پلیمری‌شدن هیدروژل اشتراکی آکریلیک اسید و آکریل آمید به‌کمک فراصوت

رجب‌علی ابراهیمی؛ دانشگاه آزاد اسلامی واحد تاکستان، دانشکدهٔ علوم، گروه شیمی، ایران

چکیده

هیدروژل‌ها دسته‌ای از فرآورده‌هایی هستند که می‌توانند مقادیر زیادی آب را بدون انحلال جذب کنند. این ویژگی به‌دلیل شبکه‌سازی فیزیکی یا شیمیایی زنجیرهای پلیمری آب‌دوست است. از امواج پرقدرت فراصوت در واکنش‌های پلیمری شدن و در نبود آغازگر بهره گرفته می‌شود. از آن‌جا که در یك سامانهٔ فراصوتی، پلیمری شدن و تخریب به‌طور همزمان صورت می‌گیرند، پلیمری شدن فراصوتی، فرآیندی پیچیده است. تشکیل هیدروژل با کمک این امواج، تنها در محیط‌های گرانرو مانند گلیسرول امکان‌پذیر است. رادیکال‌های H و OH به‌دست آمده از فرآیند حفره‌سازی، گام آغازی را راه‌اندازی می‌کنند. در این پژوهش، از مونومرهای آکریلی حلال در آب و عامل شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل آمید در محیط دوتایی آب/گلیسرول هیدروژل به‌دست آمد. تابش فراصوت نه تنها به حرارت و آغازگر نیاز ندارد، بلکه زمان تشکیل فرآورده را به چند دقیقه کاهش داد. افزون بر این، هیدروژل‌های تهیه شده به‌کمک فراصوت دارای ساختار میکروسکپی یک‌نواخت‌تر و قدرت تورم بیش‌تری بودند. طیف‌سنجی‌های FT-IR و UV-VIS در تأیید ساختارهای شبکه‌ای به‌دست آمده به‌کار گرفته شدند. تصاویر SEM نمونه‌های به‌دست آمده نشان‌دهندهٔ ساختار نانوی یک‌نواخت با حفره‌های ریز زیاد است. فروپاشی حفره‌هایی که در اثر تابش فراصوت و در حین واکنش تهیه تشکیل می‌شوند، در انجام واکنش و ساختار فرآورده به‌دست آمده نقش اساسی دارند. از این روش می‌توان هم در ساخت و هم در کنترل سنتز (سرعت و ساختار) فرآورده‌های بیو(زیستی) و در سامانه‌های زنده – مانند رهایش دارو - بهره گرفت، از این رو همه بررسی‌ها در دمای ثابت ۳۷ درجه بدن انسان انجام شد.

مقدمه

هیدروژل‌ها، شبکه‌های پلیمری هستند که توانایی‌های چشم‌گیری در صنایع دارویی، بهداشتی، پزشکی، بیوتکنولوژی و کشاورزی دارند. برای نمونه به‌عنوان ترکیب‌های جاذب در ساخت حوله، دستمال کاغذی، پودر جاذب عرق، تنظیم کننده رطوبت در بسته‌بندی فرآورده‌های خوراکی، ماهیچه مصنوعی، تنظیم کننده قند خون و به‌عنوان لنز تماسی در چشم‌پزشکی به‌کار گرفته می‌شوند. در این ترکیب‌ها، زنجیرهای پلیمری به‌وسیلهٔ پیوندهای عرضی به‌هم وصل شده‌اند، به این دلیل در حلال‌ها حل نمی‌شوند و می‌توانند چندین برابر حجم خود آب جذب کنند [۱]، [۲]، [۳]، [٤].

واژه‌های کلیدی: پلیمری شدن، هیدروژل، تابش فراصوت، ساختار میکروسکپی، رهایش دارو
دریافت ۹۲/۲/۷ پذیرش ۹۲/۱۱/۱
***نویسنده مسئول** pr_ebrahimi_r@yahoo.com

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]

هیدروژل‌ها هنگامی در برابر محرك‌هایی مانند میدان الکتریکی، گرمایی (مانند دما) و شیمیایی (مانند PH) قرار می‌گیرند، منقبض یا منبسط (متورم) می‌شوند. این رفتار تورمی، در گسترش سامانه‌های رهایش دارو در پزشکی به‌کار گرفته شده است [۲]، [۳]. گروه‌های اسیدی موجود در هیدروژل‌ها با قرار گرفتن در محیط‌های آبی، بسته به تفاوتPH محیط با هیدروژل، به‌میزان متفاوتی یونیزه می‌شوند و برای رسیدن به تعادل فشار اسمزی متورم می‌گردند. با بالا رفتن pH محیط به‌سمت محیط‌های بازی، به‌دلیل افزایش یونیزاسیون در این نوع هیدروژل تورم افزایش می‌یابد. اعمال میدان الکتریکی به‌عنوان یک محرک خارجی بر شبکه متورم شده و انعطاف‌پذیر هیدروژل‌های یونی موجب دگرگونی شکل و انبساط و انقباض آن می‌شود [۳]. ژل‌های پلیمری بیش‌تر با کوپلیمری شدن یک مونومر و یک شبکه‌ساز در یک حلال و یا وارد کردن پیوندهای عرضی به درون محلولی پلیمری ناهمگن فرآوری می‌شوند [۲]، [۳].

فراصوت روشی مؤثر برای پلیمری شدن مونومرهای محلول در آب و تهیهٔ هیدروژل‌ها است. این عمل به‌سرعت، در نبود آغازگر شیمیایی و در دمای محیط صورت می‌گیرد [۵]. به‌کارگیری ترکیب‌های افزودنی محلول در آب برای تهیهٔ هیدروژل شرط اساسی است. اثر این ترکیب‌ها از طرفی به افزایش گرانروی و فرآوری رادیکال‌های آزاد و از طرف دیگر به کاهش حلالیت پلیمر و به عقب انداختن واکنش تخریب پلیمر کمک می‌کند. گلیسرول مؤثرترین ترکیب افزودنی برای این هدف است. این روش، کاربردهایی در زمینهٔ تهیهٔ فرآورده‌های زیستی و پرهیز از مسائل مربوط به آغازگرهای مسموم کنندهٔ سلول[۱] داشته و می‌توان از آن در تشکیل هیدروژل‌ها در محیط‌های زیستی استفاده کرد. گزارش‌های چاپ شده در نوشتارها را می‌توان به دو بخش دسته‌بندی کرد:

الف) تهیهٔ پلیمرها در محیط فراصوت [۶]-[۱۵]

مونومرهای به‌کار رفته در این بررسی‌ها بیش‌تر دربرگیرندهٔ آکریل‌آمید و آکریلیک‌اسید [۶]، [۷]، بوتیل آکریلات [۸]، [۹]، استایرن [۱۰]، [۱۱]، یورتان و استر [۱۲]، دی‌فنیل متان [۱۳]، متیل‌آکریلات و متیل متاکریلات [۱۴] و وینیل کلرید [۱۴] است. پژوهش‌ها در این زمینه دربرگیرندهٔ واکنش پلیمری‌شدن امولسیونی [۸]، [۱۰]، [۱۱]، میلی‌امولسیونی [۶] و میکروامولیسونی (MEP) [۹] است و عوامل بررسی شده دربرگیرندهٔ اثر توان و شدت تابش [۶]، [۱۲]، پالس فراصوت [۶]، غلظت مونومر [۸] و اثر H_2O_2 [۱۰] است. روش‌های آنالیز کیفی و کمی هم شامل اندازه‌گیری زمان واکنش [۸]-[۱۲] و درصد تبدیل [۸]-[۱۱] از راه گراویمتری [۶]، [۷]، اندازه‌گیری گرانروی [۱۰]، [۱۴]، طیف‌سنجی IR [۱۲]، [۱۳]، XRD [۷]، [۱۵] و اندازه‌گیری جرم مولکولی پلیمر به‌دست آمده [۱۲]، [۱۴] است.

آقای آنباراسان[۲] و همکارانش واکنش پلیمری‌شدن سونوشیمیایی آکریل آمید و آکریلیک اسید را در سامانه‌ای ردوکس تازه‌ای بررسی کردند [۷]. آن‌ها دیدند که جرم مولکولی پلیمر به‌دست آمده با به‌کارگیری فراصوت کم‌تر

۱. Cytotoxic ۲. Anbarasan

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]

است. دلیل این رخداد تخریب پلیمر به‌دست آمده به‌وسیلهٔ فراصوت است. افزون بر این، جرم مولکولی پلیمر با شدت تابش فراصوت رابطهٔ مستقیم دارد و سرعت واکنش در حضور فراصوت بیش‌تر است. هم‌چنین، ارتعاش فراصوتی همراه با آزادسازی انرژی گرمایی است. در بررسی مین‌نی[1] و همکارانش از الکل‌های آلیفاتیک به‌عنوان رابندهٔ رادیکال هیدروکسیل در واکنش پلیمری‌شدن استایرن در محیط فراصوت استفاده شد [۱۰]. مکانیسم این فرایند دربرگیرندهٔ راه‌یابی مولکول‌های الکل به داخل حباب و واکنش با OH ناشی از سونولیز آب است. در واکنش دیگری از همین گروه از کاتیون‌های Fe^{2+} برای از بین بردن H_2O_2 فرآوری شده با فراصوت و از سدیم دودسیل سولفات (SDS) به‌عنوان سورفکتانت در فرآوری پلی‌استایرن به‌کمک فراصوت استفاده شد [۱۱].

ب) تهیهٔ هیدروژل‌ها در غیاب فراصوت [۱۶]-[۳۰]

در همهٔ این پژوهش‌ها، تورم هیدروژل به‌دست آمده ارزیابی شد و بیش‌تر با هدف کاربردهای پزشکی و دارویی (رهایش دارو) تهیه شده است[۱۶]، [۱۷]، [۱۸]، [۲۱]، [۲۸]. در بررسی‌های صورت گرفته از مونومرهای آکریل‌آمید و آکریلیک‌اسید [۱۹]-[۳۰]، n -آلکیل متاکریلات استر (n-AMA) [۱۶]، n-ایزوپروپیل آکریل‌آمید [۱۹]، [۳۰]، الیگو (اتیلن گلیکول) متاکریلات [۲۴]، ۲-(۲-متوکسی اتوکسی) اتیل متاکریلات [۲۴]، وینیل الکل [۵]، [۱۸]، کاراگینان [۱۷]، گلیکول کیتوسان [۲۴]، گلوتارآلدهید [۲۵]، کربوکسی متیل نشاسته [۲۶] استفاده شده است. پارامترهای بررسی شده شامل اثر حلال [۵]، نوع مونومر [۲۱]، شبکه‌ساز [۱۷]، [۲۲]، توان و شدت تابش [۵]، اثر سدیم کلرید [۲۰]، قدرت یونی [۲۸]، اثر pH [۱۷]، [۲۸]، [۳۰] و دما [۲۸]، [۲۸] است. روش‌های آنالیز نمونه‌های به‌دست آمده شامل اندازه‌گیری زمان واکنش [۵]، [۱۷] و درصد تبدیل [۵] از راه ویسکومتری [۵]، [۲۲]، طیف‌سنجی IR [۵]، [۱۷]، [۲۰] و میکروسکوپ الکترونی [۲۱]، [۳۰] است. سایر بررسی‌ها شامل مدل‌سازی [۲۱]، [۲۲]، [۲۴]، هیدروژل هوشمند [۱۹]، تخریب ژل همراه با ساخت آن [۱۹]، جذب تحت بار [۲۶]، جذب بر حسب زمان [۲۰]، [۲۳]، جذب لنگمویر [۲۰]، واکنش ردوکس [۲۳]، [۳۰] و سینتیک مرتبهٔ اول [۶]، [۲۷] است.

در کارهای قبلی، اثر فراصوت بر واکنش تخریب هیدروژل‌ها را بررسی کردیم [۳۱]- [۳۵]. گرانروی با زمان تابش فراصوت کم می‌شود و به اندازه‌ای می‌رسد که در کم‌تر از آن تخریب بیش‌تری رخ نمی‌دهد و این اندازه مستقل از جرم مولکولی نخستین ژل است [۳۱]. دستاوردهای تجربی نشان داد که سرعت و اندازهٔ تخریب هیدروژل با افزایش توان و پالس فراصوت افزایش می‌یابد و با کاهش گرانروی سینماتیک محلول کاهش می‌یابد [۳۲]. دگرگونی دما، غلظت و نسبت حلال (آب/اتانول) با دگرگونی فشار بخار و گرانروی، بر حفره‌سازی و در نتیجه بر واکنش تخریب تأثیر گذارند. هر دوی این عوامل نقش ریشه‌ای در ظرفیت حفره‌سازی حلال دارند. دستاوردها هم‌چنین نمایش می‌دهند که مقدار افت گرانروی با افزایش غلظت زیاد می‌شود. اثر تابش فراصوت و

۱. Min Nie

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]

تأثیرات مکانیکی آن در تخریب هیدروژل، در حجم‌های متفاوت محلول نیز نشان از رابطهٔ عکس بین حجم و افت گرانروی دارد [۳۳]، [۳۴]. سرعت تخریب هیدروژل هم‌چنین با افزایش بارگذاری کاتالیزور، افزایش می‌یابد. دیده شد که به‌کارگیری نانو ذرات TiO_2 به‌عنوان کاتالیزور در حضور منبع پرتو فرابنفش در توان آستانه ثابت فراصوت موجب کاهش قدرت فراصوت و بهبود فرآیند اعمال تخریب می‌شود [۳۵].

با وجود گزارش‌های فراوان چاپ شده در زمینهٔ تهیهٔ پلیمرها به‌کمک فراصوت و سنتز ژل‌ها در نبود فراصوت، تا کنون پژوهش‌های زیادی روی ساخت هیدروژل در پرتو فراصوت صورت نگرفته است. در این پژوهش، هیدروژل‌های تجاری آکریلیک‌اسید و آکریل‌آمید با عامل شبکه‌ساز N′،N- متیلن بیس آکریل‌آمید در پرتو فراصوت تهیه شدند و زمان تشکیل فرآورده و سرعت واکنش تهیه ارزیابی شد. هم‌چنین، ویژگی‌های ساختاری و تورمی هیدروژل‌های به‌دست آمده و نیز عکس‌العمل آن‌ها در برابر گرما و میدان الکتریکی، در محیط‌های متفاوت بافری اندازه‌گیری شده و با هیدروژل‌هایی که در نبود فراصوت به‌دست آمده بودند، سنجش شدند. تابش فراصوت کاهش قابل ملاحظه زمان و افزایش بازده واکنش را به‌همراه داشته و نیازی به عامل آغازگر و دمای زیاد ندارد. فرآورده‌های فرآوری شده هم مرغوبترند و در سنجش با آن‌هایی که در نبود فراصوت به‌دست آمده بودند تورم و کیفیت ساختاری بیش‌تری دارند. روش به‌کار گرفته شده در این بررسی، تشکیل هیدروژل در بافت‌های زنده را امکان‌پذیر می‌کند چرا که، رادیکال‌های به‌دست آمده از تجزیهٔ سونوشیمیایی آب و یا هرگونه فرآورده افزودنی موجود، نیاز به آغازگرهای شیمیایی و شایدً سمی را منتفی می‌سازد.

بخش تجربی

۱. فرآورده‌های نخستین

آکریلیک‌اسید (مرک[۱] ,AA) پس از تقطیر در خلأ به‌کار گرفته شد. آکریل‌آمید (فلوکا[۲] ,AAm)، متیلن بیس آکریل آمید (فلوکا,MBA)، با نوبلور دوباره خالص‌تر شدند. آمونیوم پرسولفات (فلوکا ,APs) و سدیم هیدروکسید (مرک) بدون خالص‌سازی بیش‌تر استفاده شد. از آب دو بار تقطیر و گلیسیرین خالص (مرک) در همه موارد به‌عنوان حلال استفاده شد.

۲. روش تهیه

هیچ‌گونه بهینه‌سازی بر شرایط چنین واکنشی در کارهای گزارش شده پیشین نیست. در نتیجه آزمایش‌های مقدماتی، بهترین شرایط محیطی و پارامترهای دستگاهی به قرار ۱۴ گرم حلال ۷۵درصد گلیسیرین (۱۰/۵ گرم گلیسیرین و ۳/۵ گرم آب مقطر)، مخلوط مونومری شامل ۰/۷۵گرم AAm و ۰/۷۵ گرم AA که با ۰/۱۲۵ گرم سود تا ۳۰ درصد خنثی شده و ۰/۱گرم عامل شبکه‌ساز MBA به‌دست آمد.

۱. Merck ۲. Fluka

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]

فراصوت با فرکانس ۲۰ کیلوهرتز از سر شاخک یک سیستم پراب (باندلین[۱]، HD ۲۰۷۰) با توان ۸۰ درصد (۷۰ وات) و پالس ۸ مستقیماً به مخلوط واکنش تابیده شد. نوک پراب در مرکز محلول و در فاصله یک سانتی‌متری ته ظرف واکنش به‌طور ثابت قرار گرفت. واکنش در فشار محیط و دمای ثابت ۳۷ درجهٔ سانتی‌گراد (دمای بدن انسان) به‌کمک سیستم چرخش آب انجام شد. هیچ‌گونه نمونه‌برداری از مواد داخل ظرف صورت نگرفت. با توجه به حجم کم نمونه و موقعیت پرآب در آن، تابش فراصوت به‌طور یک‌نواخت به همهٔ نمونه‌رسیده و نیازی به همزن مغناطیسی یا مکانیکی نیست.

در پایان واکنش، محصول هیدروژل توزین شده و برای شستشو بر پایه منبع [۵]، در ۲۰۰ سی‌سی آب مقطر به‌مدت ۳۰ دقیقه به‌سرعت همزده می‌شود. سپس با عبور از صافی دوباره با آب مقطر تازه، صاف می‌شود و دوباره به‌مدت ۳۰ دقیقه در ۲۰۰ سی‌سی آب مقطر هم می‌خورد. محصول را با آب در دمای ۶۰ درجهٔ سانتی‌گراد ۳ مرتبه استخراج می‌کنیم و در آون با دمای ۶۰ درجهٔ سانتی‌گراد به‌مدت ۸ ساعت در خلأ قرار می‌دهیم. سپس، هیدروژل را به‌مدت ۲۴ ساعت در اتانول قرار داده و پس از خشک شدن کامل، توزین می‌کنیم.

۳. اندازه‌گیری تورم

نمونهٔ هیدروژل خالص و خشک (۰/۲گرم) به‌مدت ۳ ساعت در ۱۰۰ سی‌سی آب مقطر قرار گرفت. پس از برقراری تعادل، ژل متورم به‌دست آمده با عبور از صافی و آویختن آن (۱۵ دقیقه)، آب‌گیری شد. سپس جرم ژل متورم اندازه‌گیری شد. تورم تعادلی با به‌کارگیری معادلهٔ (۱) محاسبه می‌شود [۳۲]:

$$W.A. = \frac{(W_S - W_D)}{W_D} \qquad (۱)$$

جذب (g/g) به‌صورت گرم ژل متورم (W_S) بر گرم هیدروژل خشک (W_D) محاسبه شد. با همین شیوه، میزان تورم چند نمونه در مراحل و شرایط گوناگون تهیه سنتز اندازه‌گیری شد.

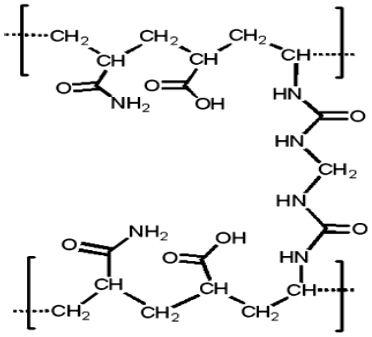
٤. اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی

طیف FT-IR مونومرهای اولیه و محصول تشکیل شده در ناحیهٔ طول‌موجی $۵۰۰cm^{-1}$ تا $۴۰۰۰cm^{-1}$ با دستگاه طیف‌سنج پرکین المر[۲] مدل RX1 و به‌دست آمد. برای این کار نمونه صاف شده در ۲-پروپانول (۱:۲ v/v) پس از رسوب کردن، با سانتریفوژ جدا شد، سپس با اتانول آب‌زدایی و در ۵۰ درجهٔ سانتی‌گراد خشک شد. نمونه‌ها به‌صورت یک قرص نازک مخلوط شده با KBr با نسبت ۱ به ۱۰۰ تهیه شدند. طیف‌های به‌دست آمده نتیجهٔ ۲۴ اسکن اسپکترومتر و با قدرت جداسازی $۲ cm^{-1}$ بودند. طیف جذبی UV-Vis با استفاده از طیف‌سنج آمریکایی مدل ۸۴۵۲A Hp- آجیلنت[۳] در گسترهٔ ۱۹۰ تا ۶۰۰ نانومتر از محلول در حال تشکیل ژل به‌دست آمد. همچنین، برای تأیید ساختار سطحی از چند نمونه ساخته شده طیف SEM با بزرگ‌نمایی ۲۵۰۰۰ با دستگاه KYKY مدل EM۳۲۰۰ گرفته شد. در این دستگاه الکترون‌ها در ۲۵ کیلوولت شتاب گرفتند و خلأ با

۱. Bandelin ۲. Perkin-Elmer ۳. Hp-Agilent

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]

پمپ دیفیوژن ۰/۰۰۰۰۰۲ تور فراهم شد. از دستگاه اسپوتر کوتر[۱] مدل SBC۱۲ ساخت شرکت KYKY برای دفع الکترون‌های سطحی به‌کار گرفته شد. این کار با نشاندن لایهٔ نازک طلا به‌روش ترسیب بخار فیزیکی صورت گرفت. مولکول‌های گاز آرگون لایه‌های تشکیل شده در حد ۱۰۰ آنگستروم را بمباران الکترونی می‌کنند. قطر شعاع الکترونی به‌کار رفته ۵ میکرومتر، دتکتور از نوع SE (الکترون ثانویه) و آنالیز پخش انرژی با کمک اشعهٔ X (edx) انجام شد.



شکل ۱. ساختار هیدروژل اشتراکی آکریل‌آمید و آکریلیک‌اسید با شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل آمید به‌دست آمده با فراصوت

دستاوردها و گفتگو

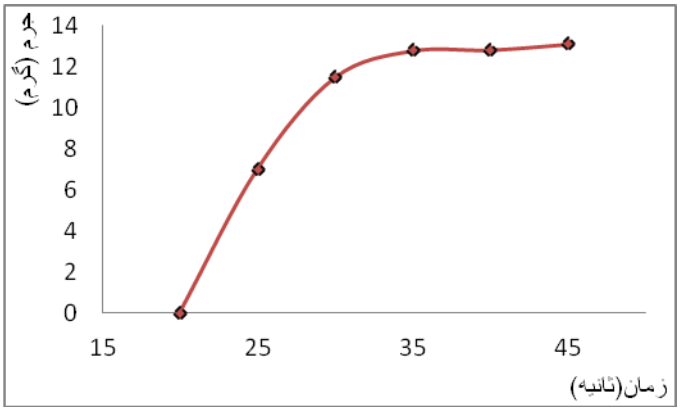
۱. اثر فراصوت بر واکنش سنتز

شکل ۱ نمایی از ساختار هیدروژل اشتراکی آکریل‌آمید و آکریلیک‌اسید با شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل‌آمید را نشان می‌دهد که به دو روش ساخته شد. بر پایهٔ گزارش‌های پیشین [۲۰]-[۲۳]، ژل آکریلی در نبود فراصوت، با آغازگر و در گرما در محیط آبی تشکیل و تورم آن اندازه‌گیری شد. از طرفی تنها با فراصوت و در نبود آغازگر هیچ‌گونه پلیمر و یا ژلی در محیط آبی تشکیل نشد و این کار تنها در محیط ۷۵ درصد گلیسرول و با توان صوتی بیش‌تر از ۵۰% صورت گرفت. دلیل این امر افزایش گرانروی و بنا بر این فرآوری رادیکال‌های آزاد است [۵]. با این کار همچنین حلالیت پلیمر کاهش یافته و واکنش تخریب پلیمر به تأخیر می‌افتد. آغاز تشکیل ژل، که همراه است با افزایش گرانروی محیط واکنش، به‌راحتی از روی دگرگونی تن صوتی دستگاه فراصوت قابل تشخیص است. در پایان تشکیل ژل هم، محیط به حالت نیمه جامد درآمده و صدای دستگاه به‌کلی قطع می‌شود. تشکیل محصول پس از نزدیک به دو سه دقیقه از تابش، آغاز شده و پس از کم‌تر از دو دقیقه از زمان آغاز، پایان می‌یابد. در پایان واکنش، محصول هیدروژل پس از شستشو، خشک و توزین می‌شود.

شکل ۲ دگرگونی‌های اندازهٔ فرآورده را بر حسب زمان تابش فراصوت در شرایط آورده شده در بخش ۲-۲ نشان می‌دهد. چنان‌که از شکل برمی‌آید واکنش بلافاصله پس از آغاز شتاب گرفته و در مدت زمان چند ثانیه‌ای کامل می‌شود. به این ترتیب یک زمان شروع واکنش و یک زمان پایان واکنش داریم که که میانگین این دو، به‌عنوان زمان واکنش و عکس این زمان به‌عنوان معیاری از سرعت واکنش در نظر گرفته می‌شود. اندازهٔ فرآورده تشکیل شده پیش از زمان آغاز و پس از زمان پایان، ناچیز و قابل چشم‌پوشی است.

۱. Sputter Coater

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]



شکل۲. تغییرات گرم هیدروژل تشکیل شده بر حسب زمان تابش فراصوت در دمای ۳۷ درجهٔ سانتی‌گراد

چنان‌که پیش‌بینی می‌شود نمونهٔ خشک پس از تورم دوباره از توری عبور نکرد. به‌عبارتی فرآورده ژل است نه پلیمر. در آزمایشی جداگانه، ابتدا مخلوط مونومری در برابر فراصوت قرار گرفت و پس از تشکیل پلیمر، عامل شبکه‌ساز اضافه و دوباره به آن فراصوت تابیده شد. ژل تشکیل شده در این حالت با ظاهری متفاوت (شفاف‌تر و با حالت کشسان) بود و در آب حل نشد. مقدار ژل آن نیز کم‌تر از حالات پیش بود. اندازه‌گیری pH محیط نشان داد که محیط خنثی و کمی متمایل به حالت اسیدی بود. هم‌چنین، تیتر محلول استخراجی با سود ۰/۰۵ مولار، هیچ‌گونه نقطه پایانی مشخصی را نشان نداد. این به آن معنی است که از مونومر آکریلیک اسید در پایان واکنش چیزی باقی نمانده است. از طرفی، تیتر مخلوط ژل ساخته شده و محلول استخراجی (pH=5)، بیش‌تر از ۲۰ سی‌سی محلول سود ۰/۱ مولار را خنثی کرد.

۲. بررسی اثر عوامل متغیر واکنش

در جدول۱، زمان‌های مربوط به آغاز و پایان تشکیل ژل با اندازه‌های گوناگونی از مونومرها، عامل شبکه ساز و حلال آمده است. هر یک از این داده‌ها نتیجه دست کم سه بار تکرار آزمایش هستند. هم‌چنین اوزان مربوط به ژل تشکیل شده در حالت متورم (ستون آخر)، برای بررسی کردن اندازه‌های مواد اولیه آورده شده‌اند. مجموع جرم‌های مواد اولیه با جرم حلال و ژل به‌دست آمده (پیش از مراحل شستشو، صاف و خشک کردن) مطابقت دارد و تنها در مواردی که زمان واکنش طولانی است افت جرم ناچیزی در جرم مخلوط فرآورده داشتیم که دلیل آن تبخیر کمی از حلال بود. هم‌چنین، تورم نمونه‌های خشک اندازه‌گیری شد و اندازه‌ها بین ۱۲۵ تا ۱۵۰ (گرم بر گرم) به‌دست آمد.

در آزمایش‌های جداگانه‌ای اندازه مونومرها در مخلوط آغازی کم‌تر از ۱/۵ گرم انتخاب شد. این حالت با افزایش قابل توجه زمان واکنش همراه بود. هم‌چنین، یکی از نمونه‌های تهیه شده پس از خرد شدن، به‌مدت ۴ ساعت در آب مقطر اضافی متورم شد و سپس از توری عبور داده شد. حجم آن در این حالت بیش‌تر از ۳۰۰ سی‌سی، با ظاهری شفاف، همگن و کلوخه‌ای شد.

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]

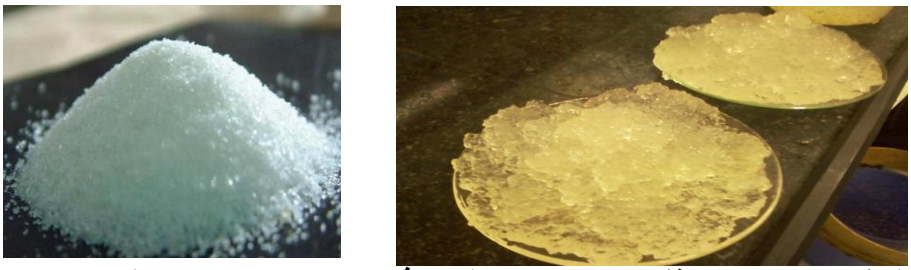
جدول ۱. تأثیر مقدار مونومرها، شبکه‌ساز و حلال بر زمان تشکیل هیدروژل‌های به‌دست آمده با کمک فراصوت

شماره	آکریلیک‌اسید (گرم)	آکریل‌آمید (گرم)	شبکه‌ساز (گرم)	گلیسیرین (گرم)	آب (گرم)	جرم فرآورده (گرم)	زمان (دقیقه:ثانیه)
۱	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۰۵	۱۰/۵	۳/۵	۱۳/۸۷	۱۸:۴۰–۱۱:۴۵
۲	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۰۵	۱۲	۲	۱۳/۸۶	۷:۰۷-۲:۵۵
۳	۰/۵	۰/۵	۰/۱	۱۰/۵	۳/۵	۱۳/۰۵	۱۰:۰۲-۹:۱۵
۴	۰/۵	۰/۵	۰/۱	۱۲	۲	۱۴/۹۳	۲:۴۸-۲:۰۰
۵	۰/۷۵	۰/۷۵	۰/۱	۱۲	۲	۱۵/۶۱	۲:۱۷-۱:۲۵

از داده‌های جدول فوق برمی‌آید که حلال سهم مهمی در سرعت واکنش تشکیل دارد و باعث کاهش قابل ملاحظه زمان واکنش می‌شود. چنان‌که پیش از این گفته شد دلیل این امر افزایش چشم‌گیر گرانروی و در نتیجه حفره‌سازی بیش‌تر با فراصوت است. از طرفی، غلظت مواد واکنش دهنده تأثیر کمی در زمان و سرعت واکنش دارد. با افزایش غلظت مونومرها و همچنین عامل شبکه‌ساز، کاهش جزئی زمان واکنش را به دنبال دارد که تأیید می‌کند مرتبه واکنش غیرصفر و مثبت است. شکل‌های شماری از نمونه‌های به‌دست آمده در بخش آینده آمده است.

۳. مورفولوژی هیدروژل‌ها

تصاویر نمونه‌هایی از فرآورده‌ها ساخته شده را که با دوربین دیجیتال گرفته شده را می‌توان در شکل ۳ ملاحظه کرد. فرآورده‌هایی که دربرگیرنده شبکه‌ساز بیش‌تری هستند، دارای ظاهری کدر و شیری رنگ است و حالت کلوخه‌ای دارند، درحالی‌که با شبکه‌ساز کم‌تر، فرآورده شفاف و لزج مانند شبیه پلیمر تشکیل می‌شود.

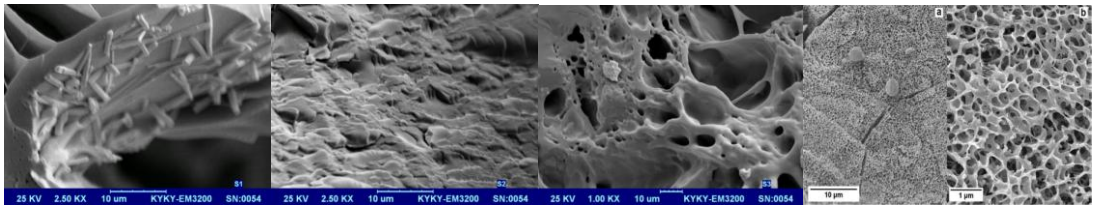


شکل ۳. تصاویر هیدروژل‌های متورم ساخته شده با فراصوت (راست) و نمونه خشک پودری (چپ)

شکل۴ میکروگراف ساختار داخلی هیدروژل یخ زده خشک را نشان می‌دهد. تصویربرداری با یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) صورت گرفته است. تصاویر، برش عرضی میکروسکوپ الکترونی یک ساختار بدون تخلخل برای حالتی که از آکریل آمید به‌عنوان مونومر به‌کار گرفته شده است را نمایش می‌دهد (S۱) و با به‌کارگیری از آکریلیک‌اسید یک ساختار کریستالی دیده می‌شود (S۲). شکل (S۳) یک ساختار متخلخل را نمایش می‌دهد. از آن‌جا که اندازه تخلخل با سرعت جذب آب در ارتباط است بنا بر این، این نمونه‌ها باید سرعت جذب آب بیش‌تری نسبت به نمونه دیگر داشته باشند. حفرات، بیش‌تر در اثر خروج بخار آب در طول فرایند پلیمری شدن ناشی می‌شوند [۳]. یک‌نواختی نخستین در تأثیر میکروحباب‌های فرآوری شده به‌وسیلهٔ فراصوت در محلول گرانرو پدید می‌آید [۵]. چنین یک‌نواختی در ساختار هیدروژل‌های فرآوری شده به‌وسیلهٔ

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]

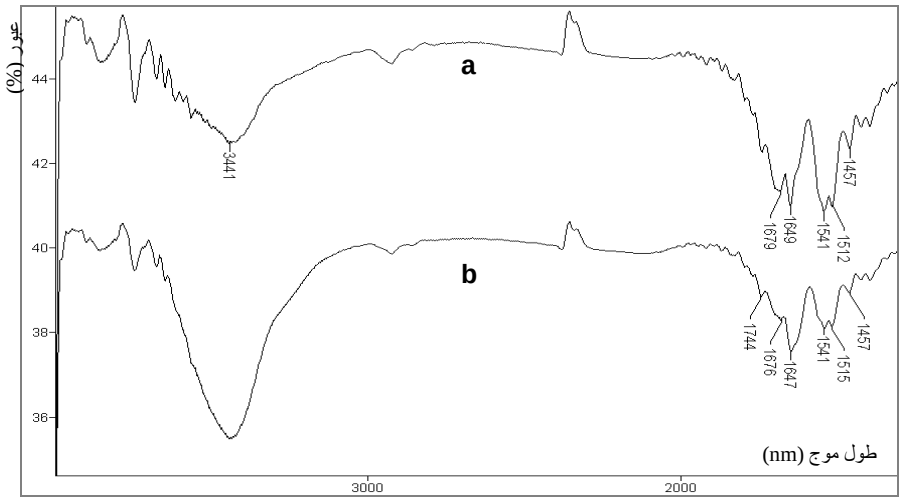
گرما دیده نمی‌شود. ساختار نامنظم و رهاشده ژل، تورم بالای آن را در تبدیل مشابهی از گروه‌های وینیلی توضیح می‌دهد [۵].



شکل ۴. تصاویر SEM هیدروژل‌های خشک و یخ زده به‌ترتیب از سمت چپ: مخلوط ۲:۱ آمید و اسید (S۱)، آکریل آمید تنها (S۲) و با شبکه‌ساز ۰/۲ گرم (S۳) در مقایسه با یک سیستم گرمایی با آغازگر رادیکالی (a,b).

٤. طیف‌سنجی هیدروژل‌ها

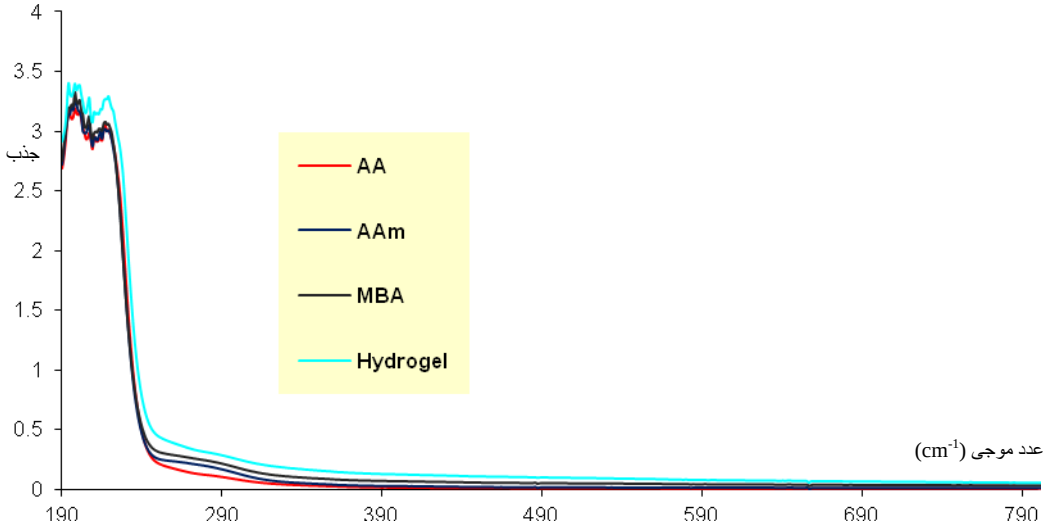
نتایج طیف‌سنجی FTIR مخلوط نخستین (مونومرهای آکریلی/شبکه‌ساز MBA) و ژل به‌دست آمده در شکل ۵ نمایش داده شده است. دگرگونی ساختار هیدروژل بیش‌تر ناشی از تشکیل پیوندهای کووالانسی عامل شبکه‌ساز (MBA) با ماکرومونومرهای آکریلی است. پیک‌های ۳۴۴۰، ۱۶۷۸ و $۱۰۹۱ cm^{-1}$ در شکل به‌ترتیب مربوط به مد کششی گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل‌آمید و C–N–C هستند. پیک‌های ۱۶۴۹و $۱۷۴۵ cm^{-1}$ به‌عنوان پیک‌های مرجع، نمایش می‌دهند که گروه‌های کربونیل پس از تشکیل دچار دگرگونی نمی‌شوند. تشکیل پیوندهای C-N در MBA منجر به از بین رفتن گروه‌های هیدروکسیل می‌شود که به‌صورت کاهش نسبت پیک گروه هیدروکسیل ($۳۴۴۰ cm^{-1}$) به پیک مرجع خود نمایش می‌دهد.



شکل ۵. طیف IR مخلوط آکریل آمید و شبکه‌ساز MBA (a) هیدروژل حاصل از آن‌ها (b)

دستاوردهای طیف‌سنجی فرابنفش واکنش تشکیل در شکل۶ آمده است. نوار جذبی ظاهر شده در ۲۰۵ و ۲۱۱nm به انتقال $n \rightarrow \pi^*$ گروه‌های کربنیل عامل‌های $CONH_2$ و COOH در ساختار ژل مربوط می‌شود. در طیف ژل تشکیل شده جذب تازه‌ای وجود ندارد، به عبارت دیگر، سامانه غیراشباع کربنیل دگرگون نشده است.

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]

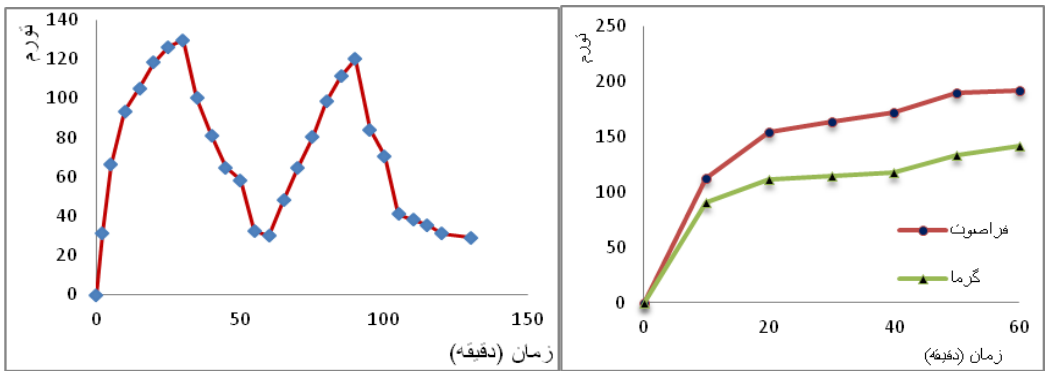


شکل ۶. طیف UV مونومرهای آکریل آمید، آکریلیک اسید، شبکه‌ساز MBA و هیدروژل به‌دست آمده از آن‌ها

۵. تورم هیدروژل‌ها

تورم بسیاری از نمونه‌های ساخته شده در آب و چند محیط بافر بررسی شد. مقدار تورم نمونه‌ها بین ۱۵۰ تا ۲۰۰ بود. از آن‌جاکه رفتارهای تورمی مشاهده شده اغلب مشابه و نزدیک به‌هم است، در شکل ۷ تنها نمودار تورم یکی از نمونه‌های ساخته شده به‌کمک فراصوت و همچنین یک نمونه ساخته شده به‌کمک آغازگر و گرما در آب مقطر نشان داده شده است. چنان‌که شکل نشان می‌دهد هم سرعت و هم مقدار تورم در نمونه ساخته شده به‌کمک فراصوت بیش‌تر است.

در آزمایش جداگانه‌ای برای نشان دادن اثر PH روی تورم نمونه ساخته شده با فراصوت، ابتدا در بافر ۱۰ متورم و سپس بعد حدود نیم ساعت، ژل از محیط بازی به بافر اسیدی با PH ۴ منتقل شد. شکل ۷ نشان می‌دهد که تورم هیدروژل‌ها به‌شدت تابع pH محیط است، به‌طوری‌که در محیط‌های بازی به‌دلیل یونیزه شدن گروه‌های اسیدی جذب آب زیاد می‌شود ولی در pHهای کم‌تر، که سرهای اسیدی به‌صورت تفکیک نشده‌اند تورم کاهش می‌یابد. یعنی با تغییر محیط واکنش از بافر ۱۰ به بافر ۴، جذب آب نمونه کم می‌شود.



شکل ۷. رفتار تورمی هیدروژل ساخته شده با فراصوت و گرما (راست) و رفتار تورمی ژل ساخته شده با فراصوت در محیط‌های بافر ۴ و ۱۰(چپ)

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]

دستاوردهای کلی

روشی نوین و مؤثر با فراصوت بررسی شد تا امکان تشکیل سریع هیدروژل‌های آکریلی در نبود آغازگر را فراهم سازد. تشکیل ژل ممکن است از چند ثانیه تا چند دقیقه طول بکشد بسته به این‌که شرایط محیط واکنش و متغیرهای صوتی چگونه باشد. واکنش با تشکیل و فروپاشی حباب‌های حفره‌ساز انجام می‌شود که رادیکال‌های هیدروکسید را در محیط رها می‌سازند تا جای بعضی آغازگرهای سمی را بگیرند. محلول ۷۵ درصد گلیسرین به‌عنوان محیط گرانرو در دمای ۳۷ درجه استفاده شد. توان صوتی دستگاه فراصوت ۸۰ درصد و پالس آن ۸ بود. ژل به‌دست آمده دارای ساختار میکروسکپی یکنواخت و ویژگی‌های مکانیکی بهتر در سنجش با آن‌هایی است که در نبود فراصوت و به‌وسیلهٔ آغازگرها به‌دست می‌آیند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی و طیف‌سنجی مادون قرمز برای تأیید ساختار فرآورده به‌کار گرفته شد. از این شیوه می‌توان برای تهیه مواد بیومتریال و در محیط‌های زیستی بهره جست.

قدردانی

هزینه انجام این پژوهش در قالب طرح پژوهشی و از اعتبارات دانشگاه آزاد اسلامی تاکستان تأمین شده است از این رو، از ریاست محترم و پرسنل محترم معاونت پژوهشی دانشگاه، تشکر و قدردانی می‌شود.

منابع

۱. هاجر اسحاقی، غلام باقری مرندی، حسین بوهندی، محمدجلال ظهوریان‌مهر، کورش کبیری، *بررسی اثر نوع شبکه‌ساز در پلیمر شدن رسوبی آکریلیک اسید*، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و سوم، ش. ۱ (۱۳۸۹) ۷۵-۸۴.

۲. ناصر عزیزی، مسلم منصور لکورج، *سنتز و بهینه‌سازی رفتار تورمی فوق جاذب‌های اکریلیک کاربری SAPs با هدف در پزشکی*، داروسازی وآرایشی-بهداشتی، مجلهٔ دانشگاه علوم پزشکی بابل، دورهٔ دهم، ش.۲ (۱۳۸۷) ۴۳-۳۶.

۳. حسین حسین‌زاده، *سنتز یک سیستم رهایش کنترل شده دارو از هیدروژل کیتوسان g-پلی (سدیم آکریلات-آکریل آمید)*، مجلهٔ اندیشه علوم-شیمی کاربردی دانشگاه سمنان، سال ششم، ش. ۲۱ (۱۳۹۰) ۳۳-۲۱.

4. J. M. Rosiak, I. Janik, S. Kadlubowski, M. Kozicki, P. Kujawa, P. Stasica, P. Ulanski, "Nano-, micro-and macroscopic hydrogels synthesized by radiation technique", Nuc. Ins. Meth., in Phys. Res. Sec. B 208 (2003) 325-330.

5. P. Cass, W. Knower, E. Pereeia, N. Holmes, T. Hughes, "Preparation of hydrogels via ultrasonic polymerization", Ultrason, Sonochem, 17 (2010) 326-332.

6. B. M. Teo, S. W. Prescott, M. Ashokkumar, F. Grieser, "Ultrasound initiated miniemulsion polymerization of methacrylate monomers", Ultrason, Sonochem, 15 (2008) 89-94.

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]

7. R. Anbarasan, J. Jayaseharan, M. Sudha, A. Gopalan, "Sonochemical Polymerization of Acrylic Acid and Acrylamide in the Presence of a New Redox System", J. Appl. Polym. Sci. 89 (2003) 3685-3692.
8. H. Xia, Q. Wang, Y. Liao, X. Xu, S.M. Baxter, R.V. Slone, SH. Wu, G. Swift, D. G. Westmoreland, "Polymerization rate and mechanism of ultrasonically initiated emulsion polymerization of n-butyl acrylate", Ultrason, Sonochem, 9 (2002) 151-158.
9. I. Capek, S. Janic Kova, D. Donescu, Y. Sarov, I. W. Rangelow, "Microemulsion polymerization of butyl acrylate under ultrasound irradiation", Polym. J. 38 (2006) 264-276.
10. M. Nie, Q. Wang, G. Qiu, "Enhancement of ultrasonically initiated emulsion polymerization rate using aliphatic alcohols as hydroxyl radical scavengers", Ultrason, Sonochem, 15 (2008) 222-226.
11. G. Qiu, M. Nie, Q. Wang, "Ultrasonically initiated emulsion polymerization of styrene in the presence of Fe^{2+} ", Ultrason, Sonochem, 15 (2008) 269-273.
12. G. T. Price, "Recent developments in sonochemical polymerization", Ultrason, Sonochem, 10 (2003) 277-283.
13. S. I. Nikitenko, Yu. Koltypin, D. M. Pickup, E. R. H. Van-Eck, A. Gedanken, "Sonochemical polymerization of diphenylmethane", Ultrason, Sonochem, 10 (2003) 11-15.
14. I. Sakurada, "Shape of threadlike molecules in solution and relationship between solution viscosity and molecular weight", Polym. J. 44 (2012) 5-10.
15. M. Mende, G. Petzold, H. M. Buchhammer, "Polyelectrolyte complex formation between poly (diallyldimethyl-ammoniumchloride) and copolymers of acrylamide and sodium-acrylate", Colloid. Polym. Sci. 280 (2002) 342-351.
16. Y. Yin, Y.J. Yang, H. Xu, "Hydrophobically modified hydrogels containing azoaromatic cross-links: swelling properties, degradation in vivo and application in drug delivery", Europ. Polym. J. 38 (2002) 2305-2311.
17. S. Distantina, Rochmadi, M. Fahrurrozi, Wiratni, "Preparation of Hydrogel Based on Glutaraldehyde-Crosslinked Carrageenan", Proceeding of 3rd Int. Conf. on Chemistry and Chemical Engineering IPCBEE 38 (2012).

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]

18. D. Mawad, P. J. Martens, R. A. Odell, L. A. Poole-Warren, "The effect of redox polymerisation on degradation and cell responses to poly (vinyl alcohol) hydrogels", Biomaterials 28 (2007) 947-955.

19. J. Du, X. Ding, Zh. Zheng, Y. Peng, "Synthesis and degradation of intelligent hydrogels containing polyacetal segments", Europ. Polym. J. 38 (2002) 1033-1037.

20. J. Xie, X. Liu, J. Liang, "Absorbency and Adsorption of Poly (acrylic acid-coacrylamide) Hydrogel", J. Appl. Polym. Sci. 106 (2007) 1606-1613.

21. E. Turan, T. Caykara, "Swelling and Network Parameters of pH-Sensitive Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels", J. Appl. Polym. Sci. 106 (2007) 2000-2007.

22. L. Xiao, A.B. Isner, J. Z. Hilt, D. Bhattacharyya, "Temperature Responsive Hydrogel with Reactive Nanoparticles", j. App. Polym. Sci. 128 (2013) 1804-1814.

23. B. Isık, M. Kıs, "Preparation and Determination of Swelling Behavior of Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels in Water", J. Appl. Polym. Sci. 94 (2004) 1526-1531.

24. J. Yang, K. Luoc, D. Li, Sh. Yuc, J. Caib, L. Chend, Y. Duc, "Preparation, characterization and in vitro anticoagulant activity of highly sulfated Chitosan", Int. J. Biological Macromol. 52 (2013) 25-31.

25. R. Sachin, Shirsath, "Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly(acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study", Ultrason. Sonochem. 20 (2013) 914-923.

26. O.S. Lawal, J. Storz, H. Storz, D. Lohmann, D. Lechner, W.M. Kulicke, "Hydrogels based on carboxymethyl cassava starch cross-linked with di-or polyfunctional carboxylic acids: Synthesis, water absorbent behavior and rheological characterizations", Europ. Polym. J. 45 (2009) 3399-3408.

27. R. Pars, I. Quijada-Garrido, "Swelling behaviour of thermo-sensitive hydrogels based on oligo (ethylene glycol) methacrylates", Europ. Polym. J. 45 (2009) 3418-3425.

28. X. Wang, J. A. Kluge, G. G. Leisk, D.I. Kaplan, "Sonication-induced gelation of silk fibroin for cell encapsulation", Biomaterials 29 (2008) 1054-1064.

29. M. C. Iqbal, M. Amin, N. Ahmad, N. Halib, I. Ahmad, "Synthesis and characterization of thermo- and pH-responsive bacterial cellulose/acrylic acid hydrogels for drug delivery", Carbohydrate Polym. 88 (2012) 465-473.

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]

30. T. Norisuye, A. Strybulevych, M. Scanlon. J. Page, "Ultrasonic investigation of the gelation process of poly(Acrylamide) gels", Macromol. Symp. 242 (2006) 208-215.

31. R. Ebrahimi, H. Ghasemzadeh Mohammadi, "Kinetics of sonodegradation of poly (acrylic acid co acrylamide) hydrogels by viscometry", Macromolecules, Ind. J., 7 (2011) 49-53.

32. R.Ebrahimi, "Influence of Ultrasonic parameters in degradation of acrylic acid co acrylamide based superabsorbent hydrogels crosslinked with NMBA", Iran. Polym. J., 21 (2012) 11-20.

33. R. Ebrahimi, "Operating parameters in ultrasonic decomposition of superabsorbents", Res. & Rev. in BioSci., 6 (2012) 134-141.

34. R. Ebrahimi, Tarhande G. and Rafiei S., "The Study of Ultrasonic Degradation of Superabsorbent Hydrogels", Org. Chem. Int., Hindawi, 2012, ID 343768, 5 pages, doi:10.1155/2012/343768.

35. R. Ebrahimi, Tarhandeh G., Rafiey S., Narjabadi M. and Khani H., Photo-Assisted Sondegradation of Hydrogels in the Presence of TiO2 Nanoparticles, J. Korean Chem. Soc., 56 (2012) 92-101.

36. T. J. Mason, J. P. Lorimer, "Applied Sonochemistry: Uses of Ultrasound in Chemistry and Processing", Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim (2002).

[Downloaded from ndea10.khu.ac.ir on 2026-10-30]