

Sci. and Tech. note یادداشت علمی و فنی

مطالعهی آثار دز تابشدهی باریکهی الکترونی انرژی بالا بر خواص فیزیکی و حرارتی هیدروژلها بر يايهي يليوينيل الكل

مهدى انتظام*'، حانبه دانشيان'، محمدرضا بارسائيان''، ونوس احمديان'' ۱. گروه مهندسی شیمی- پلیمر، پردیس فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، کدپستی: ۸۹۱۵۸۱-۱۸۹۱۵۸، یزد ـ ایران ۲. دانشکدهی مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، کدپستی: ۱٤٥-۸۹۱۲۵، یزد ـ ایران ۳. مجتمع پژوهشی ایران مرکزی، پژوهشگاه علوم و فنون هستهای، کدپستی: ۳۸۹–۸۹۱۷۵، یزد ـ ایران

حکیدہ: یلی وینیل الکل (PVA) با خواص زیستی مناسب و قیمت نسبتاً ارزان، توجه ویژهای را در ساخت هیدروژل ها، به ویژه با کاربر د یانسمان زخم، به خود اختصاص داده است. از طرفی تابش دهی، روشی مطلوب برای تهیهی هیدروژل ها بر پایهی PVA به شمار می آید. در این روش، شرایط تابشدهی، به ویژه دز تابش دهی، بر خواص فیزیکی و در نتیجه کارایی هیدروژل بسیار مؤثر است. هدف از انجام این پژوهش، بررسی اثـر دز تـابش-دهی الکترونی بر خواص فیزیکی و حرارتی (بلورینگی) هیدروژلهای PVA بود. هیدروژلها با تابش دهم، محلول آبم، PVA (wt)، تحت دزهای مختلف تهیه شدند. میزان ژل، درجهی تورم تعادلی و رفتار دهیدراسیون هیدروژل ها ارزیابی شدند. تغییرات شیمیایی ساختار PVA ناشی از تان دهی با آزمون FTIR، و رفتار حرارتی ژلهای خشک PVA با آزمون DSC بررسی شدند. با افزایش دز تابش دهی، میزان ژل هیدروژل افزايش اندكي نشان داد، در حالي كه ميزان تورم آن با كاهش چشمگيري همراه بود. دز تابش دهي اثر قابل توجهي بر دهيدراسيون هيـدروژل نداشت. نتایج آزمون FTIR نشان دادند که علاوه بر شبکهای شدن، تخریب زنجیرههای PVA نیز با افزایش دز تابش دهی شدت می گیرد. براساس نتایج آزمون DSC، افزایش دز تابش دهی موجب کاهش دماهای بلورینگی و ذوب PVA، و البته افزایش میزان بلورینگی آن شد.

كليدواژه ها: پرتودهی الکترونی انرژی بالا، یلیوینیل الکل، هیدروژل، خواص فیزیکی، بلورینگی

Study of High Energy Electron Beam Irradiation Dose Effects on Physical and Thermal Properties of PVA-Based Hydrogels

M. Entezam^{*1}, H. Daneshian², M.R. Parsaian³, V. Ahmadian³ 1. Department of Chemical and Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Yazd University, P.O.Box: 891581-8411, Yazd – Iran 2. Department of Textile and Polymer Engineering, Islamic Azad University, Yazd Branch, P.O.Box: 89165-145, Yazd – Iran 3. Department of Textile and Polymer Engineering, Islamic Azad University, Pack Branch, P.O.Box: 89167-145, Yazd – Iran 4. Department of Textile and Polymer Engineering, Islamic Azad University, Pack Branch, P.O.Box: 89168-145, Yazd – Iran 3. Central Iran Research Complex, Institute of Nuclear Science and Technology, P.O.Box: 89175-389, Yazd – Iran

Abstract: Polyvinyl alcohol (PVA) with the desired bio-properties and relatively low cost has attracted special interest to make hydrogels, especially with the wound dressing application. On the one hand, irradiation is an appropriate method to prepare hydrogels based on PVA. In this method, the irradiation conditions, especially the irradiation dose, influence significantly the physical properties and therefore affect the performance of the hydrogel. The main objective of this research was to investigate the effect of electron beam irradiation dose on the physical and thermal (crystallinity) properties of PVA hydrogels. The hydrogels were prepared by irradiation of the aqueous solution of PVA (7 wt.%) at different doses. The gel content, equilibrium swelling degree and dehydration behavior of the hydrogels were evaluated. The chemical structure changes of the PVA due to irradiation and thermal behavior of the dried PVA gels were probed respectively by FTIR and DCS experiments. In the wake of increasing the dose, the gel content of the hydrogel increased marginally, while its swelling decreased significantly. There was no obvious effect on the hydrogel dehydration by changing in the dose. The FTIR results showed that besides the crosslinking, the PVA chains degradation was also augmented with the dose. According to the DSC results, increasing the dose caused reduction of the crystallization and melt temperatures of the PVA and increment of its crystallinity.

Keywords: High Energy Electron Beam Irradiation, Polyvinyl Alcohol, Hydrogel, Physical Properties, **Crystallinity**

۱. مقدمه

هیدروژل ها ساختارهای سهبعدی پلیمری هستند که با توانایی متورم شدن به مقدار قابل توجه در آب و بدون انحلال در آن، کاربردهای گوناگونی در صنایع مختلف از جمله صنعت پزشکی و کشاورزی دارند. مهم ترین کاربردهای آنها در صنعت پزشکی عبار تند از: پانسمان زخم [۱]، مهندسی بافت [۲]، جداسازی بیوملکول ها یا سلول ها [۳] و عدسی های چشمی [۴].

هیدروژل ها با روش های شیمیایی [۵]، فیزیکی [۶] و تابش-دهی [۷] سنتز می شوند. در روش تابش دهی، غالباً از پرتوهای یون ساز گاما و الکترونی استفاده می شود. روش تابش دهی، یک ابزار مناسب برای تهیه هیدروژل شناخته می شود. این روش دارای مزایای مختلفی از جمله کنترل آسان فرایند، ایجاد اتصالات عرضی بدون نیاز به افزایش هر گونه آغاز کننده و کاتالیزور شیمیایی، استریل شدن هیدروژل ها در همان مرحلهی تابش دهی، و هزینه نسبتاً پایین است [۹ ۹].

برخی از مهم ترین پلیمرهای مصنوعی که برای ساخت هیدروژل ها با کاربردها و خواص متفاوت استفاده می شوند عبار تند از: پلی وینیل پیرولیدین (PVP)، پلی وینیل الکل (PVA)، پلی اکریلیک اسید (PAA) و پلی اتیلن اکساید (PEO). هم چنین برخی از مهم ترین پلیمرهای طبیعی مورد استفاده در ساخت هیدروژل ها شامل کیتوسان، آلژینات، آگار، کاراگینان و ژلاتین هستند.

در میان پلیمرهای مصنوعی، PVA با زیستساز گاری، زیست تخریب پذیری، عدم سمّیت، عدم سرطانزایی، محلولیت در آب، و به ویژه قیمت نسبتاً ارزان در قیاس با اکثر پلیمرهای مصنوعی، توجه ویژه ای را از دیدگاه علمی و تجاری در ساخت هیدروژل ها به خود اختصاص داده است [۱۰–۱۲]. هم چنین هیدروژل ر پایهی PVA، به دلیل نفوذ پذیری به ملکول های کوچک، نفوذنا پذیری به باکتری ها، تنش سطحی کم و شفافیت بالا یکی از مواد مناسب برای تهیه ی هیدروژل ها با کاربرد ضعف هیدروژل ها بر پایهی PVA، خواص مکانیکی و پایداری ضعف هیدروژل ها بر پایهی PVA، خواص مکانیکی و پایداری برخی از پلیمرهای طبیعی مانند آگار، کیتوسان و کاراگینان به

PVA، امکان تهیه هیدروژلها با خواص مکانیکی و ژل شدن بهتر فراهم میشود [۱۷–۱۹].

در کنار خواص مکانیکی، از جمله مهم ترین خواص هیدروژل ها به ویژه برای استفاده به صورت پانسمان زخم، خواص فیزیکی آنها مانند میزان ژل، تورم و دهیدراسیون آنهاست. این خواص هیدروژلهای تهیه شده با روش تابش دهی، از طرفی تحت تأثیر دز و شرایط تابشدهی و تهیهی آنهاست و از طرف دیگر در زمینه ی پلیمرهای نیمه بلورینه مانند PVA، خواص فيزيكي به شدت تحت تأثير خواص حرارتي (بلورينگي) ساختار پلیمرند. بنابراین تابشدهمی از راه تأثیر بر ساختار و در نتيجه خواص حرارتي پليمرند نيز امكان تأثير بر خواص فيزيكي هیدروژل را دارد. در میان مطالعات نسبتاً وسیعی که دربارهی هیدروژلهای PVA انجام شده است، بخش نسبتاً کمی به اثر تابشدهی و شدت دز آن بر خواص حرارتی، به ویژه بلورینگی PVA و در نتیجه تأثیر متقابل آن بر خواص فیزیکی هیـدروژل-های آن معطوف شده است. بر این اساس، در این پژوهش، خواص فیزیکی و حرارتی (بلورینگی) هیدروژل های PVA خالص تهیه شده با روش تابشدهی الکترونی انرژی بالا، بررسی می شوند که هدف اصلی، بررسی اثر دز تابش دهمی بر خواص مذكور هىدروژل هاست.

۲. مواد، وسایل و روشها

در ایـن پــژوهش، از پلـیوینیـل الکـل (PVA) بـا جـرم ملکـولی ۷۲۰۰۰ g/mol و بـا درجـهی هیـدرولیز ۹۸٪، ســاخت شـرکت Merck آلمان، و آب دوبار تقطیر استفاده شد.

۱.۲ روش تهیهی نمونههای هیدروژل

محلول های آبی یکنواخت و همگنی از PVA با غلظت ثابت ۷٪ وزنی در دمای C^۹۹^۹ و تحت همزدن مداوم در زمان ۳۴ تهیه شد. به منظور حذف حباب، محلول ها به مدت ۳۰min داخل حمام فراصوت (Ultra sonic bath) در دمای C^۹۰۸ قرار داده شدند. سپس محلول های بدون حباب هوا در قالب های از جنس پلی اتیلن ترفتالات با ضخامت ۳mm ریخته شد. پس از سرد شدن محلول تا دمای محیط، یک پوشش پلاستیکی از جنس

یل قیر قابل نفوذ در برابر هوا و میکروار گانیسم ها روی آنها قرار غیر قابل نفوذ در برابر هوا و میکروار گانیسم ها روی آنها قرار داده، و درون کیسه های پلی اتیلنی بسته بندی شد. در نهایت، قالب های حاوی محلول و بسته بندی شده، با تابش الکترون انرژی بالا در دمای محیط و تحت دزهای ۲۵، ۴۵ و KGy ۶۵ تابش دهی شدند. تابش دهی الکترونی نمونه ها با دستگاه شتاب دهنده الکترون (مدل RTT 2000) با انرژی VMeV و توان WA ۸۰ مستقر در مجتمع پژوهشی ایران مرکزی (یزد) انجام شد. دزیمتری نمونه ها با استفاده از فیلم سلولز تری استات (CTA) انجام شد. عدم قطعیت در اندازه گیری دزها حدود ۴٪، و یکنواختی دز (نسبت دز بیشینه به دز کمینه) برابر با ۱۰٬۴ ارزیابی شد. نمونه های هیدروژل PVA تهیه شده با دزهای تابش دهی متفاوت، در متن به صورت x-PVA کدگذاری شده اند که x نشان دهنده ی دز تابش دهی است.

۲.۲ آزمون میزان ژل

یکی از معیارهای مهم به منظور تشخیص کیفیت هیدروژل، درصد ژل است. برای تعیین میزان ژل تشکیل شده در هیدروژلها بعد از فرایند تابش دهی، آزمون ژل بر طبق استاندارد ASTM D276 انجام شد. بر این اساس، نمونه های تابش دهی شده پس از خشک شدن کامل در آون خلاً در دمای C[°] ۶۰ توزین، و در محفظه های توری قرار داده شدند. سپس، آنها در آب مقطر با دمای C[°] ۶۰ به مدت ۴۸h غوطه ور شدند. پس از طی این مدت، نمونه در آون با دمای C[°] ۶۰ خشک شد تا به وزن ثابت برسد. درصد ژل از رابطهی زیر به دست می آید:

درصيد
$$\frac{W_{\rm d}}{W_{\rm i}} \times \cdots$$
 (۱)

ژل

در این رابطه *W*_i وزن اولیه هیدروژل، و *W*_d وزن ژل خشک شده است.

۳.۲ آزمون درجه تورم

با توجه به این که یکی از ویژگیهای هیدروژلها، جذب آب یا مایعات فیزیولوژیک بدن و سپس متورم شدن آنهاست، تغییرات میزان درجهی تورم هیدروژلها بررسی می شوند. برای آزمایش

تورم، نمونههای هیدروژل پس از توزین، داخل آب مقطر در دمای C° ۳۷ قرار داده می شوند. سپس به منظور تعیین درجه تورم تعادلی، نمونههای هیدروژل از آب خارج، و پس از خروج آبهای سطحی با پارچه پنبهای وزن شدند تا وزن آنها به مقدار ثابتی رسید. درجهی تورم تعادلی از رابطهی زیر تعیین شد:

درصيد =
$$\frac{W_{\rm s} \times W_{\rm i}}{W_{\rm i}} \times \cdots$$
 (۲)

تورم

در این رابطه *W*_i وزن اولیه هیـدروژل و *W*_s وزن ژل متـورم شـده است.

٤.۲ آزمون دهیدراسیون

با بررسی روند زمانی دفع آب هیدروژل، فواصل زمانی لازم برای تعویض آن به صورت پانسمان زخم قابل ارزیابی است. به منظور بررسی رفتار دفع آب هیدروژلها با زمان، نمونهها در آون با دمای ثابت C° ۳۷ (معادل با دمای بدن) قرار گرفتند و در فواصل زمانی مشخص توزین شدند. درصد دفع آب نمونههای هیدروژل با استفاده از رابطهی (۳) محاسبه شد:

درصيد =
$$\frac{W_i \times W_d}{W_i} \times 1...$$

دهيدراسيون

در ایـن رابطـه W_i وزن اولیـه هیـدروژل و W_d وزن هیـدروژل در زمانی مشخص است.

۲.٥ آزمون طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) پودر فیلمهای پلیوینیل الکل تابش دهی شده به همراه با دستگاه به صورت قرص شکل دهی، و آزمون FTIR برای آنها با دستگاه (shimadzu, japan) FTIR-8300 (shimadzu, japan) تأثیر ضخامت بر شدت قلههای ظاهر شده در طیف FTIR هر نمونه، وزن پودر نمونهها و پودر KBR برای تمام نمونهها یکسان استفاده شد و ابعاد قرص تهیه شده از آنها نیز یکسان بودند. هم-چنین قلهی ظاهر شده در عدد موجی ⁽⁻TSP cm مربوط به گروه عاملی ۲HC- (خمشی) که در تمام نمونهها و جود دارد و چندان نیز تحت تأثیر فرایند تابش دهی نیست، به شکل مرجع

مطالعهی آثار دز تابشدهی باریکهی الکترونی انرژی بالا بر خواص . .

انتخاب، و ارتفاع سایر قلهها در تمام نمونهها نسبت به این قله نرمالیزه شدند. طیفسنجی نمونهها در محدودهی عدد موجی ۴۰۰ تا ^۲-۴۰۰۰cm انجام گرفت. تعداد روبشها و دقت اندازه-گیری به ترتیب ۲۵ و ^۲-۴cm بودند.

T.۲ آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

رفتار و خواص حرارتمي نمونه هاي فيلم پلي وينيل الكل کے از خشےک کے دن نمونے ہے ای ہیے دروڑل بے دست آمدنید بیا دسیتگاه گرماسینج روبشی تفاضیلی (DSC-50 Ta1300, shimadzu, Japan) ارزيابي شدند. روند انجام آزمونها DSC به این ترتیب بود که ابتدا نمونه ها تحت اتمسفر نیتروژن از دمای اتاق تا دمای [°]۲۳۰ با سرعت حرارت دهی C/min • ۲۰۰ حرارت داده شدند. سپس به مدت min در این دمای نگهداری، و در نهایت با سرعت مشابه با سرعت حرارتدهی تا دمای محیط سرد شدند و در نهایت برای بار دوم از دمای محیط تا دمای C°۲۳۰ با سرعت حرارت دهی ۲۰°C/min داده شدند. دمای ذوب و بلورینگی نمونهها به ترتیب از مقادیر بیشینهی نمودارهای مرتبط با آنها استخراج شدند. دمای ذوب و میزان بلورینگی نمونهها از نمودارهای ذوب به دست آمده در بار دوم حرارت دهی استخراج شدند. میزان بلورینگی نمونه ها براساس سطح زیر نمودار ذوب آنها و با استفاده از رابطهی (۴) محاسبه شدند:

بلورينگى

در رابطهی فوق، ΔH حرارت ذوب نمونه، و ΔH_{\circ} میزان حرارت ذوب نمونه با ۱۰۰٪ بلورینگی است. میزان ΔH_{\circ} برای پلی وینیل الکل مقدار JAv گزارش شده است [۲۰].

۳. نتایج و بحث
۱.۳ میزان ژل
میزان ژل نمونههای هیدروژل PVA تابش دهی شده تحت
دزهای جذبی مختلف اندازه گیری شدند. نتایج حاصل از آزمون
ژل در جدول ۱ گزارش شده است. این نتایج نشان می دهند با

تابش دهی محلول آبی نمونه PVA با دز ۲۵kGy، میزان ژل قابل توجهی (۸۳٪) شکل می گیرد. طرح ۱، سازو کار برهم کنش های شیمیایی ناشی از تابش دهی الکترونی محلول آبی PVA را نشان می دهد [۲۱].

PV	لههای هیدروژل A	جدول ۱. میزان ژل نمون
	درصد ژل	كد نمونه
	۸۳±۰,۵۸	PVA-۲۵
	۸۷±۱٫۱۶	PVA-۴۵
	۸۹±۰٫۸۳	PVA-90





طرح ۱. سازوکار برهم کنش های شیمیایی محتمل برای محلول آبی PVA حین فرایند تابش دهی [۲۱].

اگرچه براساس این سازوکار، تخریب ساختار PVA حین فرایند تابشدهی نیز رخ میدهد، اما سازوکار غالب در محدوده-ی دزهای نسبتاً پایین تا متوسط، واکنش شیمیایی تشکیل ساختار شبکهای PVA است.

از طرفی نتایج حاصل از آزمون ژل حاکی از آن است که در دزهای جذبی بالاتر از ۲۵ kGy، تغییر چشمگیری در میزان ژل نمونههای هیدروژل حاصل نمی شود. به عبارت دیگر، به نظر می-رسد که محلول آبی PVA در دز جذبی حدود ۲۵kGy تقریباً به حد اشباع تشکیل ساختار شبکهای می رسد.

از نتایج میزان ژل نتیجه میشود که دز جذبی تابشدهی ۲۵kGy برای تهیهی هیدروژلهای PVA مناسب است، اما با

توجه به آن که کمینه دز معمول برای استریل کردن هیدروژل. ۲۵kGy معرفی شده است، بسته بـه بـار میکروبـی آنهـا، دزهـای بالاتر نیز برای تهیهی هیدروژل.ها استفاده می شوند [۲۲، ۲۳].

۲.۳ تورم تعادلی

نتایج مربوط به میزان تورم تعادلی برای نمونه های هیدروژل PVA تهیه شده با دزهای تابش دهی مختلف در جدول ۲ ارائه شدهاند. نتایج حاصل از آزمون تورم نشان می دهند که میزان تورم تعادلی هیدروژل ها با افزایش دز کاهش می یابد.

سه مرحله طی فرایند تورم هیدروژلها، همانند انجام این فراینـد برای سایر پلیمرها با حلال صورت می گیرند (شکل ۱) [۲۴].

- ۲. خیس شدن پلیمر با حلال (آب) و نفوذ آن در میان زنجیره-های پلیمر
 - ۲. رهایش زنجیرههای پلیمر
- ۳. حرکت زنجیره های پلیمر به سمت محیط حلال بیرونی میزان تورم نهایی طی این سه مرحله کنترل می شود، به این ترتیب، سایر پارامتر ها مانند شرایط محیطی، خواص ذاتی پلیمر و میزان ژل از طریق تأثیر بر مراحل اشاره شدهی بالا بر پدیدهی تورم اثر می گذارند.

PVA مرحلهی اول از این مراحل، به میزان آب دوستی PVA مربوط می شود که در این مطالعه بررسی نشده است. اما از آن جا که تابش دهی محلول آبی PVA عمدتاً منجر به تشکیل ساختار شبکهای آن می شود، ایجاد ساختار شبکهای در ساختار پلیمر منجر به تضعیف پدیدهی نفوذ حلال، و هم چنین مانع حرکت زنجیرههای پلیمر به سمت حلال بیرونی می شود، در نتیجه پدیدهی تورم کاهش می یابد.

مطلب حائز اهمیت دیگر براساس نتایج آزمون تورم آن است که بر خلاف میزان ژل که با افزایش دز جذبی (در محدودهی دزهای جذبی مطالعه شده) تغییر چشمگیری نداشتند، میزان تورم نمونههای هیدروژل PVA تغییرات چشمگیری را با دز جذبی نشان میدهد. این مشاهده، امکان دارد که از دو منبع ناشی شود: یکی تغییر در میزان چگالی اتصالات عرضی نمونههای هیدروژل

PVA، و دیگری تغییر در میزان بلورینگی زنجیرههای PVA با تابشدهی تحت دزهای مختلف.





به عبارت دقیق تر افزایش میزان دز تابش دهی اگرچه میزان ژل نمونه های هیدروژل PVA را زیاد نمی کند، اما چگالی اتصالات عرضی میان زنجیره های PVA را افزایش می دهد و در نتیجه کاهش پدیده تورم آنها را باعث می شود. هم چنین با توجه به آن که پدیده ی تورم عمدتاً در نواحی آمورف زنجیره های PVA رخ می دهند، بنابراین تغییر در میزان بلورینگی PVA منجر به تغییر قابلیت تورم آن خواهد شد [۲۵]. براساس نتایج آزمون DSC که در ادامه این پژوهش ارائه می شود، تابش دهی الکترونی محلول آبی PVA منجر به افزایش قابلیت بلورینگی دلایل کاهش میزان تورم هیدروژل PVA با افزایش میزان تابش دهی، افزایش میزان بلورینگی PVA حین فرایند تابش دهی محلول آبی آن است.

۳.۳ دهیدراسیون

شکل ۲، نمودار مربوط به نتایج آزمون دفع آب برای نمونههای هیدروژل PVA تابشدهی شده تحت دزهای جذبی مختلف را

نشان میدهد. این نتایج حاکی از آن است که میزان پدیدهی دفع آب نسبت به پدیدهی تورم برای نمونه های هیدروژل چندان تحت تأثیر دز تابش دهی نیست. سایر پژوهش گران نیز عدم تأثیر دز تابش دهی بر میزان پدیده یدفع آب هیدروژل ها نیز گزارش کردهاند [۲۳–۲۶].



شکل ۲. نمودارهای میزان دفع آب برحسب زمان بـرای نمونـههای هیدروزا PVA تابش دهی شده با دزهای مختلف.

سازوکار پدیده یدفع آب از هیدروژل ها، شامل مراحل نفوذ آب از توده ی ژل به سطح ژل، رهایش ملکول های آب از سطح ژل و ورود ملکول های آب به محیط است. عمده تفاوت سازوکار پدیده ی دفع آب با پدیده ی تورم به این موضوع برمی-گردد که در پدیده ی تورم، بحث حرکت زنجیره های پلیمر پس از رهایش به سمت محیط حلال وجود دارد، در حالی که در پدیده ی دفع آب، خروج ملکول آب از سطح ژل به محیط رخ می دهد. توضیح بیش تر آن که تغییر دز تأثیری بر رهایش ملکول آب از سطح ژل و ورود آن به محیط ندارد، اما با توجه به مباحث مطرح شده در بخش قبل (تفسیر نتایج تورم)، رهایش زنجیره های پلیمری و حرکت آن به سطح حلال در پدیده ی تورم، هیدروژل را تحت تأثیر قرار می دهد. مورد اخیر مهم ترین دلیل تفاوت تأثیر دز تابش دهی بر پدیده ی دفع آب و تورم است.

در نهایت، اشاره به این موضوع ضروری است که کلیهی نمونههای هیدروژل، تقریباً بعد از ۲۴h تمام آب موجود را از دست میدهند و خشک میشوند.

ETIR طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) شکل ۳، طیف سای FTIR نمونه های PVA را نشان می دهد. موقعیت قله ها، منطبق بر باندهای شیمیایی مهم در ساختار نمونه PVA، در جدول ۳ گزارش شده اند. طیف FTIR نمونه PVA بدون تابش دهی که در این پژوهش گزارش شده است، مشابه با گزارش های سایر پژوهش گران در این زمینه است [۲۷].



شکل ۳. نمودارهای FTIR برای نمونههای PVA قبل و پس از تمابش دهمی الکترونی تحت دزهای مختلف.

گروہ عاملی	عدد موجي (⁻¹)
(كششى) OH	٣٣٧٩
(کششی) CH _۲	1961
C=O	1741
C=C	1901
(خمشی) CH _۲	1648
(كششى)C-C	1167
(كششى)C-O	1.95
(جنبانهای) CH _۲	977
(کششی) C-C	A0.

مقایسه ی طیف FTIR نمونه های PVA تابش دهی شده با آن برای نمونه ی PVA تابش دهی نشده نشان می دهد که میزان شدت قله ها مربوط به گروه های عاملی C=O در عدد موجی ۱۰-۲۰۸۲، C=C در عدد موجی ⁽⁻۱۶۵۲ با تابش دهی نمونه ی PVA افزایش می یابد. هم چنین، شدت قله های مربوط

به گروههای عاملی C-C در عدد موجی ^{۱-}PVA در عدد موجی ¹⁻PVA ناشی از فرایند تابش دهی PVA کاهش می یابد. لازم به بیان است که تغییرات مذکور در طیف FTIR پلی وینیل الکل، ناشی از فرایند تابش دهی، با افزایش دز تابش-دهی شدت می گیرد. نتایج مشابهی برای طیف FTIR پلی وینیل الکل تابش دهی شده توسط پر توهای گاما گزارش شده است [۲۸]. این نتایج حاصل از آزمون FTIR حاکی از آن است که با تابش دهی الکترونی PVA، شکست زنجیره اصلی PVA نیز رخ می دهد. همان گونه که با افزایش دز تابش دهی میزان چگالی نتایج آزمون تورم)، شدت تخریب زنجیرههای PVA در محلول می شود. دو سازو کار برای تخریب زنجیرههای PVA در محلول آبی حین فرایند تابش دهی در اتمسفر هوا پیشنهاد شده است (طرح ۱).

اگر تخریب زنجیره های PVA براساس سازو کار اول (نشان داده شده در طرح) رخ دهد، باید از میزان پیوندهای C-C کم و به میزان پیوندهای C=C در ساختار زنجیرههای PVA افزوده شود. از طرف دیگر، اگر تخریب زنجیرههای PVA براساس سازو کار دوم (نشان داده شده در طرح) رخ دهد، از میزان پیوندهای C-O کاسته، و به میرزان پیوندهای C=O افروده می شود. با توجه به این که نتایج آزمون FTIR، کلیهی تغییرات بیان شده در ساختار PVA ناشی از فرایند تابش دهی محلول آبی آن را تأیید می کند، بنابراین هر دو سازو کار پیشنهادی برای تخريب زنجيره هاى PVA رخ مى دهند. البته لازم به بيان است که قلهی مربوط به پیوند C-C در نمونه های PVA تابش دهی شده به صورت مشخص ظاهر نمی شوند. به نظر میرسد این قله برای نمونههای تابشدهی شده با قلهی مربوط به پیوند C-O در عدد موجى ۱۰۹۶ هم پوشاني كردهاند. اين هم پوشاني، تغييرات ایجاد شده برای پیوند C-O پس از تابشدهی را هم تحت تأثیر قرار میدهد، به طوری که کاهش قابل انتظار در شدت قلهی C-O چندان مشهو د نيست.

0.۳ گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

خواص حرارتی نمونههای ژل خشک شده PVA که تحت دزهای تابشدهی مختلف تهیه شدند، در جدول ۴ گزارش شده-اند. همچنین شکل ۴، نمودارهای ذوب این نمونهها را نشان می-دهد. این نتایج نشان میدهند که تابشدهی، دمای ذوب و

بلورینگی PVA را کاهش میدهد، اما منجر بـه افـزایش درصـد بلورینگی آن میشود.

دماي بلورينگي	دماي ذوب	آنتالپي ذوب	میزان بلورینگی	کد نمونه
(°C)	(°C)	(J/g)	('/.)	
19.,98	۲۱۸,۵۵	۱۵٫۶۰	۱۰,۰۴	PVA-•
146/16	۲۰۸,۰۳	34,91	22,24	PVA–۲۵
184,18	198,08	۳٧,۲٨	24,42	PVA-۴۵
196,88	191,89	۳۸, IV	۲۵,۴۴	PVA-۶۵



شکل ٤. نمودارهای ذوب نمونههای PVA تابشدهی شده تحت دزهای مختلف.

به نظر میرسد که دلیل اصلی تغییرات اشاره شده در بالا برای خواص حرارتی PVA، طی فرایند تابشدهی، به تخریب زنجیره های PVA، به ویژه در ناحیه ی بلورینه ی آن مربوط می شود. توضیح بیش تر آن که تابش دهی الکترونی برای محلول آبی PVA در دمای محیط انجام می شود. در این دما، نواحی بلورینهی PVA شکل گرفتهاند. همچنین به خوبی مشخص شده است که اجزاء یونیزه شده ملکولهای آب، شبکهای شدن و تخريب زنجيره هاي PVA ناشي از فرايند تابش دهي محلول آبي آن را، انجام میدهند (طرح ۱). از طرفی دسترسی ملکول های آب و اجزاء یونیزهی شکل گرفته از آن حین فرایند تابشدهی به نواحی بلورینه، به مراتب کمتر از نواحی آمورف است. از طرف دیگر، تحرک زنجیرههای PVA در نواحی بلورینه اندک است که این موضوع باعث می شود تا قابلیت زنجیره های PVA برای ايجاد اتصالات عرضي حين فرايند تابش دهي را كاهش دهد، اما مراکز فعال رادیکالهای کربنی در نواحی بلورینه می توانند با اکسیژن موجود در محیط جذب شوند و به نوعی تخریب

زنجیرههای PVA را در این نواحی افزایش دهند. این بحث، با نتایج آزمون FTIR که افزایش غلظت گروه کربونیل C=O در زنجیرههای PVA ناشی از فرایند تابش دهی را نشان می دهد، ساز گاری دارد.

به طور خلاصه، براساس مباحث بیان شده و براساس نتایج آزمون DSC، به نظر می رسد که تخریب زنجیره های PVA در نواحی بلورینه، ناشی از فرایند تابش دهی محلول آبی آن، پدیده-ی غالب است. با تخریب زنجیره های PVA در نواحی بلورینه ی ضخامت لاملا برای بلورهای PVA، و در نتیجه نقطه ی ذوب آن کاهش می یابد. هم چنین تخریب زنجیره های PVA در نواحی بلورینه، موجب افزایش تحرک زنجیره های PVA در این نواحی، و در نتیجه افزایش میزان بلورینگی PVA می شود. اما این نواحی، فرایند هسته زایی را طی بلورینگی PVA مشکل می-سازد، به نحوی که دمای بلورینگی آن پس از فرایند تابش دهی به دماهای پایین تر انتقال می یابد.

٤. نتيجه گيري

ہیدروژل،ا بر پایه PVA با روش تابش دھی الکترونی انرژی بالا تهيه، و اثر دز تابشدهي بر خواص فيزيكي، سـاختار شـيميايي و رفتار حرارتی (بلورینگی) آنها بررسی شد. افزایش دز تابش دهی، باعث افزايش كم ميزان ژل هيدروژل ها شد، در حالي كه ميزان تورم آنها را به طور چشمگیری کاهش داد. این کاهش با افزایش چگالی اتصالات عرضی، و میزان بلورینگی (براساس نتایج آزمون DSC) با افزایش دز تابش دهی تفسیر شد. بر خلاف تو رم تعادلی، میزان و رفتار دهیدراسیون نمونه های هیدروژل تحت تأثیر مقدار دز تابش دهی نبودند. از بررسی نمودارهای آزمون FTIR مشخص شد که علاوه بر شبکهای شدن، تخریب ساختار PVA نیز با افزایش دز تابش دهی، شدت می گیرد. براساس نتایج آزمون DSC، تابش دهمي الكتروني و ميزان دز آن، اثر قابل-توجهي بر خواص حرارتي PVA در نمونه هاي ژل خشک داشت به نحوي كه با افزايش دز تبايش دهي، دمياي هياي بليورينگي و ذوب PVA کاهش، و میزان بلورینگی آن افزایش نشان دادن. این تغیرات در خواص حرارتی PVA یس از تابشدهی آن، با

مراجع

- D. Zhang, W. Zhou, B. Wei, X. Wang, R. Tang, J. Nie, J. Wang, Carboxyl-modified poly (vinyl alcohol)-crosslinked chitosan hydrogel films for potential wound dressing, *Carbohydr. Polym.* **125** (2015) 189-199.
- [2] S. Sayyar, E. Murray, B.C. Thompson, J. Chung, D.L. Officer, S. Gambhir, G.M. Spinks, G.G. Wallace, Processable conducting graphene/chitosan hydrogels for tissue engineering, *J. Mater. Chem. B.* **3** (2015) 481-490.
- [3] W. Feng, L. Zhenqing, K. Mahmood, T. Kenichi, K. Periannan, K. Periannan, R.W. William, K.S. Chandan, G. Jianjun, Injectable, rapid gelling and highly flexible hydrogel composites as growth factor and cell carriers, *Acta. Biomater.* 6 (2010) 1978–1991.
- [4] A. Boushehri, D. Tang, K.J. Shieh, J. Prausnitz, C.J. Radke, Water transport through soft contact lenses determined in a fanevaporation cell, *J. Membr. Sci.* 362 (2010) 529–534.
- [5] R. Barbucci, D. Pasqui, R. Favaloro, G. Panariello, A thixotropic hydrogel from chemically cross-linked guar gum: synthesis, characterization and rheological behavior, *Carbohydr. Res.* 343 (2008) 3058–3065.
- [6] C. Xiao, M. Yang, Controlled preparation of physical cross-linked starch-g-PVA hydrogel, *Carbohydr. Polym.* 64 (2006) 37-40.
- [7] B. Singh, L. Pal, Radiation crosslinking polymerization of sterculia polysaccharide PVA–PVP for making hydrogel wound dressings, *Int. J. Biolog. Macromol.* 48 (2011) 501-510.

- [10] S. Tripathi, G.K. Mehrotra, P.K. Dutta, Physicochemical and bioactivity of crosslinked chitosan-PVA film for food packaging applications, *Int. J. Biolog. Macromol.* 45 (2009) 372–376.
- [11] E.S. Costa-Júnior, E.F. Barbosa-Stancioli, A.A.P. Mansur, W.L. Vasconcelos, H.S. Mansur, Preparation and characterization of chitosan/poly (vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications, *Carbohydr. Polym.* **76** (2009) 472–481.
- [12] E. Kenawy, E.A. Kamoun, M.S. Mohy Eldin, M.A. El-Meligy, Physically crosslinked poly (vinyl alcohol)-hydroxyethyl starch blend hydrogel membranes: synthesis and characterization for biomedical applications, *Arab. J. Chem.* **7** (2014) 372–380.
- [13] J. Dutta, Synthesis and Characterization of γirradiated PVA/PEG/CaCl2 Hydrogel for Wound Dressing, J. Am. Chem. 2 (2012) 6-11.
- [14] M. Kita, Y. Ogura, Y. Honda, S.H. Hyon, W.I. Cha, Y. Ikada, Evaluation of polyvinyl alcohol hydrogel as a soft contact lens material, *Grafe's Arch. Clin. Exp. Opthalmol.* 228 (1990) 533-537.
- [15] F. Yoshii, K. Makuuchi, D. Darwis, T. Iriawan, M. Razzak, J.M. Rosiak, Heat resistance poly (vinyl alcohol) hydrogel, *Radiat. Phys. Chem.* 46 (1995) 169-174.
- [16] A.V. Mondino, M.E. Gonzalez, G.R. Romero, E.E. Smolko, Physical properties of gamma irradiated poly (vinyl alcohol) hydrogel preparations, *Radiat. Phys. Chem.* 55 (1999) 723-726.
- [17] L. Varshney, Role of natural polysaccharides in radiation formation of PVA-hydrogel wound dressing, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 255 (2007) 343-349.
- [18] J.G. Lyons, L.M. Geever, M.J.D. Nugent, J.E. Kennedy, C.L. Higginbotham, Development and characterisation of an agar–polyvinyl alcohol blend hydrogel, J. Mech. Behave. Biomed. Med. Mate. 2 (2009) 485-493.
- [19] X. Yang, Z. Zhu, Q. Liu, X. Chen, M. Ma, Effects of PVA, agar contents, and irradiation

- [8] J.M. Rosiak, P. Ulanski, Synthesis of hydrogels by irradiation of polymers in aqueous solution, *Radiat. Phys. Chem.* 55 (1999) 139-151.
- [9] A.B. Lugao, S.M. Malmonge, Use of radiation in the production of hydrogels, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 185 (2001) 37-42. doses on properties of PVA/wschitosan/glycerol hydrogels made by girradiation followed by freeze-thawing, *Radiat. Phys. Chem.* 77 (2008) 954- 960.
- [20] J.S. Park, H.A. Kim, J.B. Choi, H.J. Gwona, Y.M. Shin, Y.M. Lim, M.S. Khil, Y.C. Nho, Effects of annealing and the addition of PEG on the PVA based hydrogel by gamma ray, *Radiat. Phys. Chem.* **81** (2012) 857–860.
- [21] S.J. Zhang, H.Q. Yu, Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions, *Water Res.* 38 (2004) 309-316.
- [22] N. Hilmy, D. Darwis, L. Hardiningsih, Poly (n- vinyl pyrolidone) hydrogels 2. Hydrogel composites as wound dressing for tropical environment, *Radiat. Phys. Chem.* 42 (1993) 911-914.
- [23] Z. Ajji, I. Othman, J.M. Rosiak, Production of hydrogel wound dressings using gamma radiation, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 229 (2005) 375–380.
- [24] R. Yoshida, Y. Okuyama, K. Sakai, T. Okanoa, Y. Sakurai, Sigmoidal swelling profiles for temperature-responsive poly (IV-isopropylacrylamide- co-butyl methacrylate) hydrogels, *J. Membr. Sci.* 89 (1994) 267-277.
- [25] N.A. Peppas, D. Tennenhouse, Semicrystalline poly (vinyl alcohol) films and their blends with poly (acrylic acid) and poly (ethylene glycol) for drug delivery applications, *J. Drug Del. Sci. Tech.* 14 (2004) 291-297.
- [26] A.B. Lugao, L.D.B. Machado, L.F. Mirandal, M.R. Alvarez, J.M. Rosiak, Study of wound dressing structure and hydration/dehydration properties, *Radiat. Phys. Chem.* **52** (1998) 319-322.
- [27] J.F. Kenney, G.W. Willcockson, Structure– Property relationships of poly (vinyl alcohol).III. Relationships between stereo-regularity, crystallinity, and water resistance in poly

Ð

(vinyl alcohol), J. Polym. Sci. A-1 4 (1966) 679-698.

[28] N.V. Bhat, M.M. Nate, M.B. Kurup, V.A. Bambole, S. Sabharwal, Effect of γ -radiation

on the structure and morphology of polyvinyl alcohol films, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* **237** (2005) 585–592.