



مطالعه‌ی آثار دز تابش دهی باریکه‌ی الکترونی انرژی بالا بر خواص فیزیکی و حرارتی هیدروژل‌ها بر پایه‌ی پلی‌وینیل الکل

مهدی انتظام^{۱*}، حانیه دانشیان^۲، محمدرضا پارسائیان^۳، ونوس احمدیان^۳

۱. گروه مهندسی شیمی- پلیمر، پردیس فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، کدپستی: ۸۴۱۱-۸۹۱۵۸۱، یزد- ایران
۲. دانشکده‌ی مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، کدپستی: ۸۹۱۶۵-۱۴۵، یزد- ایران
۳. مجتمع پژوهشی ایران مرکزی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، کدپستی: ۳۸۹-۸۹۱۷۵، یزد- ایران

چکیده: پلی‌وینیل الکل (PVA) با خواص زیستی مناسب و قیمت نسبتاً ارزان، توجه ویژه‌ای را در ساخت هیدروژل‌ها، به ویژه با کاربرد پانسماں زخم، به خود اختصاص داده است. از طرفی تابش دهی، روشی مطلوب برای تهیه‌ی هیدروژل‌ها بر پایه‌ی PVA به شمار می‌آید. در این روش، شرایط تابش دهی، به ویژه دز تابش دهی، بر خواص فیزیکی و در نتیجه کارایی هیدروژل بسیار مؤثر است. هدف از انجام این پژوهش، بررسی اثر دز تابش - دهی الکترونی بر خواص فیزیکی و حرارتی (بلورینگی) هیدروژل‌های PVA بود. هیدروژل‌ها با تابش دهی محلول آبی PVA (۷ wt %)، تحت دزهای مختلف تهیه شدند. میزان ژل، درجه‌ی تورم تعادلی و رفتار دهدراسیون هیدروژل‌ها ارزیابی شدند. تغییرات شیمیایی ساختار PVA ناشی از تابش دهی با آزمون FTIR، و رفتار حرارتی ژل‌های خشک PVA با آزمون DSC بررسی شدند. با افزایش دز تابش دهی، میزان ژل هیدروژل افزایش اندکی نشان داد، در حالی که میزان تورم آن با کاهش چشمگیری همراه بود. دز تابش دهی اثر قابل توجهی بر دهدراسیون هیدروژل نداشت. نتایج آزمون FTIR نشان دادند که علاوه بر شبکه‌ای شدن، تخریب زنجیره‌های PVA نیز با افزایش دز تابش دهی شدت می‌گیرد. براساس نتایج آزمون DSC، افزایش دز تابش دهی موجب کاهش دماهای بلورینگی و ذوب PVA، و البته افزایش میزان بلورینگی آن شد.

کلیدواژه‌ها: پرتودهی الکترونی انرژی بالا، پلی‌وینیل 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. 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

هیدروژل‌ها 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. مهم‌ترین کاربردهای آنها در صنعت پزشکی عبارتند از: پانسمان زخم [۱]، مهندسی بافت [۲]، جداسازی بیوملکول‌ها یا سلول‌ها [۳] و عدسی‌های چشمی [۴].

هیدروژل‌ها با روش‌های شیمیایی [۵]، فیزیکی [۶] و تابش-دهی [۷] سنتز می‌شوند. در روش تابش‌دهی، غالباً از پرتوهای یون‌ساز گاما و الکترونی استفاده می‌شود. روش تابش‌دهی، یک ابزار مناسب برای تهیه هیدروژل شناخته می‌شود. این روش دارای مزایای مختلفی از جمله کنترل آسان فرایند، ایجاد اتصالات عرضی بدون نیاز به افزایش هر گونه آغازکننده و کاتالیزور شیمیایی، استریل شدن هیدروژل‌ها در همان مرحله‌ی تابش‌دهی، و هزینه نسبتاً پایین است [۸، ۹].

برخی از مهم‌ترین پلیمرهای مصنوعی که برای ساخت هیدروژل‌ها با کاربردها و خواص متفاوت استفاده می‌شوند عبارتند از: پلی‌وینیل پیرولیدین (PVP)، پلی‌وینیل الکل (PVA)، پلی‌اکریلیک اسید (PAA) و پلی‌اتیلن اکساید (PEO). هم‌چنین برخی از مهم‌ترین پلیمرهای طبیعی مورد استفاده در ساخت هیدروژل‌ها شامل کیتوسان، آلژینات، آگار، کاراگینان و ژلاتین هستند.

در میان پلیمرهای مصنوعی، PVA با زیست‌سازگاری، زیست تخریب‌پذیری، عدم سمیت، عدم سرطان‌زایی، محلولیت در آب، و به ویژه قیمت نسبتاً ارزان در قیاس با اکثر پلیمرهای مصنوعی، توجه ویژه‌ای را از دیدگاه علمی و تجاری در ساخت هیدروژل‌ها به خود اختصاص داده است [۱۰-۱۲]. هم‌چنین هیدروژل بر پایه‌ی PVA، به دلیل نفوذپذیری به ملکول‌های کوچک، نفوذناپذیری به باکتری‌ها، تنش سطحی کم و شفافیت بالا یکی از مواد مناسب برای تهیه‌ی هیدروژل‌ها با کاربرد پانسمان زخم محسوب می‌شود [۱۳، ۱۴]. البته از جمله نقاط ضعف هیدروژل‌ها بر پایه‌ی PVA، خواص مکانیکی و پایداری حرارتی نسبتاً پایین آنهاست [۱۵، ۱۶] که غالباً با افزوده شدن 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 مهم‌ترین خواص هیدروژل‌ها 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 تابش‌دهی، از طرفی تحت تأثیر دز و شرایط تابش‌دهی و تهیه‌ی آنهاست و از طرف دیگر در زمینه‌ی پلیمرهای نیمه‌بلورینه مانند PVA، خواص فیزیکی به شدت تحت تأثیر خواص حرارتی (بلورینگی) ساختار پلیمرند. بنابراین تابش‌دهی از راه تأثیر بر ساختار و در نتیجه خواص حرارتی پلیمرند نیز امکان تأثیر بر خواص فیزیکی 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 هیدروژل-های آن معطوف شده است. بر این اساس، در این پژوهش، خواص فیزیکی و حرارتی (بلورینگی) هیدروژل‌های PVA خالص تهیه شده با روش تابش‌دهی الکترونی انرژی بالا، بررسی می‌شوند که هدف اصلی، بررسی اثر دز تابش‌دهی بر خواص مذکور هیدروژل‌هاست.

۲. مواد، وسایل و روش‌ها

در این پژوهش، از پلی‌وینیل الکل (PVA) با جرم ملکولی 72000 g/mol و با درجه‌ی هیدرولیز ۹۸٪، ساخت شرکت Merck آلمان، و آب دوبر تقطیر استفاده شد.

۱.۲ روش تهیه‌ی نمونه‌های هیدروژل

محلول‌های آبی یکنواخت و همگنی از PVA با غلظت ثابت ۷٪ وزنی در دمای 90°C و تحت هم‌زدن مداوم در زمان ۳h تهیه شد. به منظور حذف حباب، محلول‌ها به مدت ۳۰min داخل حمام فراصوت (Ultra sonic bath) در دمای 80°C قرار داده شدند. سپس محلول‌های بدون حباب هوا در قالب‌های از جنس پلی‌اتیلن ترفتالات با ضخامت ۳ mm ریخته شد. پس از سرد شدن محلول تا دمای محیط، یک پوشش پلاستیکی از جنس



تورم، نمونه‌های هیدروژل پس از توزین، داخل آب مقطر در دمای 37°C قرار داده می‌شوند. 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:

$$\text{تورم} = \frac{W_s \times W_i}{W_i} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه W_i وزن اولیه هیدروژل و W_s وزن ژل متورم شده است.

۴.۲ 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 37°C (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:

$$\text{دهیدراسیون} = \frac{W_i \times W_d}{W_i} \times 100 \quad (3)$$

در این رابطه W_i وزن اولیه هیدروژل و W_d وزن هیدروژل در زمانی مشخص است.

۵.۲ آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

پودر فیلم‌های پلی‌وینیل الکل تابش‌دهی شده به همراه با KBR، به صورت قرص شکل‌دهی، و آزمون FTIR برای آنها با دستگاه FTIR-8300 (shimadzu, japan) انجام شد. به منظور عدم 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 1436 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی CH_2 - (خمشی) که در تمام نمونه‌ها وجود دارد و چندان نیز تحت تأثیر فرایند تابش‌دهی نیست، به شکل مرجع

پلی‌اتیلن و غیر قابل نفوذ در برابر هوا و میکروارگانیزم‌ها روی آنها قرار داده، و درون کیسه‌های پلی‌اتیلنی بسته‌بندی شد. در نهایت، قالب‌های حاوی محلول و بسته‌بندی شده، با تابش الکترون انرژی بالا در دمای محیط و تحت دزهای ۲۵، ۴۵ و ۶۵ kGy تابش‌دهی شدند. تابش‌دهی الکترونی نمونه‌ها با دستگاه شتاب‌دهنده الکترون (مدل 200 RTT) با انرژی ۱۰ MeV و توان ۸۰ kW مستقر در مجتمع پژوهشی ایران مرکزی (یزد) انجام شد. دزیمتری نمونه‌ها با استفاده از فیلم سلولز تری‌استات (CTA) انجام شد. عدم قطعیت در اندازه‌گیری دزها حدود ۴٪، و یکنواختی دز (نسبت دز بیشینه به دز کمینه) برابر با ۱٫۰۴ ارزیابی شد. نمونه‌های هیدروژل PVA تهیه شده با دزهای تابش‌دهی متفاوت، در متن به صورت PVA-x کدگذاری شده‌اند که x نشان‌دهنده‌ی دز تابش‌دهی 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 تابش‌دهی، آزمون ژل بر طبق استاندارد ASTM D276 انجام شد. بر این اساس، نمونه‌های تابش‌دهی شده پس از خشک شدن کامل در آون خلاً در دمای 60°C توزین، و در محفظه‌های توری قرار داده شدند. سپس، آنها در آب مقطر با دمای 60°C به مدت ۴۸h غوطه‌ور شدند. پس از طی این مدت، نمونه در آون با دمای 60°C خشک شد تا به وزن ثابت برسد. درصد ژل از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\text{ژل} = \frac{W_d}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه W_i وزن اولیه هیدروژل، و W_d وزن ژل خشک شده است.

۳.۲ آزمون درجه تورم

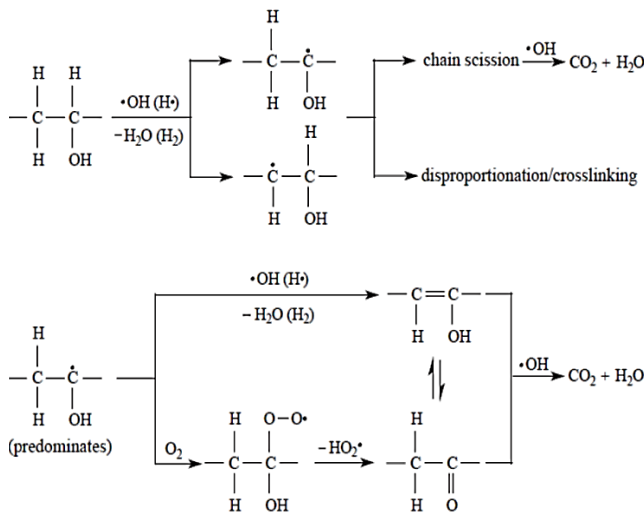
با توجه به این که یکی از ویژگی‌های هیدروژل‌ها، جذب آب یا مایعات فیزیولوژیک بدن و سپس متورم شدن آنهاست، تغییرات میزان درجه‌ی تورم هیدروژل‌ها بررسی می‌شوند. برای آزمایش



تابش دهی محلول آبی نمونه PVA با دز ۲۵kGy، میزان ژل قابل توجهی (۸۳٪) شکل می‌گیرد. طرح ۱، سازوکار برهم‌کنش‌های شیمیایی ناشی از تابش دهی الکترونی محلول آبی PVA را نشان می‌دهد [۲۱].

جدول ۱. میزان ژل نمونه‌های هیدروژل PVA

کد نمونه	درصد ژل
PVA-۲۵	۸۳±۰٫۵۸
PVA-۴۵	۸۷±۱٫۱۶
PVA-۶۵	۸۹±۰٫۸۳



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

اگرچه براساس این سازوکار، تخریب ساختار PVA حین فرایند تابش دهی نیز رخ می‌دهد، اما سازوکار غالب در محدوده‌ی 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 نمی‌شود. به عبارت دیگر، به نظر می‌رسد که محلول آبی PVA در دز جذبی حدود ۲۵kGy تقریباً به حد اشباع تشکیل ساختار شبکه‌ای می‌رسد.

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

انتخاب، و ارتفاع سایر قله‌ها در تمام نمونه‌ها نسبت به این قله نرمالیزه شدند. طیف‌سنجی نمونه‌ها در محدوده‌ی عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰cm⁻¹ انجام گرفت. تعداد روبش‌ها و دقت اندازه‌گیری به ترتیب ۲۵ و ۴cm⁻¹ بودند.

۶.۲ آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

رفتار و خواص حرارتی نمونه‌های فیلم پلی‌وینیل‌الکل که از خشک کردن نمونه‌های هیدروژل به دست آمدند با دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC-50 Ta1300, shimadzu, Japan) ارزیابی شدند. روند انجام آزمون‌ها DSC به این ترتیب بود که ابتدا نمونه‌ها تحت اتمسفر نیتروژن از دمای اتاق تا دمای ۲۳۰°C با سرعت حرارت دهی ۱۰°C/min حرارت داده شدند. سپس به مدت ۳min در این دمای نگهداری، و در نهایت با سرعت مشابه با سرعت حرارت دهی تا دمای محیط سرد شدند و در نهایت برای بار دوم از دمای محیط تا دمای ۲۳۰°C با سرعت حرارت دهی ۱۰°C/min حرارت 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 نمونه‌ها براساس سطح زیر نمودار ذوب آنها و با استفاده از رابطه‌ی (۴) محاسبه شدند:

$$\text{درصد} = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \times 100 \quad (4)$$

بلورینگی

در رابطه‌ی فوق، ΔH حرارت ذوب نمونه، و ΔH_0 میزان حرارت ذوب نمونه با ۱۰۰٪ بلورینگی است. میزان ΔH_0 برای پلی‌وینیل‌الکل مقدار ۱۵۰ J/g گزارش شده است [۲۰].

۳. نتایج و بحث

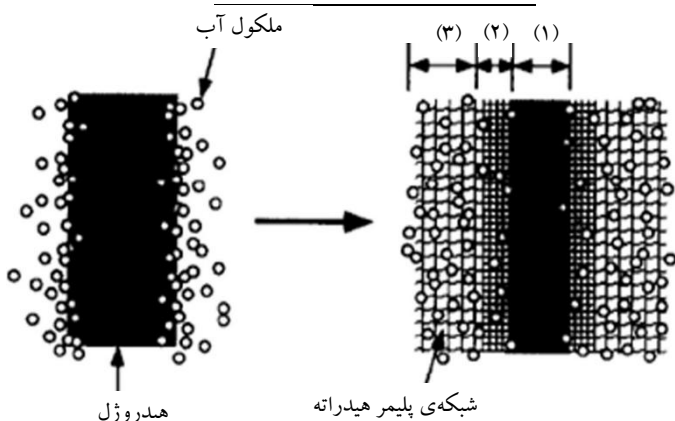
۱.۳ میزان ژل

میزان ژل نمونه‌های هیدروژل PVA تابش دهی شده تحت دزهای جذبی مختلف اندازه‌گیری شدند. نتایج حاصل از آزمون ژل در جدول ۱ گزارش شده است. این نتایج نشان می‌دهند با

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

جدول ۲. میزان تورم تعادلی نمونه‌های هیدروژل PVA

کد نمونه	میزان تورم (%)
PVA-۲۵	۱۰۵±۱,۷۳
PVA-۴۵	۴۶±۰,۶۳
PVA-۶۵	۳۷±۱,۲۰



شکل ۱. فرایند جذب آب و تورم هیدروژل‌ها [۲۴].

به عبارت دقیق‌تر افزایش میزان دز تابش دهی اگرچه میزان ژل نمونه‌های هیدروژل PVA را زیاد نمی‌کند، اما چگالی اتصالات عرضی میان زنجیره‌های PVA را افزایش می‌دهد و در نتیجه کاهش پدیده تورم آنها را باعث می‌شود. هم‌چنین با توجه به آن که پدیده‌ی تورم عمدتاً در نواحی آمورف زنجیره‌های PVA رخ می‌دهند، 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 می‌شود، تابش دهی الکترونی محلول آبی PVA منجر به افزایش قابلیت بلورینگی زنجیره‌های PVA می‌شود. بنابراین به نظر می‌رسد یکی دیگر از 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 تابش دهی شده تحت دزهای جذبی مختلف را

توجه به آن که کمینه دز معمول برای استریل کردن هیدروژل‌ها ۲۵kGy معرفی شده است، بسته به بار میکروبی آنها، دزهای بالاتر نیز برای تهیه‌ی هیدروژل‌ها استفاده می‌شوند [۲۲، ۲۳].

۲.۲ تورم تعادلی

نتایج مربوط به میزان تورم تعادلی برای نمونه‌های هیدروژل PVA تهیه شده با دزهای تابش دهی مختلف در جدول ۲ ارائه شده‌اند. نتایج حاصل از آزمون تورم نشان می‌دهند که میزان تورم تعادلی هیدروژل‌ها با افزایش دز کاهش می‌یابد.

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

۱. خیس شدن پلیمر با حلال (آب) و نفوذ آن در میان زنجیره‌های پلیمر
۲. رهايش زنجیره‌های پلیمر
۳. حرکت زنجیره‌های پلیمر به سمت محیط حلال بیرونی

میزان تورم نهایی طی این سه مرحله کنترل می‌شود، به این ترتیب، سایر پارامترها مانند شرایط محیطی، خواص ذاتی پلیمر و میزان ژل از طریق تأثیر بر مراحل اشاره شده‌ی بالا بر پدیده‌ی تورم اثر می‌گذارند.

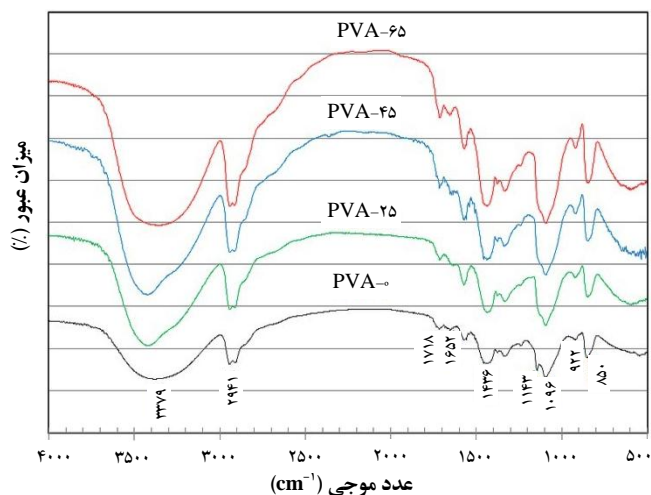
مرحله‌ی اول از این مراحل، به میزان آب‌دوستی PVA مربوط می‌شود که در این مطالعه بررسی نشده است. اما از آنجا که تابش دهی محلول آبی PVA عمدتاً منجر به تشکیل ساختار شبکه‌ای آن می‌شود، ایجاد ساختار شبکه‌ای در ساختار پلیمر منجر به تضعیف پدیده‌ی نفوذ حلال، و هم‌چنین مانع حرکت زنجیره‌های پلیمر به سمت حلال بیرونی می‌شود، در نتیجه پدیده‌ی تورم کاهش می‌یابد.

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



نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که میزان پدیده‌ی دفع آب نسبت به پدیده‌ی تورم برای نمونه‌های هیدروژل چندان تحت تأثیر دز تابش دهی نیست. سایر پژوهش‌گران نیز عدم تأثیر دز تابش دهی بر میزان پدیده‌ی دفع آب هیدروژل‌ها نیز گزارش کرده‌اند [۲۳-۲۶].

۴.۳ طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)
شکل ۳، طیف‌های FTIR نمونه‌های PVA را نشان می‌دهد. موقعیت قله‌ها، منطبق بر باندهای شیمیایی مهم در ساختار نمونه‌های PVA، در جدول ۳ گزارش شده‌اند. طیف FTIR نمونه PVA بدون تابش دهی که در این پژوهش گزارش شده است، مشابه با گزارش‌های سایر پژوهش‌گران در این زمینه است [۲۷].

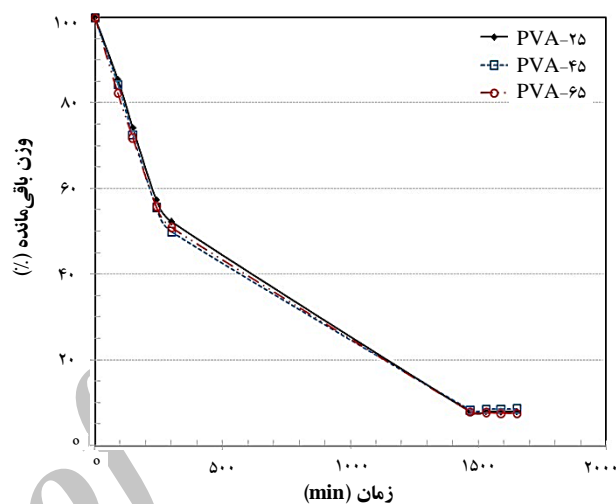


شکل ۳. نمودارهای FTIR برای نمونه‌های PVA قبل و پس از تابش دهی الکترونی تحت دزهای مختلف.

جدول ۳. باندهای جذبی FTIR برای نمونه‌ی PVA.

گروه عاملی	عدد موجی (cm ⁻¹)
OH (کششی)	۳۳۷۹
CH _۲ (کششی)	۲۹۴۱
C=O	۱۷۸۱
C=C	۱۶۵۲
CH _۲ (خمشی)	۱۴۳۶
C-C (کششی)	۱۱۴۳
C-O (کششی)	۱۰۹۶
CH _۲ (جنبانه‌ای)	۹۲۲
C-C (کششی)	۸۵۰

مقایسه‌ی طیف FTIR نمونه‌های PVA تابش دهی شده با آن برای نمونه‌ی PVA تابش دهی نشده نشان می‌دهد که میزان شدت قله‌ها مربوط به گروه‌های عاملی C=O در عدد موجی 1718 cm^{-1} و C=C در عدد موجی 1652 cm^{-1} با تابش دهی نمونه‌ی PVA افزایش می‌یابد. هم‌چنین، شدت قله‌های مربوط



شکل ۲. نمودارهای میزان دفع آب بر حسب زمان برای نمونه‌های هیدروژل PVA تابش دهی شده با دزهای مختلف.

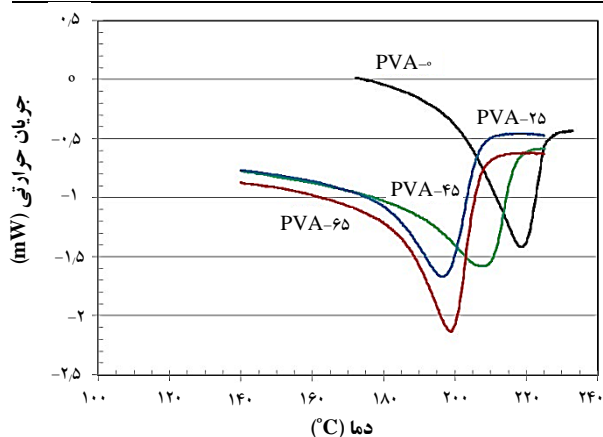
سازوکار پدیده‌ی دفع آب از هیدروژل‌ها، شامل مراحل نفوذ آب از توده‌ی ژل به سطح ژل، رهایش ملکول‌های آب از سطح ژل و ورود ملکول‌های آب به محیط است. عمده تفاوت سازوکار پدیده‌ی دفع آب با پدیده‌ی تورم به این موضوع برمی‌گردد که در پدیده‌ی تورم، بحث حرکت زنجیره‌های پلیمر پس از رهایش به سمت محیط حلال وجود دارد، در حالی که در پدیده‌ی دفع آب، خروج ملکول آب از سطح ژل به محیط رخ می‌دهد. توضیح بیش‌تر 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 زنجیره‌های پلیمری و حرکت آن به سطح حلال در پدیده‌ی تورم، هیدروژل را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مورد اخیر مهم‌ترین دلیل تفاوت تأثیر دز تابش دهی بر پدیده‌ی دفع آب و تورم است.

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

بلورینگی PVA را کاهش می‌دهد، اما منجر به افزایش درصد بلورینگی آن می‌شود.

جدول ۴: خواص حرارتی حاصل از آزمون DSC برای نمونه‌های PVA

کد نمونه	میزان بلورینگی (%)	آنتالپی ذوب (J/g)	دمای ذوب (°C)	دمای بلورینگی (°C)
PVA-۰	۱۰٫۰۴	۱۵٫۶۰	۲۱۸٫۵۵	۱۹۰٫۹۳
PVA-۲۵	۲۲٫۸۴	۳۴٫۶۲	۲۰۸٫۰۳	۱۷۶٫۱۴
PVA-۴۵	۲۴٫۸۵	۳۷٫۲۸	۱۹۶٫۵۶	۱۶۴٫۱۶
PVA-۶۵	۲۵٫۴۴	۳۸٫۱۷	۱۹۸٫۶۶	۱۶۴٫۳۲



شکل ۴: 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 زنجیره‌های PVA، به ویژه در ناحیه‌ی بلورینه‌ی آن مربوط می‌شود. توضیح بیش‌تر آن که تابش‌دهی الکترونی برای محلول آبی PVA در دمای محیط انجام می‌شود. در این دما، نواحی بلورینه‌ی PVA شکل گرفته‌اند. هم‌چنین به خوبی مشخص شده است که اجزاء یونیزه شده ملکول‌های آب، شبکه‌ای شدن و تخریب زنجیره‌های PVA ناشی از فرایند تابش‌دهی محلول آبی آن را، انجام می‌دهند (طرح ۱). از طرفی دسترسی ملکول‌های 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 می‌شود تا قابلیت زنجیره‌های PVA برای ایجاد اتصالات عرضی حین فرایند تابش‌دهی را کاهش دهد، اما مراکز فعال رادیکال‌های کربنی در نواحی بلورینه می‌توانند با اکسیژن موجود در محیط جذب شوند و به نوعی تخریب

به گروه‌های عاملی C-C در عدد موجی 1143cm^{-1} ، C-O در عدد موجی 1096cm^{-1} ناشی از فرایند تابش‌دهی PVA کاهش می‌یابد. لازم به بیان است که تغییرات مذکور در طیف FTIR پلی‌وینیل‌الکل، ناشی از فرایند تابش‌دهی، با افزایش دز تابش‌دهی شدت می‌گیرد. نتایج مشابهی برای طیف FTIR پلی‌وینیل‌الکل تابش‌دهی شده توسط پرتوهای گاما گزارش شده است [۲۸]. این نتایج حاصل از آزمون FTIR حاکی از آن است که با تابش‌دهی الکترونی PVA، شکست زنجیره اصلی PVA نیز رخ می‌دهد. همان‌گونه که با افزایش دز تابش‌دهی میزان چگالی اتصالات عرضی بین زنجیره‌های PVA زیاد می‌شود (مراجعه به نتایج آزمون تورم)، شدت تخریب زنجیره‌های PVA نیز تشدید می‌شود. دو سازوکار برای تخریب زنجیره‌های PVA در محلول آبی حین فرایند تابش‌دهی در اتمسفر هوا پیشنهاد شده است (طرح ۱).

اگر تخریب زنجیره‌های PVA براساس سازوکار 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 سازوکار دوم (نشان داده شده در طرح) رخ دهد، از میزان پیوندهای C-O کاسته، و به میزان پیوندهای C=O افزوده می‌شود. با توجه به این که نتایج آزمون FTIR، کلیه‌ی تغییرات بیان شده در ساختار PVA ناشی از فرایند تابش‌دهی محلول آبی آن را تأیید می‌کند، بنابراین هر دو سازوکار پیشنهادی برای تخریب زنجیره‌های PVA رخ می‌دهند. البته لازم به بیان است که قله‌ی مربوط به پیوند C-C در نمونه‌های PVA تابش‌دهی شده به صورت مشخص ظاهر نمی‌شوند. به نظر می‌رسد این قله برای نمونه‌های تابش‌دهی شده با قله‌ی مربوط به پیوند C-O در عدد موجی 1096 هم‌پوشانی کرده‌اند. این هم‌پوشانی، تغییرات 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 مشهود نیست.

۵.۳ گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

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



امکان تخریب زنجیره‌های PVA، به ویژه در نواحی بلورینه‌ی آن
حین فرایند تابش دهی تحلیل شد.

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 می‌دهد،
سازگاری دارد.

به طور خلاصه، براساس مباحث بیان شده و براساس نتایج
آزمون DSC، به نظر می‌رسد که تخریب زنجیره‌های PVA در
نواحی بلورینه، ناشی از فرایند تابش دهی محلول آبی آن، پدیده-
ی غالب است. با تخریب زنجیره‌های PVA در نواحی بلورینه‌ی
ضخامت لاملا برای بلورهای PVA، و در نتیجه نقطه‌ی ذوب آن
کاهش می‌یابد. هم‌چنین تخریب زنجیره‌های PVA در نواحی
بلورینه، موجب افزایش تحرک زنجیره‌های PVA در این
نواحی، و در نتیجه افزایش میزان بلورینگی PVA می‌شود. اما این
تحرک بالاتر برای قسمت‌هایی از زنجیره‌های PVA با قابلیت
بلورینگی، فرایند هسته‌زایی را طی بلورینگی PVA مشکل می-
سازد، به نحوی که دمای بلورینگی آن پس از فرایند تابش دهی به
دماهای پایین‌تر انتقال می‌یابد.

مراجع

- [1] 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 fan-evaporation 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.

۴. نتیجه‌گیری

هیدروژل‌ها بر پایه PVA با روش تابش دهی الکترونی انرژی بالا
تهیه، و اثر دز تابش دهی بر خواص فیزیکی، ساختار شیمیایی و
رفتار حرارتی (بلورینگی) آنها بررسی شد. افزایش دز تابش دهی،
باعث افزایش کم میزان ژل هیدروژل‌ها شد، در حالی که میزان
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. برخلاف تورم
تعادلی، میزان و رفتار دهیدراسیون نمونه‌های 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 می‌گیرد. براساس نتایج
آزمون DSC، تابش دهی الکترونی و میزان دز آن، اثر قابل-
توجهی بر خواص حرارتی PVA در نمونه‌های ژل خشک داشت
به نحوی که با افزایش دز تابش دهی، دمای‌های بلورینگی و
ذوب PVA کاهش، و میزان بلورینگی آن افزایش نشان دادند.
این تغییرات در خواص حرارتی PVA پس از تابش دهی آن، با



- [10] S. Tripathi, G.K. Mehrotra, P.K. Dutta, Physicochemical and bioactivity of cross-linked 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 γ -irradiated 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. Ophthalmol.* **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/ws-chitosan/glycerol hydrogels made by γ -irradiation 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 pyrrolidone) 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



(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.

Archive of SID