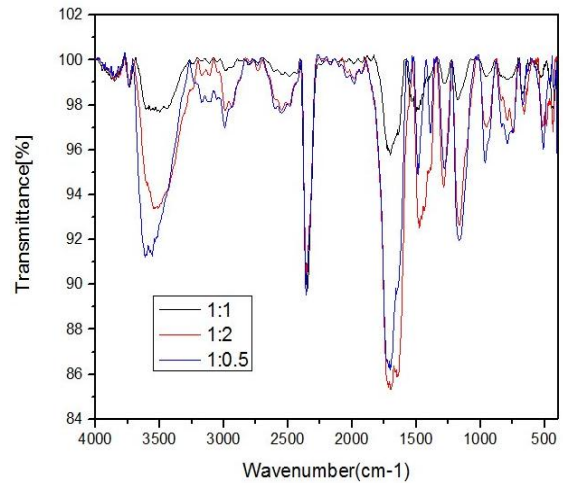
طول موج	گروه عاملی
3500 cm ¹ - 3600 cm ¹	Streching OH
1600 cm ¹ - 1650 cm ¹	C=O 16
2800 cm ¹ - 2900 cm ¹	Streching CH ₂
1400 cm ¹ - 1200 cm ¹	banding CH ₂
1450 cm ¹ - 1350 cm ¹	C—O ⁻
1300 cm ¹ - 1200 cm ¹	CH
1000 cm ¹ - 1100 cm ¹	CN

با توجه به نمودارها و جداول گروه‌های عاملی مربوط به هر کدام، مشخص می‌شود که تفاوت طیف هیدروژل با منومر در داشتن شدت پیک گروه OH و C=O می‌باشد، که در طیف‌های مربوط به منومر متاکریلیک اسید گروه کربونیل به صورت شدت دار ولی در هیدروژل متاکریلیک به صورت پهن نمایان هست. همچنین طیف مربوط به OH در هیدروژل متاکریلیک اسید بصورت عریض اما در منومر متاکریلیک اسید گروه OH پیک تیزتری را ایجاد کرده است، و چون در هیدروژل متاکریلیک اسید شاهد ایجاد کمپلکس هستیم پس در نتیجه پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی بصورت پهن نمایان می‌شوند.

- ترموگرام‌های T.G.A



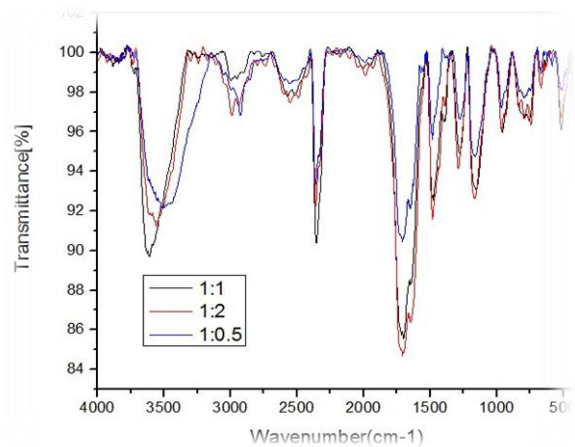
شکل ۸: ترموگرام T.G.A پلی متاکریلیک اسید و پلی وینیل پیرولیدون به نسبت ۱:۱



شکل ۶: طیف FT-IR مربوط به هیدروژل نمونه‌های (۱:۲ و ۱:۵ و ۱:۰/۵) در حضور ۰/۰۰۲ گرم عامل اتصال دهنده عرضی

جدول ۷- گروه‌های عاملی هیدروژل نمونه‌های (۱:۲ و ۱:۵ و ۱:۰/۵) در حضور ۰/۰۰۲ گرم عامل اتصال دهنده عرضی

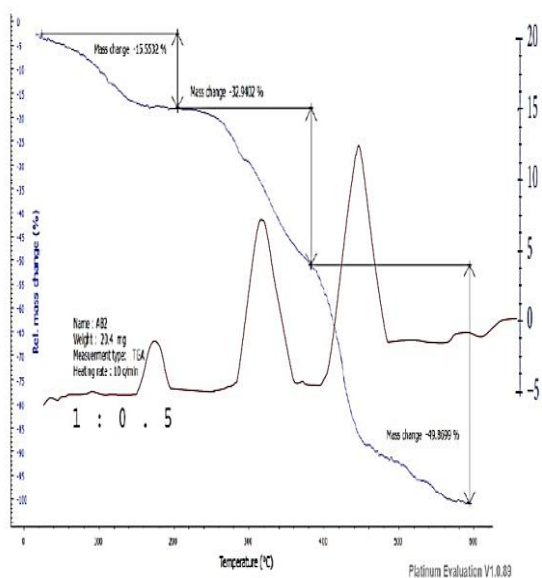
طول موج	گروه عاملی
3500 cm ¹ - 3600 cm ¹	Streching OH
1600 cm ¹ - 1650 cm ¹	C=O 16
2800 cm ¹ - 2900 cm ¹	Streching CH ₂
1400 cm ¹ - 1200 cm ¹	banding CH ₂
1450 cm ¹ - 1350 cm ¹	C—O ⁻
1300 cm ¹ - 1200 cm ¹	CH
1000 cm ¹ - 1100 cm ¹	CN



شکل ۷: طیف FT-IR مربوط به هیدروژل نمونه‌های (۱:۲ و ۱:۵ و ۱:۰/۵) در حضور ۰/۰۰۸ گرم عامل اتصال دهنده عرضی

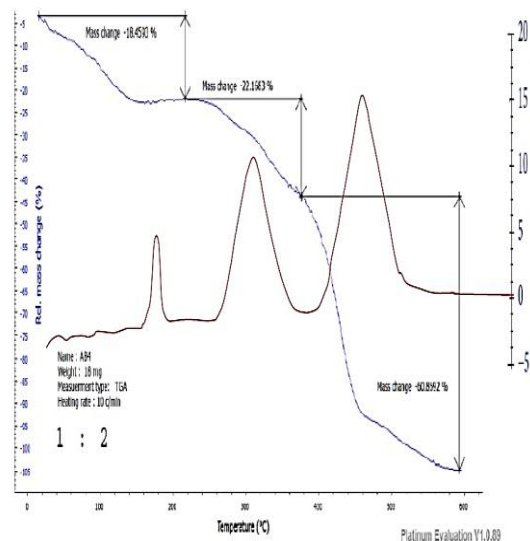
شکل ۹ ترموگرام T.G.A. هیدروژل پلی متاکریلیک اسید و پلی وینیل پیرولیدون در نسبت (۱:۲) را نشان می‌دهد. همان طور که از شکل مشخص است خروج آب از 190°C تا 200°C مشاهده می‌شود که حدود ۱۸٪ ماده از بین می‌رود. از 200°C تا 380°C دوباره حدود ۲۰٪ ماده تخریب می‌شود که آن را به خروج OH از پلی متاکریلیک اسید می‌توان نسبت داد.

تخریب دیگر از 380°C تا 450°C شکل می‌گیرد که آن را به دکربوکسیلاسیون گروه کربونیل و یا به تخریب پلی وینیل پیرولیدون می‌شود نسبت داد که حدود ۶۰٪ ماده تخریب می‌شود و از 450°C تا 600°C به تخریب کلی زنجیر پلی متاکریلیک اسید و وینیل پیرولیدون و به کربن سیاه شدن ماده می‌توان نسبت داد.



شکل ۱۰: ترموگرام T.G.A. هیدروژل پلی متاکریلیک اسید و پلی وینیل پیرولیدون به نسبت ۱:۰/۵

شکل ۸ ترموگرام T.G.A. پلی متاکریلیک اسید و وینیل پیرولیدون را به نسبت (۱:۱) مولی را نشان می‌دهد. همان طور که از شکل مشاهده می‌شود این ماده به علت داشتن گروه عاملی NH (پلی وینیل پیرولیدون و OH (پلی متاکریلیک اسید) رطوبت زیادی را جذب می‌کند پس تا 200°C که حدود ۱۶٪ ماده از بین می‌رود را به خروج آب از هیدروژل می‌توان نسبت داد و دومین تخریب از 200°C تا 350°C مربوط به خروج OH از پلی متاکریلیک اسید و همچنین خروج آب از ماده نسبت داد. تخریب بعدی از 380°C شروع و تا 440°C ادامه می‌یابد که آن را به دکربوکسیلاسیون پلی متاکریلیک اسید می‌توان نسبت داد و یا به تخریب و جدایی C=O از پلی متاکریلیک اسید می‌توان نسبت داد، که حدود ۵۰٪ ماده تخریب شده است و در مرحله‌ی آخر 470°C تا 600°C ادامه می‌یابد حدود ۹۰٪ ماده تخریب می‌شود که آن را می‌توان به قطع زنجیر اصلی و تخریب کلی هیدروژل و تبدیل به کربن سیاه نام برد.

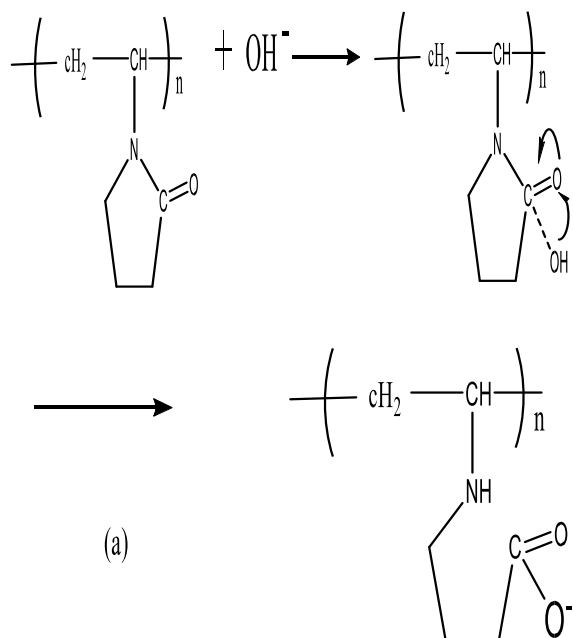


شکل ۹: ترموگرام T.G.A. هیدروژل پلی متاکریلیک اسید و پلی وینیل پیرولیدون به نسبت ۱:۲

چنان که دیده می‌شود در pH های اسیدی چون پیوند هیدروژنی قوی ما بین دو تا پلیمر ایجاد می‌شود تورم چندانی مشاهده نمی‌شود (شکل b) ولی در pH های بالا یعنی محیط-های قلیایی چون هیدروژل متاکریلیک اسید از pH=۴ به بعد چون در بالای pKa قرار می‌گیرد.

گروه کربوکسیلیک اسید موجود در ترکیب متاکریلیک اسید تغییر کانفورماسیون داده و بر پیوند هیدروژنی زنجیره غلبه کرده و به محیط H^+ می‌دهد و بصورت یون کربوکسیلات در می‌آید و مقدار تورم افزایش می‌یابد و همچنین وینیل پیرولیدون باز شده و موجب متورم شدن آن می‌شود (شکل a).

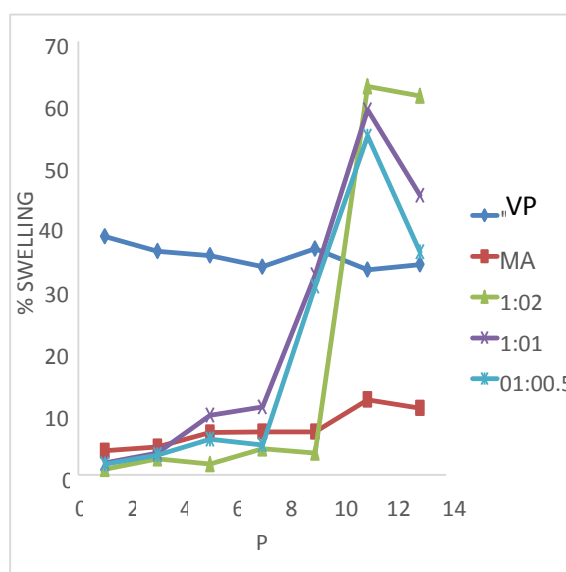
از طرفی همان‌طور که در شکل بالا مشاهده می‌شود وینیل پیرولیدون به تنهایی به تغییرات pH پاسخی نمی‌دهد اما وقتی با نسبت‌های مولی متفاوت در کنار متاکریلیک اسید قرار می‌گیرد باز با توجه به اینکه متاکریلیک اسید به محیط H^+ داده و موجب باز شدن حلقه در وینیل پیرولیدون گشته و تورم افزایش پیدا می‌کند [۶-۷-۸].



شکل ۱۰ ترموگرام T.G.A هیدروژل پلی متاکریلیک اسید-کو-وینیل پیرولیدون در نسبت ۱:۰/۵ را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است خروج آب از $190^{\circ}C$ تا $200^{\circ}C$ مشاهده می‌شود که حدود ۱۵٪ ماده از بین می‌رود. از $200^{\circ}C$ تا $380^{\circ}C$ دوباره حدود ۲۰٪ ماده تخریب می‌شود که آن را به خروج OH از پلی متاکریلیک اسید می‌توان نسبت داد.

تخریب دیگر از $380^{\circ}C$ تا $450^{\circ}C$ شکل می‌گیرد که آن را به دکربوکسیلاسیون گروه کربونیل و یا به تخریب پلی وینیل پیرولیدون می‌شود نسبت داد که حدود ۵۰٪ ماده تخریب می‌شود و از $450^{\circ}C$ تا $600^{\circ}C$ به تخریب کلی زنجیر پلی متاکریلیک اسید و پلی وینیل پیرولیدون و کربن سیاه شدن ماده می‌توان نسبت داد.

- بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌ها



شکل ۱۱: نمودار میزان تورم هیدروژل‌ها در pH های مختلف و عامل اتصال دهنده عرضی ۰/۰۰۲ گرم و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود میزان تورم هیدروژل‌ها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و در pH های مختلف نشان داده شده است.

کو هیدروژل متاکریلیک اسید+ وینیل پیرولیدون (در نسبت- های ۱:۱، ۱:۰/۵، ۱:۰/۲ و هیدروژل متاکریلیک اسید به صورت خالص و هیدروژل وینیل پیرولیدون به صورت خالص با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در مدت ۵ ساعت و ۴۵ دقیقه در دمای ۶۵°C تهیه شد.

رفتار ساختاری این کو-هیدروژل‌ها با استفاده از دستگاه FT-IR و رفتار حرارتی آن‌ها با استفاده از دستگاه

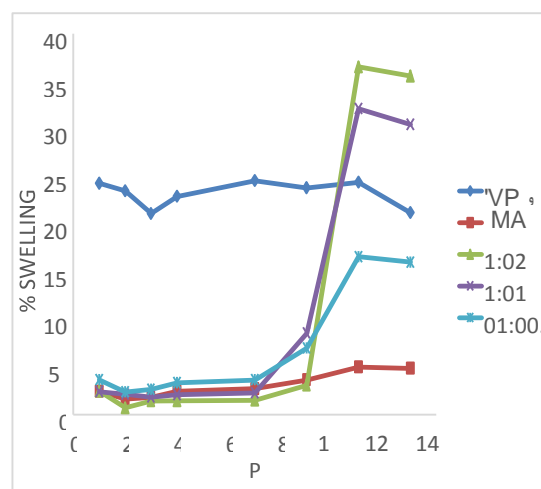
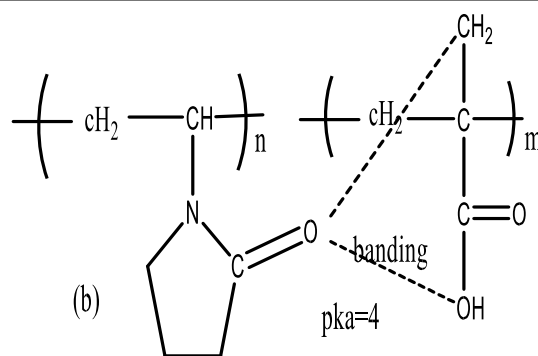
T.G.A. بررسی شد. رفتار تورمی این هیدروژل‌ها در pH- های مختلف بررسی شد. بیشینه تورم این هیدروژل‌ها در pH=۱۲ در نسبت ۱:۱ برابر ۸۰۰٪ و مینیمم تورم در pH=۲ در نسبت ۱:۲ بود. ماکسیمم تورم در دمای ۷۵ درجه سانتی- گراد مربوط به نسبت ۱:۱ و ماکسیمم تورم در شدت یونی Na₂CO₃ در pH=۷ و غلظت ۰/۰۰۱ مولار در نسبت ۱:۱ بدست آمد.

سپاس‌گزاری

برخی کارهای آزمایشگاهی این مقاله در آزمایشگاه دانشگاه آزاد واحد اهر و نیز علوم تحقیقات تهران به انجام رسیده. نویسندگان بر خود واجب می‌دانند از مسولین تک تک این واحدها تشکر و قدردانی کنند.

منابع

- [1] Flory, P.J., 1953, Principle of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca Ny.
- [2] Peppas, N.M., 1983, Franson, The swelling interface number as a criterion for prediction of diffusional release mechanisms in swellable polymers, j. Polym. Sci., PH ys. Ed., 21 pp983-997.
- [3] Park, T.G., Hoffman, A.S., 1992, Synthesis and characterization of pH and/or temperature - sensitive hydrogels jAppl. Polym. Sci., 46, 659-67.
- [4] Tas N., Kayaman-Apohan, and et.al; 2005, Preparation, Characterization, and Drug Release Properties of Poly(N-isopropylacrylamide) Microspheres Having Poly(Itaconic Acid) Graft Chains, Journal of Applied Polymer Science, 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.
- [6] Ying, Juan., 2006, Tianwei, Polymer 47, 7702 - 7710 1526 - 1532.
- [7] Shuping, Mingzhu., Fen, Shilecm., 2006, Azhen Polymer 47.
- [8] 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).
- [9] Devine, DM., 2005, Higginbotham CL. EuP. Polym. j. (41) 1272.



شکل ۱۲: نمودار میزان تورم هیدروژل‌ها در pH های مختلف و عامل اتصال دهنده عرضی ۰/۰۰۲ گرم و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد

با توجه به شکل ۱۲ در pH=۹ به علت اینکه محیط از حالت اسیدی به قلیایی تغییر یافته است مقدار تورم بیش‌تر شده ولی دلیل افزایش تورم‌ها عین نمودار قبلی است، یعنی در این حالت پیوند هیدروژنی ضعیف‌تر گشته و گروه NH متعلق وینیل پیرولیدون به حالت NH₃⁺ تبدیل شده و همچنین متاکریلیک اسید به محیط H⁺ می‌دهد و خودش به صورت یون در می‌آید (شکل a) اما با توجه به افزایش مقدار عامل اتصال دهنده عرضی به ۰/۰۰۸ گرم مقدار تورم از حالت‌های قبل کم‌تر هست [۹-۱۰-۱۱-۱۲].

نتیجه‌گیری

در این پروژه از پلیمر اسیدی مثل متاکریلیک اسید و پلیمر بازی مثل وینیل پیرولیدون استفاده شد.

- [10] Zhang, Go., Zha, Ls., Zhou, Mh., Ma, JH., liamy BR, j., 2005, APPL. Poly . Scie. (97) 1931 – 1940.
- [11] Mahda Vinia, GR., Purjavadi, A., hosseinzadeh, H., Zohuriaum, M J., EuP Poymer, j., 2004 , 40 :1399-407.
- [12] Jin, SP., liu, MZ ., Chen, SL., 2005, Chen l/. EuP . Polym . J ; 41: 2406 -15.
- [13] Muta, H., lshidu, K., TamaKi, E ., Satoh, M., 2002, Polymer ; 43: 103 – 10.