



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال یازدهم، شماره‌ی ۴۱  
زمستان ۱۳۹۸، صفحات ۵۴-۴۳

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

آناهیتا نوعی

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

Email: anahitanoie75@gmail.com

امیر سپهریان آذر\*

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

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

### چکیده

در این کار دو مونومر وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید را در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد و با استفاده از AIBN به عنوان آغازگر و  $\text{N}^1$  و  $\text{N}$  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 را در نسبت‌های مولی ۱ به ۱، ۱ به ۰/۵، ۱ به ۰/۲۵ به دست آمد. برای بررسی رفتار کمپلکس بین دو مونومر (کاتیونی و آنیونی) از طیف سنجی UV استفاده کردیم و برای بررسی خواص تورم هیدروژل‌های سنتز شده (هیدروژل آمفیفیلیت) در pHهای ۱۰، ۱۲، ۱۰، ۷، ۴، ۱ بررسی و ماکزیمم تورم به دست آمد و نمودار سینتیک تورم‌ها رسم شد. هم‌بطور در هر مرحله شعاع هیدروژل‌های تورم به دست آمد.

**کلید واژه:** هیدروژل - وینیل سولفونیک اسید - وینیل پیرولیدون - pH.

## مقدمه

هیدروژل‌ها نوعی از ترکیبات پلیمری هستند که شامل گروه‌های عاملی اند، این پلیمرها در آب حل نمی‌شوند بلکه آب را جذب کرده و متورم می‌شوند [۱]، بنابراین این خاصیت کاربرد آن‌ها را گسترده می‌کند.

تحقیقات نشان می‌دهد افراد زیادی در جهان درگیر بیماری دیابت هستند.

با تزریق انسولین به بدن شاهد کاهش گلوکز خون و درمان دیابت بودیم، ولی تزریق هم معایبی دارد. با توجه به دلایلی که گفته شد تلاش بر این است که راه‌های جدیدی برای درمان از جمله استعمال خوراکی داروی انسولین داشته باشیم اما با توجه به اینکه معده خاصیت اسیدی دارد بعد از استعمال دارو در مدت زمان کوتاهی تخریب می‌شود [۲-۳].

پس باید روشی را طراحی کرد که انسولین را از صدمه دیدن در محیط معده محافظت کند. در اینجا یک دسته از هیدروژل‌ها بنام هیدروژل‌های تودرتو مورد بررسی می‌باشد که به آن‌ها Interpenetrating Polymer Network و به اختصار هیدروژل‌های IPN گفته می‌شود [۱].

که از زمان ظهور آن‌ها در دهه ۱۹۶۰ به طور گسترده مورد بررسی بوده است. این سیستم‌های پلیمری IPN در دو دهه اخیر به دلیل مفید بودن در پزشکی مورد توجه قرار گرفته است [۹].

هیدروژل‌ها دارای ساختمان سه بعدی پلیمری می‌باشند که به علت اینکه نسبت به وزن اولیه خود ۱۰۰٪ افزایش وزن نشان می‌دهند به آن‌ها هیدروژل می‌گویند اما آن دسته از مواد پلیمری که ۲۰٪ وزن اولیه خود افزایش نشان دهند به عنوان ژل معروفند.

با توجه به گسترش روز افزون صنعت و احتیاج جامعه و صنعت به مواد ویژه، کاربرد هیدروژل‌ها بسیار زیاد شده است [۴-۶].

در این کار از دو پلیمر وینیل سولفونیک اسید که دارای انرژی ماکسول بسیار زیادی می‌باشد و دیگری پلیمر وینیل

پیرولیدون که دارای گروه آمینی می‌باشد استفاده شده که وینیل سولفونیک اسید به عنوان پلیمر آنیونی و وینیل پیرولیدون به عنوان پلیمر کاتیونی و زیست سازگار بوده و کاربرد بسیاری در صنایع بهداشتی دارد و مهم‌ترین ویژگی این پلیمر پاسخ دقیق به pH است.

یکی دیگر از ویژگی‌های این پلیمر داشتن گروه وینیلی است که از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد به راحتی تولید پلیمر می‌کند همچنین به علت داشتن گروه‌های عاملی سبب کاربرد روز افزون آن در علم پزشکی می‌شود [۱۹].

همان‌طور که اشاره شد 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 اما چون دارای O=S=O می‌باشد پس کاربرد زیادی هم در صنایع دارد.

پس دو مونومر دارای گروه‌های عاملی می‌باشند در نتیجه کمپلکس قابل توجهی بین این دو ماده با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد تشکیل می‌گردد و هیدروژل‌ها را تولید می‌شوند.

این دو پلیمر pH بسیار نزدیک به هم دارند و حدوداً ۸/۶ است این درحالی است که وینیل سولفونیک اسید یک پلیمر اسیدی و وینیل پیرولیدون یک پلیمر بازی است دلیل این امر این است که وینیل سولفونیک اسید را در محیط سدیم سالت نگه‌داری می‌کنند تا از بین نرود همین امر روی pH تاثیر می‌گذارد.

روش‌های تولید و کاربرد این هیدروژل‌ها آن‌ها را به بخش‌های متفاوتی از جمله هیدروژل کاتیونی، هیدروژل آنیونی، هیدروژل خنثی و ترکیب دو هیدروژل کاتیونی و آنیونی با همدیگر به نام هیدروژل آمفیفیلیت طبقه‌بندی می‌کند. بنابراین در این کار از پلیمر آنیونی مثل وینیل سولفونیک اسید و پلیمر کاتیونی مثل وینیل پیرولیدون برای جذب انسولین استفاده شد که هیدروژل‌های آمفیفیلیت تشکیل شد.

سطحی برابر با صفر (خنثی) می‌باشد اصطلاحاً نقطه ایزوالکتریک نامیده می‌شود.

زمانی که pH بزرگ‌تر از pH نقطه ایزوالکتریک است سطح جاذب دارای بار منفی و اگر pH کوچک‌تر باشد دارای بار مثبت است [۱۰].

این شبکه‌ها از هموپلیمر یا کوپلیمرها تشکیل شده و به خاطر اتصالات عرضی شیمیایی یا اتصالات عرضی فیزیکی، پیچ خوردگی‌ها، کریستالیت‌ها شده و نامحلول می‌باشند. این اتصالات باعث ایجاد شبکه و خواص فیزیکی آن‌هاست.

این هیدروژل‌ها با آب، سازگاری ترمودینامیکی نشان می‌دهند که به آن‌ها اجازه می‌دهد تا در آب متورم شوند.

به خاطر طبیعت آبدوست و خاصیت تورمی، قابلیت رقابت-پذیری و غیر سمی بودن به طور وسیع در زمینه‌های بیولوژیکی، دارویی، پزشکی و محیطی کاربرد دارند [۱۲-۱۱].

در ژل‌های تهیه شده به روش شیمیایی پیوندهای کوالانسی بین زنجیره‌های پلیمری متفاوت وجود دارند. در ژل‌های تهیه شده به روش فیزیکی از حل شدن ژل‌ها توسط برهمکنش-های فیزیکی که بین زنجیره‌های مختلف پلیمر وجود دارند جلوگیری می‌شود [۱۳].

ویژگی‌های منحصر به فرد هیدروژل‌ها به سبب وجود گروه-های هیدرو فولیک در ساختار شان می‌توانند یک کمیت بزرگی از آب را جذب کنند و تورم پیدا کنند. درجه تورم هیدروژل مربوط به درجه متصل کننده عرضی، استحکام یونی محلول است [۱۶].

همچنین این هیدروژل‌های IPN شان دادند که تناسب قدرت مکانیکی را در طول اثر گذاری به دورهای متناوب تورم و انقباض) چروکیدگی آن‌ها .... پس نتیجه گرفتند که این هیدروژل‌های نیمه IPN می‌توانند کاربردهای بیوپزشکی و در مقابل اثرات متقابل و انتقال دارو را داشته باشند [۱۷].

این هیدروژل‌ها ژل‌های ماکرو مولکولی شبکه‌دار شده‌ای هستند که دارای واحدهای مثبت و منفی می‌باشد که در طول زنجیره به طور پی در پی تکرار شده‌اند و به علت کاربرد زیادی که دارند مثلاً در انتقال دارو به هدف، ژن درمانی، جذب مواد مورد بحث روزمره‌اند.

هیدروژل‌های کاتیونی در pH پایین متورم می‌شوند و در pH بالا چروکیده می‌شوند [۵].

بنابراین آن‌ها می‌توانند در حمل و نقل یا تحویل انسولین کاربرد داشته باشند. هیدروژل‌ها بیش‌تر از هر ماده زیستی سنتزی به بافت‌های زنده شباهت دارند.

چون حاوی مقدار آب و پایداری مزیت در آن‌ها می‌باشد که همانند بافت‌های طبیعی است.

به علاوه مقدار زیاد آب در این مواد زیست سازگاری آن‌ها دخیل است. بنابراین هیدروژل‌ها به عنوان لنز چشمی، حس گرهای زیستی، آستر قلب مصنوعی، مواد پوستی مصنوعی و تجهیزات حمل دارو به کار می‌روند.

محل دارو از مسیر خوراک رایج‌ترین روش کاربردهای دارویی هیدروژل‌ها بوده است.

در مسیر گوارش دهان، معده، روده کوچک و بزرگ، با کنترل خاصیت تورمی آن‌ها و یا خاصیت چسبندگی در حضور ضایعات بیولوژیکی، هیدروژل می‌توانند وسیله مفیدی برای رهش دارو در محل مورد نظر باشد [۷-۴].

پس زیست سازگاری به علت وجود آب در هیدروژل است. هیدروژل‌های حساس از نظر محیطی ژل‌هایی هستند که ویژگی خواص آن‌ها در مقابل محرک‌های محیطی و خارجی مثل دما، pH، میدان الکتریکی، کیفیت، نوع حلال، شدت نور، طول موج، فشار و قدرت یونی و غیره متغیر می‌باشند [۸].

پارامتر pH بیش‌تر زمانی مطرح است که جذب شونده به صورت یونی باشد در واقع آنجا که یون‌های  $H^+$  و  $OH^-$  به شدت جذب سطحی می‌شود چنان می‌تواند بار سطحی جاذب را تغییر دهند آن pH را که در آن جاذب دارای بار

## مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی که در این تحقیق جهت پلیمریزاسیون و تولید هیدروژل مورد استفاده قرار گرفتند عبارت‌اند از: وینیل سولفونیک اسید، وینیل پیرولیدون،  $N,N'$  متیلن بیس آکریل آمید و آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN).

وینیل سولفونیک اسید که به عنوان مونومر اول از مرک خریداری 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 آلد ریچ 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 دو بار تقطیر با  $pH=7$  بود. از HCl و NaOH برای تنظیم  $pH$  استفاده شد.

### - دستگاه‌ها

UV-VIS: نانو اسپکتروفتومتر با حجم ۱-۲ میکرولیتر  $pH$  متر: که  $pH$  را از ۰ تا ۱۴ را اندازه‌گیری می‌کند.

### - روش‌های تهیه هیدروژل‌ها

برای تهیه هیدروژل ۱ مول از مونومر وینیل سولفونیک اسید معادل ۱/۱ سی سی و ۱ مول مونومر وینیل پیرولیدون معادل ۰/۹ سی سی بود را مخلوط کرد.

سپس ۰/۰۰۲ گرم آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل AIBN اضافه شد، سپس مقدار ۰/۰۰۲ گرم عامل شبکه‌ساز  $N,N'$  متیلن بیس آکریل آمید به این محلول‌ها اضافه شدند. خوب مخلوط کرده 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 درجه سانتی‌گراد برای ۵ ساعت و ۴۵ 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 نسبت‌های تهیه شده به ترتیب عبارتند از: ۱ به ۱، ۱ به ۰/۵، ۱ به ۰/۲۵. بعد هیدروژل‌های خشک شده وزن شدند و میزان و درصد تورم آن‌ها در محلول‌هایی با  $pH$ های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند.

برای تنظیم  $pH$  از NaOH و HCl استفاده شد و به مقدار معینی به محلول‌ها اضافه شد و  $pH=1$ ،  $pH=5$ ،  $pH=7$ ،  $pH=10$ ،  $pH=12$  تنظیم شد.

هیدروژل‌های خشک شده را وزن کرده و داخل محلول‌ها انداخته شد و در مدت زمان معین میزان تورم تا زمان ثابت شدن بررسی و سپس گرافیک مربوطه رسم شد. درصد تورم از طریق رابطه زیر مورد محاسبه قرار گرفت:

$$\%S = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

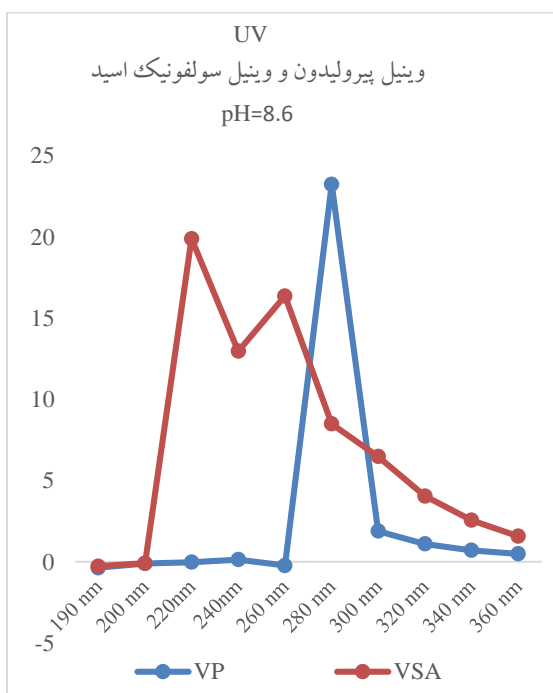
$m_0$ : وزن ژل خشک

$m$ : وزن ژل متورم شده در زمان‌های متغیر

$S$ : درصد تورم



شکل ۱: عکس‌های مربوط به تهیه و اندازه‌گیری و بررسی تورم هیدروژل‌ها



نمودار ۱: اسپکتروسکوپی UV برای مونومرهای وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید در pH خود مونومرها

## نتایج و بحث

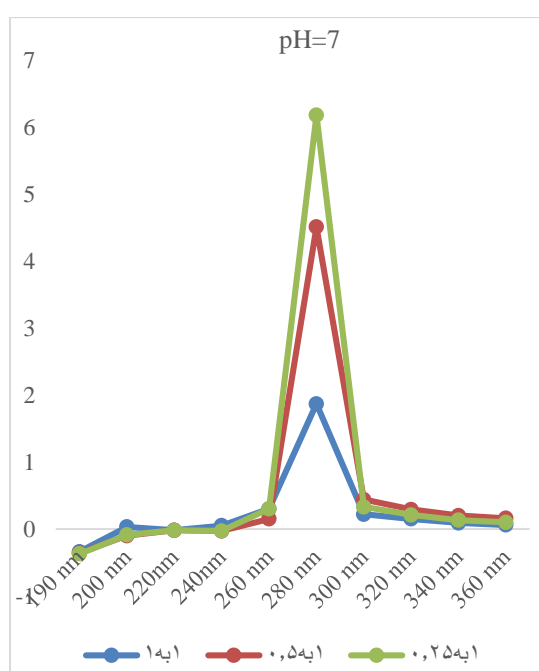
با توجه به اینکه هیدروژل کو پلیمر آمفیفیلیت یا IPN تودرتو وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید را توسط پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در دمای  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  و مدت زمان ۵ ساعت و ۴۵ دقیقه تهیه کرده‌ایم ابتدا توسط UV اسپکتروسکوپی پی به ایجاد کمپلکس توسط دو مونومر کاتیونیک و آنیونیک پرداختیم.

وینیل پیرولیدون دارای حلقه ۵ ضلعی (لاکتام) می‌باشد. وینیل سولفونیک اسید دارای گروه سولفونیک بسیار قوی می‌باشد.

بنابراین توسط UV اسپکتروسکوپی بخوبی می‌توان جذب را در ناحیه ۲۹۰ نانومتر برای وینیل پیرولیدون و در ناحیه ۲۲۰ یا ۲۳۰ نانومتر برای وینیل سولفونیک اسید در نظر بگیریم

بنابراین:

بنابراین ماکزیمم جذب برای نسبت ۱ به ۰/۵ سپس برای نسبت ۱ به ۰/۲۵ و بعد برای نسبت ۱ به ۱ در ناحیه ۲۲۰ نانومتر مشاهده شده است که ممکن است ۲۲۰ نانومتر به ۲۲۲ یا ۲۱۸ نانومتر شیفت شود که این خود دلیلی بر به وجود آمدن کمپلکس در این ترکیب می‌شود. پس قوی‌ترین کمپلکس در این قسمت ۱ به ۰/۵ < ۱ به ۰/۲۵ < ۱ به ۱ یعنی ماکزیمم جذب توسط ۱ به ۰/۵ انجام شده است.

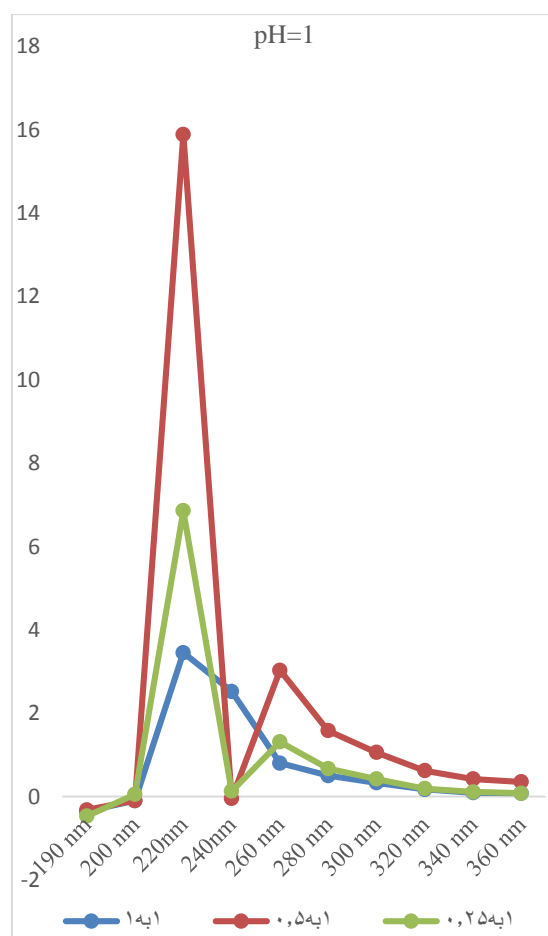


نمودار ۳: اسپکتروسکوپی UV برای مخلوط مونومرهای وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید در pH=7

با توجه به شکل شماره ۳ در pH=7 با ترکیب دو مونومر وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید در نسبت‌های ۱ به ۱، ۱ به ۰/۵، ۱ به ۰/۲۵ تلاش بر این داریم که کمپلکس مخلوط دو مونومر را با استفاده از UV اسپکتروسکوپی پیدا کنیم.

بنابراین ماکزیمم جذب برای نسبت ۱ به ۰/۲۵ سپس برای نسبت ۱ به ۰/۵ و بعد برای نسبت ۱ به ۱ در ناحیه ۲۷۹ نانومتر مشاهده شده است و چون در ۲۲۰ جذب نداریم و در حدود

باتوجه به شکل ۷ در pH=۸/۷ در دمای ۲۵ C<sup>0</sup> UV مونومر وینیل سولفونیک اسید و وینیل پیرولیدون به نمایش گذاشته شده است. در ۲۲۰ نانومتر وینیل سولفونیک اسید جذب نشان می‌دهد و در ۲۹۰ نانومتر وینیل پیرولیدون جذب نشان می‌دهد. در وینیل سولفونیک اسید جذب توسط گروه وینیل سولفونیک می‌باشد و در وینیل پیرولیدون جذب توسط باند دو گانه و گروه پنج ضلعی می‌باشد.



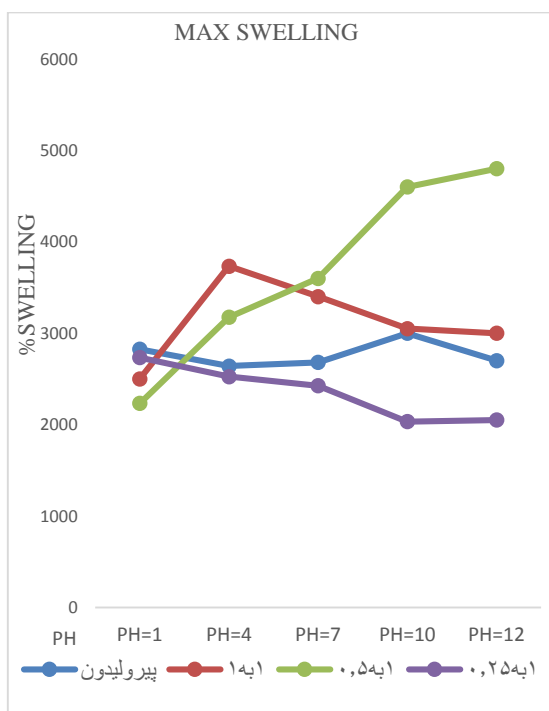
نمودار ۲: اسپکتروسکوپی UV برای مونومرهای وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید در pH=1

باتوجه به شکل شماره ۲ در pH=1 با ترکیب دو مونومر وینیل سولفونیک اسید و وینیل پیرولیدون در نسبت ۱ به ۱، ۱ به ۰/۵، ۱ به ۰/۲۵ تلاش بر این داریم که کمپلکس مخلوط دو مونومر را با استفاده از UV اسپکتروسکوپی پیدا کنیم.

در  $pH=7$  و  $pH=10$  نسبت به  $pH=1$  ماکزیمم جذب به جای ۱ به ۰/۵، ۱ به ۰/۲۵ تغییر پیدا کرده است. همینطور در  $pH=10$  چون حلقه لاکتام باز شده نشانگر یک کمپلکس بسیار قوی در ۲۸۰ نانومتر دیده می‌شود. پس قوی‌ترین کمپلکس در این قسمت ۱ به ۰/۲۵ < ۱ به ۰/۵ < ۱ به ۱ یعنی ماکزیمم جذب توسط ۱ به ۰/۲۵ انجام شده است.

- بررسی رفتار ماکزیمم تورم هیدروژل‌ها در pH‌های مختلف

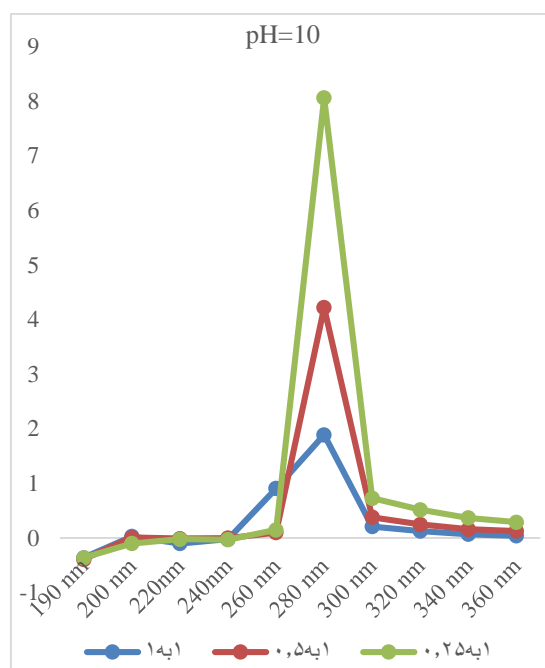
بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌ها در pH‌های مختلف و عامل اتصال دهنده عرضی ۰/۰۰۲ گرم و در دمای ۲۵ °C



نمودار ۵: میزان تورم هیدروژل‌ها در pH‌های مختلف و عامل اتصال دهنده عرضی ۰/۰۰۲ گرم و در دمای ۲۵ °C

با توجه به نمودار شماره ۵ میزان ماکزیمم تورم هیدروژل‌ها در pH‌های مختلف قابل مشاهده می‌باشد. بررسی تورم هیدروژل‌های تهیه شده کوهیدروژل وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید را توسط پلیمریزاسیون

۲۷۰ نانومتر جذب مشاهده شده این خود نشانگر به وجود آمدن کمپلکس در  $pH=7$  می‌باشد. همینطور علت شیفت پیدا کردن جذب از ۲۲۰ نانومتر به حدودا ۲۷۰ نانومتر به دلیل وجود کمپلکس است که ۲۲۰ را می‌پوشاند و جذب را به ۲۷۰ نانومتر منتقل می‌کند. پس قوی‌ترین کمپلکس در این قسمت ۱ به ۰/۲۵ < ۱ به ۰/۵ < ۱ به ۱ یعنی ماکزیمم جذب توسط ۱ به ۰/۲۵ انجام شده است.



نمودار ۴: اسپکتروسکوپی UV برای مخلوط مونومرهای وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید در  $pH=10$

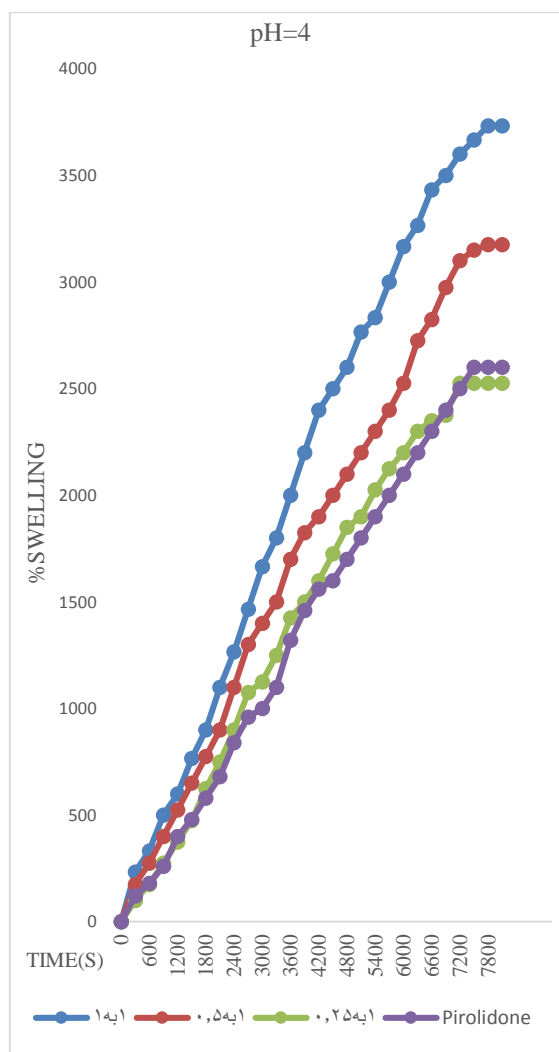
با توجه به شکل شماره ۴ در  $pH=10$  با ترکیب دو مونومر وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید در نسبت‌های ۱ به ۱، ۱ به ۰/۵، ۱ به ۰/۲۵ تلاش بر این داریم که کمپلکس مخلوط دو مونومر را با استفاده از UV اسپکتروسکوپی پیدا کنیم.

بنابراین در  $pH=7$  و  $pH=10$  ماکزیمم جذب ابتدا در نسبت ۱ به ۰/۲۵ است سپس نسبت ۱ به ۰/۵ و در آخر در نسبت ۱ به ۱ است و ماکزیمم جذب در ۲۷۹ نانومتر مشاهده می‌شود.

کمپلکس قوی‌تر و تورم نسبت‌های ۱ به ۱، ۰/۵ به ۱ به ۰/۲۵ تا ۳۰۰۰ افزایش پیدا می‌کند.  
تورم هیدروژل در  $\text{pH}=1$  به صورت زیر است:

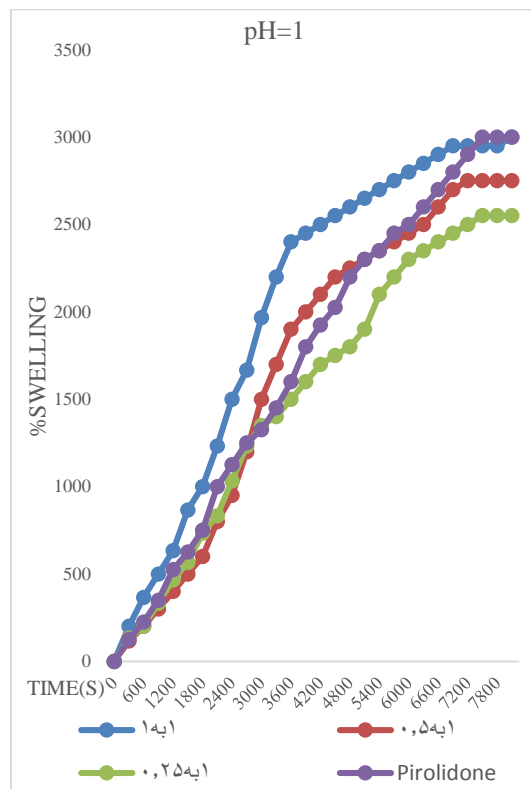
۱ به ۰/۲۵ < ۱ به ۰/۵ < ۱ به ۱

رادیکال آزاد در  $65^\circ\text{C}$  و به مدت ۵ ساعت و ۴۵ دقیقه تهیه کردیم سپس مهم‌ترین خاصیت هیدروژل‌ها یعنی تورم را در محیط‌های مختلف ۱۲-۱۰-۷-۴-۱  $\text{pH}$  مورد بررسی قرار دادیم:



نمودار ۷: میزان تورم هیدروژل‌ها در نسبت‌های مختلف در  $\text{pH}=4$

با توجه به شکل ۷ که میزان تورم هیدروژل‌ها (وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید) در نسبت‌های مختلف ۱ به ۱، ۰/۵ به ۱، ۰/۲۵ به ۱ در  $\text{pH}=4$  را نشان می‌دهد نسبت  $\text{P}=1$  پیوند هیدروژنی و  $\text{intra molecular fore}$  و  $\text{inter molecular fore}$  ضعیف‌تر شده در نتیجه تورم هیدروژل‌ها



نمودار ۶: میزان تورم هیدروژل‌ها در نسبت‌های مختلف در  $\text{pH}=1$

با توجه به شکل شماره ۶ میزان تورم هیدروژل‌ها (وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید) در نسبت‌های مختلف ۱ به ۱، ۰/۵ به ۱، ۰/۲۵ به ۱ در  $\text{pH}=1$  را نشان می‌دهد که با یکدیگر تفاوت چندانی ندارند از آنجا که می‌دانیم پلیمر وینیل پیرولیدون پلیمری است که در برابر  $\text{pH}$  مقاومت نشان می‌دهد و تغییر چندانی نمی‌کند و پلیمر وینیل سولفونیک اسید در  $\text{pH}$ ‌های اسیدی به صورت اسیدی و در  $\text{pH}$ ‌های بازی به صورت وینیل سولفونیک اسید سدیم حالت در می‌آید. حال چون محیط ما اسیدی است پس  $\text{intra molecular fore}$  و نیروی پیوند هیدروژنی افزایش پیدا می‌کند در نتیجه



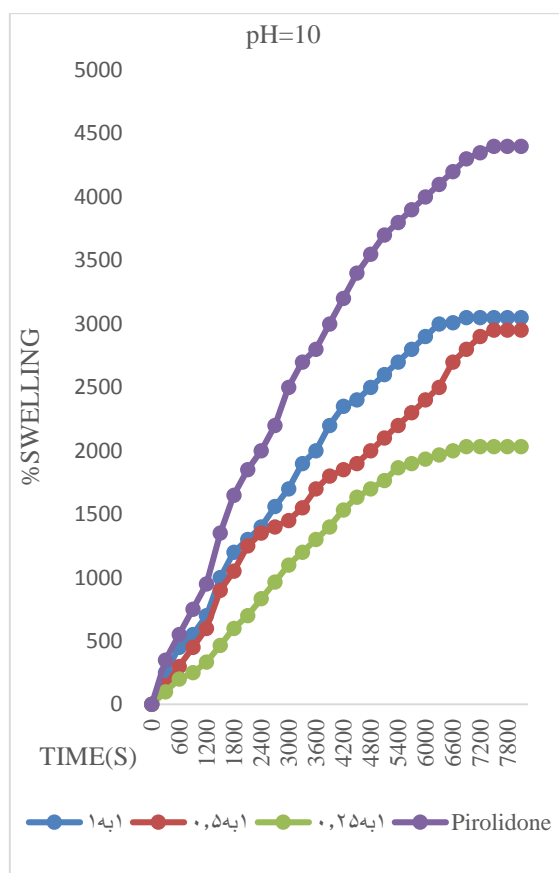
۱ به ۱، ۱ به ۰/۵، ۱ به ۰/۲۵ در pH=۷ را نشان می‌دهد با توجه به اینکه در pH=۷ قدرت پیوند هیدروژنی نسبت به pH=۴ و pH=۱ ضعیف‌تر بوده و تورم کمی بیش‌تر خواهد شد و کمپلکس تا حدود ۳۶۰۰ تورم پیدا می‌کند. تورم هیدروژل در pH=۷ به صورت زیر است:

$$۰/۲۵ \text{ به } ۱ < ۱ < ۰/۵ \text{ به } ۱$$

کمی بیش‌تر شده است اما توجه به اینکه در pH=۴ کمپلکس اسیدی است پس intra molecular fore و نیروی پیوند هیدروژنی افزایش پیدا می‌کند در نتیجه کمپلکس قوی‌تر و تورم نسبت‌های ۱ به ۱، ۱ به ۰/۵، ۱ به ۰/۲۵ تا ۳۵۰۰ افزایش پیدا می‌کند.

تورم هیدروژل در pH=۴ به صورت زیر است:

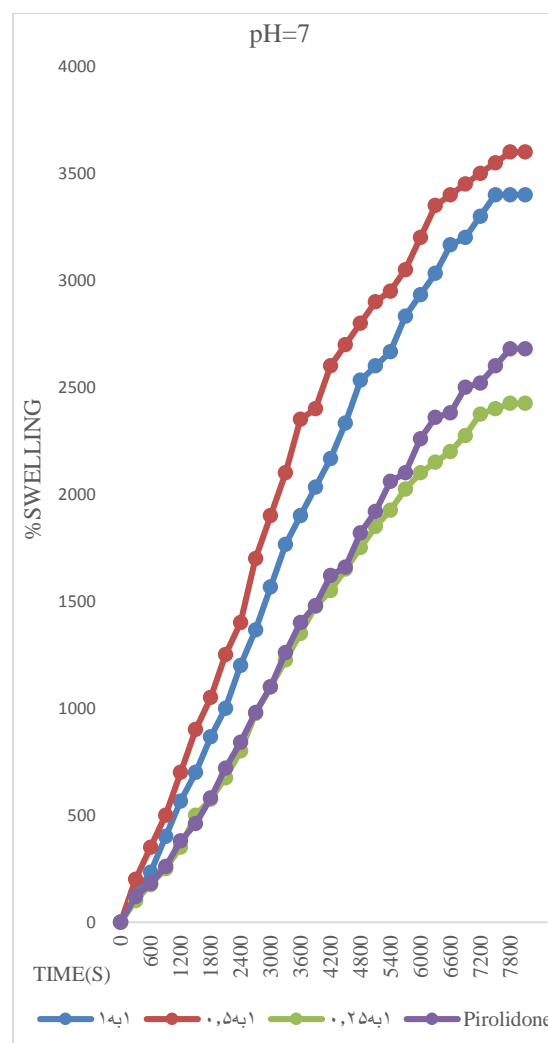
$$۰/۲۵ \text{ به } ۱ < ۱ < ۰/۵ \text{ به } ۱$$



نمودار ۹: میزان تورم هیدروژل‌ها در نسبت‌های مختلف در pH=۱۰

با توجه به شکل ۹ که میزان تورم هیدروژل‌ها (وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید) در نسبت‌های مختلف ۱ به ۱، ۱ به ۰/۵، ۱ به ۰/۲۵ در pH=۱۰ را نشان می‌دهد.

با توجه به اینکه در این مورد وینیل سولفونیک اسید به وینیل سولفونیک اسید سدیم سالت تبدیل شده و همین‌طور که در UV اسپکتروسکوپی گفته شد در pH=۱۰ چون حلقه لاکتام باز شده نشانگر یک کمپلکس بسیار قوی در ۲۸۰ نانومتر است



نمودار ۸: میزان تورم هیدروژل‌ها در نسبت‌های مختلف در pH=۷

با توجه به شکل ۸ که میزان تورم هیدروژل‌ها (وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید) در نسبت‌های مختلف

در نتیجه نوع تورم‌ها هم باید هم خوانی داشته باشد. پس در این مورد هم ماکزیمم تورم تا ۴۵۰۰ افزایش پیدا کرده است. تورم هیدروژل در  $\text{pH}=12$  به صورت زیر است:

۰ به ۱ < ۰/۵ < ۰/۱ به ۱

جدول ماکزیمم شعاع هیدروژل‌ها در  $\text{pH}$ های ۱ و ۵ و

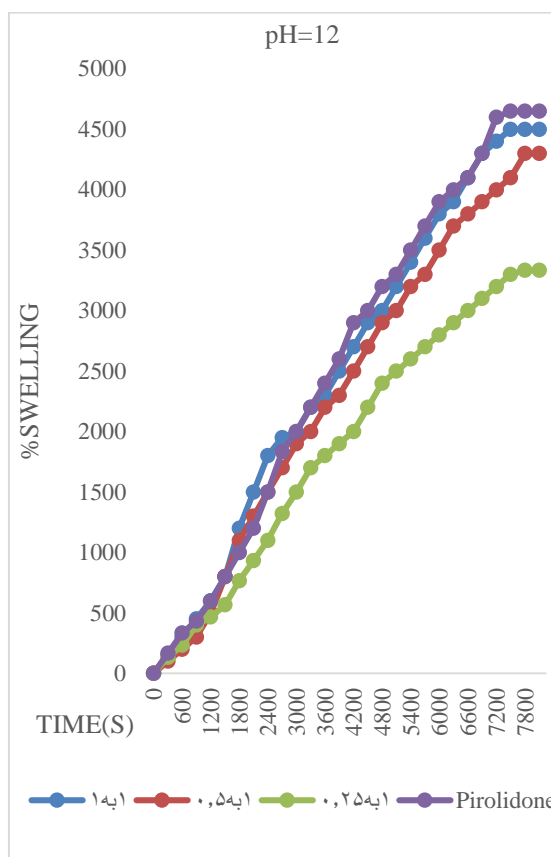
۷.

جدول ۱- ماکزیمم شعاع هیدروژل‌ها در  $\text{pH}=1$

Radius of 1:0.25	Radius of 1:0.5	Radius of 1:1	زمان (ثانیه)
۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰
۰/۳	۰/۳	۰/۳	۳۰۰
۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵	۶۰۰
۰/۴	۰/۴	۰/۴	۹۰۰
۰/۴۵	۰/۴۵	۰/۴۵	۱۲۰۰
۰/۵	۰/۵	۰/۴۵	۱۵۰۰
۰/۶	۰/۵۵	۰/۵	۱۸۰۰
۰/۶۵	۰/۶	۰/۵۵	۲۱۰۰
۰/۷	۰/۶۵	۰/۶	۲۴۰۰
۰/۷	۰/۷	۰/۶۵	۲۷۰۰
۰/۷۵	۰/۷	۰/۷	۳۰۰۰

در نتیجه وینیل پیرولیدون به  $\text{pH}=10$  رفته پس  $\text{PKa}$  تقریباً در بازه ۷/۸ تا ۸/۵ حلقه لاکتام باز می‌شود در نتیجه تورم کمی بیش‌تر شده و ماکزیمم تورم تا ۴۳۰۰ افزایش پیدا کرده است. تورم هیدروژل در  $\text{pH}=10$  به صورت زیر است:

۰/۲۵ به ۱ < ۰/۵ < ۱ به ۱



نمودار ۱۰: میزان تورم هیدروژل‌ها در نسبت‌های مختلف در  $\text{pH}=12$

با توجه به شکل ۱۰ که میزان تورم هیدروژل‌ها (وینیل پیرولیدون و وینیل سولفونیک اسید) در نسبت‌های مختلف ۱ به ۱، ۱ به ۰/۵، ۰/۲۵ به ۰/۲۵ در  $\text{pH}=12$  را نشان می‌دهد مشاهده می‌شود که تفاوت چندانی بین  $\text{pH}=12$  با  $\text{pH}=10$  نداشته و تقریباً هم‌خوانی دارند.

### نتیجه‌گیری

کوهیدروژل‌های آمفیفیلیت از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد تهیه شد و نتایج زیر به دست آمد:

کوهیدروژل‌ها در نسبت‌های ۱ به ۱، ۱ به ۰/۵، ۱ به ۰/۲۵ تهیه شد.

ماکزیم جذب در  $pH=1$  در ۲۲۰ نانومتر ۱ به ۰/۵ < ۱ به ۰/۲۵ < ۱ به ۱ یعنی ماکزیم جذب توسط ۱ به ۰/۵ پس قوی-ترین کمپلکس در نسبت ۱ به ۰/۵ بود.

ماکزیم جذب در  $pH=7$  در ۲۷۰ نانومتر ۱ به ۰/۲۵ < ۱ به ۰/۵ < ۱ به ۱ یعنی ماکزیم جذب توسط ۱ به ۰/۲۵ پس قوی‌ترین کمپلکس در نسبت ۱ به ۰/۲۵ بود.

ماکزیم جذب در  $pH=10$  در ۲۷۹ نانومتر ۱ به ۰/۲۵ < ۱ به ۰/۵ < ۱ به ۱ یعنی ماکزیم جذب توسط ۱ به ۰/۲۵ پس قوی-ترین کمپلکس در نسبت ۱ به ۰/۲۵ بود.

و ماکزیم تورم در  $pH=1$  به ترتیب برای نسبت‌های ۱ به ۱ برابر با ۳۰۰۰، ۱ به ۰/۵ برابر با ۲۵۰۰ و ۱ به ۰/۲۵ برابر با ۲۲۰۰.

ماکزیم تورم در  $pH=4$  به ترتیب برای نسبت‌های ۱ به ۱ برابر با ۳۵۰۰، ۱ به ۰/۵ برابر با ۳۰۰۰ و ۱ به ۰/۲۵ برابر با ۲۱۰۰.

ماکزیم تورم در  $pH=7$  به ترتیب برای نسبت‌های ۱ به ۱ برابر با ۳۶۰۰، ۱ به ۰/۵ برابر با ۳۱۰۰ و ۱ به ۰/۲۵ برابر با ۲۲۰۰ ماکزیم.

تورم در  $pH=10$  به ترتیب برای نسبت‌های ۱ به ۱ برابر با ۴۰۰۰، ۱ به ۰/۵ برابر با ۳۲۰۰ و ۱ به ۰/۲۵ برابر با ۲۵۰۰.

ماکزیم تورم در  $pH=12$  به ترتیب برای نسبت‌های ۱ به ۱ برابر با ۴۵۰۰، ۱ به ۰/۵ برابر با ۴۰۰۰ و ۱ به ۰/۲۵ برابر با ۳۰۰۰.

و ماکزیم شعاع در  $pH=1$  به ترتیب برای ۱ به ۱، ۱ به ۰/۵ و ۱ به ۰/۲۵ برابر است با ۰/۷ و ۰/۷ و ۰/۷۵.

ماکزیم شعاع در  $pH=7$  به ترتیب برای ۱ به ۱، ۱ به ۰/۵ و ۱ به ۰/۲۵ برابر است با ۰/۷۵ و ۰/۸ و ۰/۸.

جدول ۲- ماکزیم شعاع هیدروژل‌ها در  $pH=5$

زمان (ثانیه)	Radius of 1:1	Radius of 1:0.5	Radius of 1:0.25
۰	۰/۲۵	۰/۳۵	۰/۳۵
۳۰۰	۰/۳	۰/۴	۰/۴
۶۰۰	۰/۳۵	۰/۴۵	۰/۴۵
۹۰۰	۰/۴۵	۰/۵	۰/۵
۱۲۰۰	۰/۵۵	۰/۶	۰/۵۵
۱۵۰۰	۰/۵۵	۰/۶	۰/۶
۱۸۰۰	۰/۶	۰/۶۵	۰/۶۵
۲۱۰۰	۰/۶۵	۰/۷	۰/۷
۲۴۰۰	۰/۷	۰/۷۵	۰/۷۵
۲۷۰۰	۰/۷۵	۰/۸	۰/۸
۳۰۰۰	۰/۷۵	۰/۸	۰/۸

جدول ۳- ماکزیم شعاع هیدروژل‌ها در  $pH=7$

زمان (ثانیه)	Radius of 1:1	Radius of 1:0.5	Radius of 1:0.25
۰	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۳
۳۰۰	۰/۳	۰/۳	۰/۳۵
۶۰۰	۰/۳۵	۰/۴	۰/۴۵
۹۰۰	۰/۴	۰/۵	۰/۵
۱۲۰۰	۰/۴۵	۰/۵۵	۰/۵۵
۱۵۰۰	۰/۵۵	۰/۵۵	۰/۶
۱۸۰۰	۰/۶	۰/۶	۰/۶
۲۱۰۰	۰/۶	۰/۶۵	۰/۶۵
۲۴۰۰	۰/۶۵	۰/۷	۰/۷
۲۷۰۰	۰/۶۵	۰/۷۵	۰/۸
۳۰۰۰	۰/۷۵	۰/۸	۰/۸۵

ماکزیمم شعاع در  $pH=10$  به ترتیب برای ۱ به ۱، ۱ به ۰/۵  
 ۱ به ۰/۲۵ برابر است با ۰/۷۵ و ۰/۸ و ۰/۸۵.  
 (شعاع‌ها به میلی‌متر می‌باشند).

### منابع

- [1] Makhopad hyaya, P., 2012, Mishra,R.RomaD,Kundu,P.P Progress in Polymer science, (37),1457-1475.
- [2] MakhoPadhyay, P., shorsakar, K., 2014, Sourov Bhattoch arya, Aditi Bhattacharya, Roshnara Mishra, P.P., Kundu carbohydrate Polymer so, 144-8617.
- [3] Xiaoliang, Qi., Yuan, y., Zhang, J., Jeff W. M, B, and Wei Dong J., 2018, Agric.Foodchem, 66,(40),10479-10489.
- [4] Flory, P.J., 1953, Principle of Polymer Chemistry ,Cornell University Press,Ithaca Ny.
- [5] Peppas, N.M., Franson, 1983,The swelling interface number as a criterion for prediction ofdiffusional release mechanisms in swellable polymers,j.Polym.Sci.,PH ys.Ed.,21 pp983-997.
- [6] Park, T.G., Hoffman, A.S., 1992, Synthesis and characterization of pH and/or temperature – sensitive hydrogels jAppl.Polym.Sci.,46,659-67.
- [7] Huang, G., Gao, J., Hu, Z., John, J.V.St., Ponder, B.c, and Moro D., 2004, Controlled drug 303-311 .release from hydrogel nanoparticles networks. Journal of contrleed release, vol. 94, pp.
- [8] Gehrke, S.H., 1993, Synthesis, equilibrium swelling, kinetics, permeability and applications of environmentally responsive gels. Adv. Polym. Sci, 110, 81-144.
- [9] Mohan, Y.M., Geckeler, K.E., 2006, PolyampHolytic hydrogels: Poly (N-isopropylacrylamide)-based stimuli-responsive networks with poly9ethyleneimine), J. Reactive &Ffunctional Polymers., Vol. 67, pp. 144-155.
- [10] Dogu, S., Kilic, M., and Okay, O., 2009, collapse of acrylamide-based polyampHolyte hydrogels in water, J. Applied Polymer Science, Vol. 113, pp. 1375-13.
- [11] Bos, G., Verrijk, R., Franssen, O., Besemer, J., Hennink, WE., and Crommelin DJA., 2001, Hydrogels for controlled release of pHarmaceutical proteins, BiopHarm. Europe. Vol. 13, PP.64-74.
- [12] Kashyap, N., Kumar, N., and Ravi Kumar, N.N.V., 2004, Smart gels for drug delivery applications, Drug Delivery Technology, vol. 4(7) www.drugdeliverytech.com.
- [13] Karadag, E., Saraydin, D., 2002, Swelling studies of super water retainer acrylamide/crotonic acid hydrogels crosslinked by trimethylopropane triacrylate and 1,4 butanediol dimethacrylate, Polymer Bulletein, Vol. 48, pp. 299-307.
- [14] Wichterls, O., Lim, D., 1960, HydropHilic gels for biological use, Nature, Vol. 185, 117-118.
- [15] Zhoo, Y., Su, H., Fang, L., Tan, T., 2005, Polymer; 46 : 5368 – 76.
- [16] Khorran, M., Vasheghani, E., and Gloshean Ebrahimi, N., 2003, Fast responsive thermosensitive hydrogels as drug delivery systems, irannian Polymer Journal, vol. 12, pp. 315-322 .
- [17] Zhang,G., Zhu, L., Zhou, M., Ma, J., Liang, B., 2005, applied Polymer.science, 97 1931-1940.
- [18] Der Chemica, Sinica., 2015, 6(1):61-72.
- [19] Makashi, M., 2004, Polymer Plastics Technology and Engineering, (43) 1157-1176.
- [20] Manal, F., 2013, Abou Taleb Internatinal journal of Biological macromolecules, (62),341-347,Elsevier.