

تجزیه مکانوشیمیایی هیدروژل‌های پلی آکرلیک اسید-آکریل آمید در محلول‌های

آبی، اثر توان و پالس تابش فراصوت

رجبعلی ابراهیمی*^۱، حسین قاسم زاده محمدی^۲، رسول صفدری احمدآباد^۳

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

۲- دانشکده مکانیک و صنایع، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قزوین، قزوین، ایران

۳- عضو باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تاکستان، تاکستان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۰/۶/۸

تاریخ دریافت: ۹۰/۲/۱۰

چکیده:

پلیمرها و ژلها بر حسب کاربردشان ممکن است به تجزیه نیاز داشته باشند. یکی از ضرورت های این تجزیه، کاهش و کنترل گرانشی این مواد است. ماکرومولکولها در اثر تماس طولانی با امواج پرانرژی فراصوت، تجزیه شده و گرانشی آنها کاهش می یابد. عوامل مختلفی بازدهی این فرایند را تحت تاثیر قرار می دهند. در این اثر، تخریب یکی از هیدروژل های مهم تجاری - با پایه آکرلیک اسید و آکریل آمید - در محلول آبی و در دمای ۲۵ درجه مورد بررسی قرار گرفته است. اثر پارامترهای صوتی - توان و سیکل - روی سرعت تجزیه ژل مورد مطالعه قرار گرفت. روش ویسکومتری برای بررسی رفتار تخریبی به کار رفت و یک معادله سینتیکی مرتبه اول برای محاسبه ثابت های سرعت مربوطه توسعه داده شد. نتایج آزمایشگاهی رفتار کاملاً جدیدی را نشان دادند که در آن، با گذشت زمان تابش فراصوت، گرانشی هیدروژل یک کاهش ابتدایی، و پس از افزایش قابل توجه، یک کاهش ثانویه از خود نشان داد تا به یک مقدار حدی برسد که در کمتر از آن تخریب بیشتری مشاهده نمی شود. علاوه بر آن، سرعت تخریب با توان و پالس فراصوت افزایش یافت. اندازه گیری های طیف سنجی نشان داد که تخریب ژل، بیشتر از طریق نیروهای مکانیکی پیش رفته و در آن مکانیسم شکست رادیکالی هم وجود دارد. در پایان مکانیسمی برای این واکنش تجزیه ای پیشنهاد شد.

واژگان کلیدی: مکانوشیمی، تخریب، هیدروژل، گرانشی، پالس و توان فراصوت

مقدمه:

سونوشیمی، یکی از موضوعات بین رشته ای است که در دنیای علم و صنعت کنونی جایگاه ویژه ای پیدا کرده و از رونق خوبی برخوردار شده است. این شاخه جدید در سال های اخیر توجه پژوهشگران زیادی را به خود معطوف داشته است. در این اسم پیشوند «سونو» به معنی صوت است همانطور که در تکنیک های قبلی از نور (فتوشیمی) و الکتريسته (الکتروشیمی) جهت فعالسازی شیمیایی استفاده می شد. بسیاری از تکنیک های شیمیایی برای تاثیرگذاری نیاز به شرایط خاصی دارند بعنوان مثال در استفاده از امواج میکرو حضور گونه های قطبی، در الکتروشیمی وجود محیط رسانا و در فتوشیمی حضور یک گروه کروموفور که در اثر تابش نور فعال شود ضروری است. با این حال در استفاده از امواج فراصوت تنها حضور یک مایع که امواج قوی بتواند از آن عبور کند، کافی است. با چنین نگرشی سونوشیمی را می توان یک تکنیک فعالسازی عمومی نظیر ترموشیمی (گرما) و پیزوشیمی (فشار) در نظر گرفت.^۱

امروزه ژل ها کاربردهای زیادی در علوم و صنایع مختلف پیدا کرده اند. در این میان هیدروژل های جاذب آب در صنایع غذایی، بهداشتی و آرایشی، کشاورزی و باغبانی، پزشکی (مهندسی بافت) و دارویی، معادن و حفاری ها، آب و فاضلاب (به عنوان لخته ساز و جذب فلزات سنگین و سمی) و مواد از اهمیت به سزایی برخوردارند. یکی از ویژگی های مهم این مواد گرانبوی آنهاست که باید در حد معینی انتخاب شود.^۲

پلیمرها و ژلها بر حسب کاربردشان ممکن است به تجزیه نیاز داشته باشند. برای کاربردهای خاصی هیدروژلها با جرم مولکولی کمتر برتری هایی بر نمونه های با جرم مولکولی بالاتر دارند از جمله اینکه می توانند نفوذ پیشرفته ای به داخل بافت های زنده داشته باشند. کم کردن طول زنجیر ماکرومولکول ها با روش های مختلفی امکان پذیر است مانند گرما، نور و کاتالیزور.^{۳،۵} روش های دیگری مانند فرابنفش،^{۶،۱۰} اشعه گاما^{۱۰،۱۱} و ماکروویو^{۱۱،۱۲} نیز برای این کار اهمیت بسزایی دارند. پلیمرها را می توان با گرما (بوسیله پیرولیز) و یا در محلول تخریب کرد، اما بیشتر این روش ها با مصرف انرژی زیادی همراه هستند. بنابراین تکنیک های دیگری که بتوانند انرژی لازم برای فرایند تخریب را کم کنند مهم می شوند. فراصوت، نور و روش های شیمیایی به انرژی کمتری برای تخریب نیاز دارند. به علاوه چگونگی برهم کنش این روش ها با سیستم های پلیمری، در دستیابی به روش تخریب و مکانیسم آن کمک می کند.^{۱۵-۷،۱۳-۵}

سنتر پلیمرهای زیادی به کمک تابش فراصوت صورت گرفته است که خلاصه ای از آن در مقاله دکتر تقی زاده و **Peter Cass** گزارش شده است.^{۲۳،۴۷} پلیمرها متحمل تجزیه و تخریب شیمیایی می شوند وقتیکه در معرض تابش شدید فراصوت قرار بگیرند. دانشمندان زیادی تخریب فراصوتی پلیمرها را بررسی کرده اند که نتایج کار آنها در مقالات زیادی به چاپ رسیده است.^{۳-۱۱،۱۳-۲۲} همچنین اثر پارامترهای مختلف دستگاهی نظیر پالس و شدت فراصوت،^{۹-۲۸} فرکانس،^{۱۷،۱۸}

شرایط محیطی مانند دما، فشار بخار،^{۲۹} حجم،^{۲۲} حلال،^{۲۹} گازهای حل شده،^{۲۸} جرم مولکولی^{۲۴} و غلظت^{۲۶-۲۷} پلیمر بر تخریب فراصوتی پلیمرها تحقیق شده است.

امواج صوتی مستقیماً با پلیمر برهم کنش ندارند، در عوض با اثر بر حلال باعث رشد و تلاشی سریع میکرو حباب های تولید شده در گرادپان برشی بالا می شوند.^{۳۴} مشخص شده است که این نیروی برشی تقریباً در حد نیروی مورد نیاز برای شکستن پیوند های شیمیایی در پلیمرها است.^{۳۶} در طول تخریب پلیمرها در محلول، گرمای ایجاد شده در اثر حفره سازی را می توان به نقاط داغی نسبت داد که در یک زمان خیلی کوتاه از بین می روند.^{۱۷} اثرات بدست آمده حاکی از این واقعیت است که فروپاشی حفره سازی در مایعات گرانبه قوی تر از مایعات با ویسکوزیته کمتر می باشد. بدین ترتیب سرعت تخریب در دمای پایین تر - گرانبه بالاتر - بیشتر است. مطابق با مکانیسم حفره سازی برای تخریب یک محلول پلیمری با فراصوت، وقتی که گرانبه محلول حدود 2mPa.s است تخریب یک پلیمر به سختی اتفاق می افتد که دلیل آن ناپدید شدن حفره سازی است.^{۲۳} سنجش گرانبه یکی از بهترین راه های عملی برای دنبال کردن تخریب پلیمرها در یک محلول است.^{۲۶-۲۷، ۲۱، ۱۷، ۱۶، ۱۱-۹}

مزیت منحصر به فرد تخریب با فراصوت ناشی از این واقعیت است که بر خلاف همه روش های تجزیه شیمیایی و گرمایی، تجزیه با فراصوت یک فرآیند تصادفی نبوده و پارگی نقطه میانی زنجیر را دنبال دارد. جرم مولکولی مشخص و محدودی وجود دارد که در کمتر از آن، تخریب بیشتری با فراصوت رخ نمی دهد.^{۲۷-۲۵، ۱۷-۲۳، ۱۵} یک ویژگی مهم این اثر آن است که توزیع جرم مولکولی که در ابتدا گسترده و وسیع است بعد از تخریب باریک می شود. برای هر فرآیند تخریب پلیمری که بخواهد در صنعت قابل قبول باشد، توانایی در دستیابی به شرایط سونیکاسیون جهت تولید یک توزیع جرم مولکولی ویژه مهم جلوه می کند.

آکریل آمید و آکرلیک اسید از جمله مهم ترین و پرکاربردترین منومرهای محلول در آب در صنعت هستند که مطالعات زیر بر روی پلیمرها و ژل های آنها و همچنین برخی از هیدروژل های دیگر انجام شده است:

- سنتز و ژل شدن در غیاب فراصوت^{۴۵-۳۸} و در حضور فراصوت^{۴۸}

- فرآیند تخریب در غیاب فراصوت^{۵۰-۶۴} و در حضور فراصوت^{۲۹، ۱۹، ۱۴، ۱۰، ۷، ۹}

- تورم و تخریب همزمان در غیاب فراصوت^{۵۳-۵۱} و در حضور فراصوت^۸

در فرآیند ساخت، اثر غلظت های آغازگر، منومر و عامل شبکه ساز و در تخریب هم اثر دما، حلال و اکسنده های مختلف از موضوعات مهم مورد بحث این مقالات بوده اند.

هیدروژل های تشکیل شده از آکرلیک اسید و آکریل آمید، ژلهای پلیمری و تجاری مهمی هستند. اگرچه بسیاری سونوشیمیایی آنها گزارش شده است^{۴۷-۴۵} ولی هیچ مطالعه ای بر روی تخریب فراصوتی این هیدروژل های پلیمری صورت

تجزیه مکانوشیمیایی هیدروژل‌های پلی آکرلیک اسید-آکریل آمید در...

نگرفته است. هدف این مقاله بدست آوردن اطلاعات تجربی جدید از تخریب فراصوتی آنها است. این کار از راه ویسکومتری و با اندازه گیری گرانشی محلول در زمان‌های تابش مختلف انجام شد. نشان داده شده است که سرعت تخریب هیدروژل با فراصوت، تابع یک رابطه خطی مرتبه اول با زمان تابش است. علاوه بر آن طیف‌های مختلفی که از نمونه، قبل، در حین و بعد از تابش گرفته شده و همچنین میزان تورم (جذب آب)، کمک می‌کند تا بتوان در مورد چگونگی تغییر ساختار ژل و مکانیسم تخریب اظهار نظر کرد.

بخش تجربی:

مواد

آکرلیک اسید (AA, Merck) بعد از تقطیر در خلا به کار گرفته شد. آکریل آمید (AAm, Fluka)، آمونیوم پرسولفات (APS, Fluka) و متیلن بیس آکریل آمید (MBAAm, Fluka) در حد تجزیه ای بودند و بدون خالص سازی بیشتر به کار رفتند.

تهیه هیدروژل:

هیدروژل مطابق شرایط بهینه‌ای که قبلاً بدست آمده بود، تهیه شد^{۳۷,۳۸,۵۲} در این روش، مقادیر مشخصی آب (۴۰ ml)، آکریل آمید (AAm, ۲/۴g) و آکرلیک اسید (AA, ۱/۶g) به یک راکتور سه دهانه مجهز به همزن مکانیکی (Heidolph RZR 2021) اضافه شدند تا هم بخورند (۳۰۰ rpm). راکتور در یک حمام آب ترموستاته در دمای مورد نظر (۸۰°C) برای ۵ دقیقه نگه داشته شد. بعد از همگن شدن مخلوط، عامل شبکه‌ساز (MBAAm, ۰/۱g) و آغازگر (APS, ۰/۱g) همزمان اضافه شدند و مخلوط واکنش هم زده شد. بعد از یک ساعت و به منظور خنثی کردن جزئی (75%) گروه‌های کربوکسیلیک آکرلیک اسید، سدیم هیدروکسید یک مولار (۱۶/۲ ml) به مخلوط اضافه شد. سرانجام محصول ژل به داخل ۲۰۰ میلی لیتر اتانول برای ۱۲ ساعت وارد و سپس به قطعات کوچکی خرد شد (قطر ۵ mm). اتانول ناحلال سپس دکانته گردید و ۲۰۰ میلی لیتر اتانول تازه اضافه شد. ذرات برای انجماد کامل به مدت ۲۴ ساعت باقی ماندند. ذرات ژل آب زدایی شده صاف و در آون در دمای ۵۰ درجه به مدت ۱۰ ساعت خشک شدند. بعد از دانه بندی، هیدروژل ابر جاذب پودر شده، دور از رطوبت، گرما و نور ذخیره گردید.

اندازه گیری تورم:

نمونه هیدروژل (۰/۵g) پس از قرار گرفتن در داخل یک کیسه چای وزن شده، در آب مقطر قرار گرفت تا به مدت دو ساعت در دمای اتاق خیس شود. پس از برقراری تعادل، ژل متورم حاصل با برداشتن کیسه از آب و آویختن آن خشک گردید تا جایی که هیچ آبی از آن خارج نشود (۱۰min). سپس کیسه وزن شد تا جرم ژل متورم بدست آید. تورم تعادلی با استفاده از معادله ۱ محاسبه می شود^۴:

$$\text{Water Absorbance} = \frac{(W_s - W_D)}{W_D} \quad \text{یا} \quad Q_{m,o} = \frac{M_{\text{swollen}}}{M_{\text{dry}}} \quad (1)$$

که در آن W_D و W_S به ترتیب جرم های ژل متورم و نمونه خشک هستند. بنابراین جذب به صورت گرم های آب بر گرم هیدروژل خشک (g/g) محاسبه شد. با همین شیوه، میزان تورم همه نمونه های تخریب شده - بعد از صاف شدن - اندازه گیری شد.

تخریب با فراصوت:

واکنش تخریب در یک بشر پیرکس ۲۵۰ میلی لیتری انجام شد و حلال به کار رفته آب مقطر بود. هر بار ۱۲۰ میلی لیتر محلول هیدروژل نیمه جامد (۱g / ۱۵۰cc) در آزمایش بکار گرفته شد و بشر در یک دمای ثابت (۲۵ °C) با حمام آب سیرکوله شد (±۰/۱°C). فراصوت از سر شاخک ۲ میلی متری یک سیستم پراب (SONOPULS HD 2070 Bandelin, Germany) با توان ۷۰ وات و فرکانس ۲۰ کیلوهرتز مستقیماً به محیط واکنش تابیده شد. به منظور حذف اثر فاصله در تاثیرگذاری فراصوت، پراب ۱۰ میلی متر زیر سطح مایع و نزدیک به مرکز محلول قرار داده شد. بشر و پراب فراصوت در یک اتاقک عایق صوتی با در آکرلیکی شفاف شیشه ای قرار گرفتند.

در فواصل زمانی تابش مشخصی (در یک ساعت اول هر ۵ دقیقه و بعد از آن هر ۱۰ دقیقه)، کل نمونه در حال تخریب، از زیر پراب خارج شد تا گرانی آن اندازه گیری شود و سپس دوباره برای ادامه تابش در زیر پراب قرار داده شد. به این ترتیب دیگر نمونه برداری جزئی از مواد داخل سیلندر صورت نمی گرفت. با توجه به حجم نمونه و موقعیت پراب در آن، از یک هم زن مغناطیسی استفاده شد تا اطمینان حاصل شود که تابش فراصوت بطور یکنواخت به همه نمونه می رسد.

اندازه گیری گرانی:

گرانی دینامیک محلول های هیدروژل قبل و بعد از زمان های تابش معین ذکر شده، با استفاده از یک ویسکومتر چرخشی (DV-II+Pro RV, Brookfield, USA) در دمای اتاق (۲۵°C) اندازه گیری شد. اسپیندل شماره ۲، با

تجزیه مکانوشیمیایی هیدروژل‌های پلی آکرلیک اسید-آکریل آمید در...

سرعت چرخش ۱۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شد تا بتواند گرانیوی همه نمونه را با یک گشتاور بین ۱۰ تا ۱۰۰ درصد عملکرد دستگاه اندازه بگیرد. نتیجه، قراعت مستقیم گرانیوی بر حسب $mPa.s$ یا cP بود که در محدوده عددی بین ۴۰ تا ۴۰۰ قرار می گرفت (در گشتاورهای کمتر از ده درصد و گرانیوی کمتر از ۴۰، داده ها کمی خطا داشتند). گرانیوی نمونه ها هر ۵ دقیقه (در یک ساعت ابتدایی) و بعد از آن هر ۱۰ دقیقه اندازه گیری شد و این کار را تا جایی که گرانیوی دیگر تغییر نکند ادامه دادیم. تکرار پذیری تخریب با فراصوت نیز اندازه گیری شد.

اندازه گیری طیف سنجی:

آنالیز $FT-IR$ هیدروژل اولیه و نمونه تخریب شده (توان ۸۵ و پالس ۸) با یک دستگاه طیف سنج آمریکایی مدل $Perkin - Elmer RX1$ و در ناحیه طول موجی بین 4000 cm^{-1} و 500 cm^{-1} انجام شد. برای این کار نمونه صاف شده با ۲-پروپانول ($I:2\ v/v$) پس از رسوب کردن، با سانتریفوژ جدا گردید، سپس با اتانول آزدایی و در ۵۰ درجه تا جرم ثابتی خشک شد. نمونه ها به صورت یک قرص نازک هیدروژل مخلوط شده با KBr با نسبت ۱ به ۵۰ تهیه شدند. طیف های بدست آمده نتیجه ی ۲۴ اسکن در طیف سنج و با قدرت جدا سازی 2 cm^{-1} بودند.

طیف جذبی $UV-Vis$ با استفاده از طیف سنج آمریکایی مدل $Hp- Agilent 8452A$ در گستره ی ۱۹۰ تا ۶۰۰ نانومتر از محلول ژل تخریب نشده و همه نمونه های تخریب شده به دست آمد.

نمونه تخریب شده همچنین با GPC با یک پمپ مدل $water 515$ ، ابعاد ستون $7.8\text{mm} \times 300\text{mm}$ و دتکتور شکست نور دیفرانسیلی ($Waters RI 2410$)، با یک سیستم پردازش داده ها آنالیز شد. آنالیز چندگانه برای تعیین جرم مولکولی نمونه، خطای کمتر از یک درصد را نشان داد. $(\text{signal delay volume: } 0.00\text{ml, eluent} = \text{water, flow rate} = 1\text{ml/min, acquisition interval} = 0.21\text{s})$

نتایج و بحث:

بهینه سازی شرایط تخریب:

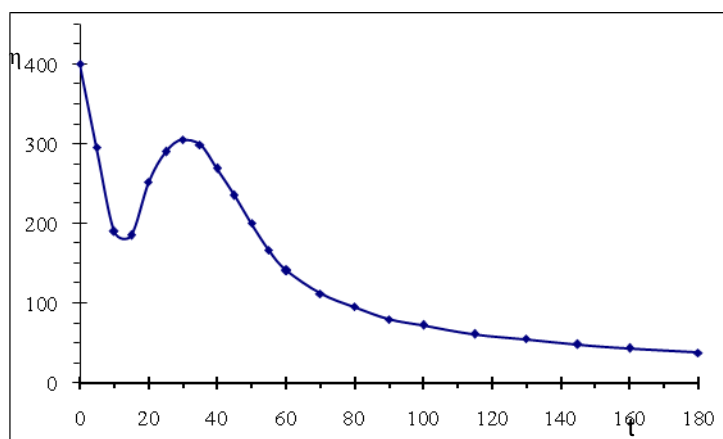
هیچ بهینه سازی بر شرایط چنین واکنشی قبلا در مقالات گزارش نشده بود. نتیجه آزمایشات مقدماتی، حصول بهترین شرایط محیطی و پارامترهای دستگاهی به قرار زیر بود:

نوع هیدروژل: بر پایه آکریریک اسید و آکریل آمید با عامل شبکه ساز متیلن بیس آکریل آمید- حلال: آب مقطر بدون گاز - دما: 25°C - فشار: 1 atm محیط - غلظت حل شده: ۱ گرم ژل به حجم ۱۵۰ سی سی محلول - حجم نمونه: ۱۲۰ سی سی - توان فراصوت: بالاتر از ۷۰ درصد دستگاه - پالس: بیشتر از ۵.

هیچ تخریب قابل ملاحظه ای در پالس کمتر از ۵ و توان کمتر از ۷۰ درصد رخ نداد. برای شرایط محیطی از جمله دما، غلظت، حجم و . . . هم مقادیر بهینه بدست آمد. بهترین سازگاری بین زمان سونیکاسیون و افت جرم مولکولی بعد از سه ساعت بدست آمد. در این هنگام، گرانروی نزدیک به 10 mPa.s بود و نمونه تا حد آب روانو شد. پس از انجام آزمایشات زیادی به این نتیجه رسیدیم که ۱ گرم نمونه ژل جامد را با آب مقطر تا حد ۱۵۰ سی سی متورم کنیم. در تمام موارد تغییرات گرانروی در برابر زمان در محیط اکسل رسم و تجزیه و تحلیل شد.

اثر فراصوت بر تغییرات گرانروی:

تخریب با فراصوت یک فرایند مکانیکی مهم بر روی سیال است و لذا گرانروی محلول نقش مهمی در سرعت این تخریب بازی می کند. نمودار ۱ یکی از نتایج مربوط به تغییرات گرانروی را نشان می دهد که به وسیله تابش فراصوت (توان ۸۵ درصد و پالس ۸) به محلول هیدروژل (بعد از ژل شدن) بدست آمده است.



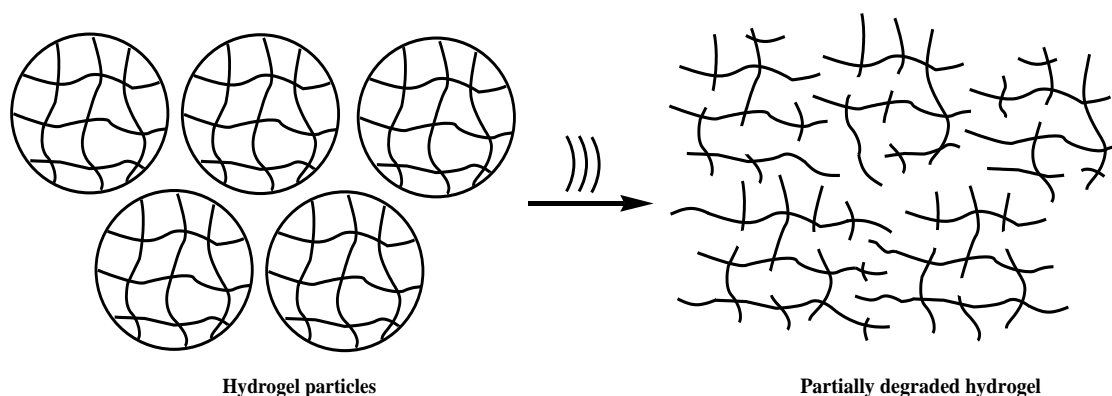
نمودار ۱: تغییرات گرانروی محلول هیدروژل (توان ۸۵ درصد و پالس ۸) در برابر زمان تابش فراصوت

بر اساس این یافته ها واضح است که گرانروی η_r تا حد زیادی در ابتدا کاهش می یابد سپس با گذشت زمان تابش افزایش یافته و سرانجام به یک مقدار ثابت حدی دوباره کاهش می یابد که از ویژگی های تخریب مکانوشیمیایی هیدروژل ها در محلول است. هیچگونه توضیحی در مورد چنین رفتار نادری در مقالات نیامده است. دلایل پیشنهادی زیر برای توجیه آن قابل مطرحند:

اول اینکه، شکست سونوشیمیایی زنجیرهای پلیمری در محلول که منتهی به تشکیل ماکرورادیکالها شده و یک پلیمر جدید می تواند با ترکیب مجدد ماکرورادیکالهای متفاوت شکل بگیرد و این امر گرانروی را بالا می برد. دوم اینکه، افزایش گرانروی بعد از افت اولیه می تواند امری در رابطه با ساختار پیوندی هیدروژل و اثرات ویسکوالاستیک باشد تا اینکه تغییرات دائمی مولکولی.

تجزیه مکانوشیمیایی هیدروژل‌های پلی آکرلیک اسید-آکریل آمید در...

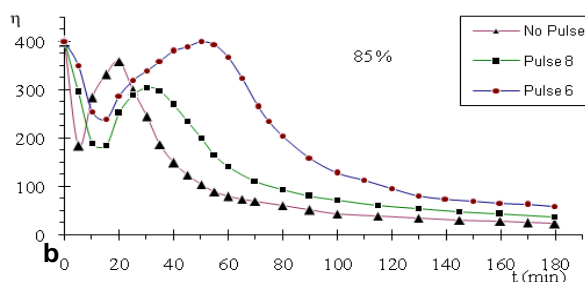
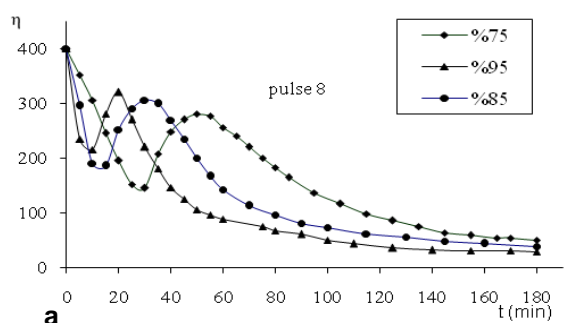
سوم، همانگونه که در شکل ۱ نشان داده شده است به نظر می رسد تخریب جزئی هیدروژل، سطح تماس ذرات آن را افزایش داده و زنجیرهای پلیمری راحت تر در هم نفوذ می کنند. در واقع یک حالت ژلاتینی و لزج مانند با گرانیوی زیادتیر ساخته می شود.



شکل ۱: نمایش حالت ژلاتینی و تخریب جزئی گرانول‌های هیدروژل با امواج فراصوت

مشخص شده که جرم مولکولی حدی وجود دارد که در کمتر از آن پارگی زنجیر اتفاق نمی افتد. حد گرانیوی محلول هیدروژل در دمای ۲۵ درجه، حدود ۳۸ است. در کمتر از این مقدار، زنجیر پلیمری به حدی کوتاه است که با امواج فراصوت به ارتعاش در می آید و شکست در مرکز مولکول بیش از این رخ نمی دهد.^{۲۳،۲۵}

به منظور بررسی اثرات زمان تابش فراصوت بر تخریب هیدروژل مقادیر گرانیوی در توان‌ها و سیکل‌های متفاوتی به دست آمد و نتایج در نمودار ۲ نشان داده شده اند. داده‌های مربوط به چهار آزمایش (توان ۷۵ و بدون پالس، توان ۷۵ و پالس ۶، توان ۹۵ و بدون پالس و توان ۹۵ و پالس ۶) در اینجا نشان داده نشده اند.



نمودار ۲: تغییرات گرانیوی با زمان تابش برای سه توان (در پالس ۸) (a) و سه پالس (در توان ۸۵ درصد) (b)

تکرار پذیری تخریب با فراصوت:

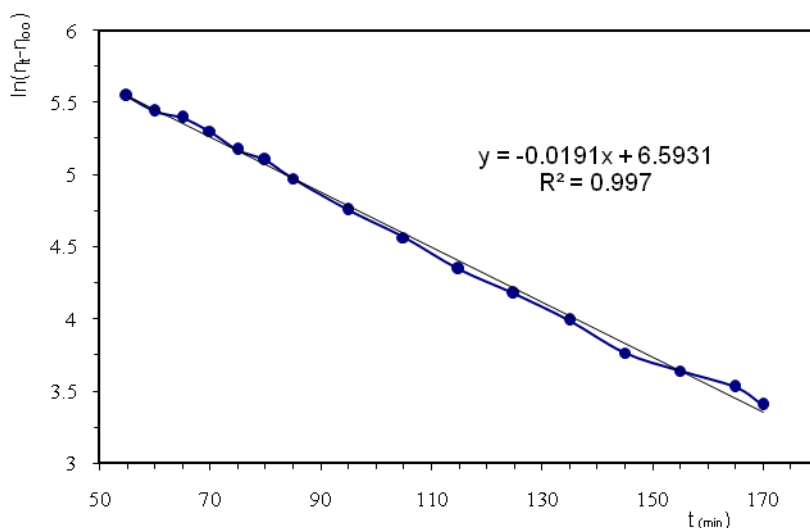
تکرار پذیری تخریب با فراصوت و پایداری گرانیوی محلول تخریب شده با استفاده از چند محلول هیدروژل مطالعه شد. تغییرات گرانیوی هیدروژل مورد مطالعه در همه موارد مطالعه شده تکرارپذیر بود. تابش فراصوت همچنین یک کاهش پایدار در گرانیوی ایجاد می کند. گرانیوی نمونه ها یک ماه و سه ماه بعد از تاثیر فراصوت، اندازه گیری شد درحالی که در طول این مدت در ظروف سر بسته نگهداشته شده بودند. مقادیر گرانیوی بین ۱ تا ۲ درصد تغییر کرده بود. چند ماه بعد از تاثیر فراصوت هم مقادیر گرانیوی همان بود. عبارتی تابش فراصوت تغییرات ثابتی را در گرانیوی نمونه ایجاد کرده است.

سینتیک تخریب (مرتبه واکنش و ثابت های سرعت)

تابش فراصوت به محلول های آبی هیدروژل منتهی به واکنش تخریب از مرتبه اول می شود،^{۱۵،۱۸} البته این موضوع فقط در محدوده پس از قله که گرانیوی تنها سیر نزولی پیدا می کند، صدق می کند. در نمودار ۳ یک نمونه از نمودارهای مطابق با معادله سینتیکی زیر^{۱۵} نشان داده شده است. ثابت های سرعت از شیب این نمودارها بدست می آیند.

$$\ln\left(\frac{n_t - n_{oo}}{n_o - n_{oo}}\right) = -kt \quad \text{یا} \quad \eta_t = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty})e^{-kt} \quad (2)$$

در این رابطه η_0 ویسکوزیته آغازی هیدروژل (400 mPaS)، η_t مقدار آن بعد از گذشت زمان t ، η_{∞} گرانیوی پایانی و k ثابت سرعت است. ثابت های سرعت تخریب در جدول ۱ از مقدار $0.1762h^{-1}$ (مربوط به ۷۵ درصد و پالس ۶) تا مقدار $1/8.06h^{-1}$ (توان ۹۵ درصد و پیوسته) گسترده اند. میانگین خطای تجربی در حدود ۳ درصد - بر اساس انحراف استاندارد از شیبها بود.



نمودار ۳: ترسیم $\ln(\eta_t - \eta_{\infty})$ بر حسب زمان تابش در تخریب هیدروژل (توان ۷۵ درصد و پالس ۸)

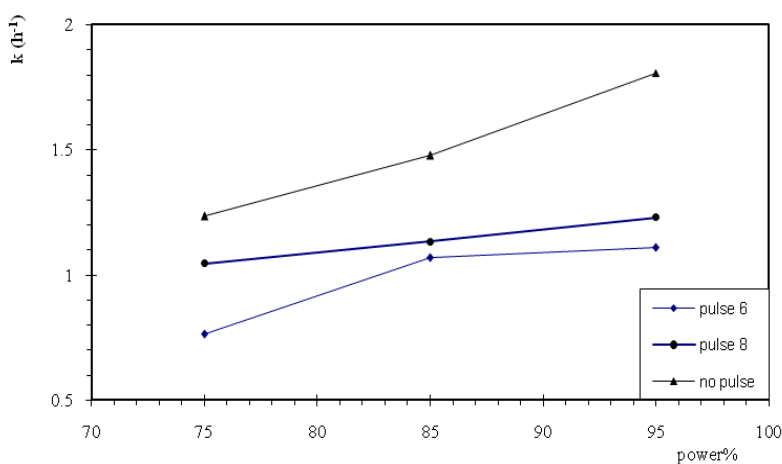
جدول ۱: رابطه میان ثابت های سرعت محاسبه شده (k (h^{-1}) با توان و پالس

	Power 75%	Power 85%	Power 95%
No pulse	1.234	1.476	1.806
Pulse 8	1.046	1.134	1.230
Pulse 6	0.762	1.068	1.108

اثر توان (شدت) بر سرعت تخریب:

اثر توان فراصوت بر تخریب صوتی هیدروژل مورد بررسی قرار گرفته است. نمودار ۲ نشان می‌دهد که افزایش توان فراصوت، ویسکوزیته ذاتی ژل را سریعتر کاهش داده یعنی میزان تخریب آن را افزایش می‌دهد. همچنین افزایش توان فراصوت با افزایش سرعت تغییرات ویسکوزیته همراه است.

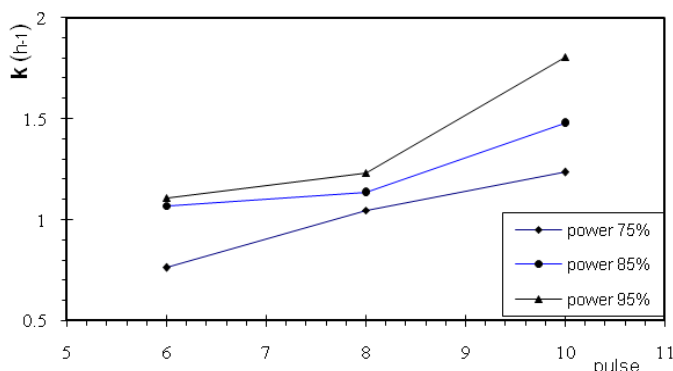
ضریب سرعت تخریب هیدروژل با افزایش شدت و توان فراصوت افزایش می‌یابد همانگونه که برای سایر پلیمرها نیز گزارش شده است.^{۲۷،۳۰،۴۵} رابطه بین ضریب سرعت تخریب و توان خطی است (جدول ۱ و نمودار ۴) و این رفتار در مطالعات دیگر هم مشاهده شده است.^{۳۱،۳۲} این رفتار به خاطر آن است که افزایش توان منتهی به حفرة سازی زیادتری می‌شود. در بالاتر از آستانه حفرة سازی، حفرات به شعاع بیشینه بیشتری رسیده و اندازه این شعاع بیشینه متناسب با ریشه دوم شدت است.^{۵۵،۵۶} حفرات بزرگتر هنگام فروپاشی، نیروهای برشی بزرگی ایجاد کرده و لذا ژل در شدت های بالاتر سریعتر می‌شکند.^{۲۸}



نمودار ۴: تغییرات ضریب سرعت تخریب هیدروژل با توان فراصوت

اثر پالس بر سرعت تخریب:

اطلاعات نمودار ۵ و جدول ۱ نشان می دهد که میزان تخریب ژل با بالا رفتن پالس فراصوت افزایش می یابد. همچنین با افزایش پالس فراصوت، تغییرات گرانیوی سریعتری مشابه با رفتاری که در افزایش توان رخ داد مشاهده می شود (نمودار ۲).



نمودار ۵: تغییرات ضریب سرعت تخریب هیدروژل با پالس فراصوت

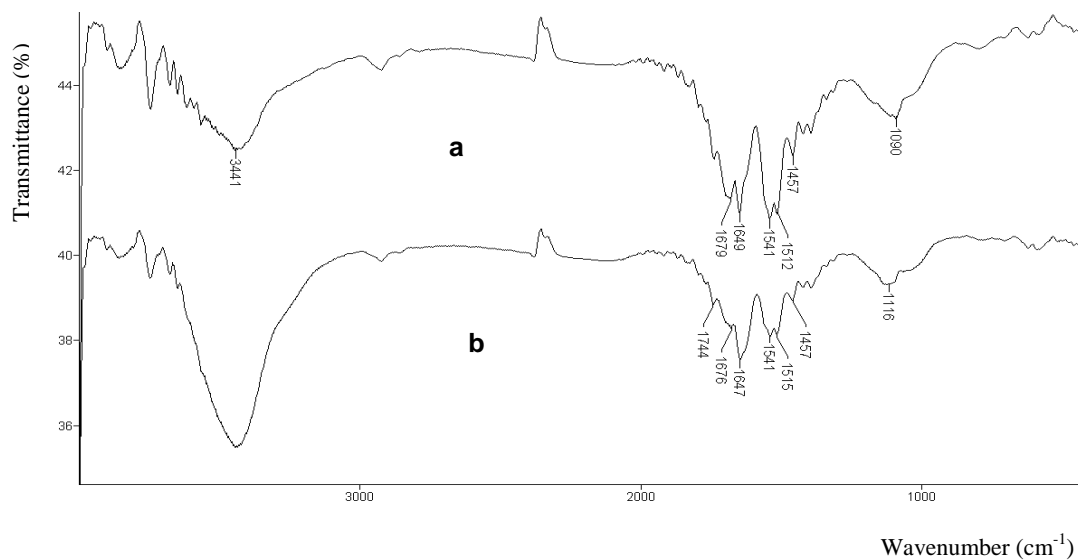
پالس ۸ به معنی آن است که در هر یک ثانیه، 0.8 آن را فراصوت می تابد و 0.2 ثانیه نمی تابد. پالس ۵ به معنی آن است که در هر یک ثانیه نیمی از آنرا تابش داریم و در نیمی دیگر نداریم. بدون پالس مربوط به تابش کامل و بدون وقفه است. پالس باعث می شود زمان تابش، متفاوت از زمان واکنش تخریب شود. عبارت دیگر، وقتی پالس متفاوت است زمان تابش هم متفاوت است درحالیکه زمان واکنش یکسان است. پالس به مخلوط امکان سرد شدن را می دهد (لحظه ای که تابش نداریم).

۱۶۷۹،۳۴۴۱

نتایج طیف سنجی:

فرض بر این است که تغییر ساختار هیدروژل اساساً شامل شکست پیوندهای عامل شبکه ساز (*MBAAm*) است. برای اثبات این ادعا از نمونه قبل و بعد از تابش فراصوت طیف IR گرفته شد (نمودار ۶). در این طیف، پیکهای $1679,3441$ و 1090 cm^{-1} به ترتیب مربوط به مد کششی گروه های هیدروکسیل، کربونیل آمید و *C-N-C* می باشند. پیکهای 1649 و 1744 cm^{-1} به عنوان پیکهای مرجع در نظر گرفته می شوند تا نشان دهند که گروه های کربونیل بعد از تخریب هم تغییر نمی کنند. شکست پیوندهای *C-N* در عامل شبکه ساز منجر به تشکیل گروه های هیدروکسیل می شود که به صورت افزایش نسبت پیک گروه هیدروکسیل (3441 cm^{-1}) به پیک مرجع خود را نشان می دهد. نتایج همچنین افزایش مقدار اکسیژن در ژل تخریب شده را تایید کردند. این مساله نشان می دهد که در اثر تابش فراصوت، اکسیژن هوا در پایانه ماکرومولکول ها وارد می شود.

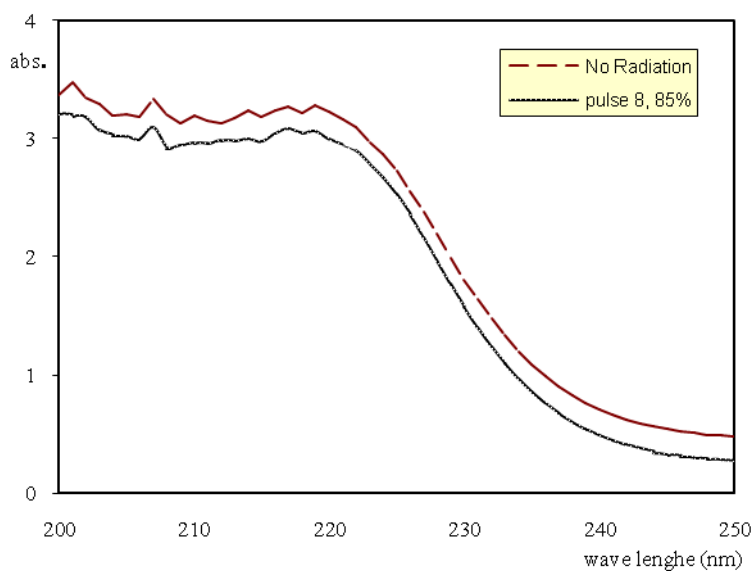
تجزیه مکانوشیمیایی هیدروژل‌های پلی آکرلیک اسید-آکریل آمید در ...



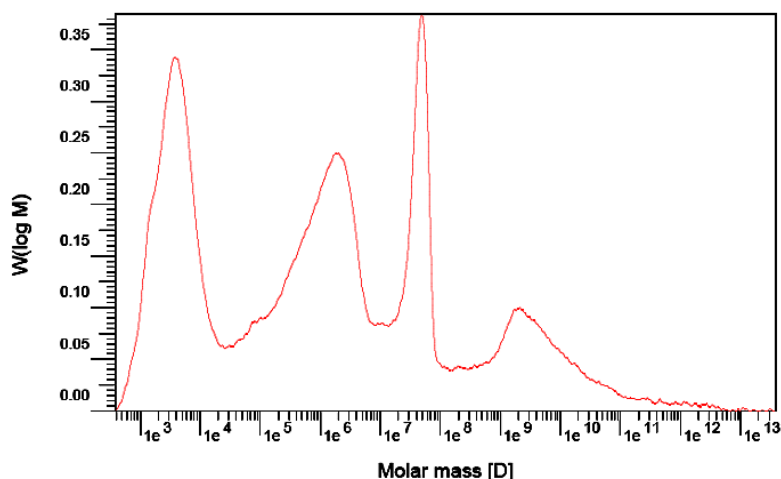
نمودار ۶: طیف جذبی FT-IR محلول آبی هیدروژل اولیه (a) و نمونه تحت فراصوت (b) پس از ۱۸۰ دقیقه و با توان ۸۵ درصد و

پالس ۸

فرآیند تخریب با طیف سنجی UV هم بررسی شده و نتایج آن در نمودار ۷ آمده‌اند. باند جذبی در ۲۰۵ و ۲۱۰ nm ظاهر شده که به انتقال $n \rightarrow \pi^*$ گروه‌های کربنیل عامل‌های $CONH_2$ و $COOH$ در ساختار پلیمر نسبت داده می‌شود. باند جذبی جدیدی در طیف ژل تخریب شده وجود ندارد که نشان می‌دهد تغییری در سیستم غیر اشباع رخ نداده است.



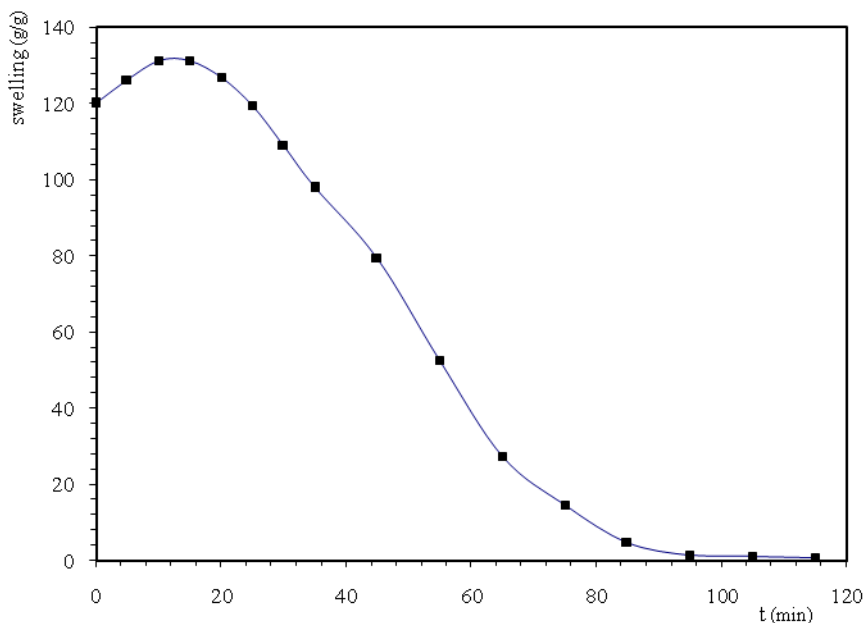
نمودار ۷: طیف جذبی UV-Vis محلول آبی هیدروژل اولیه و نمونه تحت فراصوت با توان ۸۵ درصد و پالس ۸



نمودار ۸: طیف GPC هیدروژل تخریب شده با فراصوت در محلول آب مقطر پس از ۳ ساعت

ویژگی های تورمی:

ظرفیت تورم به صورت تابعی از زمان رویارویی با فراصوت مورد بررسی قرار گرفته و نتایج در نمودار ۹ آمده اند. مطابق این شکل جذب با افزایش زمان تا دقیقه ۱۵ زیاد می شود و پس از آن به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. بیشترین جذب ($130g/g$) هم مربوط به دقیقه ۱۵ است جایکه ویسکوزیته مینیمم بود (نمودار ۱). رفتار مشابهی در تغییرات تورم هیدروژل دکستران در برابر زمان (بر حسب روز) مشاهده شده است.^{۴۸}



نمودار ۹: تورم هیدروژل به صورت تابعی از زمان رودرویی با فراصوت (توان ۸۵ درصد و پالس ۸)

افزایش ابتدایی در ظرفیت تورم را می توان به تخریب تعدادی از عامل های شبکه ساز نسبت داد که منتهی به شبکه ژلی با دانسیته پایین تر از این عامل ها، باز شدن شبکه و در نتیجه افزایش ظرفیت تورم می شود (طرح ۱). کاهش تورم بعد از

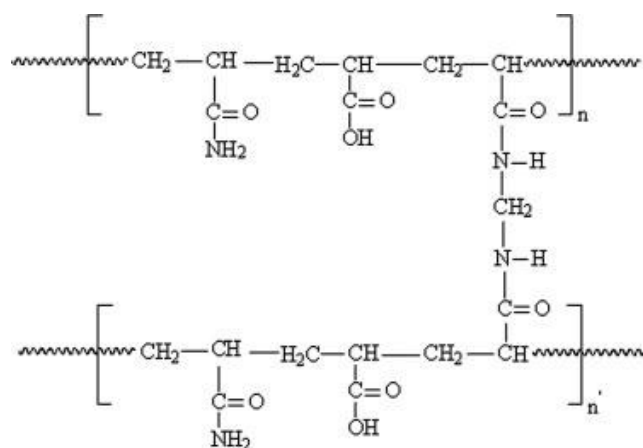
تجزیه مکانوشیمیایی هیدروژل‌های پلی آکرلیک اسید-آکریل آمید در...

مقدار بیشینه را میتوان به تخریب هیدروژل با فراصوت نسبت داد. در مرحله ابتدایی، متیلن بیس آکریل آمید به وسیله یک نوکلئوفیل نظیر آب، تحت شرایط فراصوت مورد حمله قرار می‌گیرد. کاهش بیشتر جرم مولکولی پلیمر با ادامه تابش صورت می‌گیرد. سرانجام تورم به سمت یک مقدار حدی و ثابت کاهش می‌یابد. تقریباً همه نمونه‌های تخریبی در آخر کار (بصورت ژلاتینه) از توری چای عبور کرده و تورم نهایی صفر می‌شود.

برخی نمونه‌ها با دور ۷۰۰۰ rpm و به مدت ۱ تا ۲۰ دقیقه سانتریفوژ شدند تا ماده نیمه‌جامدی در آنها رسوب کند. در این حالت، جداسازی بخش مایع حتی با سانتریفوژ غیرممکن بود. اسیدیته (*pp20 sartorius*) و ضریب شکست نور (*TI* *Atago*) نمونه اولیه و همه نمونه‌های تحت تابش فراصوت اندازه‌گیری شد و نتایج به ترتیب حدود ۶/۶ و ۱/۳۳۴ بود.

واکنش و مکانیسم تخریب

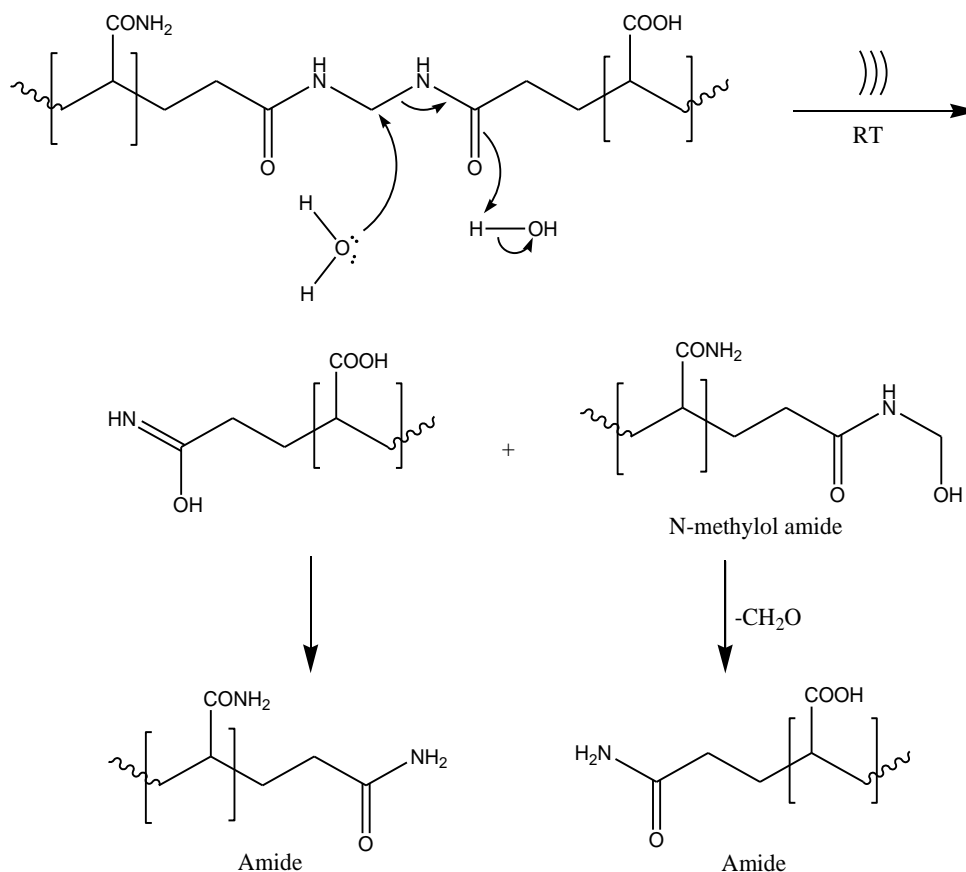
به منظور دستیابی به مکانیسم تخریب ژل، بایستی ساختار شیمیایی ژل و عامل شبکه ساز (*MBAAm*) را در نظر بگیریم (شکل ۲). گزارش‌ها حاکی از آن است که متیلن بیس آکریل آمید از نظر هیدرولیتیک ناپایدار است.^{۶۵۷} گروه متیلن یک بار جزئی مثبت دارد. بنابراین می‌تواند تحت شرایط نرمال به آسانی با نوکلئوفیلی مانند مولکول آب مورد حمله قرار گیرد. این واکنش با تابش فراصوت کاتالیز شده و آسانتر پیشرفت می‌کند.



شکل ۲: نمایی از ساختار هیدروژل با اتصالات عرضی N و N متیلن بیس آکریل آمید در شبکه پلیمری

متیلن بیس آکریل آمید در نقاط میانی و سایر نقاط زنجیر به ترتیب شروع و ادامه شکست را بر عهده دارد. به این ترتیب توزیع گسترده‌ای از اجرام مولکولی در اثر تابش فراصوت بوجود می‌آید. وقتی جرم مولکولی هیدروژل به یک مقدار حدی کاهش می‌یابد تنش ایجاد شده در اثر تغییر شکل زنجیر به حدی نیست که پیوند شیمیایی را بشکند و تخریب مکانیکی متوقف می‌شود. نیروهای برشی بوجود آمده در اثر حرکت سریع حلال مسئولیت شکست پیوندهای شیمیایی داخل پلیمر را بر عهده دارند.^{۵۸} در محلول‌های رقیق هیدروژل، رادیکال‌های هیدروژن و هیدروکسیل تشکیل شده قادرند اتم

های هیدروژن را از ژل جذب کرده و ماکرورادیکال‌ها را شکل دهند. واکنش های بعدی این ماکرورادیکال‌ها می‌تواند باعث پاره کردن زنجیر، انتقال هیدروژن، ترکیب دوباره درون و بین مولکولی و نهایتاً تسهیم نامتناسب ماکرورادیکال‌ها شود.^{۱۵،۱۸،۴۵،۴۷} اثر پارگی زنجیر را می‌توان در کاهش جرم مولکولی ژل دنبال کرد. بر این اساس تخریب فراصوتی هیدروژل را می‌توان با مکانیسم زیر نشان داد (شکل ۳).



شکل ۳: مکانیسم تخریب فراصوتی هیدروژل با اتصالات عرضی

نتیجه گیری کلی:

ویسکومتری یک روش عملی و با ارزش برای به تصویر کشیدن تخریب پلیمرها در محلول است. تحقیق حاضر نشان می‌دهد که فراصوت قوی می‌تواند به طور موثری گرانیوی محلول های هیدروژل را کاهش دهد. با این کار می‌توان ویسکوزیته ژل را در حد معینی کنترل کرد- بدون آنکه ساختار و خواص آن تغییر نماید (گرما و نور تغییرات اساسی در ساختار ژل را بدنبال خواهند داشت)- و از آن در طراحی های مختلف بهره گرفت. گرانیوی محلول هیدروژل بعد از ژل شدن را می‌توان با اعمال فراصوت به مدت ۱۸۰ دقیقه و در دمای ۲۵ درجه، به پایین‌تر از $40\text{ mPa}\cdot\text{s}$ کاهش داد. این اثر یک گام اولیه در تخریب هیدروژل به وسیله فراصوت است و در آن یک هیدروژل تجاری مهم بر پایه آکرلیک اسید و آکریل آمید در محلول آبی در یک دمای ثابت (25°C) مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین فرایند صورت گرفته با فراصوت را می‌توان برای دیگر هیدروژل‌ها در صنایع غذایی، کشاورزی، آرایشی و بهداشتی توسعه داد.

تجزیه مکانوشیمیایی هیدروژل‌های پلی آکرلیک اسید-آکریل آمید در...

هدف این تحقیق بررسی فرایند تخریب هیدروژل و اثرات برخی عوامل فراصوتی (توان و پالس) بر آن است. نتایج تجربی نشان داد که سرعت و مقدار تخریب هیدروژل با افزایش توان و پالس فراصوت افزایش می یابد و با کاهش گرانش سینماتیک محلول کاهش می یابد. گرانش با زمان تابش فراصوت کم می شود و به یک مقدار حدی می رسد که در کمتر از آن تخریب بیشتری اتفاق نمی افتد و در واقع مقدار گرانش نهایی محلول است. مقدار حدی مستقل از جرم مولکولی اولیه ژل است. آزمایش های طیف سنجی تایید می کند که فرایند تخریب با شکست پیوندهای ساده کربن - نیتروژن و با نیروهای مکانیکی پیش می رود و به مکانیسم شکست رادیکالی مربوط می شود. سرانجام مکانیسمی بر اساس اطلاعات به دست آمده پیشنهاد شد.

مراجع:

- ۱- ت. ج. میسون، ر. ابراهیمی، سونوشیمی (اثر فراصوت در واکنش های شیمیایی)، فصل اول، ۱۳۸۶.
- ۲- ح. قاسم زاده محمدی، پایان نامه دکتری، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۷
- 3- H. H. G. Jellinek, *Degradation of vinyl polymers*. New York: Academic Press, 1955.
- 4- G. J. Price, The use of ultrasound for the controlled degradation of polymer solutions. *Advances in Sonochem.* Jai Press, 1990.
- 5- J. W. DuBose, Ch. Cutshall and A. T. Metters, *Eng. Release Deg.* 2005, **104**, 116.
- 6- X. Li and Y. J. Cui, *Appl. Polym. Sci.*, 2008, **108**, 3435.
- 7- R. Vinu and G. Madras, *Ultrason. Sonochem.*, 2011, **18**, 608.
- 8- D. Mawad, P. J. Martens, R. A. Odell and L. A. Poole-Warren, *Biomaterials* 2007, **28**, 947.
- 9- M. T. Taghizadeh and R. Abdollahi, *Ultrason. Sonochem.*, 2011, **18**, 149.
- 10- J. M. Wasikiewicz, F. Yoshiib, N. Nagasawab, R. A. Wach and H. Mitomo, *Radiat. Phys. Chem.*, 2005, **73**, 287.
- 11- M. Vodenicarova, G. Drimalova, Z. Hromadkova, A. Malovikova and A. Ebringerova, *Ultrason. Sonochem.*, 2006, **13**, 157.
- 12- S. Caddick, *Tetrahedron* 1995, **51**, 10403.
- 13- G. R. J. Thomas, *Phys. Chem.* 1959, **63**, 1725.
- 14- N. Daraboina and G. Madras, *Ultrason. Sonochem.*, 2009, **16**, 273.
- 15- Y. Li, J. Li, Sh. Guo and H. Li, *Ultrason. Sonochem.*, 2005, **12**, 183.
- 16- U. D. Harkal, P. R. Gogate, A. B. Pandit and M. A. Shenoy, *Ultrason. Sonochem.*, 2006, **13**, 423.
- 17- A. Gronroos, P. Pirkonen, O. J. Heikkinen, J. Ihalainen, H. Mursonen and H. Sekki, *Ultrason. Sonochem.*, 2001, **8**, 251.
- 18- B. David, *Ultrason. Sonochem.*, 2009, **16**, 260.

- 19- V. K. Konaganti and G.Madras, *Ultrason. Sonochem.*, 2010, **17**, 403.
- 20- S. P.Vijayalakshmi and G. Madras, *Polym. Deg. Stab.*, 2004, **84**, 341.
- 21- A. C. Petit, N. Noiret, J. Guezennec, N. Gondrexon and S.Colliec-Jouault, *Ultrason. Sonochem.* 2007, **14**, 107.
- 22- E.Machova, K.Kvapilova, G. Kogan, J. Sandula, *Ultrason. Sonochem.*, 1999, **5**, 169.
- 23- M. T. Taghizadeh and T. Asadpour, *Ultrason. Sonochem.*, 2009, **16**, 280.
- 24- A. Gronroos, P. Pentti and K. Hanna, *Ultrason. Sonochem.*, 2008, **15**, 644.
- 25- A. Gronroos, P. Pirkonen and O. Ruppert, *Ultrason. Sonochem.*, 2004, **11**, 9.
- 26- M. T. Taghizadeh and A. Mehrdad, *Ultrason. Sonochem.*, 2003, **10**, 309.
- 27- G. J. Price, *Adv. SonoChem.* 1990, **1**, 231.
- 28- G. J. Price and P. F. Smith, *Polymer* 1993, **34**, 4111.
- 29- N. B. Shukla, N. Darabonia and .G. J. Madras, *Appl. Polym. Sci.*, 2009, **112**, 991.
- 30- A. M. Basedow and K. H. Ebert, *Adv. Polym. Sci.*, 1977, **22**, 83.
- 31- M. A. K. J. Mostafa, *Polym. Sci.*, 1958, **28**, 519.
- 32- H. H. G. J. Jellinek, *Polym. Sci.* ,1959, **37**, 485.
- 33- T. J. Mason, *Sonochemistry*. Oxford Press,(Translated by this paper author, Ebrahimi, R.) 1999.
- 34-T. J.Mason and J. P. Lorimer, *Applied Sonochemistry: Uses of Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- 35- M. T. Okuyama and J. J. Hirose, *Appl. Polym. Sci.* 1968, **226**, 70-83.
- 36- N. J. Pritchard, D. E. Hughes and A. R. Peacocke, *Biopolymer* 1966, **4**, 259.
- 37- R. Peacocke and N. J. Pritchard, *Biopolymer* 1968, **6**, 605.
- 38- J. Xie, X. Liu and J. J. Liang, *Appl. Polym. Sci.*, 2007, **106**, 1606.
- 39- E.Turan and T. J. Caykara, *Appl. Polym. Sci.*, 2007, **106**, 2000.
- 40- B. Isik and M. J. Kıs, *Appl. Polym. Sci.*, 2004, **94**, 1526.
- 41- W. Li, H. Zhao, P. R. Teasdale, R. John and. M. Baysal, *Rad. Phys. Chem.* 2004, **69**, 303.
- 43- R. Pars and I. Quijada-Garrido, *Europ. Polym. J.* 2009, **45**, 3418.
- 44- J.Park and D. j. Kim, *App. Polym. Sci.* 2009, **115**, 3434.
- 45- R.Anbarasan, J. Jayaseharan, M. Sudha and A. Gopalan, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **89**, 3685.
- 46- T. Norisuye, A. Strybulevych and M. Scanlon, *J. Macromol. Symp.* 2006, **242**, 208.
- 47- P. Cass, W. Knowler, E. Pereaia, N. Holmes, Hughes, T. *Ultrason. Sonochem.* 2010, **17**, 326.
- 48- X. Wang, J. A. Kluge, G. G. Leisk and D. L. Kaplan, *Biomaterials* 2008, **29**, 1054.
- 49- K. Y. Lee, K. H. Bouhadir and D. Mooney, *J. Biomaterials* 2004, **25**, 2461.
- 50- S. R. Van Tomme, C. F. van Nostrum, S. C. de Smedt and W. E. Hennink, *Biomaterials* 2006, **27**, 4141.
- 51- Y.Yin, Y. J. Yang and H. Xu, *Europ. Polym.* 2002, **38**, 2305.
- 52- A. S. Sarvestani, W. Xu, X. He and E. Jabbari, *Polymer* 2007, **48**, 7113.

- 53- L. F. Miranda, A. B. LugaÄ o, L. D. B. Machado and L. V. Ramanathan, *Rad. Phys. Chem.* 1999, **55**, 709.
- 54- A. Pourjavadi, H. Ghasemzadeh and H. Hosseinzadeh, *e-Polymer.*, 2004, **027**.
- 55- B. E. Notingk and E. A. Neppiras, *Proc. Phys. Soc.* 1950, **63**, 674.
- 56- B. E. Notingk and E. A. Neppiras, *Proc. Phys. Soc.* 1951, **64**, 1032.
- 57- K. Kabiri, H. Mirzadeh and M. J. Zohuriaan-mehr, *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **110**, 3420.
- 58- J. H. Bang and K. S. Suslićk, *Adv. Mater.* 2010, **22**, 1039.