

## مطالعه ایجاد پیوندهای عرضی به وسیله فراصوت در هیدروژل‌های آکرلیک

رجبعلی ابراهیمی<sup>۱\*</sup> و مهنوش ابراهیمی<sup>۲</sup>

۱- استادیار شیمی فیزیک، دانشکده علوم، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان، ایران

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۲، بازنگری: آبان ۱۳۹۲، پذیرش: آذر ۱۳۹۲

**چکیده:** در سال‌های اخیر از امواج قوی فراصوت در واکنش‌های پلیمریزاسیون و در غیاب آغازگر بهره گرفته می‌شود. تشکیل هیدروژل با کمک این امواج، تنها در محیط‌های گرانبه مثل گلیسرول امکان‌پذیر است. در این مطالعه، از مونومرهای آکرلیلی حلال در آب و عامل شبکه‌ساز متیلن بیس آکریل آمید در محیط دوتایی آب/گلیسرول هیدروژل به دست آمد. دما در تمام موردها ثابت و برابر ۳۷ درجه سانتی‌گراد بود. از یک دستگاه فراصوت در فرکانس ثابت ۲۰ کیلوهرتز استفاده شد. تابش فراصوت نیاز به گرما و آغازگر را منتفی ساخت و زمان تشکیل فرآورده را به چند دقیقه کاهش داد. افزون بر این، هیدروژل‌های سنتز شده به کمک فراصوت دارای ساختار میکروسکوپی یکنواخت‌تر و تورم بالاتری بودند. تصویرهای میکروسکوپی نمونه‌های به دست آمده نشان از وجود ساختار نانو با حفرات ریز زیاد دارد. نتیجه‌های پژوهش‌های انجام شده هم‌چنین نشان می‌دهد که با تغییر محیط واکنش (و تغییر گرانبه‌ی) زمان و سرعت واکنش تشکیل تغییر قابل توجهی می‌یابد. با این حال واکنش تشکیل چندان تحت تاثیر قدرت یونی و اسیدیته محیط نیست. آب اکسیژنه با ایجاد رادیکال هیدروکسی به شروع واکنش کمک می‌کند. با افزایش توان صوتی و پالس فراصوت، زمان واکنش کاهش و سرعت آن افزایش می‌یابد. از این روش می‌توان هم در ساخت و هم در کنترل سنتز مواد زیستی و در سامانه‌های زنده - رهایش دارو - بهره گرفت.

**واژه‌های کلیدی:** پیوندهای عرضی، هیدروژل، اثر حلال، توان فراصوت، سرعت

### مقدمه

زیستی استفاده کرد. هیدروژل‌ها وقتی در معرض محرک‌هایی مانند میدان الکتریکی، گرمایی (مانند دما) و شیمیایی (مانند pH) قرار می‌گیرند، منقبض یا منبسط (متورم) می‌شوند. از این رفتار تورمی، در توسعه سامانه‌های رهایش دارو در پزشکی استفاده شده است [۲ و ۳]. گروه‌های اسیدی موجود در هیدروژل‌ها با قرار گرفتن در محیط‌های آبی، بسته به تفاوت pH محیط با هیدروژل، به میزان متفاوتی یونیزه می‌شوند و برای رسیدن به تعادل فشار اسمزی متورم می‌شوند. با بالا رفتن pH محیط به سمت محیط‌های بازی، تورم به خاطر افزایش یونش در این نوع

از فراصوت می‌توان برای پلیمریزاسیون مونومرهای محلول در آب و تهیه هیدروژل‌ها بهره گرفت. در این صورت به آغازگر شیمیایی و در دمای بالا نیازی نیست. به جای آن حضور مواد افزودنی محلول در آب برای این کار الزامی است [۱]. این مواد باعث افزایش گرانبه‌ی و تولید رادیکال‌های آزاد شده و به کاهش حلالیت پلیمر و تاخیر در واکنش تخریب پلیمر کمک می‌کنند. یکی از بهترین گزینه‌ها برای این کار گلیسرول است. می‌توان از این روش در تشکیل هیدروژل‌ها در محیط‌های زنده و تهیه مواد

شبکه‌ساز [۱، ۱۷ و ۲۲]، توان و شدت تابش [۵]، اثر NaCl [۲۰]، قدرت یونی [۲۸]، اثر pH [۱۷، ۲۸ و ۳۰] و دما [۲۸ و ۳۰] بود. روش‌های آنالیز نمونه‌های حاصل شامل اندازه‌گیری زمان واکنش [۵ و ۱۷] و درصد تبدیل [۵] از راه گرانروی سنجی [۵ و ۲۲]، طیف‌سنجی IR [۱۷، ۲۰ و ۳۰] و میکروسکوپ الکترونی [۲۱، ۲۵ و ۳۰] بود. سایر مطالعه‌ها شامل مدل‌سازی [۲۱، ۲۲ و ۲۴]، هیدروژل باهوش [۱۹]، تخریب ژل همراه با ساخت آن [۱۹]، جذب تحت بار [۲۶]، جذب بر حسب زمان [۲۰ و ۲۳]، جذب لنگمیر [۲۰]، واکنش ردوکس [۳۰ و ۲۳] و سینتیک مرتبه اول [۶ و ۲۷] بود. آقای Anbarasan و همکارانش واکنش پلیمری شدن سونوشیمیایی آکریل آمید و آکرلیک اسید را در حضور سامانه ردوکس جدیدی مطالعه کردند [۷]. آن‌ها مشاهده کردند که جرم مولکولی پلیمر به دست آمده در حضور فراصوت کمتر است. دلیل این امر تخریب پلیمر به دست آمده با فراصوت است. افزون بر این، جرم مولکولی پلیمر با شدت تابش فراصوت رابطه مستقیم دارد و سرعت واکنش در حضور فراصوت بیشتر است. همچنین ارتعاش فراصوتی همراه با آزادسازی انرژی گرمایی است. در مطالعه Min Nie و همکارانش از الکل‌های آلیفاتیک به عنوان رابنده رادیکال هیدروکسیل در واکنش پلیمری شدن استایرن در حضور فراصوت استفاده شد [۱۰]. سازوکار این عمل شامل راهیابی مولکول‌های الکل به داخل حباب و واکنش با OH<sup>-</sup> ناشی از سونولیز آب است. در اثر دیگری از همین گروه از کاتیون‌های Fe<sup>2+</sup> برای از بین بردن آب اکسیژنه تولید شده با فراصوت و از سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان سورفکتانت در تولید پلی‌استایرن به کمک فراصوت استفاده شد [۱۱]. یک سازوکار رادیکال آزاد برای واکنش پلیمری شدن بوتیل آکریلات در حضور فراصوت پیشنهاد شده است. این سازوکار منبع رادیکال، ماهیت گونه‌های رادیکالی، سایت‌های شروع رادیکال، فرایند تشکیل رادیکال، جایگاه و فرایندهای پلیمری شدن را توضیح می‌دهد [۸]. در مقایسه با فرایندهای متعارف، در سنتز با فراصوت موادی با جرم مولکولی زیاد با توزیع باریک و در زمان‌های کوتاه واکنش به دست می‌آیند [۱۲]. این نتیجه در پلیمری شدن دو گروه از واکنش‌های رشد مرحله‌ای

هیدروژل افزایش می‌یابد. اعمال میدان الکتریکی به عنوان یک محرک خارجی بر شبکه متورم شده و انعطاف‌پذیر هیدروژل‌های یونی باعث ایجاد تغییر شکل و انبساط و انقباض آن می‌شود [۴ و ۵]. ژل‌های پلیمری به طور عمومی با کوپلیمریزاسیون یک مونومر و یک شبکه‌ساز در حضور یک حلال و یا وارد کردن پیوندهای عرضی به درون یک محلول پلیمری ناهمگن تولید می‌شوند. برخی گزارش‌های منتشر شده در مقالات در زیر آمده است:

- سنتز پلیمرها در حضور فراصوت [۶ تا ۱۵]. مونومرهای به کار رفته در این بررسی‌ها به طور عمده شامل آکریل آمید و آکرلیک اسید [۶ و ۷]، بوتیل آکریلات [۸ و ۹]، استایرن [۱۰ و ۱۱]، یورتان و استر [۱۲]، دی‌فنیل‌متان [۱۳]، متیل آکریلات و متیل متاکریلات [۱۴] و وینیل کلرید [۱۴] بود. مطالعه‌ها در این زمینه شامل واکنش پلیمری شدن امولسیون [۴، ۸، ۱۰ و ۱۱]، میلی امولسیون [۶] و میکروامولسیون (MEP) [۹] بوده و عامل‌های بررسی شده شامل اثر توان و شدت تابش [۶ تا ۸ و ۱۲]، پالس فراصوت [۶]، غلظت مونومر [۸] و اثر آب اکسیژنه [۱۰] است. روش‌های آنالیز کیفی و کمی هم شامل اندازه‌گیری زمان واکنش [۸ تا ۱۲] و درصد تبدیل [۸ تا ۱۱] از راه گراویمتری [۶ و ۷]، اندازه‌گیری گرانروی [۷، ۱۰ و ۱۴]، طیف‌سنجی IR [۱۲ و ۱۳]، پراش پرتو X (XRD) [۷ و ۱۵] و اندازه‌گیری جرم مولکولی پلیمر به دست آمده [۱۲ و ۱۴] بود.

- سنتز هیدروژل‌ها در غیاب فراصوت [۱۶ تا ۳۰]. در همی این مطالعات، تورم هیدروژل حاصل مورد ارزیابی قرار گرفته و بیشتر سنتز به منظور کاربردهای پزشکی و دارویی (رهایش دارو) صورت گرفته است [۲، ۳، ۱۶ تا ۱۸، ۲۱ و ۲۸]. در بررسی‌های صورت گرفته از مونومرهای آکریل آمید و آکرلیک اسید [۱۶، ۱۹، ۲۳ و ۳۰]، n-آلکیل متاکریلات استر (n-AMA) [۱۶]، n-یزوپروپیل آکریل آمید [۳۰، ۱۹]، الیگو (اتیلن گلیکول) متاکریلات [۲۴]، ۲-(۲-متوکسی اتوکسی) اتیل متاکریلات [۲۴]، وینیل الکل [۵ و ۱۸]، کاراگینان [۱۷]، گلیکول کیتوسان [۲۴]، گلو تار آلدهید [۲۵]، کربوکسی متیل نشاسته [۲۶] استفاده شده است. عامل‌های بررسی شده شامل اثر حلال [۵]، نوع مونومر [۲۱]،

## بخش تجربی

### مواد و روش‌ها

آکرلیک‌اسید (AA, Merck) بعد از تقطیر در خلا به کار گرفته شد. آکرلیک‌امید (AAM, Fluka)، متیلن بیس آکرلیک‌امید (MBA, Fluka)، با تبلور مجدد خالص‌تر شدند. آمونیم پرسولفات (APS, Fluka) و سدیم هیدروکسید (Merck) بدون خالص‌سازی بیشتر به کار رفتند. از آب دو بار تقطیر و گلیسرین خالص (Merck) در تمام موردها به عنوان حلال استفاده شد.

### واکنش سنتز

هیچ‌گونه بهینه‌سازی بر شرایط چنین واکنشی در کارهای گزارش شده قبلی موجود نبود. در نتیجه آزمایش‌های مقدماتی، بهترین شرایط محیطی و عامل‌های دستگاهی به قرار ۱۴ گرم حلال ۷۵ درصد گلیسرین (۱۰/۵ گرم گلیسرین و ۳/۵ گرم آب مقطر)، مخلوط مونومری شامل ۰/۷۵ گرم AAM و ۰/۷۵ گرم AA که با ۰/۱۲۵ گرم سود تا ۳۰ درصد خنثی شده و ۰/۱ گرم عامل شبکه‌ساز MBA به دست آمد. فراصوت با فرکانس ۲۰ کیلوهرتز از سر شاخک یک سامانه فراصوت (Bandelin, HD 2070) با توان ۸۰ درصد (۷۰ وات) و پالس ۸ به‌طور مستقیم به مخلوط واکنش تاییده شد. نوک کاوند<sup>۱</sup> در مرکز محلول و در فاصله یک سانتی‌متری ته ظرف واکنش به‌طور ثابت قرار گرفت. واکنش در فشار محیط و دمای ثابت ۳۷ درجه سانتی‌گراد (دمای بدن انسان) به کمک سامانه چرخش آب انجام شد. هیچ‌گونه نمونه‌برداری از مواد داخل ظرف صورت نگرفت. با توجه به حجم کم نمونه و موقعیت کاوند در آن، تابش فراصوت به‌طور یکنواخت به همه‌ی نمونه رسیده و نیازی به همزن مغناطیسی یا مکانیکی نبود.

### اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی

برای تایید ساختار سطحی، از چند نمونه ساخته شده تصویر SEM با بزرگنمایی ۲۵۰۰۰ به‌وسیله دستگاه KYKY مدل EM3200 گرفته شد. در این دستگاه الکترون‌ها در ۲۵ کیلوولت

لاکتون‌های حلقوی/پلی استرها و پلی اورتان‌ها - به‌دست آمده است. در هر دو مورد، واکنش‌های سونوشیمیایی با سرعت‌های بیشتر و تولید پلیمرهایی با جرم مولکولی بالاتر همراه بود. تاثیر عامل‌های محیطی شامل قدرت یونی، دما، pH و توان فراصوت در تهیه هیدروژل تارهای بومی ابریشمی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۸]. هدف این کار کنترل فرایند ژله‌ای شدن و سرعت فرایند بوده و کاربرد آن در کپسول‌دار کردن سلولی است. این فرایند به دلیل هیدراته شدن آب گریز، با تشکیل ورقه‌های  $\beta$  همراه بود. فیبرهای ابریشمی به‌دست آمده با این روش دارای ویژگی‌های مکانیکی مطلوب از جمله مدول الاستیکی بالایی‌ند. با وجود گزارش‌های فراوان منتشر شده در زمینه سنتز پلیمرها به کمک فراصوت و سنتز ژل‌ها در غیاب فراصوت، تا به حال مطالعات زیادی روی سنتز هیدروژل در حضور فراصوت صورت نگرفته است. در این پژوهش، هیدروژل‌های تجاری آکرلیک-اسید و آکرلیک‌امید با عامل شبکه‌ساز متیلن بیس آکرلیک‌امید در حضور فراصوت تهیه شدند و زمان تشکیل فرآورده و سرعت واکنش سنتز ارزیابی شد. هم‌چنین ویژگی‌های ساختاری و تومری هیدروژل‌های به دست آمده و نیز عکس‌العمل آن‌ها در برابر گرما و میدان الکتریکی، در محیط‌های متفاوت بافری اندازه‌گیری شد. نقش شرایط مختلفی از جمله، غلظت واکنش‌گرها، عامل‌های محیطی و دستگاه فراصوت بر واکنش سنتز ارزیابی شده است. تابش فراصوت کاهش قابل ملاحظه زمان و افزایش بازده واکنش را به همراه داشته و نیازی به عامل آغازگر و دمای بالا ندارد. فرآورده‌های تولید شده هم مرغوب‌تر بوده و در مقایسه با آن‌هایی که در غیاب فراصوت به دست آمده بودند از تورم و کیفیت ساختاری بالاتری برخوردارند.

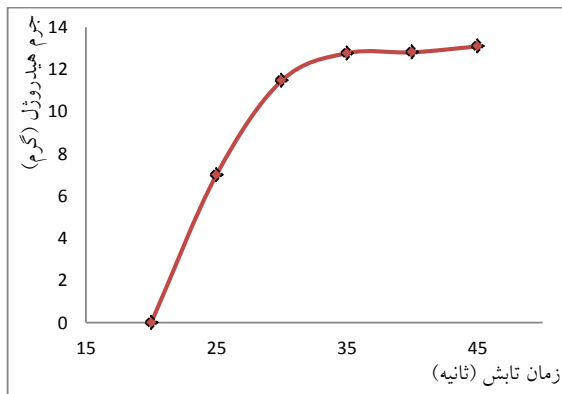


شکل ۱ تصویر نمونه‌ای از هیدروژل ساخته شده که با دوربین دیجیتال گرفته شده

دو روش سنتز ژل دارای سازوکار رادیکالی یکسانی هستند با این تفاوت که در اولی با آغازگر و در دومی با فراصوت رادیکال به دست می‌آید. شروع تشکیل ژل، که همراه با افزایش گرانبوی محیط واکنش است، به راحتی از روی تغییر تن صوتی دستگاه فراصوت قابل تشخیص بود. در پایان تشکیل ژل هم، محیط به حالت نیم جامد درآمده و صدای دستگاه به کلی قطع می‌شد. تشکیل فراورده پس از حدود سه دقیقه از تابش، شروع و پس از فراورده از دو دقیقه از لحظه شروع، خاتمه می‌یافت. در پایان واکنش، فراورده هیدروژل پس از شست‌وشو، خشک و توزین می‌شود.

تصویرهای نمونه‌هایی از فراورده‌های ساخته شده را که با دوربین دیجیتال گرفته شده را می‌توان در شکل ۱ مشاهده کرد. فراورده‌هایی که حاوی شبکه‌ساز بیشتری هستند دارای ظاهری کدر و شیری رنگ بوده و حالت کلوخه‌ای دارند درحالی‌که با شبکه‌ساز کمتر، فراورده‌ای شفاف و لزج مانند شبیه پلیمر تشکیل می‌شود.

شکل ۲ تغییرات مقدار فراورده را بر حسب زمان تابش فراصوت، نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل برمی‌آید واکنش بلافاصله پس از شروع شتاب گرفته و در مدت زمان چند ثانیه‌ای کامل می‌شود. به این ترتیب یک زمان شروع واکنش و یک زمان خاتمه وجود داشته که میانگین این دو، به عنوان زمان واکنش و عکس این زمان به عنوان معیاری از سرعت واکنش در نظر گرفته می‌شود. مقدار فراورده تشکیل شده قبل از زمان شروع و پس از زمان خاتمه، ناچیز و قابل چشم‌پوشی است.



شکل ۲ مقدار جرم هیدروژل تشکیل شده بر حسب زمان تابش فراصوت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد

شتاب گرفتند و خلا با پمپ دیفیوژن ۰/۰۰۰۰۰۰۲ تور فراهم شد. از دستگاه Sputter Coater مدل SBC12 ساخت شرکت KYKY برای دفع الکترون‌های سطحی استفاده شد. این کار با نشاندن لایه نازک طلا به روش ترسیب بخار فیزیکی صورت گرفت. مولکول‌های گاز آرگون لایه‌های تشکیل شده در حد ۱۰۰ آنگستروم را بمباران الکترونی می‌کنند. قطر شعاع الکترونی به کار رفته ۵ میکرومتر است.

#### عوامل محیطی و دستگاهی

در این بخش، شرایط محیطی و عامل‌های دستگاهی ثابت نگه داشته شد و هر بار تنها یکی از آن‌ها تغییر داده شد تا اثر آن بر واکنش سنتز هیدروژل بررسی شود. این عامل‌ها به ترتیب شامل نسبت مونومرها، مقدار شبکه‌ساز، ترکیب حلال، pH واکنش (با سود)، تأثیر نمک (قدرت یونی)، اثر  $H_2O_2$  و توان و پالس فراصوت بودند. در هر مورد آزمایش حداقل سه بار تکرار شد تا نتیجه‌های قابل قبولی به دست آید. هیچ فراورده قابل ملاحظه‌ای در حلال با گلیسرین کمتر از ۵۰ درصد و توان فراصوتی پایین‌تر از ۵۰ درصد به دست نیامد. معیار ارزیابی سرعت واکنش، زمان میانگین بین زمان شروع و خاتمه واکنش بود. بهترین سازگاری بین زمان تابش فراصوت و تکمیل واکنش سنتز در کمتر از پنج دقیقه به دست آمد.

#### نتیجه‌ها و بحث

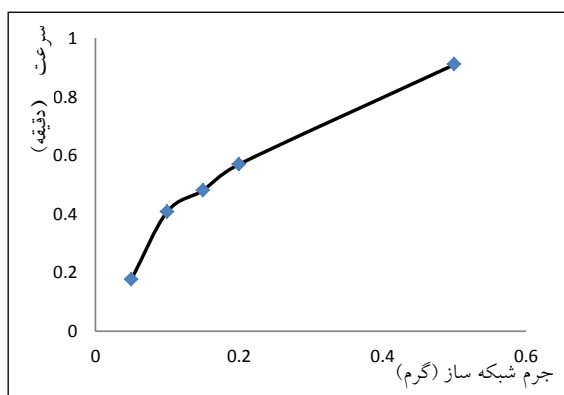
##### اثر فراصوت بر واکنش سنتز

بر اساس مراجع [۳۱ و ۳۲]، ژل آکرلی در غیاب فراصوت، با آغازگر پرسولفات و در حضور گرما در حلال آب ساخته شد. برای این کار به زمان زیاد نیاز بود. از طرفی فقط با فراصوت و در غیاب آغازگر هیچ‌گونه پلیمر و یا ژلی در محیط آبی تشکیل نشد و این کار تنها در محیط ۷۵ درصد گلیسرول و با توان صوتی بالاتر از ۵۰٪ صورت گرفت. دلیل این امر افزایش گرانبوی و لذا تولید رادیکال‌های آزاد است [۵]. با این کار هم‌چنین حلالیت پلیمر کاهش یافته و واکنش تخریب پلیمر به تاخیر خواهد افتاد. هر

در طول فرایند بسپارش ناشی می‌شوند [۳]. یکنواختی اولیه تحت تاثیر میکروحباب‌های تولید شده به وسیله فراصوت در محلول گرانرو پدید می‌آید [۵]. چنین یکنواختی در ساختار هیدروژل‌های تولید شده به‌وسیله گرما مشاهده نمی‌شود. ساختار نامنظم و رها شده ژل، تورم بالای آن را در تبدیل مشابهی از گروه‌های وینیلی توضیح می‌دهد [۵].

#### بررسی اثر عامل‌های واکنش

مقدارهای عامل شبکه‌ساز از ۰/۰۵ گرم تا ۰/۵ گرم در هر آزمایش تغییر داده شد. همان‌طور که از شکل ۴ برمی‌آید با زیاد شدن جرم MBA ژل سریعتر تشکیل می‌شود و حالت کلوخه‌ای (زاویه‌دار) نیز در آن بیشتر است. درحالی‌که با مقدارهای کم MBA ژل به‌دست آمده به حالت پلیمری نزدیک‌تر بوده و ظاهری کشسان و چسبناک دارد.

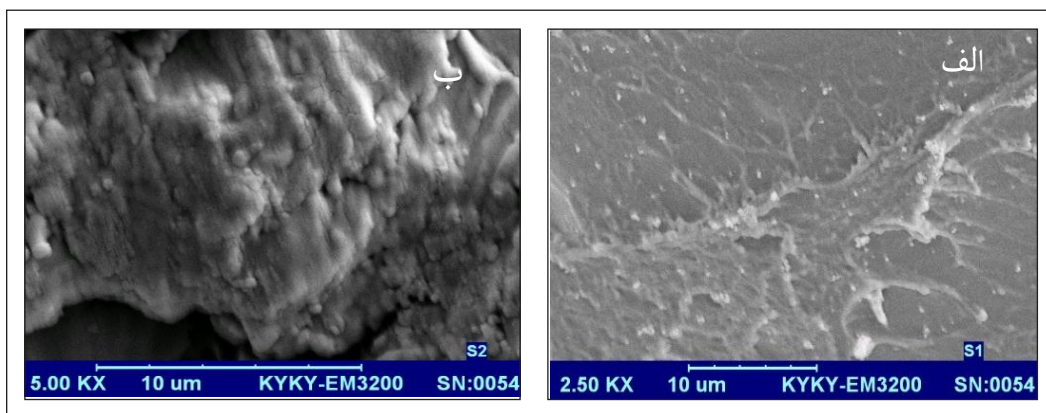


شکل ۴ تغییرهای سرعت واکنش تشکیل بر حسب جرم اولیه شبکه‌ساز

همان‌گونه که انتظار می‌رفت نمونه خشک پس از تورم مجدد از توری عبور نکرد و این امر تأیید دیگری بر ژل بودن فراورده واکنش است. در آزمایشی جداگانه، ابتدا مخلوط مونومری در معرض فراصوت قرار گرفت و پس از تشکیل پلیمر، عامل شبکه‌ساز افزوده و دوباره به آن فراصوت تأیید 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 قبل بود. اندازه‌گیری pH محیط نشان داد که محیط کمی متمایل به حالت اسیدی بود. همچنین تیتیر محلول استخراجی با سود ۰/۰۵ مولار، هیچ‌گونه نقطه پایانی مشخصی را نشان نداد. این به آن معنی است که از مونومر آکرلیک اسید در پایان واکنش چیزی باقی نمانده است. از طرفی، تیتیر مخلوط ژل ساخته شده و محلول استخراجی (pH = ۵)، بیشتر از ۲۰ میلی‌لیتر محلول سود ۰/۱ مولار را خنثی کرد.

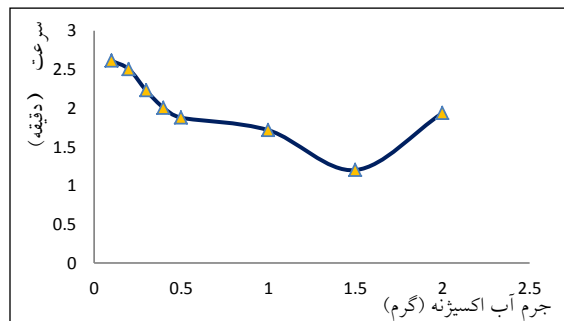
#### ریخت‌شناسی هیدروژل‌ها

شکل ۳ تصویرهای SEM نمونه‌های هیدروژل یخ زده خشک را نشان می‌دهد. این تصویرها یک ساختار بدون تخلخل برای حالتی که از مخلوط ۲:۱ آکریل آمید و آکرلیک اسید (S<sub>1</sub>) و با استفاده از آکرلیک اسید تنها (S<sub>2</sub>) به عنوان مونومر استفاده شده است را نشان می‌دهد. از آن‌جا که میزان تخلخل با سرعت جذب آب در ارتباط است، این نمونه‌ها می‌بایست سرعت جذب آب بیشتری نسبت به نمونه دیگر داشته باشند. حفره‌ها به طور عمده در اثر خروج بخار آب



شکل ۳ تصویرهای SEM نمونه‌های هیدروژل‌های خشک و یخ زده با نسبت ترکیبی مونومر ۲:۱ آمید و اسید (الف) و آکریل آمید تنها (ب)

می‌توان فراورده آکریلی را با هر درصد خنثی شدن و با هر pH مورد نظر تهیه کرد. در مقادیر ثابت، به مخلوط واکنش مقدارهای متفاوتی از آب اکسیژنه (۳۵٪) افزوده شد. همان‌گونه که شکل ۶ نشان می‌دهد در حضور آب اکسیژنه، سرعت انجام واکنش تغییر یافته و با مقدارهای کم آن به کمتر از یک دقیقه تقلیل می‌یابد.



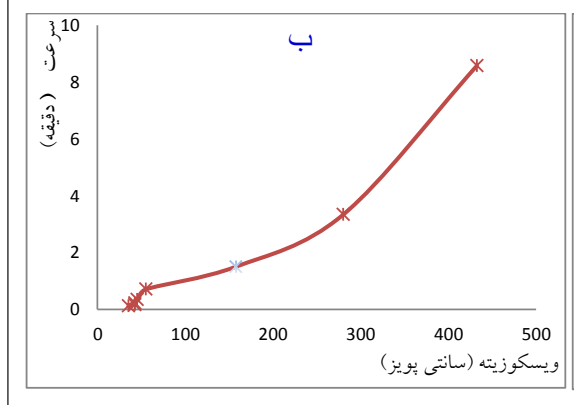
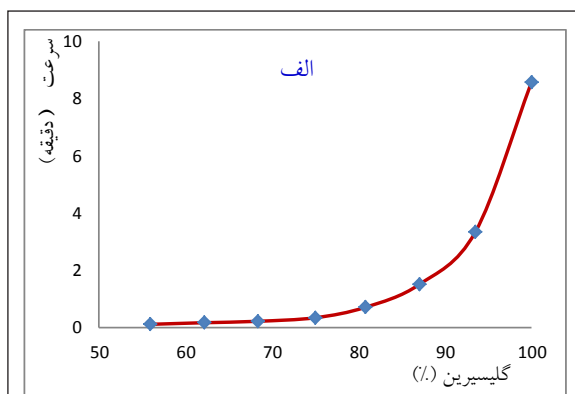
شکل ۶ تغییرهای سرعت واکنش تشکیل ژل بر حسب مقدار آب اکسیژنه در محیط واکنش

شکل ۷ الف نشان می‌دهد که افزایش توان فراصوت، سرعت انجام واکنش را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. ضریب سرعت تشکیل هیدروژل با افزایش شدت و توان فراصوت افزایش می‌یابد. اطلاعات شکل ۷ ب نشان می‌دهد که سرعت تشکیل ژل با بالا رفتن تپ<sup>۱</sup> فراصوت افزایش می‌یابد. در تپ‌های کمتر از ۳، زمان واکنش بیشتر از ۲۰ دقیقه بود. هم‌چنین با افزایش تپ فراصوت، افزایش دما چشمگیرتر بوده و سردسازی ضرورت بیشتری پیدا می‌کند.

### نتیجه‌گیری

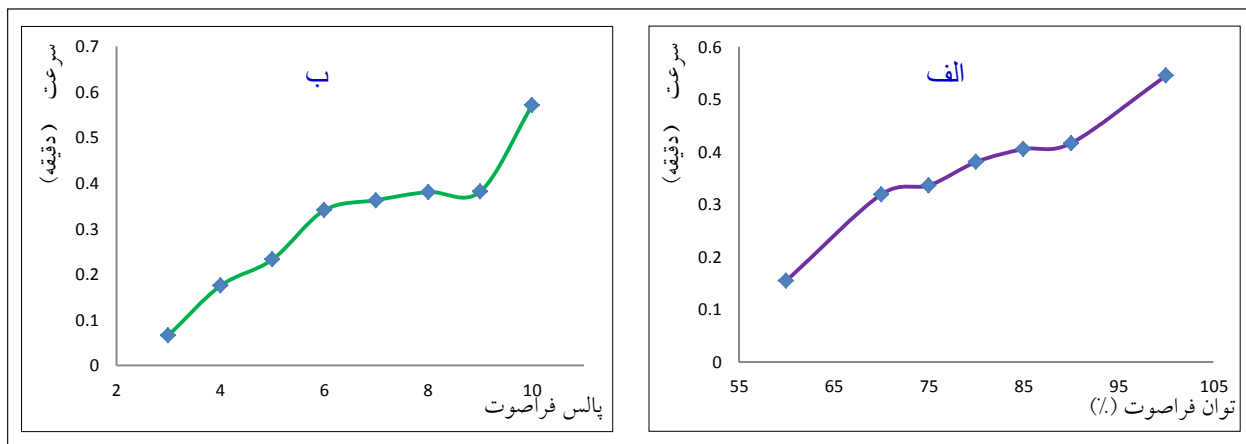
این پژوهش به تشکیل ژل در حضور فراصوت، ویژگی‌های ساختاری فراورده و تاثیر برخی عامل‌های محیطی و دستگاهی بر واکنش تشکیل می‌پردازد. تشکیل ژل ممکن است از چند ثانیه تا چند دقیقه طول بکشد بسته به این‌که شرایط محیط واکنش و متغیرهای صوتی چگونه باشد. واکنش با تشکیل و فروپاشی حباب‌های حفره‌ساز انجام می‌شود که رادیکال‌های هیدروکسید را در محیط رها می‌سازند تا جای آغازگرهای سمی را بگیرند.

انتظار این است که با افزایش نسبت گلیسرین به آب، سرعت چنین واکنشی زیاد شود (شکل ۵). با این کار حفره‌سازی در حضور فراصوت افزایش چشم‌گیری داشته و سرعت انجام واکنش افزایش می‌یابد. با درصد گلیسرین بالاتر از ۸۲٪ گرانیوی با شیب بیشتری زیاد و سرعت واکنش خیلی زیاد می‌شود طوری‌که در گلیسرین خالص واکنش برای کامل شدن، تنها به چند ثانیه زمان نیاز دارد.



شکل ۵ تغییرهای سرعت واکنش تشکیل بر حسب درصد گلیسرین (الف) و گرانیوی حلال (ب)

به مخلوط اولیه واکنش نمک طعام خالص با مقدارهای صفر تا ۲ گرم (صفر تا ۱۱ درصد) افزوده شد. مقدارهای سود در مخلوط اولیه هم از صفر تا ۰.۳۳ گرم (صفر تا ۲ درصد) تغییر داده شد تا آکریلیک اسید در ساختار ژل به طور کامل خنثی شود. مشاهده شد که هیچ تغییر معناداری در زمان و سرعت انجام واکنش رخ نداد. در نتیجه، برای کاربردهای صنعتی تهیه هیدروژل به کمک فراصوت،



شکل ۷ تغییرهای سرعت واکنش تشکیل بر حسب عامل‌های فراصوتی (الف) مقدار توان و (ب) تپ فراصوت

میزان فراصوت به محیط واکنش را افزایش می‌دهند. یکی از هدف‌های این کار بهینه‌سازی شرایط واکنش، دستیابی به تبدیل بالای مونومر و سرعت بالا برای واکنش پلیمری شدن است که با فراصوت شروع می‌شود. از این شیوه می‌توان برای تهیه مواد زیستی و در محیط‌های زیستی بهره جست.

### سپاسگزاری

هزینه انجام این پژوهش در قالب طرح پژوهشی و از اعتبارات دانشگاه آزاد اسلامی تاکستان تأمین شده است. به این وسیله از ریاست محترم، معاون و مدیر محترم پژوهشی و کارشناسان آزمایشگاه شیمی دانشگاه تقدیر و تشکر می‌شود.

از محلول ۷۵ درصد گلیسرین به عنوان محیط گرانبه در دمای ۳۷ درجه استفاده شد. دستگاه فراصوت از نوع پراب و با توان ۸۰ درصد و پالس ۸ بود. ژل در زمان بسیار کوتاهتر به دست آمد و دارای ساختار میکروسکوپی یکنواخت و ویژگی‌های مکانیکی بهتر در مقایسه با آن‌هایی بود که در غیاب فراصوت و بوسیله آغازگرها به دست می‌آیند. از تصویرهای میکروسکوپ الکترونی برای تایید ساختار فرآورده استفاده شد. ویژگی‌های حلال از جمله گرانبه آن بیشترین تاثیر را بر سرعت این واکنش پلیمری شدن دارد. اثر قدرت یونی و اسیدیته بر واکنش تشکیل ناچیز و برای آب اکسیژنه هم، مقدارهای کم برای داشتن سرعت بالا به دست آمد. توان و تپ فراصوت اثر مستقیمی بر سرعت این واکنش دارد که هر دو

### مراجع

- [۱] اسحاقی، هاجر؛ باقری مرنندی، غلام؛ بوهندی، حسین؛ ظهوریان مهر، محمد جلال؛ مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیست و سوم، ش. ۱، ص. ۸۴-۷۵، ۱۳۸۹.
- [۲] ابراهیمی، رجبعلی؛ میسون تیموتی؛ سونوشیمی (اثر فراصوت در واکنش‌های شیمیایی)، فصل اول، ۱۳۸۶.
- [۳] حسین‌زاده، حسین؛ مجله اندیشه علوم - شیمی کاربردی دانشگاه سمنان، سال ششم، ش. ۲۱، ۳۳-۲۱، ۱۳۹۰.
- [4] Rosiak, J.M.; Janik, I.; Kadlubowski, S.; Kozicki, M.; Kujawa, P.; Stasica, P.; Ulanski, P.; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B., 208, 325-330, 2003.
- [5] Cass, P.; Knowler, W.; Pereaia, E.; Holmes, N.; Hughes, T.; Ultrason. Sonochem, 17, 326-332, 2010.
- [6] Teo, B.M.; Prescott, S.W.; Ashokkumar, M. Grieser, F.; Ultrason. Sonochem, 15, 89-94, 2008.
- [7] Anbarasan, R.; Jayaseharan, J.; Sudha, M.;

- Gopalan, A.; J. Appl. Polym. Sci., 89, 3685–3692, 2003.
- [8] Xia, H.; Wang, Q.; Liao, Y.; Xu, X.; Baxter, S.M.; Slone, R.V.; Wu, Sh.; Swift, G.; Westmoreland, D.G.; Ultrason. Sonochem, 9, 151–158, 2002.
- [9] Capek, I.; Janic-Kova S.; Donescu, D.; Sarov, Y.; Rangelow, I.W.; Polym. J., 38, 264–276, 2006.
- [10] Nie, M.; Wang, Q.; Qiu, G.; Ultrason. Sonochem., 15, 222–226, 2008.
- [11] Qiu, G.; Nie, M.; Wang, Q.; Ultrason. Sonochem., 15, 269–273, 2008.
- [12] Price, G.T.; Ultrason. Sonochem, 10, 277–283, 2003.
- [13] Nikitenko, S.I.; Koltypin, Yu.; Pickup, D.M.; Van-Eck, E.R.H.; Ultrason. Sonochem, 10, 11–15, 2003.
- [14] Sakurada, I.; Polym. J., 44, 5–10, 2012.
- [15] Mende, M.; Petzold, G.; Buchhammer, H.M.; Colloid. Polym. Sci., 280, 342–351, 2002.
- [16] Yin, Y.; Yang, Y.J.; Xu, H.; Europ. Polym. J., 38, 2305–2311, 2002.
- [17] Distantina, S.; Rochmadi; Fahrurrozi, M.; Wiratni; Proceeding of 3rd Int. Conf. on Chemistry and Chemical Engineering, IPCBEE, 38, 2012.
- [18] Mawad, D.; Martens, P.J.; Odell, R.A.; Poole-Warren, L.A.; Biomaterials, 28, 947–955, 2007.
- [19] Du, J.; Ding, X.; Zheng, Zh.; Peng, Y.; Europ. Polym. J., 38, 1033–1037, 2002.
- [20] Xie, J.; Liu, X.; Liang, J.; J. Appl. Polym. Sci., 106, 1606–1613, 2007.
- [21] Turan, E.; Caykara, T.; J. Appl. Polym. Sci., 106, 2000–2007, 2007.
- [22] Norisuye, T.; Strybulevych, A.; Scanlon M.; Page, J.; Macromol. Symp, 242, 208–215, 2006.
- [23] Isik, B.; Kıs, M.; J. Appl. Polym. Sci., 94, 1526–1531, 2004.
- [24] Park, J.; Kim, D.; j. App. Polym. Sci., 115, 3434–3441, 2009.
- [25] Sachin, R.; Shirsath, Ultrason. Sonochem, 20, 914–923, 2013.
- [26] Lawal, O.S.; Storz, J.; Storz, H.; Lohmann, D.; Lechner, D.; Europ. Polym. J., 45, 3399–3408, 2009.
- [27] Pars, R.; Quijada-Garrido. I.; Europ. Polym. J., 45, 3418–3425, 2009.
- [28] Wang, X.; Kluge, J.A.; Leisk, G.G.; Kaplan, D.L.; Biomaterials, 29, 1054–1064, 2008.
- [29] Iqbal, M.C.; Amin, M.; Ahmad, N.; Halib, N.; Ahmad, I.; Carbohydrate Polym, 88, 465–473, 2012.
- [30] Xiao, L.; Isner, A.B.; Hilt, J.Z.; Bhattacharyya, D.; j. App. Polym. Sci., 128, 1804-1814, 2013.
- [31] Tomara, R.S.; Gupta, I.; Singhala, R.; Nagpala, A.K.; Polym. Plast. Tech. Eng., 46, 481-488, 2007
- [32] Sepehrianazar, A.; Mohtasham, M.; Macromolecular Symposia, 321-322, 64–70, 2012.



## The study of cross linking by ultrasound in acrylic hydrogels

R.A. Ebrahimi<sup>1,\*</sup> and M. Ebrahimi<sup>2</sup>

1. Assistant Prof. of Physical Chemistry, Faculty of Science, Takestan Branch, Islamic Azad University, Takestan, Iran

2. MSc. student in Organic Chemistry, Payam Noor University, Tehran, Iran

Received: September 2013, Revised: November 2013, Accepted: December 2013

**Abstract:** Recently, the powerful waves of ultrasound are used in the polymerization reactions in the absence of initiator. Hydrogel formation by ultrasonic waves is possible just in viscous mediums, such as glycerol. In this study, hydrogels were obtained from the water-soluble acrylic monomers and methylene bis-acrylamide crosslinker in water/glycerol medium. All studies were done at constant temperature of 37 °C, the human body temperature. Ultrasonic irradiation eliminates the need of heating and initiator and reduces the formation time to a few minutes. In addition, hydrogels synthesized by ultrasound have uniform microscopic structure and high swelling capacity. SEM images of the obtained samples are consistent with nanostructure having many tiny pores. Results show that changing environment changes the viscosity of the reaction and so the reaction time and rate. However, the reaction is not significantly affected by ionic strength and acidity. An increase in ultrasonic power and pulse reduces reaction time. In this way we can build and control the synthesis reaction -rate and structure- of biomaterials and living systems, including drug delivery.

**Keywords:** Cross linking, Hydrogel, Solvent Effect, Ultrasonic Power, Rate