وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة القادسية – كلية العلوم

قسم الكيمياء

تحضير و تشخيص هلام الأكريل امايد

و دراسة المحتوى المائي له

بحث تقدم به الطلاب

يوسف عبد الكاظم معين

محمد حميد حسين **موج ناجي محسن**

و هو جزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في
جامعة القادسية – كلية العلوم /قسم الكيمياء

أشراف

م.م سلوى رزاق عبد الامير

٢٠١٦ م **١٤٣٧ هـ**

أ.م.د فائق فتح الله كرم الصياد

الخلاصة

يعد بولي اكر الامايد حسب منظمة I.U.P.A.C هو بوليمر تشكلت وحداته من مادة الاكريل اميد التي يمكن ان تتشابك بسهولة و هو شديد الامتصاص للماء و تشكيل هلام لين منه يستخدم في تطبيقات مثل الترحيل الكهربائي للهلام و في تصنيع العدسات اللاصقة اللينة و في مجالات عديدة من الصناعة و يستخدم ايضا بالمجالات الطبية الصناعية كما في استبدال الغضروف في تجاويف داخل مفصل الركبة و يستخدم ايضا في عملية تسليم الدواء المسيطر عليه و في الجانب الزراعي يستخدم في معالجة مشكلة التصحر و ذلك بإنتاج تراكيب بوليمرية هلامية محبة للماء و قادره على الاحتفاظ به تم تحضير هيدروجيل الاكرل امايد عن طريق بلمرته مع تراكيز مختلفة من العامل الشابك بس اكرل امايد و باستخدام بيرسلفات البوتاسيوم كبادئ للتفاعل و بوجود DMF وذلك عن طريق تكوين تشابك بين جزيئات الاكرل امايد لتكوين هيدروجيل منتفخ .

(١-١) البوليمر:

كلمه لاتينيه تتكون من مقطعين بولي (poly) وتعني متعدد والمقطع مير (mer) وتعني الجزء أي انها تعني متعدد الاجزاء ان جزيئه البوليمر هي جزيئه كبيره (لها وزن جزيئي عالي ما بين (10^6-10000) تتكون من جزيئات كيميائيه صغيره مرتبطه مع بعضها بأواصر كيميائيه فقد تكون هذه الجزيئات مرتبطه مع بعضها بشكل خطي فيدعى البوليمر الخطي (Lineaer polymer) واحيانا اخرى تكون الجزيئه البوليمريه متفرعه فيدعى البوليمر بالبوليمر المتفرع (branched polymer) وقد تكون الفروع في

سلسله البوليمر ذات تركيب مشطي (comb from) او ذات تركيب سلمي (laddr from) او ذات شكل صليبي (cruciform)[١]

(١-٢) المونيمر:

تدعى الجزيئه البسيطه التي تبنى منها جزيئه البوليمر بالمونومر(monomer) (احادي الجزيئ) وتدعى عمليه ارتباط هذه الجزيئات البسيطه مع بعضها بعمليه البلمره (polymerization) ان المونومرمركب كيميائي بسيط ذو وزن جزيئي صغير ويتميز جزيئ هذا المركب بتركيب خاص يمكنه من التفاعل مع جزيئ اخر من نفس نوعه او جزيئ لمركب أخر وتحت الظروف المناسبه لتكوين سلسله البوليمر.[٢]

الوحده التركيبيه المتكرره:

تتكون سلسله جزيئ البوليمر من وحدات تركيبيه (structural units) والتي تدعى احيانا بالوحدات المتكرره وهذه الوحدات التركيبيه تمثل الجزء التركيبي المتبقي من جزيئ المونومر او المونومرات بعد تفاعلها لتكوين البوليمر وتوضع صيغتها بين قوسين.[٣]

(١-٣) درجه البلمره:

ويرمزلها بالرمز (DP) وهي تمثل عدد الوحدات التركيبيه المتكرره في سلسله جزيئ البوليمر ويعبر عنها بالعدد (n) والتي توضع اسفل نهايه القوس الذي يحتوي على الوحده التركيبيه المتكرره وكلما ازدادت درجه البلمره لآي بوليمر كلما دل ذلك على ان وزنه الجزيئي كبير[٤].وسنتحدث في هذا البحث عن البوليمرات الهلاميه (Hydrogel Polymers) بشيئ من التفصيل

(٤-١) البوليمرات الهلاميه Hydrogel Polymers

البوليمرات الهلاميه عباره عن بوليمرات متشابكه ثلاثيه الابعاد تتكون من مجاميع محبه للماء Haydrophlic group وتكون لها القدره على الانتفاخ في الماء دون ان تذوب فيه لا تقل كميه الماء الممتصه من قبل الهلام عند الانتفاخ عن 20% من وزن الهلام الكلي اما اذا زادت النسبه عن 95% عندئذ يسمى البوليمر بالبوليمر الهلامي ذي الامتصاصيه الفائقه للماء Super absorbent الصفه الاكثر تميزا بالنسبه للهلاميات كونها تنتفخ Swell بوجود الماء وتنكمش Shrink في غيابه ان طبيعه السلاسل البوليمريه كونها محبه للماء او غير محبه للماء وكثافه التشابكات داخل الشبكه البوليمريه هي العوامل المؤثره بشكل اساسي على درجه انتفاخ الهلام.[٥]

ويرمز الى نسبه انتفاخ الهلام Swelling ratio بالرمزEWQ وبالامكان حسابها وفقا للمعادله التاليه:

$$EWC = \frac{Ws-Wd}{Ws} \times 100$$

اذ ان

Ws= وزن البوليمر المنتفخ

Wd= وزن البوليمر الجاف

ان حجم الهلام الجاف يكون اقل بكثير من حجم الهلام المنتفخ وخلال عمليتي الانتفاخ والانكماش يبقى الهلام محافظا على شكله الاصلي.

(١-٥) التشابك في الهلاميات Hydrogel Cross linking

لغرض الحصول على التركيب الثلاثي الابعاد للهلام فان السلاسل البوليمريه المكونه للهلام عادة اما كيميائيا او فيزيائيا " ان مصطلح التشابك Crosslink يشير الى نقاط الارتباط لسلسلتين بوليمريتين وبالامكان اجراء عمليه التشابك بطرائق عدة اهمها التتشعيع والتشابك باستخدام عوامل تشابك كيميائيه او يحدث التشابك نتيجه الى تداخلات فيزيائيه.[٦]

(١-٦) التشعيع Radiate

يحصل التشابك بين السلاسل البوليمريه المكونه للهلام بتأثير التشعيع من خلال الحزم الألكترونيه electron beams او اشعه كاما gamma rays او اشعة – X rays او الاشعه فوق البنفسجيه UV light حيث تعمل الاشعه على زيادة فعاليه موقع في السلسله البوليمريه بتكوين جذور حره فعاله قابله للارتباط مع جذور حره اخرى على سلسله بوليمريه ثانيه.[٨]

(١-٧) التشابك الكيميائي Chemical crosslink

ترتبط السلاسل البوليمريه في هذا النوع من التشابك بواسطه اواصر تساهميه باستخدام عوامل تشابك تتميز بكونها ذات وزن جزيئي واطئ وتمتلك على الاقل مجموعتين فعالتين bifunctional groups وبشكل عام فان المونيمرات الحاويه على مجاميع الفنيل vinyl groups مثل (حامض الاكريليك acrylic acid والاكريلامايد acryl amide وهيدروكسي أثيل ميثا اكريليت(hydroxyl ethyl methacrylate تتبلمر عادة بواسطه الاضافه وتتم عادة بوجود جزيئات حاويه على مجاميع الداي فنيل di vinyl groups كعوامل شابكه بينما البوليمرات الحاويه على مجاميع فعاله اخرى مثل الالبومين والجيلاتين بالامكان التشابك بواسطه التفاعل الكيميائي مع مركبات ثنائيه الالدهايد مثل الكليسير الدهايد.[٩]

(١-٨) التشابك الفيزيائي Physical Crosslinking

بعض الهلاميات ممكن ان تتشابك فيزيائيا حيث ان الارتباط بين السلاسل البوليمريه في مثل هذا النوع من الهلاميات يكون عن طريق ارتباطات غير تساهميه مثل

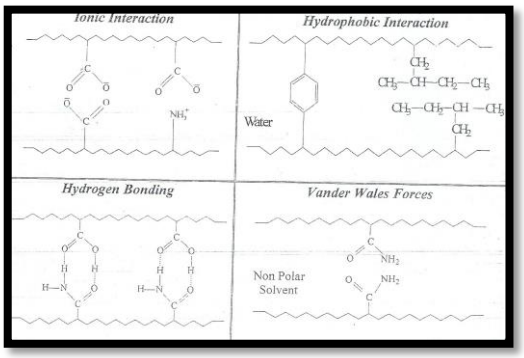
١- تداخلات فاندر فالز Vander vaals interaction

٢- التداخلات الايونيه ionic interaction

٣- الاواصر الهيدروجينيه hydrogen bonding

٤- التدخلات للمجاميع غير المحبه للماء hydrophopic interaction

ويوضح الشكل التالي أنواع التداخلات الفيزيائية:



شكل (١-١) الانواع الرئيسية لقوى التداخل الفيزيائي للهلاميات

(١-٩) اصناف البوليمرات الهلاميه Classes of Hydrogel Polymers

١- الخلائط البوليمريه الهلاميه Blend hydrogels

٢-البوليمرات الهلاميه شبكيه تداخل IPN and semi-IPN hydrogels

٣- المعقدات الهلاميه للبولي الكتروليت Poly electrolyte complex hydrogels

٤-الهلاميات المتكونه بحث الايون المرافق counter ion induced hydrogels

٥-الهلاميات المتكون بالحث الحراري Thermally Induced hydrogels

٦- الهلاميات المتكونه بحث تجاذبات خاصه specific interaction induced hydrogels

(١٠-١) الخلائط الهلاميه Blend Hydrogels

تحضر الهلاميات المخلوطه او الخلائط الهلاميه بواسطه ترسيب من محلولين بوليمرين مختلفين او بالامكان تحضيرها من بوليمرين مختلفين اذ يتم اذابه احد البوليمرات في مذيب معين واذابه البوليمر الاخر في المذيب نفسه ثم صب احد المحاليل البوليمرين على الاخر يتبعه تبخير المذيب لتكوين Blend hydrogels تمتلك الخلائط البوليمريه صفات تختلف عن الهلاميات المحضره من نوع واحد من البوليمرات individual polymers ان الهلاميات من هذا النوع يجب ان تحتوي على الاقل بوليمر واحد محب للماء وذلك لكي يعزز صفه امتصاص الماء مثال على ذلك الكوبوليمرات الكتليه Block copolymers للبولي اوكسيد الاثلين –بولي اوكسيد البروبلين- بولي اوكسيد الاثلين قد مزجت مع بولي حامض اللاكتيك حضرت هلاميات اخرى بواسطه المزج مثل الكيتوسان Chitosan مع بولي اثلين اوكسايد.[١٠]

(١١-١) البوليمرات الهلاميه شبكيه التداخل واشباهها

(Interpenetrating polymer Network)IPN and semi-IPNS gels

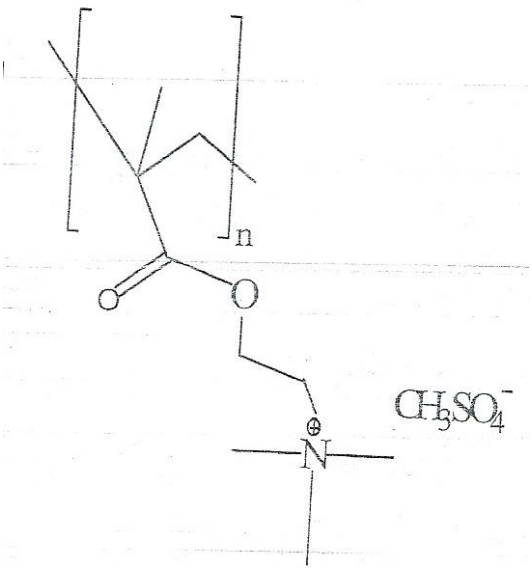
نوع اخر من الهلاميات التي تتشابك فيزيائيا هي البوليمرات شبكيه التداخل وأشباه البوليمرات شبكيه التداخل Semi-IPNs البوليمرات شبكيه التداخل IPN تسمى احيانا بالسبائك البوليمريه. هذه السبائك تتضمن وجود نوعين او اكثر من السلاسل البوليمريه المتداخله والمتشابكه فيزيائيا مع بعضها والتي يتم تحضيرها أو تشابكها كلا

على انفراد بوجودها متداخله مع الاخرى محتفظه كل واحده منها بخصائصها التقليديه اما اشباه السبائك البوليمريه فهي تركيبه تنتج عندما تكون احدى مكونات السبيكه متشابكه والاخرى خيطيه او متفرعه دون وجود ارتباطات تساهميه بينهما وقد حضر اشباه السبائك البوليمريه Semi-IPNs وIPNs للبولي (هيدروكسي أثيل ميثا اكرليك) مع البولي كاربولاكتون فضلا عن ذلك فأن كاربوكسي مثيل سليلوز قد مزج مع الجيلاتين والذي يتشابك بعد ذلك مع الكلوترالديهايد والاكرليك أمايد مع N,N-methylenbis acrylamide كعامل شابك.[١١]

(١٢-١)هلاميات البولي الكتروليت

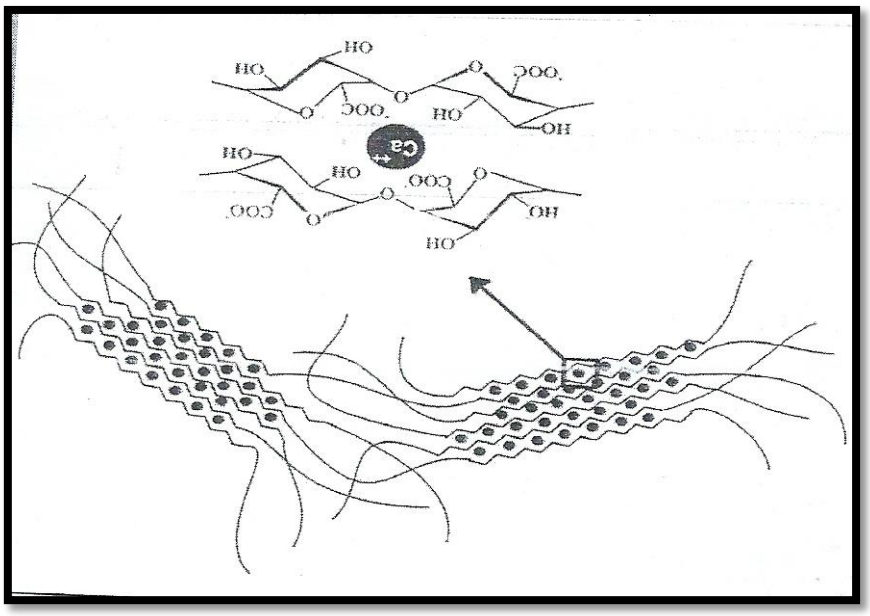
تحضر بعض الهلاميات من متعدد الملح Poly salt ومعقدات البولي الكتروليت وتؤدي التداخلات الايونيه بين بولي الكتروليتين مختلفتين في الشحنه الى تكوين معقدات بولي الكتروليت تنتفخ في الماء مثال على هذا النوع هو البولي الكتروليت الحاويه على مجاميع الامين المرتبطه مع الكيتو سان الجينات الصوديوم sodium algenate كما تم تصنيع اغشيه بوليمريه الكتروليتيه

poly(methacrylol ethyl tri methyl ammonium methyl sulphate) ذو التركيب التالي :



(١-١٣) الهلاميات المتكونه بتأثير حث الايون المرافق

ان البولي الكتروليتات poly electrolytes ممكن ان تكون هلاميات بوجود الايونات المرافقه كون البوليمرات الايونيه مثلا ممكن ان تتشابه بواسطه ايون مرافق ثنائي او ثلاثي di or tri - valent counter ions مثال على ذلك عمليه تكوين الجل للصوديوم الجنيت sodium alginate بواسطه اضافه ايونات الكالسيوم كما موضح بالشكل (٢-١)



شكل (٢-١) عملية تكوين الجل للصوديوم الجنيت بواسطة اضافة ايونات الكالسيوم

Ca^{+2} المثال الاخر على هذا النوع من الهلاميات هو الالكتروليت الحاوي على بركلورات الليثيوم الذائبه في محلول كاربونات الاثلين مع البولي مثيل ميثا اكرليت.[١٢]

(١-١٤) الهلاميات المتكونه بتأثير الحث الحراري Thtermally Indced hydrogels

يتكون هذا النوع من الهلام عندما تحدث الطاقه الحراريه تغيرا في تركيب البوليمر في سائل اوتغير التوازن بين الاواصر الهيدروجينيه والتداخلات الكارهه للماء Hydrophobic Interactions المثال النموذجي لهذا النوع من الهلام هو التجلط

Gelation الذي يحصل لمحلول الجيلاتين بأنخفاض درجه الحراره كما وتحضر Agarose gels بالطريقه نفسها اذ تكون هذه المواد بدرجات الحراه العاليه لزجه في مذيباتها ولكن عند خفض درجات الحراره تصبح بهيئه هلاميات .[١٣]

(١-١٥) الهلاميات المتكونه بفعل قوى تجاذب نوعيه Specific interaction Induced gels

الشبكات البوليمريه الهلاميه ممكن ان تتكون بواسطه تداخلات خاصه مثل التداخل بين الكلوكوز و ConA glucose and concanvalin A

(١-١٦) تحضير الهلاميات :

يمكن تحضير البوليمرات الهلاميه بطرائق عده اعتمادا على نوع الماده الاوليه.

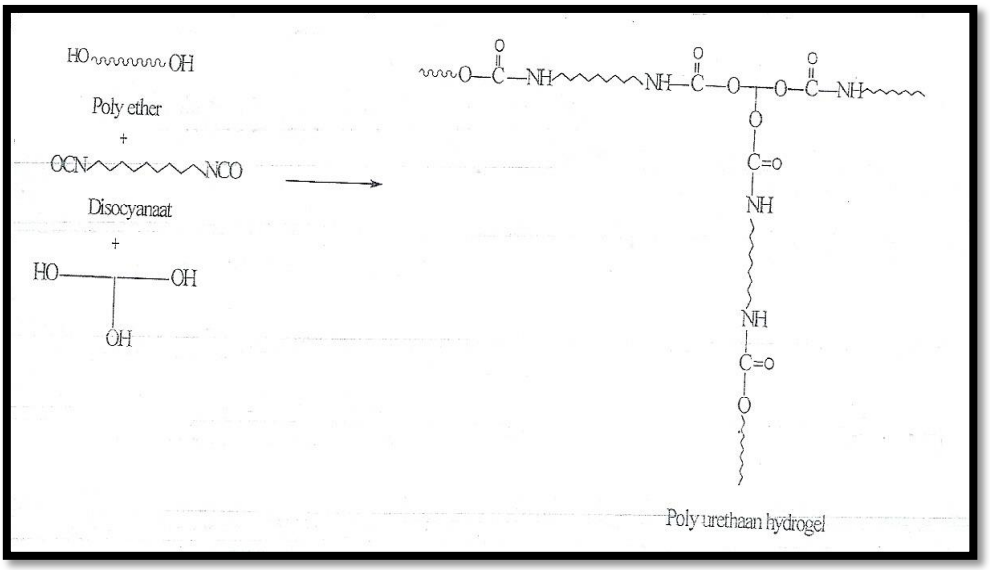
تحضير الهلاميات من المونيمرات Synthesis of Hydrogels From Monomers

ان البلمره المشتركه للمونيمرات الحاويه على مجاميع محبه للماء hydrophilic والمونيمرات المشتركه co-monomer الحاويه على مجاميع فعاله عده والتي تعمل كعوامل مشابكه تؤدي الى تكوين تراكيب شبكيه محبه للماء .المونيمرات الاكثر شيوعا في الاستخدام هي مونيمرات الميثااكرليت المحبه للماء ومونيمرات الميثا اكريل امايد المحبه لماء ايضا مثال على ذلك هو الكو بوليمر المتكون من ٢-هيدروكسي اثيل ميثا اكرليت 2-hydroxy ethyl والاثلين كلايكول بس ميثا اكرليت(ethylene glycol bis methacrylate) يستخدم الهلام الناتج في صناعه العدسات اللاصقه المرنه ومستودعات لآطلاق الدواء reservoir for drugdelidery استخدمت الكوبوليمرات

المتشابكه للاكريلامايد والمثلين بس اكريلامايد مؤخرا لتحضير هلاميات الترحيل الكهربائي. بلمره المونيمرات بادئات الاكسده والاختزال مثل الامونيوم بير سلفات بوجود رباعي مثيل اثلين داي امين او بواسطه البادئات الضوئيهphotoinitiator وهناك طرائق بديله لتحفيز بلمره الجذور الحره radical polymerization وهي باستخدام اشعاع ذو طاقه عاليه.[١٤]

تحضير الهلاميات من بوليمرات اولية Synthesis of Hydrogels From Prepolymers

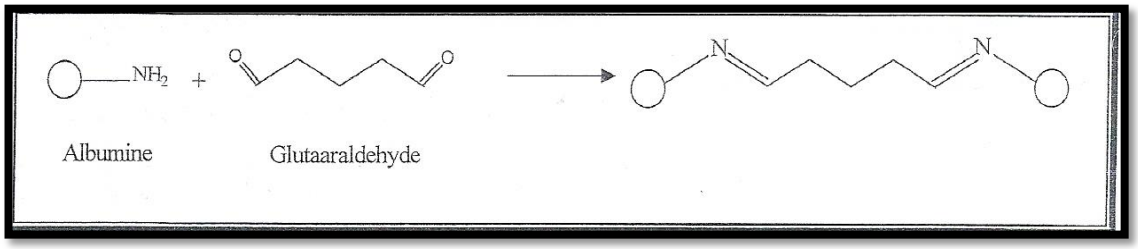
تحضرالهلاميات بواسطه تشابك البوليمرات المحبه للماء ذات الوزن الجزيئي الواطئ او الاوليكومرات oligoners مثال على ذلك هو تفاعل poly ethylene glycol مع الداي ازو سيانيد diisocyanate بوجود الترايول كعامل مشابك هذ التفاعل يؤدي الى تكوين بولي يوريثان متشابك محب للماء .[١٥]



شكل (٣-١) تفاعل بوليمر الاثلين كلايكول مع الداي ازو سيانيد بودود الترايول كعامل شابك

تحضير الهلاميات من البوليمرات

ان التشابك الكيميائي للبوليمرات المحبه للماء يؤدي الى تكوين الهلام مثال على ذلك السيفاديكس (وهو عبارة عن هلام يستخدم بشكل واسع في تنقيه البروتينات) والسيفاديكس عبارة عن شبكه من الديكسترين متشابكه مع أي بي كلور هايدرين epichlorohydrin المثال الاخر هو تشابك البروتين مثل الالبومين مع الكلوترالدهايد او البولي الدهايد.[١٦]



(١-١٧)انواع الهلاميات Types of Hydrogels

١- الهلاميات المتحسسه للتغيرات البيئيه

ان قدره الهلام على الانتفاخ بوجود الماء والانكماش في غيابه تعد صفه عامه لكل الهلاميات ووجودها بأي هلام لا يعطيه خصوصيه او تميز عن الهلاميات الاخرى وقد تم حديثا تحضير هلاميات تحتوي على ميزات جديده مثل قدرتها على الانتفاخ والانكماش استجابة لبعض المؤثرات وهذه الهلاميات الجديده تدعى smart hydrogel or intelligent من اكثر الهلاميات الذكيه انتشارا هي تلك التي تستجيب للتغيرات في الظروف البيئيه لذلك سميت environment-sensitive hydrogels حيث ان نسب الانتفاخ لهذه الهلاميات تتغير بصوره مفاجئه نتيجه لآي تغير بسيط في العوامل البيئيه لذلك يستخدم هذا النوع من الهلاميات كمتحسسات sensors[١٧] وتلخص العوامل البيئيه المؤثره على هذا النوع من الهلاميات بما يلي

١- الداله الحامضيه PH

٢- درجه الحراره

٣- المجال الكهربائي

٤- القوه الايونيه للمحلول

٥- نوع الملح

٦- المذيب

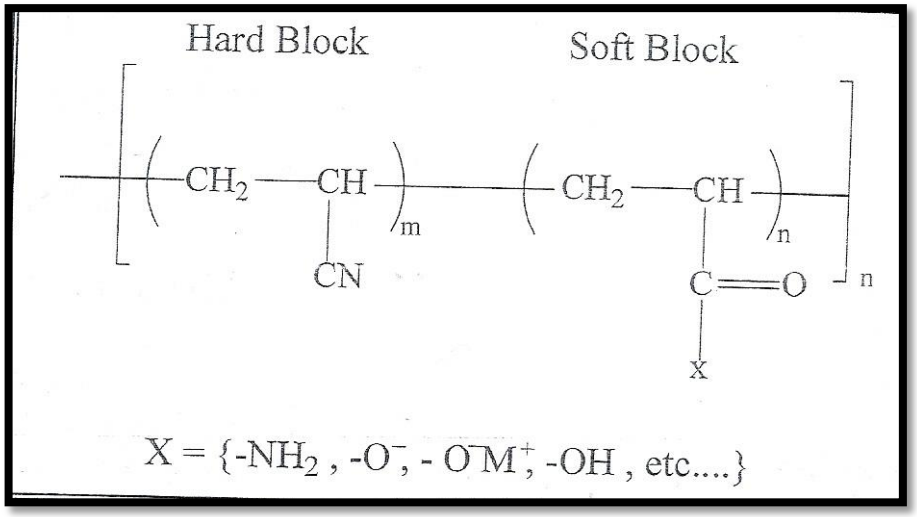
٧- الضوء

٨- الضغط

٩- الاجهاد

٢- الهلاميات البلاستيكيه المطاوعه للحرارة Thermo plastic Hydrogels

تتكون الهلاميات البلاستيكيه المطاوعه للحرارة من كو بوليمرات خطيه تتكون من بوليمرات محبه للماء وكارهه للماء حيث ان المونيمرات الكارهه للماء تسمى soft block اما المونيمرات الكارهه للماء فتسمى Hard block



تذوب الهلاميات البلاستيكيه المطاوعه للحرارة في المذيبات العضويه في حين تنتفخ دون أي ذوبان في الماء ان الفنايل ٢- بايروليدين والمثيل ميثا اكريليت تكون هلاميات بلاستيكيه مطاوعه للحرارة تملك صفات مفيده مثل سهوله التصنيع بالانصهار. [١٨]

٣- الرغوات الهلاميه Hydrogels foams

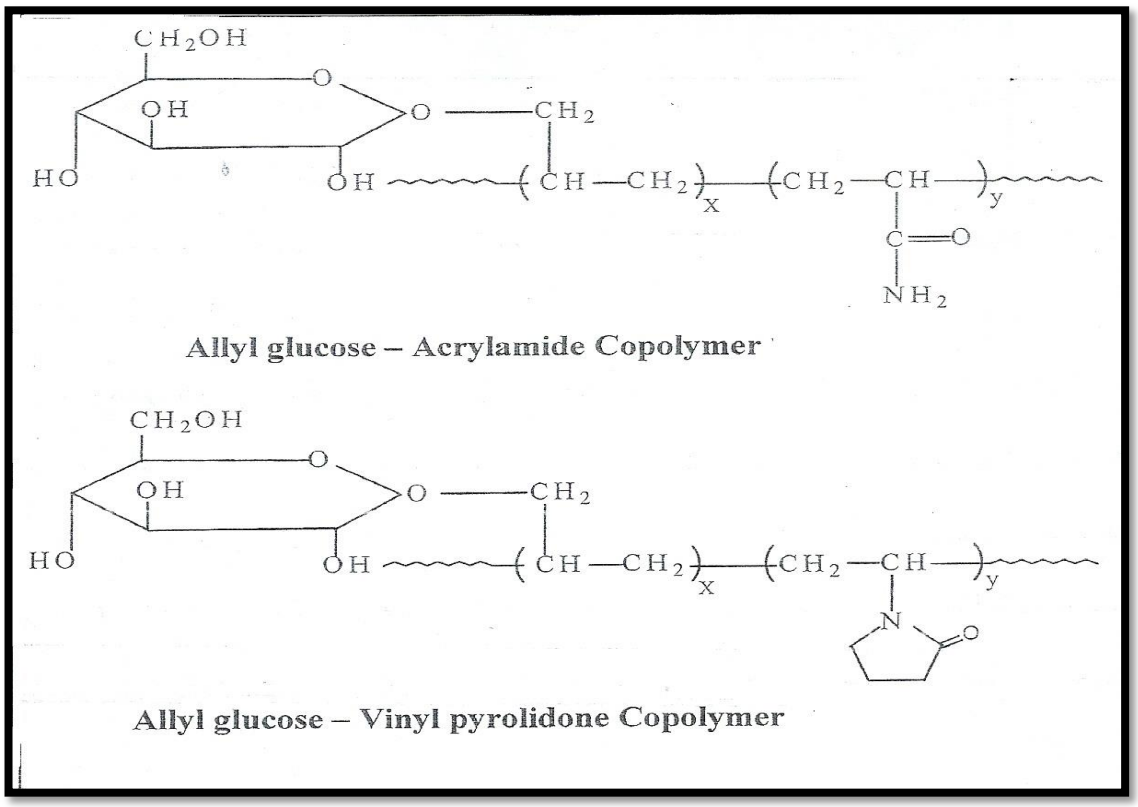
تنتفخ الهلاميات الى حد كبير في الماء وحاله التوازن بالنسبه للانتفاخ قد تأخذ وقت طويل يتراوح بين ساعه وعده ايام اعتمادا على حجم وشكل الهلام وللتغلب على هذا الانتفاخ البطيئ للهلام اكتشفت الرغوات الهلاميه وتحضر هذه الرغوات بتخليق الهلام بوجود فقاعات من الغاز او بوجود عوامل نافخه [١٩] plowing agent.

تختلف الرغوات الهلاميه عن الهلاميات الاسفنجيه hydrogel sponges او الهلاميات ذات المسامات الكبيره macro porous hydrogel ان حجم المسام في الرغوات الهلاميه اكبر من الحجم الصغير للمسام (والذي لا يتعدى بضع مايكرو مترات) في الهلاميات الاسفنجيه والهلاميات ذات المسامات الكبيره فضلا عن ذلك ان حركيات ومدى الانتفاخ بالرغوات الهلاميه تكون اسرع واكبر مما هي عليه في بقيه الانواع من الهلاميات ،الرغوات الهلاميه المصنعه من بولي حامض الاكريليك poly acrylic acid بالامكان ان تنتفخ الف مرة اكبر من حجمها الاعتيادي ان صفه الانتفاخ السريع ونسب الانتفاخ العاليه للرغوات الهلاميه جعلت منها مفيده جدا في العديد من التطبيقات الصناعيه والبايلوجيه.[٢٠]

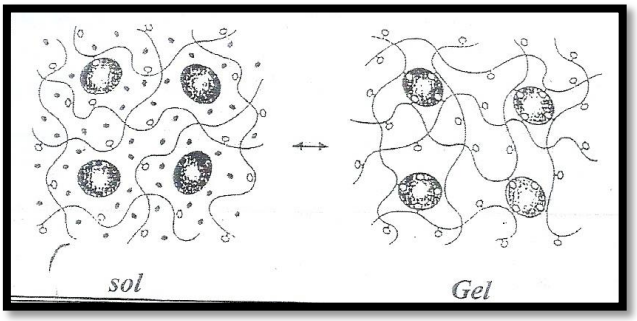
٤- الهلاميات من نوع محلول غروي – هلام Sol- gel Hydrogel

الهلاميات المتشابكه فيزيائيا ممكن ان تعاني انتقال الطور sol- gel او بالعكس وذلك بسبب التشابكات غير التساهميه بين السلاسل البوليمريه توجد القليل من الهلاميات التي من الممكن ان تعاني تغير مماثل في الطور استجابتا للتداخل مع جزيئات معينه مثل الهلاميات التي تصبح sol بوجود الكلوكوز ، تستخدم التداخلات الخاصه بين الكلوكوز Concanvalin A لتكوين تشابكات فيزيائيه بين السلاسل البوليمريه الحاويه

على الكلوكوز جزيئات الكلوكوز المرتبطه بالسلاسل البوليمريه تتفاعل مع con A بواسطة تداخلات غير تساهميه والتشابك الحاصل يكون عكسيا.



الهلام المتكون بواسطه مزج البوليمر الحاوي على الكلوكوز مع conA عندما تضاف جزيئات الكلوكوز الحرة له يتحول الى حاله غرويه اذ تبتعد جزيئات الكلوكوز المرتبطه بالبوليمر عن conA نتيجه للتنافس في الارتباط بينهما وبين جزيئات الكلوكوز free glucose لذا من الممكن ان يتحول من محلول غروي الى هلام من جديد اذا تم التخلص من جزيئات الكلوكوز الحرة بواسطه الديلزه (عمليه الفرز الغشائي).[٢١]



شكل (٤-١) انتقال الطور sol-gel الجزيئات الكبيرة تمثل , Con A الدوائر تمثل جزيئات الكلكوز المرتبطة بالبوليمر اما الدوائر المغلقة فتمثل جزيئات الكلكوز الحرة

٥- تطبيقات الهلاميات Application of Hydrogels

تمتلك البوليمرات الهلاميه استخدامات واسعه في مجالات عديده ففي التطبيقات الصيدلانيه استخدمت الهلاميات في انظمه التحرر المسيطر للدواء والمثال الاكثر انتشارا واستخداما هو نظام التحرر المسيطر للانسولين حيث ان السيطره المؤقته لتحرر الانسولين بالامكان ان تتم بواسطه الاستفاده من الهلاميات الذكيه التي تفرز الانسولين بكميات اكبر استجابه للنقصان في مستويات الكلوكوز في الدم هذا النظام الهلامي يصنع من بوليمر متحسس لتغير الدله الحامضيهpH-sersitivehydrogyl مثل بولي ثنائي اثل امينو اثل ميثا اكريليت (BDEAEMA) او يصنع من هلام متحسس لتغير درجات الحرارة Thermo-sensitive hydrogel والذي يحتوي عادة على مشتقات البولي اكريلامايد مع مجاميع كارهه للماء كذلك تستخدم الهلاميات في المجالات البايلوجيه والطبيه ، الهلاميات المستخدمه في هذا المجال يجب ان تحتوي على صفات مميزه اهمها ملائمتها البايلوجيه لجسم الانسان Piocompatibility وكونها عديمه السميه من اهم استخدامات الهلاميات في هذا المجال هو استخدامها في صناعه العظلات الاصطناعيه Artifical muscle والعدسات اللاصقه contact lenses كون العدسات اللاصقه تصنع من هلاميات تمتلك صفات مميزه مثل المرونه العاليه والنفاذيه العاليه للاوكسجين كما تستخدم الهلاميات بشكل واسع كضمادات للجروحWoun dressing materials وذلك بسبب كونها لينه ومتينه ونفاذه لبخار الماء والمواد الناتجه عن الايض Metapolites كما تستخدم الهلاميات في تغليف انبوب القسطره المستخدم في المجاري البوليه وذلك لزياده ملائمه الانبوب البايلوجي للجسم كما تعمل طبقه الهلام على منع تكون مستعمرات جرثوميه على سطح الانبوب فضلا عن كونها تجعل السطح ناعم لمنع حدوث أي خدش اثناء دخول انبوب القسطره كما تستخدم الهلاميات كمثبتات للتربه اذ تستخدم في معالجه مشكله التصحر وذلك بأنتاج تراكيب بوليمريه هلاميه محبه للماء وقادره على الاحتفاض به .[٢٢]

(١٨-١)الاكريل أمايد

أكريل امايد (acrylic amide) اسمه طبقا لIUPAC- بروبيناميد]. هو مركب كيميائي سام يمثّل بالصيغة التالية .C_3H_5NO :هو بلور صلب أبيض لا رائحة له. يذوب في الماء ،الإيثانول، والأثيرو الكلوروفورم .لا يتطابق مع الأحماض ، القلويات، معامل الأكسدة ، الحديد أو أملاح الحديد. ينحل بدون حرارة ليصبح أمونيا. أم التحليل الحراري فينتج أول أكسيد الكربون، ثاني أكسيد الكربون وأوكسيد النيترات .كما أنه يتكون في بعض الأطعمة عند تعريضها لدرجات حرارة عالية.

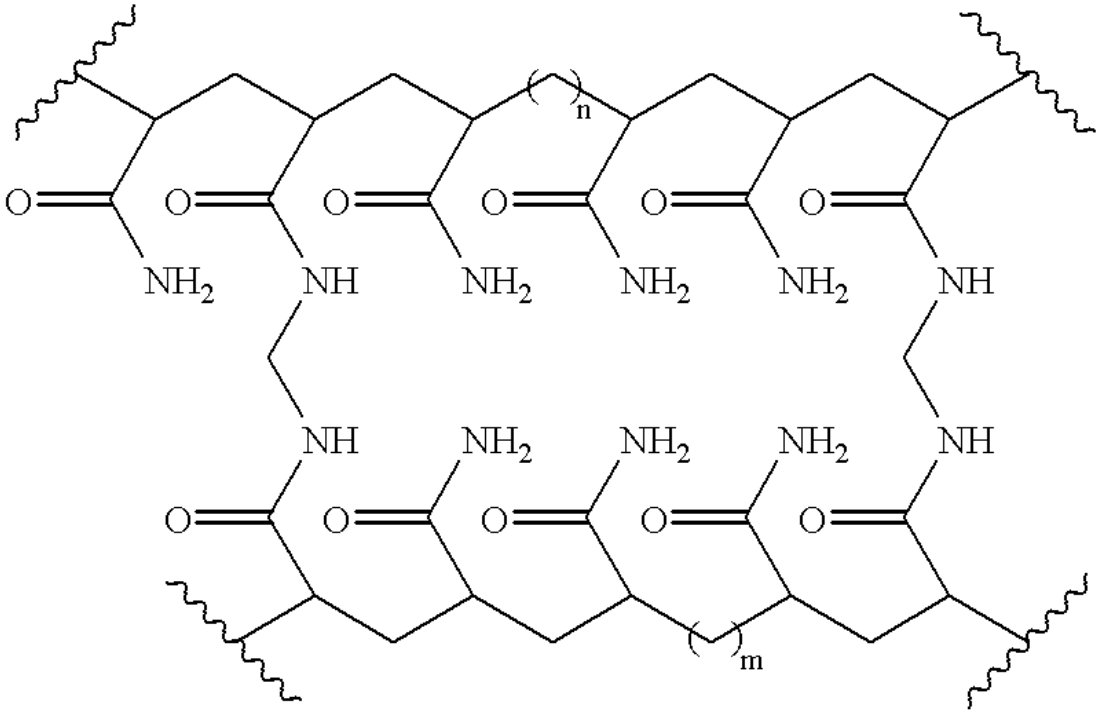
هيدروجيل الاكريل امايد:

الهيدروجيل الذي يكون اساسه الاكريل امايد هو من الهلاميات الاكثر شيوعا.هذه الهلاميات تمتص كميات كبيرة من الماء لذلك تكون كبيرة الحجم .بولي اكريل امايد هو بوليمر مستقر وغير سام ويستخدم الاكريل امايد بشكل واسع في عمليات العيون ،وفي تسليم الدواء المسيطرعليه، ومنتجات تغليف المواد الغذائية وفي تعقيم المياه .[٢٣]

طريقة تحضيرهلام الاكرل امايد :

بولي اكرل امايد من البوليمرات التي تحضر من مونمر الاكرل امايد التي ترتبط مع بعضها عن طريق العامل الشابك (ن،ن مثيلين بس اكريل امايد) وبهذا يكون الهلام فائق الامتصاص للماء ويكون بشكل لين .[٢٤]

I



(١٩-١) الخصائص البنائية وكيمياء الاكرل امايد

بولي أكرل اميد حسب منظمة IUPAC بولي (٢- propenamide) أو بولي (١-الكربامويل الاثيلين) هو بوليمر (- CH2CHCONH2-) تشكلت من وحدات من مادة الأكرل اميد التي يمكن أيضا أن تتشابك بسهولة. بولي أكريلاميد ، هو شديد الامتصاص للماء، وتشكيل هلام لينة تستخدم في تطبيقات مثل الترحيل الكهربائي للهلام وفي تصنيع العدسات اللاصقة اللينة(contact lenses).كما أنها تستخدم كمادة مكثفة وعامل تعليق (suspending agent).[٢٥]

سعة الانتفاخية في الماء

الهيدروجيل المنتفخ

الهيدروجيل الجاف

شكل (٥-١) سعة الانتفاخية في الماء للهيدروجيل

(١-٢٠) تطبيقات الاكريل امايد

١- تسليم الدواء Drug delivery

ان تسليم الدواء المسيطر عليه من الهلاميات الناقلة قد يؤدي إلى تعزيز فاعلية الدواء مع العمل المتواصل حيث قام بعض العلماء من ربط هلام الاكرل امايد مع الكايتوسان لتقوم بعملية تسليم دواء مسيطر عليه وخاصا ادوية تسليم البروتينات الى الامعاء الغليظة .

٢- ازالة المعادن الثقيلة Heavy Metal Removal

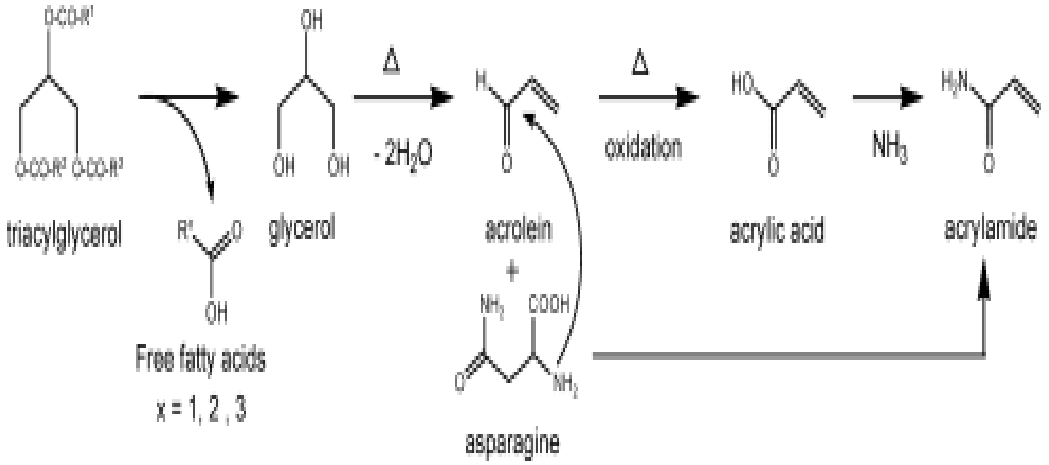
٣- المجالات الطبية Medical Fields

يستخدم هيدروجيل الاكريل امايد في الاجهزة الطبية الصناعية لاستبدال الغضروف في تجاويف داخل مفصل الركبة او للوقاية من التهاب المفاصل وكذلك يستخدم في العلاج والوقاية من سلس البول وارتجاع البولي.

٤-إنتاج مادة الأكريل امايد في الأغذية

وشكلت مادة الأكريل امايد الأكثر شيوعا في الأطعمة الغنية بالكربوهيدرات التي يتم تسخينها أثناء إعدادها بدرجة حرارة فوق ١٢٠م°

تكوين الأكريل امايد يبدأ مع تفاعل مجموعة الكربونيل والحامض الأميني اسبارجنين مما يؤدي إلى اقتران N-غليكوزيل وتشكيل قاعدة شيف عن طريق حذف مجموعة الكاربوكسيل decarboxylated. بعد نزع الكربوكسيل، قاعدة شيف قد تتحلل إلى مادة الأكريل امايد وإمين أو تتحلل إلى propionamide ومركبات الكربونيل .



شكل (٦-١) يمثل عملية تكوين الاكريل امايد في الاغذية

ومن المرجح أن تنتج مادة الأكريل امايد في الاطعمة في حالة القلي، والخبز والتحميص. في حين ان الاطعمة في حالة الغليان والتبخير هم اقل عرضة لانتاج الاكريل امايد. الطهي في درجات حرارة عالية الحفز تفاعل كيميائي بين السكريات المختزلة والأحماض الأمينية في الطعام مما يؤدي إلى تشكيل مادة الأكريل امايد. تم العثور على مادة الأكريل امايد الأكثر شيوعا في. رقائق البطاطا، بطاطا مقلية، البن المحمص، منتجات الحبوب، الخبز ومنتجات المخابز، الأطعمة المجففة ومنتجات الشوكولاته.[٢٦]

٥- **الترحيل الكهربائي الهلامي : Gel electrophoresis**

تعتمد تقنية الترحيل الكهربائي على استخدام نوعين من الهلام ،الاول هلام الاكاروز Agarose gel والثاني هلام متعدد الاكريل امايد Polyacrylamide gel ولكل منهما استعمالاته .بعد معاملة الدنا بانزيم قاطع معين يضاف خليط القطع الناتج الى حفر صغيرة في احدى نهايتي الهلام المحضر على شكل طبقة رقيقة فوق سطح لوح زجاجي ،ثم يمرر تيار كهربائي خلال الهلام ،وبما ان جزيئات الدنا ذات شحنة سالبة فانها ستتحرك نحو القطب الموجب بفعل التيار الكهربائي بسرعات تتناسب مع احجامها الجزيئية .[٢٧]

بعد الانتهاء من عملية الترحيل لابد من تعيين مواقع حزم الدنا على الهلام من اجل معرفة اعدادها وحجومها ويتم ذلك عن طريق الصبغ بمادة بروميد الاثيديوم (Ethedium bromide) المتفلورة ثم يعرض الى الأشعة فوق البنفسجية بطول موجي ٣٠٠ نانوميتر ، عندها تتفلور الصبغة المندغمة مع الـDNA باللون البرتقالي مما يتيح المجال لملاحظة الحزم بسهولة وتصوير الهلام .

(٢١-١) تـأثير الاكريل امايد على البيئة

١-**الهواء** :لما له من ضغط البخار منخفض وارتفاع قابلية الذوبان في الماء، الأكريل امايد ليس من المتوقع أن تكون ملوثة في الهواء. بيانات الرصد المتاحة غير كافية لتأكيد ذلك.

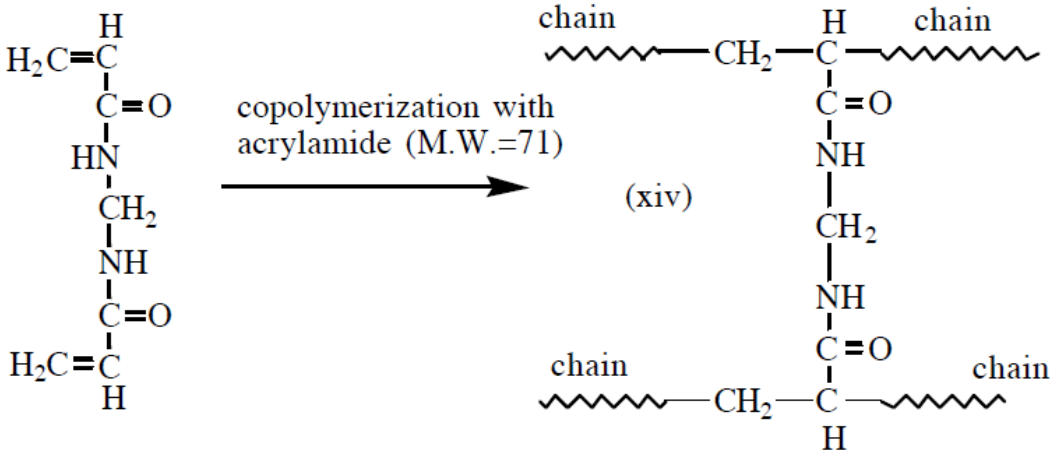
٢-**الماء** :أهم مصدر لتلوث مياه الشرب التي يسببها الأكريل امايد هو استخدام من بولي أكريل امايد المرسب الذي يحتوي على مستويات متبقية من مونومر الأكريل امايد. عموما، أقصى جرعة من البوليمر هي ١ ملغ / لتر. في محتوى مونومر من ٠,٠٥٪، وهذا يتوافق مع الحد الأقصى للتركيز نظري من ٠,٥ ميكروغرام من مونومر للتر الواحد

في الماء . في الواقع، قد تكون تركيزات أقل من عامل ٢-٣. وهذا ينطبق على كل من أنيونية وبولي أكريل امايد غير الأيونية، ولكن قد تكون المستويات المتبقية من بولي أكريل امايد الموجبة العالية.تم الكشف عن مادة الأكريل امايد عند مستويات <٥ ميكروغرام / لتر في كل من مياه الأنهار و المياه في المنطقة التي كانت تستخدم بولي أكريل امايد في معالجة المياه الصالحة للشرب.[٢٨]

١-٣ تحضير وتشخيص هيدروجيل الاكريل امايد

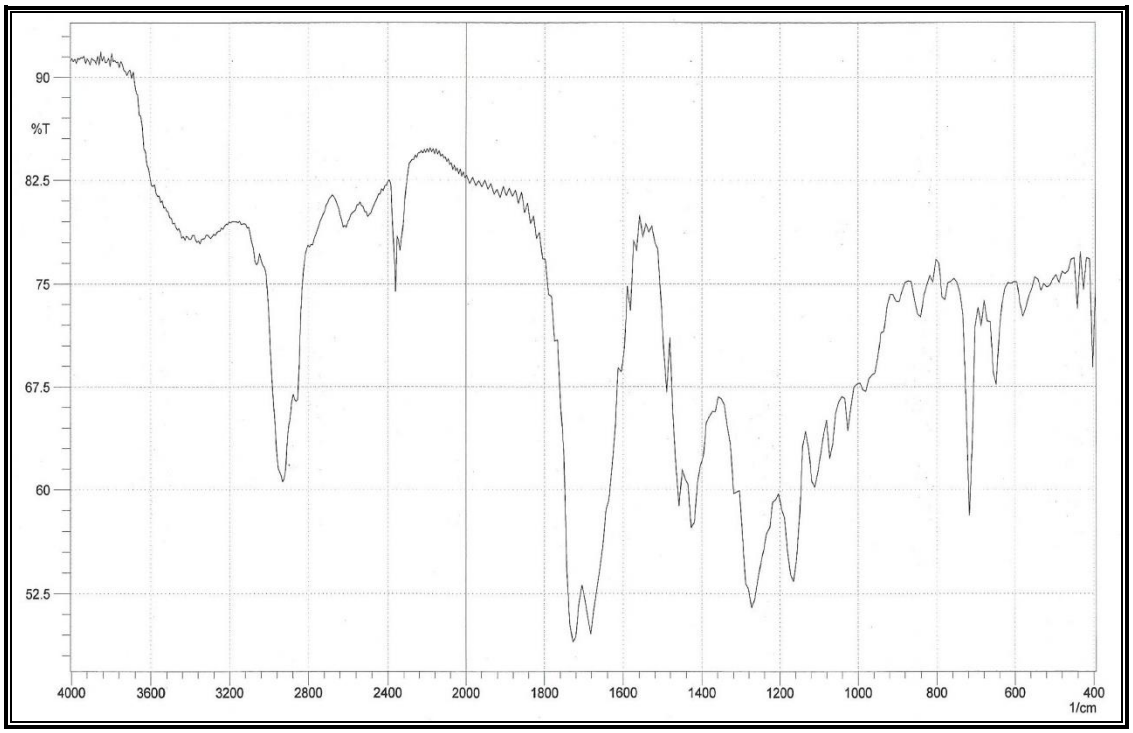
Synthesis and Characterization of Hydrogel Acrylamid

تم تحضير هيدروجيل الاكريل امايد عن طريق بلمرتها مع تراكيز مختلفة من العامل الشابك بس اكريل امايد وباستخدام بيرسلفات البوتاسيوم كبادئ للتفاعل وباستخدام طريقة التصعيد بوجود DMF كمذيب لمدة ٦ ساعات . يمكن توضيح التفاعل بالمخطط التالي :



مخطط (١-٣) يوضح عملية بلمرة الاكريل امايد

طيف FTIR لهيدروجيل الاكريل امايد والذي يوضح قيم حزم الامتصاص عند $3409cm^{-1}$ والتي ترجع الى مجموعة (N-H of NH_2 str) $2947cm^{-1}$, $2885cm^{-1}$ تعود الى مجموعة (C-H str) للهيكل البوليمري، $1666cm^{-1}$ الى $C=O\ NH_2$, $1458cm^{-1}$الى (C-N). [٣١]



شكل (٢-٣) طيف FTIR لهيدروجيل الاكريل اميد

٢-٣ تأثير العامل الشابك على الانتفاخية

Effect of Crosslinking on Swelling Hydrogel

لعمل تشابك بين البوليمرات يتطلب اثنين او اكثر من نقاط الربط بين سلسلتين بوليمريتين متفرعتين لتكون الشبكة الهلامية ،تشابك المونمرات التي تحتوي على اكثر من اصرة مزدوجة واحدة ،حيث يستفاد من الاصرة المزدوجة لتعيين عدد الاتجاهات التي ممكن ان يتفرع منها البوليمر، بالطبع يجب ان يحتوي العامل الشابك على اكثر من مجموعة فعالة ممكن ان تكون اثنين او اكثر ليعمل على تكوين الشبكة الهلامية .[٣٢]

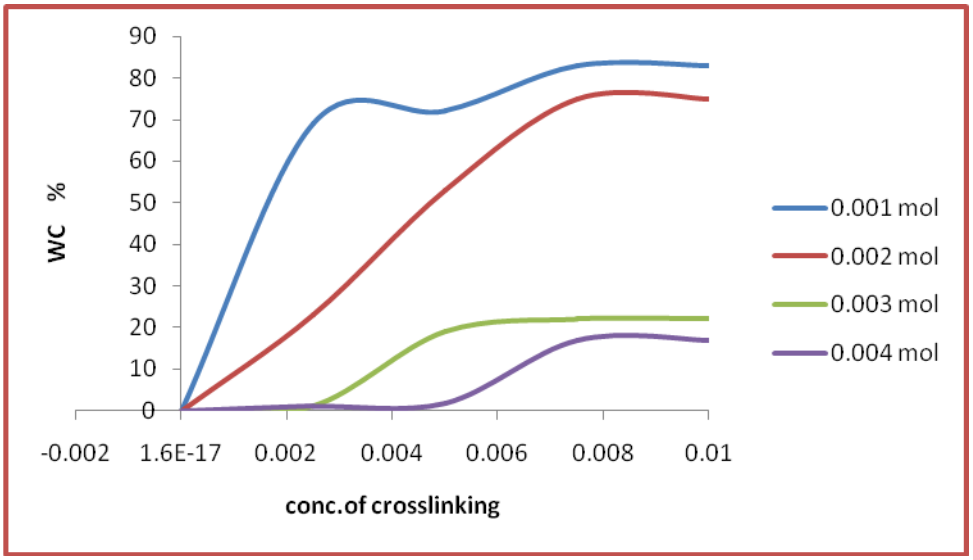
درجة الليونة الشبكة البوليمرية تتأثر كثيرا بكمية ونوعية العامل الشابك الموجود في الشبكة .حيث وجود العامل الشابك بكميات كبيرة في الشبكة البوليميرية يؤدي الى تقليل ليونة الشبكة وبالتالي يؤثر على درجة الانتفاخية ،حيث كلما كان تركيز العامل الشابك كبيرا كلما تكون الانتفاخية قليلة لعدم وجود مجاميع تعمل على تكوين اواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء.

البوليمرات الموجودة فيها نسبة منخفضة من العامل الشابك تكون قدراتها والفتها وانتقائيتها لجزيئات الماء اقل وبالتالي تكون مرونتها اقل مما لوكانت تحتوي على نسبة متوسطة من العامل الشابك لان النسب الكبيرة كذلك تؤثر على ليونة الشبكة الهلامية وتجعلها اكثر صلابة .[٣٣]

٣-٣ تأثير العامل الشابك بس اكريل امايد على هيدروجيل الاكريل امايد

Effect of Crosslinking Bisacrylamide on Swelling Hydrogel AAm

الشكل (٣-٣) يوضح المحتوى المائي لتركيز مختلفة من بس اكريل امايد .ففي هذه التجربة استخدمنا تراكيز مختلفة لهذا العامل الشابك والتي تراوحت بين 0.002, 0.003 0.004 (0.001) مول .على كل حال عند زيادة تركيز بس اكريل امايد سوف تزداد عدد التفرعات في الشبكة الهلامية ،وبالتالي يقل المحتوى المائي لهيدروجيل الاكريل امايد وكذلك تقل ليونته .لذلك نلاحظ ان تركيز0.001 مول هو افضل التراكيز المسخدمة في هذه التجربة ويزيد المحتوى المائي لهيدروجيل الاكريل امايد الى 87% .[٣٤]



شكل (٣-٣) يوضح تأثير العامل الشابك على المحتوى المائي

٤-٣ المحتوى المائي

٤-٣-١ تأثير المجاميع المحبة للماء والكارهة للماء

هيدروجيل الاكريل امايد يكون محتواه المائي عالي وذلك بسبب ان المجاميع القطبية الموجودة في الهيدروجيل والتي لها القدرة على تكوين اواصر هيدروجينية مع الماء وبما ان الاكريل امايد يحتوي على مجموعة الامين ($-NH_2$) لذلك بسهولة تكون اواصر هيدروجينية نظرا لان ذرة النتروجين تكون سالبيتها الكهربائية عالية فترتبط مع ذرة الهيدروجين ذات السالبية الكهربائية الواطئة. اما اذا احتوى الهيدروجيل مجاميع كارهة للماء فذلك يؤدي الى نقصان المحتوى المائي .[٣٥]

٢-١ المواد Materials

جدول (١-٢) يبين المواد المستخدمة

ت	المادة الكيميائية	المواصفات	المورد
١	اكريل امايد Acryl amide (AAm)	حبيبات بيضاء M.Wt(71.08)	HIMEDA

٢	bisacrylamide	النقاوة (99.99%) M.Wt(226.27)	ALDRICH
٣	بيرسلفات البوتاسيوم	حبيبات بيضاء M.wt 270.32	ALDRICH
٤	N,N dimethyl formamide (DMF)	النقاوة (99.99%) M.wt (73.9)	HIMEDA

٢-٢ الاجهزة Apparatus

١- **Oven** فرن تجفيف

٢- **FTIR 8400S** جهاز طيف الاشعة فوق الحمراء

٣- **Hot plate stir** هيتر مع محرك

٢-٣ بلمرة الاكريل امايد الى الهيدروجيل

Polymerization of (AAm) Based Hydrogels

ناخذ 0.015 مول من الاكريل امايد ونبلمرها مع تراكيز مختلفة من العامل الشابك بس اكريل امايد (0.0025, 0.0037, 0.005, 0.006, 0.007) عملية البلمرة تحدث بوجود بيرسلفات البوتاسيوم كبادئ للتفاعل بتركيز 0.0012 مول بعد اذابتها ب ٥ مل DMF

ثم يصعد المزيج لمدة ٦ ساعات وبدرجة حرارة ٨٠ م° وبعد اكتمال البلمرة نستخرج الهيدروجيل من الدورق ثم نضعه في فرن التجفيف بدرجة ٣٧ م° لمدة يوم كامل ثم نقوم بوزن الهيدروجيل الكلي. [٢٩]

٢-٤ قياس الانتفاخية

لتعيين الانتفاخية ناخذ قطع صغيرة من الهيدروجيل المجفف ففي هلام الاكريل امايد ناخذ 0.1 غم من هيدروجيل الاكريل امايد ونضعه في 100 مل من الماء المقطر لمدة يوم كامل بعد ذلك نقوم باخراج الهيدروجيل ونمسحة بقطعة من القماش الناعم قبل قياس الانتفاخية . ويمكن قياس الانتفاخية من خلال المعادلة التالية :

$$EWC = \frac{Ws-Wd}{Ws} \times 100$$

Ws,Wd تعني وزن الهيدروجيل الجاف والمنتفخ على التوالي .تعاد العملية لعدة ايام لحين ثبوت وزن الهيدروجيل .[٣٠]

٢-١ المواد Materials

جدول (٢-١) يبين المواد المستخدمة

ت	المادة الكيميائية	المواصفات	المورد
١	اكريل امايد Acryl amide (AAm)	حبيبات بيضاء	HIMEDA

		M.Wt(71.08)	
٢	bisacrylamide	النقاوة (99.99%) M.Wt(226.27)	ALDRICH
٣	بيرسلفات البوتاسيوم	حبيبات بيضاء M.wt 270.32	ALDRICH
٤	N,N dimethyl formamide (DMF)	النقاوة (99.99%) M.wt (73.9)	HIMEDA

٢-٢ الاجهزة Apparatus

١- **Oven** فرن تجفيف

٢- **FTIR 8400S** جهاز طيف الاشعة فوق الحمراء

٣- **Hot plate stir** هيتر مع محرك

٢-٣ بلمرة الاكريل امايد الى الهيدروجيل

Polymerization of (AAm) Based Hydrogels

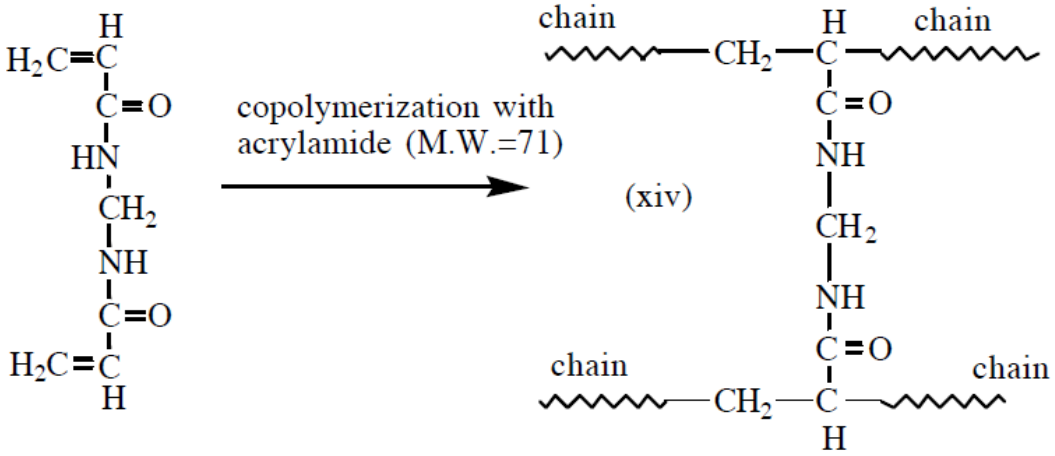
ناخذ 0.015 مول من الاكريل امايد ونبلمرها مع تراكيز مختلفة من العامل الشابك بس اكريل امايد (0.0025, 0.0037, 0.005, 0.006, 0.007) عملية البلمرة تحدث بوجود بيرسلفات البوتاسيوم كبادئ للتفاعل بتركيز 0.0012 مول بعد اذابتها ب ٥ مل DMF ثم يصعد المزيج لمدة ٦ ساعات وبدرجة حرارة ٨٠ م° وبعد اكتمال البلمرة نستخرج الهيدروجيل من الدورق ثم نضعه في فرن التجفيف بدرجة ٣٧ م° لمدة يوم كامل ثم نقوم بوزن الهيدروجيل الكلي. [٢٩]

٢-٤ قياس الانتفاخية

لتعيين الانتفاخية ناخذ قطع صغيرة من الهيدروجيل المجفف ففي هلام الاكريل امايد ناخذ 0.1 غم من هيدروجيل الاكريل امايد ونضعه في 100 مل من الماء المقطر لمدة يوم كامل بعد ذلك نقوم باخراج الهيدروجيل ونمسحة بقطعة من القماش الناعم قبل قياس الانتفاخية . ويمكن قياس الانتفاخية من خلال المعادلة التالية :

$$EWC = \frac{Ws-Wd}{Ws} \times 100$$

Ws,Wd تعني وزن الهيدروجيل الجاف والمنتفخ على التوالي .تعاد العملية لعدة ايام لحين ثبوت وزن الهيدروجيل .[٣٠]



مخطط (٢-٣) يوضح عملية بلمرة الاكريل امايد

التسلسل	المحتوى
i.	الخلاصة

ii.	المقدمة
iii.	الفصل الثاني (الجزء العملي)
iv.	الفصل الثالث (المناقشة)
v.	المصادر

الفهرست

الصفحه:	المحتـــوى
١	تعريفات مهمه
٣	(١-٤) البوليمرات الملاميه
٣	(١-٥) التشابك في الملاميات
٥	(١-٩)اصناف البوليمرات الملاميه
٩	(١-١٦) تحضير الملاميات
١١	(١-١٧) انواع الملاميات
١٥	(١-١٨)تطبيقات الملاميات
١٢	الاكريل اميد وطرق تحضيره
١٤	تطبيقات الاكريل اميد
١٦	تأثير الاكريل اميد على البيئه
١٩	بلمره الاكريل اميد الى الهيدروجيل
٢٠	تحضير وتشخيص هيدروجيل الاكريل اميد
٢٣	المحتوى المائي
٢٤	المصادر

فهرس الجداول

الصفحه:	المحتـــــــــــــوى
١٨	جدول رقم(٢_١) يبين المواد المستخدمه

فهرس الاشكال

الصفحه	المحتـــــــــــــوى
٢٠	مخطط(٣_١) يوضح عمليه البلمره
٢١	شكل(٣_١) طيف FTIR لهيدروجيل الاكريل امايد
٢٣	شكل (٣_٢) يوضح تأثير العامل الشابك على المحتوى المائي

1-G. R. Mahdavinia, S. B. Mousavi, F. Karimi, G. B. Marandi, H. Garabaghi, S. (2009).Shahabvand3Synthesis of porous poly(acrylamide) hydrogels using calcium carbonate and its application for slow release of potassium nitrate,EXPRESS Polymer Letters .(3).5 279–285.

2-Chen J., Park K. (2000) .Synthesis and characterization of superporous hydrogel composites. Journal of Controlled Release,(65), 73–82.

3-Caykara T., Bulut M., Dilsiz N., Akyüz Y.(2006).Macroporous poly(acrylamide) hydrogels: Swelling and shrinking behaviors. Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry, 43, 889–897 . 4-Kim S. W., Bae Y. H., Okano T. (1992).Hydrogels: Swelling, drug loading, and release. Pharmaceutical Research, 9, 283–290

5-Abd El-Rehim H. A., Hegazi E. A., Abd El-Mohdy H. L. (2005) .Properties of polyacrylamide-based hydrogels prepared by electron beam irradiation for possible use as bioactive controlled delivery matrices. Journal of Applied Polymer Science, 98, 1262–1270

6-Omidian H., Rocca J. G., Park K. (2005).Advances in superporous hydrogels. Journal of Controlled Release, 102, 3–12 .

7-Lu G. D., Yan Q. Z., Ge C. H.(2007). Preparation of porous polyacrylamide hydrogels by frontal polymerization. Polymer International, 56, 1016–1020 .

8-Kim CT, Hwang ES, Lee HJ (2005) Reducing Acrylamide in Fried Snack Products by Adding Amino Acids. Food Chem Toxicol 70: 354-358.

9- http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/FILES/polymers/intro.htm

10-Gowariker, V. R., Viswanathan, N. V. and Shreedhar, (2005) J. Polymer Science, New Age International, New Delhi.

11-Belma IS¸IK (2000)Swelling Behavior of Acrylamide-2-Hydroxyethyl Methacrylate Hydrogels .Turk J Chem 24 , 147 – 156

12-Vildan Ozturk, Oguz Okay(2002). Temperature sensitive poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: synthesis and swelling behavior,Polymer 43 5017–5026

13-Treloar LRG. (1975).The physics of rubber elasticity. Oxford: University Press

14-Hatada, K. and T. Kitayama, Eds.(1999).Macromolecular Design of Polymeric Materials, Marcel Dekker, New York

15-Ulrich, H., (1982).Introduction to Industrial Polymers, Henser Pub., Munchen

16- N. C. Dafader,M. N. Adnan2 , M. E. Haque1 , D. Huq and F. Akhtar.(2011).Study on the properties of copolymer hydrogel obtained from acrylamide/2-hydroxyethyl methacrylate by the application of gamma radiation, African Journal of Pure and Applied Chemistry Vol. 5(5), pp. 111-118.

17-David I. Bower An. (2002).Introduction to Polymer Physics ,Formerly at the University of Leeds ,Cambridge University Press .

18-Charles E. Carraher, Jr. (2003).Polymer Chemistry by Marcel Dekker,The University of Texas at Austin .

19-Can Hui Yang, Mei Xiang Wang, Hussain Haider, Jian Hai Yang, Jeong-Yun Sun, Yong Mei Chen,, Jinxiong Zhou,, and Zhigang Suo . (2013).Strengthening Alginate/Polyacrylamide Hydrogels Using Various Multivalent Cations ,American Chemical Society.

20-Erizal .(2012).Synthesis of poly (acrylamide–co-acrylic acid)-strchbased superabsorbent hydrogels by gamma radiation :study its swelling behavior ,Indo. J. Chem., 12 (2), 113 – 118.

21-Yoshimura, Y., Yoshimura, R., Seki, C., and Fujioka, R., 2006, Carbohydr. Polym., 64,2, 341– 349.

22-Higher Performance Through Synergism .(2003).Introduction to Polymer Composites ,polymer compostion .

23-Friedman MA, Dulak LH, Stedham MA (1995) A lifetime oncogenicity study with acrylamide. Fundamental and Applied Toxicology, 27(1):95–105. 24-Igisu H et al. (1975) .Acrylamide encephaloneuropathy due to well water pollution. Journal of Neurology, Neurosurgery and Psychiatry, 38:581–584. 25-Ma J, Li G, Graham NJD (1994) .Efficiency and mechanism of acrylamide removal by potassium permanganate. Aqua, 43(6):287–295.

26-Manson J, Brabec MJ, Buelke SJ, Carlson GP, Chapin RE, et al. (2005).Ntpcerhr Expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of acrylamide. Birth Defects Research (Part B) 74:

17-113. 27-Weisshaar R, Gutsche B (2002) Formation of acrylamide in heated potato products- Model experiments pointing to asparagine as precursor. Deutsche Lebensm Rundschau 98: 397-400.

28-Hoenicke K, Gatermann R (2005) Studies on the stability of acrylamide in food during storage. Journal of AOAC International 88: 268-273. 29-Ferreira,p., Calvinho,p., ,Cabrita,S.A.,Schacht,E., and Gil,H.M**.(2006).** Synthesis and characterization of new methacrylate based hydrogels, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences,42(3):219-227.

30-Bengani,C.L., Leclerc,J., and Chauhan,A**.(2012).** Lysozyme transport in PHEMA hydrogel contact lenses ,Journal of Colloid and Interface Science ,386:441-450.

31-Silverstien,R.M,Webster,F.X and Kiemle,D.J**. (2005).** Spectrometric identification of Organic compound 7th ed .Joun Wiley and Sons.

32-Podkocielna,B., Bartnicki,A.,and Gawdzik,B.,**(2012).**New crosslinked hydrogels derivatives of 2 hydroxyethyl methacrylate:Synthesis, modifications and properties, express Polymer Letters, 6(9): 759–771

33-Nayak,P.S**.(2005).**Design, Synthesis and Characterization of Multi responsive Microgels, Ph.D. Thesis Presented to The Academic Faculty.

34-Isik,B**. (2000).** Swelling Behavior of Acrylamide Hydroxy ethyl Methacrylate Hydrogels**,** Turk J Chem,pp: 147-156.

35-Wang,W.B., and Wang,A.Q**.(2010).**Synthesis and swelling properties of PH Sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly (sodium acrylate) and poly vinyl pyrrolidon Carbohydpoym,80(4):36-1028**.**