



جامعة الموصل
كلية العلوم

تحضير هيدروجيات من بولي فينايل الكحول مع بوليمرات ومونمرات
طبيعية وصناعية ودراسة خواصها الفيزيائية والحرارية وقابلية تخزينها للماء
والبروتين

رؤى قاسم يحيى الأجار

اطروحة دكتوراه
علوم الكيمياء / الكيمياء الصناعية

بإشراف
الأستاذ المساعد الدكتور
فوزي حبيب جبرائيل

الخلاصة

لقد تم تحسين الخصائص المعروفة لبولي (فينايل الكحول) PVA من خلال توليف PVA مع البوليمرات الطبيعية مثل الكاربوكسي مثيل سليولوز (CMC)، والبكتين (PE)، والألجينايت (AL)، والأميلوبكتين (AP)، والنشا (ST)، الشيل لاك (SH)، الأثيل سليولوز (EC)، والكايوتوسان (CS) كذلك البوليمرات الصناعية مثل، البولي اكريلو نتريل (PAN)، -N فينايل بايروليدون (NVP)، حامض الأكرليك (AA)، والأكريل اميد (AAm). لأجل رفع التراص Compactness، وصرامة Tightness والتركيب الثلاثي الأبعاد للهيدروجيلات الجديدة المحضرة. ان سلاسل الهيدروجيلات المحضرة قد تم تشابكها أما بإستعمال عامل التشابك الكيميائي كلوتارالديهايد (GLU) أو بإستعمال عامل التشابك الفيزيائي سداسي ميثا فوسفات الصوديوم (SHMP).

تم تشخيص الهيدروجيلات الإثنا عشر المحضرة إعتقاداً على طيف الأشعة تحت الحمراء FTIR spectrophotometer لتعيين المجاميع الفعالة الجديدة التي أُدخلت ما بين مجاميع البولي (فينايل الكحول) PVA الفعالة. علاوة على ذلك فقد اظهرت قياسات حيود الأشعة السينية (XRD) للهيدروجيلات المحضرة حالات انخفاض أو إرتفاع في درجة التبلور بعد عملية التوليف والتي بدورها سوف تؤثر على خصائص الهيدروجيلات المحضرة. فضلاً عن اجراء التحاليل الحرارية للهيدروجيلات الجديدة ومن خلال دراسة درجة حرارة الإنتقال الزجاجي (T_g) لها، والدرجة الحرارية القصوى للتفكك (T_{max}) وحرارة انصهارها (ΔH_f). عموماً، الهيدروجيلات المحضرة اصبحت متراصة بعد التوليف وسلوكها الحراري ارتفع بالنسبة للهيدروجيلات المتشابكة كيميائياً، في حين ينخفض لدرجة معينة في تشابكها الفيزيائي.

ان نتائج التحاليل الحرارية هي نسبية وتعمد على التركيب البؤري للهيدروجيل بعد التوليف. تم فحص الهيدروجيلات المحضرة باستخدام الماسح الجهري الألكتروني (SEM)، ودراسة البنية السطحية للهيدروجيل وقد اظهرت اشكال (SEM) ان المواد المتوافقة تكون متجانسة. علاوة على ذلك، فان دراسة صور (SEM) قد اظهرت بنية السطوح لمعظم الهيدروجيلات المتراكبة وملانمتها لخزن المواد بين طياتها.

كما تم دراسة سلوك انتفاخ الهيدروجيلات المحضرة في pH4 و pH7 و pH9 كما وفحصت في الوسط الملحي 0.1 N NaCl. كما اظهر التركيب الكيميائي للهيدروجيل ومجاميعه الوظيفية بجانب نوع التشابك تأثيرات واضحة على درجة انتفاخه. خاصة في وسط الانتفاخ الحامضي أو القاعدي أو في المحيط الأيوني NaCl التي يكون لها تأثيرات بسبب التداخلات الأيونية على المجاميع الوظيفية المتأينة للهيدروجيلات الى جانب تأثير الأنيونات لعامل التشابك الفيزيائي. بشكل عام ناتج التداخل الأيوني ينتهي اما بالتناثر الذي يُجبر سلاسل الهيدروجيل على التشتت Scatter وبالتالي يؤدي الى زيادة حجم

II

الهيدروجيل والذي بدوره يرفع من درجة انتفاخ الهيدروجيل (S_w %) أو يعمل على زيادة التجاذبات بين سلاسل الهيدروجيل حيث تنتهي بانكماش الهيدروجيل والحصول على هيدروجيل متراس.

في هذا العمل تم استعمال الهيدروجيلات المحضرة في نقل بروتين زلالِ مصل الدم البقري (BSA) حيث استخدم البروتين كنموذج نقل وتم تحميله على الهيدروجيلات المحضرة ومن ثم اطلاقه في ظروف إطلاقٍ مختلفةٍ والتي تُعدُّ كطريقة ناجحة للإحتفاظ بالبروتين وابعاده عن عمليات التشوه او المسخ Mutation. لقد تم انجاز عملية التحميل للبروتين BSA على الهيدروجيلات المحضرة وذلك في اوساط التحميل التالية pH4 و pH7 و pH9. كما تم اعتماد اوقات تحميل متغايرة والتي هي (1.5 و 3.0 و 4.5 و 6.0) ساعة حيث إعتدت من خلال تترك الهيدروجيل داخل محاليل بتركيز مختلفة من BSA والتي بدورها تم تغييرها أيضاً (0.5 و 1.0 و 1.5 و 2.0) g/L، وذلك لكي يتم اختيار افضل وقتٍ للتحميل وبتركيزٍ اقتصادي من BSA لأفضل تحميل على الهيدروجيل. عموماً، ان درجة انتفاخ الهيدروجيل تلعب دور مهم في كفاءة تحميل BSA وكنتيجة لذلك سوف ترفع من النسب المئوية القصوى لتحميل BSA على الهيدروجيل.

لقد تم دراسة النسب المئوية التراكمية لإطلاق BSA (R_{cum} %) المحمل من الهيدروجيلات المختلفة في وسط اطلاق فيزيائي ملحي (PS) Physiology saline حيث اعتمد محلول اطلاق ملحي بتركيز 0.9% w/v NaCl.

كما تم اختبار عملية الاطلاق في وسط اطلاق مثبت بدرجات حرارية مختلفة ($^{\circ}C$ 25 و 40 و 15)، مع تغيير الاس الهيدروجيني لوسط الاطلاق عند pH (4 و 6 و 8). هذا وقد تم اختبار الهيدروجيلات المحضرة ومن التشابكين الكيميائي والفيزيائي والمحملة بالنسب المئوية القصوى (L_{max} %) وذلك بدراسة الإطلاق التراكمي لها. لقد اعتمدت درجات الانتفاخ المختلفة للهيدروجيلات والمحضرة في ظروف مختلفة والتي تتأثر بدرجة كبيرة بنوع التشابك والمجاميع الفعالة المتشابكة مع جزيئات الماء في عمليات الاطلاق للهيدروجيل. عموماً في جميع الحالات يكون الإطلاق التراكمي لمادة البروتين المحمل على الهيدروجيل أقل من النسب المئوية القصوى للتحميل (L_{max} %)، حيث ان البعض من BSA المحمل يبقى داخل طيات أو ثقوب الهيدروجيل أو قد يدمص Adsorbed على سطحه أو يتداخل فيزيائياً Interacted physically مع بعض مجاميع الهيدروجيل المتأينة.

في هذه الدراسة تم تحميل بروتين BSA على الإثنا عشر هيدروجيل المحضر ونسب مئوية جيدة للتحميل الاقصى (L_{max} %). فضلاً عن ان عمليات الاطلاق لبروتين BSA المحمل الى خارج الهيدروجيل قد تم بصورة آمنة وبدون تشويه (مسخ) وبحالة اطلاق تراكمي (R_{cum} %) جيد لمعظم الهيدروجيلات المدروسة. كما ان الهيدروجيلات الخاوية بعد الاطلاق بقيت سليمة، بحيث يمكن أن يعاد ولعدة دورات من التحميل والاطلاق هذا ما اكدته صور SEM للهيدروجيلات بعد الإطلاق.

**University of Mosul
College of Science**



**Preparation of Hydrogels from Poly Vinyl Alcohol
with Natural and Synthesized Materials and Study
their Physical, Thermal Properties and their Use as
Reservoir of Water and Protein**

Roua'a Kassim Yahya Al-Ojar

Ph.D. Thesis
Chemistry/ Industrial

Supervised by
Asst. Prof. Dr. Fawzi Habeeb Jabrail

2019 A.D.

1440 A.H.

Abstract

The known properties of poly (vinyl alcohol) PVA hydrogel were enhanced through blending PVA with natural accruing polymers like, carboxy methyl cellulose (CMC), pectin (PE), alginate (AL), amylopectin (AP), starch (ST), shellac (SH), ethyl cellulose (EC), chitosan (CS), or synthetic polymer like, poly acrylonitrile (PAN), or synthetic monomers like, N-vinyl pyrrolidone (NVP), acrylic acid (AA), and acryl amide (AAM). In order to increase the compactness, tightness and three dimensional structure of the new prepared hydrogels. The chains were cross-linked of the prepared hydrogels using chemical cross-linker like glutaraldehyde (GLU) and physical cross-linker like sodium hexameta phosphate (SHMP).

The twelves hydrogels after preparation are characterized depending on FTIR Fourier transform infrared spectrophotometer for detection of their new functional groups that were inserted between the functional groups of PVA. Moreover the X-ray diffraction (XRD) patterns of the prepared hydrogels have shown either depression or elevation in their degree of crystallinity after blends which in turn will effects on the hydrogels properties. In addition, the thermal investigations of the new hydrogels have been studied, through studies of their glass transition temperature (T_g), Maximum decomposition temperature (T_{max}) and their heat of fusion (ΔH_f). Generally, the hydrogels after blending have shown thermally more compactness and their thermal behaviors were increased when cross-linked chemically, and slightly decrease in physically cross-link.

Commonly, the thermal results are relative and depends on the crystalline structure of the hydrogel after it blend. Finally, the hydrogels are examine by scanning electron microscope (SEM). Their micrographs show that the blend materials are incorporate homogeneously. Moreover, the SEM images have been shown the morphological surface of the most composite materials.

The swelling (S_w) behaviors of the prepared hydrogels were studies in pH4, pH7 and pH9 and have been examined in 0.1N NaCl saline medium. The chemical structure of the hydrogel and its functional groups beside the type of its cross-linking have shown a significant effects on its degree of swelling. In addition, the degree of swelling in acidic or basic medium or in NaCl medium where there are ions cause ionic interaction effects on the ionized functional groups of the hydrogel beside the ions of the physical cross-linker anions. However the outcome either repulsions which forces the hydrogel chains to scatter and finally increase the hydrogel volume and its degree of swelling

(%S_w), or increase the attractions between the hydrogel chains which produce tight hydrogel.

The prepared hydrogels are used for transfer bovine serum albumin (BSA) as model protein and then to release it in different release conditions which consider a useful way to keep the protein safe from mutation. The loading pH medium (pH4, pH6 and pH8) and the loading time at (1.5, 3.0, 4.5 and 6.0) hrs were studied and the BSA concentration was changed also as (0.5, 1.0, 1.5 and 2.0) g/L, in order to optimize the loading conditions. In general, degree of swelling of the hydrogel has shown it plays an important role in improving the efficiency for BSA loading and as a result will increase the maximum loading percentages of BSA on the hydrogels.

The cumulative release percentages (%R_{cum}) of BSA from different hydrogels were studied in physiology saline (PS) release solution of 0.9% w/v NaCl.

The release process was investigated in different release medium conditions as temperatures at (15, 25 and 40)°C, beside different pH (4, 6 and 8). Hydrogels of both cross-linked and of maximum loading percentages (%L_{max}) were investigated for their cumulative release. Different hydrogels were shown release in different manners, depends on their degree of swelling which in turn have been affected by the type of cross-linker and the hydrolysable functional groups in the hydrogels. Anyway, in all studied release cases the cumulative release (%R_{cum}) which was calculated for each hydrogel was generally less than the maximum loading percentages (%L_{max}), means some loaded BSA remain inside the folds or porous of the hydrogel or may be adsorbed on its surface or interacted physically with its ionized groups.

In general; in this study, the BSA protein was loaded in the twelve prepared hydrogels and in high efficiency percentages.

In additions, the loaded BSA was released outside the hydrogel safely and with out mutation and in an efficiency percentages (%R_{cum}) for most studied hydrogels. As well as the hydrogels were kept intact, and they could be used for next, where the SEM images of the hydrogels after release were pointed out that clearly.