

The Effect of Ultrasound and Environmental Parameters on the Degradation of Acrylamide and Acrylic Acid Hydrogels

Rajabali Ebrahimi*, Mahboubeh Taherkhani

Department of Chemistry, Tak. C., Islamic Azad University, Takestan, Iran

Received: 23 December 2024, accepted: 9 July 2025

ABSTRACT

Hypothesis: After gelation, the viscosity of the hydrogel can be reduced under ultrasound at room temperature. Changes in temperature, composition and solvent ratio (water/ethanol) affect cavitation and therefore reactions under ultrasound by changing the vapor pressure and viscosity, and both play a fundamental role in the cavitation capacity of the solvent. In this paper, the effect of environmental factors on the degradation rate of one of the important commercial hydrogels containing acrylic acid and acrylamide was studied.

Methods: Viscosity measurement method was used to study the degradation behavior of hydrogel and a first-order kinetic equation was developed to calculate the corresponding rate constants. The degradation reaction was carried out in a steel cylinder containing 12 mL of hydrogel sample in distilled water. The environmental parameters studied included temperature, concentration, pH, volume, solvent, H_2O_2 , NaCl and probe tip distance and their effect on the degradation and decomposition rate of hydrogel is certain. The role of these factors is mainly through changes in vapor pressure, viscosity and active volume of the reaction. An ultrasonic probe with a fixed frequency, power and pulse (20 kHz, 85% (60 W) and 8) was used in all cases.

Findings: The results showed that the amount of viscosity loss is directly related to concentration and inversely related to temperature and sample volume. Also, an optimal depth is needed to have the greatest sonochemical effects. This effect is initially high. We found that shear forces resulting from rapid solvent movement due to cavitation collapse control the degradation of polymer chains. Spectroscopic results confirm the breakage of carbon-nitrogen single bonds by mechanical forces. This work can investigate the role of various environmental factors in ultrasonic degradation and the amount of viscosity loss of hydrogel.

Keywords:

cross-linking,
cavitation,
biodegradability,
hydrogel,
ultrasonic probe

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ra.ebr@iaui.ac.ir

Please cite this article using:

Ebrahimi R., Taherkhani M., The Effect of Ultrasound and Environmental Parameters on the Degradation of Acrylamide and Acrylic Acid Hydrogels, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **37**, 537-549, 2025.

اثر فراصوت و پارامترهای محیطی بر تخریب هیدروژل‌های آکریل‌آمید و آکرلیک اسید

رجبعلی ابراهیمی^{*}، محبوبه طاهرخانی

گروه شیمی، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان، ایران، صندوق پستی ۳۴۸۱۵-۱۵۱۵

دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۳، پذیرش: ۱۴۰۴/۴/۱۸

چکیده

فرضیه: گرانروی محلول هیدروژل پس از ژل شدن را می‌توان با اعمال فراصوت در دمای محیط کاهش داد. تغییرات در دما، ترکیب و نسبت حلال (آب-اتانول) با تغییر فشار بخار و گرانروی، بر حفره‌سازی و در نتیجه بر واکنش‌ها در محیط فراصوت اثرگذارند و هر دو نقش اساسی در ظرفیت حفره‌سازی حلال دارند. در این مقاله، اثر عوامل محیطی بر سرعت تخریب یکی از هیدروژل‌های مهم تجاری ساخته شده از آکرلیک اسید و آکریل‌آمید مطالعه شده است.

روش‌ها: روش اندازه‌گیری گرانروی برای مطالعه رفتار تخریب هیدروژل به کار گرفته شده و یک معادله سینتیکی مرتبه اول برای محاسبه ثابت‌های سرعت مربوط توسعه داده شد. واکنش تخریب در استوانه فولادی زنگ‌زن دارای ۱۲ mL نمونه هیدروژل در آب مقطر انجام شد. پارامترهای محیطی بررسی شده، دما، غلظت، pH، حجم، حلال، H_2O_2 ، NaCl و فاصله سرکاونده و اثر آن‌ها بر نحوه تخریب و سرعت تجزیه هیدروژل بود. نقش این عوامل به طور عمده از راه تغییر فشار بخار، گرانروی و حجم فعال واکنش است. از کاونده فراصوت با بسامد، توان و پالس ثابت، به ترتیب ۲۰ kHz، (۶۰ W) و ۸۵٪ و ۸- در تمام موارد استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، مقدار کاهش گرانروی با غلظت رابطه مستقیم و با دما و حجم نمونه رابطه عکس دارد. همچنین به عمق فرورفتگی بهینه نیاز است تا بیشترین اثرهای صوت-شیمیایی فراهم شود. اثر فراصوت در تخریب هیدروژل، در ابتدا زیاد است. نتایج این مقاله تأیید می‌کند، نیروهای برشی ناشی از حرکت سریع حلال در اثر فروپاشی حفره‌سازی، تخریب زنجیرهای پلیمری را کنترل می‌کند. نتایج طیف‌سنجی نیز شکست پیوندهای ساده کربن-نیترژن با نیروهای مکانیکی را تأیید می‌کند. با این کار می‌توان نقش عوامل محیطی مختلف در تخریب فراصوتی و مقدار کاهش گرانروی هیدروژل را بررسی کرد.

واژه‌های کلیدی

اتصال عرضی،

حفره‌سازی،

زیست‌تخریب‌پذیری،

هیدروژل،

کاووند فراصوتی

^{*} مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

ra.ebr@iaua.ac.ir

مقدمه

هیدروژل‌های ابرجاذب در صنایع مختلف دارویی، معدنی، غذایی، بهداشتی، آرایشی، کشاورزی، پزشکی، تصفیه آب و فاضلاب و مواد کاربردهای بسزایی دارند [۱-۳]. این مواد پس از استفاده باید تخریب شده و از بدن برداشته شوند و بنابراین کنترل رفتار تخریب یکی از موضوعات مهم در پژوهش زیست‌مواد است. مواد تخریب‌پذیر مانند هیدروژل‌ها می‌توانند بدین منظور ایده‌آل باشند. هیدروژل‌های با جرم مولکولی کمتر با نفوذ سریع‌تر خود به داخل بافت‌های زنده، برتری‌هایی بر نمونه‌های با جرم مولکولی بیشتر دارند. روش‌های مختلفی برای کاهش طول زنجیر درشت‌مولکول‌ها وجود دارد، مانند گرما، نور و کاتالیزگر [۳-۵]، پرتوهای فرابنفش [۶-۸]، گاما [۹،۱۰] و ماکروویو [۱۱،۱۲] که همگی با مصرف انرژی زیادی همراه هستند. بنابراین، روش‌های دیگری که بتوانند انرژی لازم برای فرایند تخریب را کم کنند، مورد توجه قرار می‌گیرند. فراصوت، نور و روش‌های شیمیایی انرژی کمتری برای تخریب نیاز دارند. همچنین چگونگی برهم‌کنش این انرژی‌ها با نمونه‌های پلیمری، در دستیابی به روش تخریب و سازوکار آن کمک می‌کند [۱۳-۱۵]. تخریب پلیمرها به کمک فراصوت زیاد گزارش شده است [۱۶-۲۱]. بررسی‌ها بیشتر شامل اثر پارامترهای مختلف دستگاهی از جمله پالس و شدت فراصوت [۱۰-۱۲]، بسامد [۲۰] و نیز اثر شرایط محیطی مانند دما [۲۱-۲۴]، فشار بخار [۲۵]، حجم [۲۶-۲۹]، حلال [۳۰-۳۳]، گازهای حل‌شده [۳۴-۳۶]، جرم مولکولی [۳۸،۳۷] و غلظت پلیمر [۳۹-۴۲] بر فرایند تخریب هستند. صوت شیمی اثر امواج فراصوت بر سامانه‌های شیمیایی، زیستی و فیزیکی را بررسی می‌کند. این اثرها براساس حفره‌سازی صوتی و شامل تشکیل، رشد و انفجار سریع حباب‌ها در مایع هستند [۴۳-۴۵]. نیروی برشی حاصل از این انفجار در حد نیروی لازم برای شکستن پیوندهای شیمیایی در پلیمرهاست [۴۶،۴۷]. گرمای ایجادشده در اثر حفره‌سازی ناشی از نقاط داغی است که در زمانی خیلی کوتاه از بین می‌روند [۴۸]. در مایعات گران‌رو فروپاشی حفره‌سازی قوی‌تر از مایعات با گران‌روی کمتر است. بنابراین سرعت تخریب در دمای کمتر بیشتر است. در گران‌روی کم محلول به دلیل کاهش حفره‌سازی، تخریب پلیمر به سستی رخ می‌دهد [۴۴]. ارزیابی گران‌روی یکی از بهترین راه‌های عملی برای دنبال‌کردن تخریب پلیمرها در یک محلول است. برخلاف روش‌های تجزیه شیمیایی و گرمایی، تجزیه با فراصوت فرایندی تصادفی نیست و تنها پارگی نقطه میانی زنجیر را به دنبال دارد. در کمتر از یک جرم مولکولی مشخص و محدود، تخریب بیشتری با فراصوت اتفاق نمی‌افتد [۴۴-۴۲]. بنابراین، توزیع

جرم مولکولی گسترده و وسیع اولیه، پس از تخریب باریک می‌شود. در صنعت نیز به شرایط خاص تابش فراصوت برای هر فرایند تخریب پلیمری نیاز است تا محدوده مشخصی از جرم مولکولی را ایجاد کند. با توجه به منابع و مقالات منتشرشده، مطالعات درباره پلیمرها و ژل‌های مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین مونومرهای صنعتی محلول در آب، یعنی آکریل آمید و آکرلیک اسید، افزون بر سنتز و ژل‌شدن در نبود فراصوت [۴۶-۴۸] و با وجود فراصوت [۴۵،۵۰]، شامل فرایند تخریب در نبود فراصوت [۳۰] و وجود فراصوت [۵۱،۵۲] و نیز تورم و تخریب هم‌زمان در نبود فراصوت [۵۳] و وجود فراصوت [۵۴] است. در فرایند ساخت، اثر غلظت‌های آغازگر، مونومر و عامل شبکه‌ای‌کننده و در تخریب نیز اثر دما، حلال و اکسندهای مختلف از موضوعات مهم بحث‌شده بوده‌اند.

سنتز هیدروژل به کمک فراصوت و نیز ژل‌شدن آن قبلاً توسط گروه ما انجام شده است [۴۷،۴۸]. همچنین برخی کارهای تکمیلی از جمله کاربرد هیدروژل‌های ساخته‌شده در رهایش دارو [۴۹-۵۱] و رفع آلودگی آب با جذب رنگ و یون فلزی [۵۲،۵۳] انجام شده است. در زمینه تخریب فراصوتی هیدروژل نیز اثر پارامترهای دستگاهی بررسی و مقادیر برای توان و پالس فراصوت به دست آمده است [۵۴،۵۵]. هدف این مقاله دستیابی به اطلاعات جدید و بررسی شرایط محیطی و اثر آن بر تخریب فراصوتی هیدروژل است. مطالعات مشابه در محلول‌های پلیمری براساس تغییرات جرم مولکولی انجام شده است، اما برای هیدروژل‌ها چون جرم مولکولی تعریف نشده اثرپذیری صوتی با اندازه‌گیری تغییرات گران‌روی ارزیابی شده است. سرعت تخریب هیدروژل با فراصوت، تابع یک رابطه خطی مرتبه اول با زمان تابش است. طیف‌های مختلفی نیز از نمونه گرفته شده، همچنین از مقدار تورم اندازه‌گیری‌شده درباره چگونگی تغییر ساختار ژل و سازوکار تخریب استفاده شده است. با این کار می‌توان نقش عوامل محیطی مختلف در تخریب فراصوتی و مقدار کاهش گران‌روی هیدروژل را بررسی کرد. مزایای مشهود فرایند فراصوتی حاضر عبارت از عدم تغییرات در ساختار شیمیایی و خواص هیدروژل، تعمیم این فرایند به سایر هیدروژل‌ها، عدم نیاز به افزودن مواد شیمیایی، سادگی و سرعت فرایند و صرفه اقتصادی است.

تجربی

مواد

مونومرهای آکرلیک اسید (AA) محصول Merck آلمان و آکریل آمید

سیلندر صورت نمی‌گرفت. با توجه به حجم کم نمونه و موقعیت کاوند در وسط آن، فراصوت به‌طور یکنواخت به همه نمونه تأیید شده و نیازی به همزن مغناطیسی یا مکانیکی نبود.

گران‌روی دینامیک نمونه هیدروژل به کمک گران‌روی سنج چرخشی Brookfield (DV-II+Pro RV) ساخت آمریکا در دمای 25°C اندازه‌گیری شد. از ظرف نمونه کوچکی با اسپیندل استوانه‌ای توپر از جنس فولاد زنگ‌نزن (#۶۲) با قابلیت دمایی استفاده شد. سرعت چرخش 100 rpm و گران‌روی نمونه‌ها با گشتاوری بین 10% تا 100% عملکرد دستگاه اندازه‌گیری شد. گران‌روی در محدوده بین 10 cP تا 2000 cP قرار گرفت (گشتاورهای کمتر از 10% و گران‌روی کمتر از 10 ، همراه با خطا بود). تکرارپذیری تخریب با فراصوت نیز تأیید شد.

اندازه‌گیری طیف‌سنجی

نمونه صاف‌شده برای آب‌گیری بیشتر وارد ۲-پروپانول ($V/V: 1:2$) شد و با مرکزگریزی جدا شد، سپس با اتانول آب‌زدایی و در 60°C تا وزن ثابتی خشک شد. آزمون FTIR هیدروژل اولیه و نمونه تخریب‌شده با طیف‌سنج مدل Perkin Elmer RX1 ساخت آمریکا در ناحیه عدد موجی 4000 cm^{-1} و 500 cm^{-1} انجام شد (با همان روش به‌کاررفته پیشین برای مطالعه اثر توان و پالس فراصوت). طیف جذبی UV-Vis با طیف‌سنج مدل Hp-Agilent 8452A، ساخت آمریکا در گستره 200 nm تا 300 nm از نمونه ژل تخریب‌نشده و نیز تخریب‌شده به‌دست آمد.

اثر عوامل محیطی

در این بخش پارامترهای دستگاه فراصوت ثابت نگه داشته شد (توان 85% و پالس ۸) و هر بار تنها یکی از عوامل محیطی تغییر داده شد. دماهای انتخابی ۲۰، ۲۵، ۳۰ و 35°C بودند (در دماهای بیشتر، کاهش حجم ناشی از تبخیر محلول طی زمان ۲ h آزمایش قابل چشم‌پوشی نیست). غلظت‌های اولیه $M_0/4$ ، $M_0/2$ و M_0 انتخاب شد. برای بررسی اثر pH، پودر ژل در محلول‌های ۰/۱ مولار کلریدریک اسید و سدیم هیدروکسید متورم شد. همچنین این کار با محلول ۰/۱ مولار نمک طعام و هیدروژن پراکسید تکرار شد. pH، ضریب شکست و رسانایی الکتریکی نمونه متورم پیش و پس از تابش تغییر چندانی نداشت. در سه حجم اولیه ۱۲، ۱۴ و 16 mL از یک محلول اولیه، آزمایش انجام شد. از حلال دوتایی آب-اتانول استفاده شد و نسبت آن‌ها از 10% تا 50% الکل تغییر داده شد. در آزمایش فاصله کاوند، فقط مقادیر بیش از $1/5\text{ cm}$ از سطح اثربخش بود. در همه آزمایش‌ها، شرایط محیطی ثابت و

(AAM) محصول Fluka آلمان و سایر مواد در حد آزمایشگاهی محصول Merck آلمان و بدون خالص‌سازی بیشتر به‌کار رفتند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

هیدروژل با روش افزودن عامل ایجاد اتصال‌های عرضی به درون محلول شفاف پلیمری تولید شدند [۵۱]. ذرات برای انجماد کامل به مدت 20 h باقی ماندند و سپس آب‌زدایی شده و درون آون 65°C به مدت 8 h خشک شدند. پس از دانه‌بندی به‌وسیله توری‌های با مش متفاوت، هیدروژل ابرجاذب پودر شده، دور از رطوبت، گرما و نور ذخیره شد.

اندازه‌گیری تورم

مقدار 1 g نمونه هیدروژل داخل آب مقطر به مدت 100 min در دمای اتاق قرار داده شد. پس از برقراری تعادل، ژل متورم با توری فلزی به مدت 5 min صاف شد تا جایی که هیچ آبی از آن خارج نشود. برای تعیین جرم ژل متورم، توری با محتویات داخل آن وزن شد. تورم تعادلی با استفاده از معادله (۱) محاسبه می‌شود [۴۵]:

$$Q_{m,0} = \frac{M_{\text{swollen}}}{M_{\text{dry}}} \quad (1)$$

در این معادله، M_{dry} و M_{swollen} به ترتیب جرم‌های ژل متورم و نمونه خشک هستند (گرم‌های ژل متورم بر گرم هیدروژل خشک). به همین روش، تورم چند نمونه در مراحل مختلف تابش فراصوت اندازه‌گیری شد.

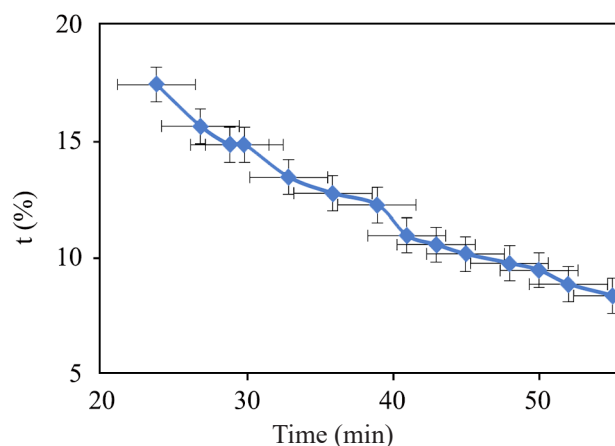
انجام واکنش تخریب و اندازه‌گیری گران‌روی

این واکنش در یک سیلندر استینلس از فولاد زنگ‌نزن با حجم تقریبی 20 mL در آب مقطر انجام شد. هر بار 15 mL محلول هیدروژل (دارای $0/12\text{ g}$ نمونه) در آزمایش به‌کار گرفته شد و سیلندر در دمای ثابت (25°C) با حمام آب سیرکوله شد. فراصوت از سر 2 mm یک شاخک کاوند SONOPULS HD 2070 ساخت آلمان (Bandelin) با توان 70 W و بسامد 20 kHz به محیط واکنش تابیده شد (توان ثابت 85% و پالس ۸). سر کاوند (به جز در آزمایش اثر عمق)، 2 cm زیر سطح مایع و نزدیک به مرکز محلول به حرکت درآمد. سیلندر و کاوند فراصوت در اتاقک عایق صوتی با درب شفاف آکرلیکی قرار گرفتند. در فواصل زمانی $1/5\text{ min}$ ، نمونه در حال تخریب، برای اندازه‌گیری گران‌روی از زیر تابش خارج می‌شد تا جایی که گران‌روی تغییر محسوسی نکند. یعنی نمونه‌برداری از مواد داخل

قبلی تهیه شد [۵۵].

اثر فراصوت بر تغییرات گرانروی و تورم

تخریب با فراصوت فرایند مکانیکی مهم روی سیال است و بنابراین گرانروی (گشتاور) محلول نقش مهمی در سرعت این تخریب ایفا می‌کند. شکل ۱ یکی از نتایج مربوط به تغییرات گرانروی و شکل ۲ تغییرات گشتاور مربوط را نشان می‌دهد که با تابش فراصوت به نمونه هیدروژل متورم به‌دست آمده است. در ۱۰ min اول تابش، هیدروژل به‌طور اساسی دچار تخریب شده و تغییرات در گرانروی ذاتی (η) و گشتاور زیاد است. در ابتدای تابش و در بیشتر نمونه‌ها، افزایشی (قله) در گرانروی نمونه مشاهده شد که گاهی این افزایش حتی از گرانروی اولیه نیز بیشتر بود (حالت ژلاتینی و لزج‌مانند با گرانروی زیاد) [۵۳]. تنها در کار پیشین نویسندگان دلایلی برای توجیه این رفتار نادر عنوان شده است که مهم‌ترین آن، تولید درشت‌رادیکال‌ها و تشکیل پلیمر جدید، اثرهای گرانروکشسان در ساختار پیوندی هیدروژل و در نهایت افزایش سطح تماس ذرات هیدروژل در اثر تخریب جزئی آن و ورود زنجیرهای پلیمری در یکدیگر است. پس از مدت ۲۰ min از تابش، گرانروی ذاتی هیدروژل تا مقدار حدی کاهش یافت و پس از مدت ۵۵ min تقریباً بدون تغییر ماند. در کمتر از این مقدار گرانروی، زنجیر پلیمری به حدی کوتاه است که با امواج فراصوت به ارتعاش درمی‌آید و شکست بیشتری در مرکز مولکول رخ نمی‌دهد [۱۸-۲۰]. در تغییرات ظرفیت تورم همراه با تغییرات گرانروی، بیشترین جذب (152 g/g) در لحظه آغازی بوده که گرانروی بیشینه است [۴۸]. رفتار مشابهی در تغییرات تورم هیدروژل دکستران در برابر زمان (برحسب روز) مشاهده شده است [۴۹].



شکل ۲- کاهش گشتاور نمونه هیدروژل در اثر تابش فراصوت.

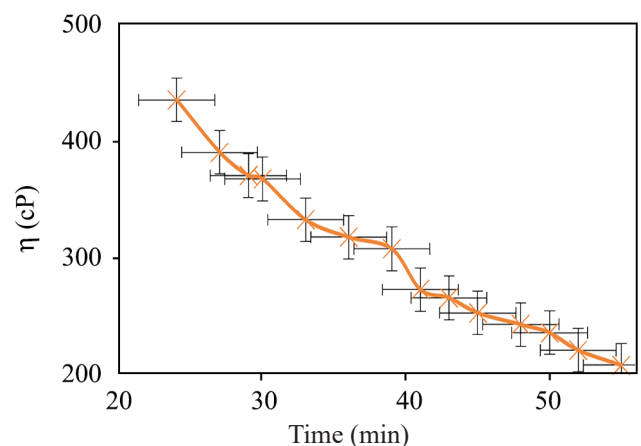
Fig. 2. Reduction in torque of hydrogel under ultrasound.

به قرار زیر بود، مگر در جایی که غیر از آن بیان شده باشد: حلال، آب مقطر بدون گاز؛ دما، 24°C ؛ فشار محیط، ۱ atm؛ حجم نمونه، ۱۲ mL دارای 0.1 g ژل، ارتفاع کاوند ۲ cm. بهترین سازگاری بین زمان تابش‌دهی و کاهش جرم مولکولی پس از زمان ۲۰ min به‌دست آمد که در آن گرانروی نزدیک به $2/5 \text{ cP}$ و نمونه هیدروژل ظاهری شبیه آب داشت. در تمام موارد منحنی تغییرات گرانروی برحسب زمان رسم و بررسی شد.

نتایج و بحث

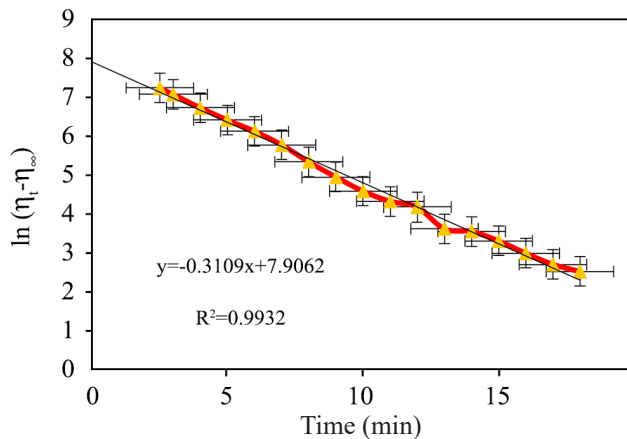
این پژوهش گام اولیه در تخریب هیدروژل به‌کمک فراصوت است. روش گرانروی‌سنجی روش عملی و باارزش برای نشان‌دادن تخریب پلیمرها در محلول است. فراصوت قوی می‌تواند به‌طور مؤثری گرانروی محلول‌های هیدروژل را کاهش دهد. با این کار می‌توان گرانروی ژل را در حد معینی کنترل کرد، بدون آنکه ساختار و خواص آن تغییر کند (گرما و نور موجب تغییرات اساسی در ساختار ژل می‌شوند) و از آن در طراحی‌های مختلف استفاده کرد. گرانروی محلول هیدروژل را می‌توان با اعمال فراصوت به‌مدت ۳۰ min و در دمای 25°C ، تا کمتر از 2 cP کاهش داد.

ژل‌های پلیمری به‌طور کلی با دو روش تولید می‌شوند: (I) کوپلیمر شدن یک مونومر و یک شبکه‌ای‌کننده با وجود یک حلال و (II) واردکردن عوامل ایجاد اتصال‌های عرضی در محلول پلیمری همگن. هیدروژل در این پژوهش با روش (II) و مطابق شرایط



شکل ۱- کاهش گرانروی نمونه هیدروژل در اثر تابش فراصوت.

Fig. 1. Reduction in viscosity of hydrogel under ultrasound.



شکل ۳- تغییرات $\ln(\eta_t - \eta_\infty)$ برحسب زمان تابش در تخریب هیدروژل، در دمای 30°C [۵۱].

Fig. 3 Variations of $\ln(\eta_t - \eta_\infty)$ with irradiation time in hydrogel degradation, at 30°C [51].

هیدروژل (حدود 1850 cP)؛ M_t و η_t همین مقادیر پس از گذشت زمان M ؛ t_∞ و η_∞ مقادیر پایانی و k ثابت سرعت تخریب است. ثابت‌های سرعت از مقدار 0.2 min^{-1} تا 0.7 min^{-1} گسترده‌اند. میانگین خطای تجربی حدود ۳٪، براساس انحراف استاندارد از شیب‌ها بود. در شکل ۳ یک نمونه از نمودارهای مطابق با معادلات سینتیکی نشان داده شده است و برخی ثابت‌های سرعت محاسبه‌شده در جدول ۱ آمده‌اند [۵۱].

اثر دما بر سرعت تخریب

اولین بررسی این مقاله درباره اثر دما بر تخریب فراصوتی هیدروژل بررسی شده استوار است. همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد، افزایش دما، گرانروی ذاتی ژل و مقدار تخریب آن را کاهش می‌دهد. همچنین افزایش دما با افزایش سرعت تغییرات گرانروی همراه است. نتایج نشان می‌دهد، اثرهای حفره‌سازی در دمای کمتر مؤثرتر از اثرهای مکانیکی در دمای بیشتر بوده و دلیل آن کاهش گرانروی محلول هیدروژل در دمای بیشتر است [۲۵]. افزایش دما به حفره‌سازی کمتر و در نتیجه شعاع بیشینه کمتر حفره‌ها منجر می‌شود. حفره‌های کوچک‌تر هنگام فروپاشی، نیروهای برشی کوچکی ایجاد کرده و ژل در دماهای بیشتر دیرتر می‌شکند. بنابراین برای کار صنعتی باید دماهای میانگین انتخاب شوند تا سرعت فرایند کاهش نیاید و حفره‌سازی نیز به‌اندازه کافی باشد.

ضرایب سرعت تخریب هیدروژل از 0.311 تا 0.283 تغییر می‌کند، هنگامی که دما از 20°C تا 35°C افزایش می‌یابد. از آنجا که ضریب



طرح ۱- تورم هیدروژل هنگام ژله‌ای شدن و تخریب آن در اثر تابش فراصوت.

Scheme 1. Hydrogel Swelling during gelation and its degradation by ultrasound.

افزایش جزئی در ظرفیت تورم را می‌توان به تخریب تعدادی از عامل‌های شبکه‌ساز نسبت داد که منتهی به شبکه ژلی با چگالی کمتر از این عامل‌ها، بازشدن شبکه و در نتیجه افزایش ظرفیت تورم می‌شود (طرح ۱). کاهش تورم پس از این مقدار را می‌توان به تخریب هیدروژل با فراصوت نسبت داد. کاهش بیشتر جرم مولکولی پلیمر با ادامه تابش صورت می‌گیرد. سرانجام تورم به سمت مقدار حدی و نزدیک به صفر کاهش می‌یابد. تقریباً همه نمونه‌های تخریبی در آخر کار (به‌صورت ژلاتینه روان) از توری عبور داده می‌شوند و تورم نهایی ثابت می‌ماند.

تکرارپذیری تخریب با فراصوت

آزمایش‌ها هر یک حداقل دو مرتبه تکرار شدند تا تکرارپذیری داده‌های به‌دست‌آمده برای تغییرات گرانروی تأیید شود. مشاهده شد، خطاهای تجربی با دقت استاندارد (در محدوده $\pm 3\%$) بودند. فراصوت همچنین کاهش پایداری در گرانروی را باعث شد. گرانروی نمونه‌ها یک و سه ماه پس از اثر فراصوت، (نگهداری در ظروف سربسته) اندازه‌گیری شد. مقادیر گرانروی بین ۱٪ تا ۲٪ تغییر کرده و حتی چند ماه پس از اثر فراصوت نیز مقادیر گرانروی ثابت بود.

سینتیک تخریب (مرتبه واکنش و ثابت‌های سرعت)

تابش فراصوت به محلول‌های آبی هیدروژل به واکنش تخریب از مرتبه اول منجر می‌شود [۲۱، ۴۲، ۵۰] البته این مسئله فقط در محدوده پس از قله صادق است که گرانروی روند نزولی دارد:

$$M_t = (M_0 - M_\infty) e^{-kt} + M_\infty \quad (2)$$

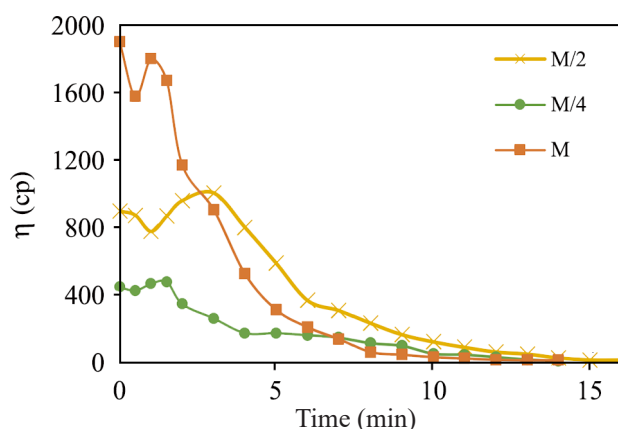
$$\eta_t = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) e^{-kt} \quad (3)$$

در این معادله‌ها، M_0 و η_0 ، به‌ترتیب جرم مولکولی و گرانروی اولیه

محلول افزایش می‌یابد. از طرفی با رقیق شدن نمونه‌ها قله پهن‌تر شده و دیرتر ظاهر می‌شود. با اینکه فشار منفی لازم (در مرحله ترقیق) برای غلبه بر نیروهای پیوستگی در یک محلول غلیظ بیشتر و در نتیجه حفره‌سازی در آن مشکل‌تر است، حباب‌های تشکیل شده در این شرایط با شدت بیشتری منفجر شده و انرژی آزاد شده بیشتر خواهد بود. همچنین در محلول غلیظ تعداد زنجیرهای پلیمری در دسترس نیز بیشتر است و نیروهای برشی حاصل از تخریب حفره‌ها تعداد زنجیرهای بیشتری را هدف قرار می‌دهند [۱۶-۱۸، ۲۰]. همان‌طور که اعداد روی شکل ۵ نشان می‌دهند، شیب خط لگاریتم گرانروی برحسب زمان که نشان‌دهنده ثابت سرعت واکنش تخریب است با کاهش غلظت محلول کم می‌شود.

اثر حجم بر سرعت تخریب

شکل ۶ اثر حجم و واکنش را بر تغییرات گرانروی محلول هیدروژل نشان می‌دهد، وقتی که در معرض تخریب با فراصوت قرار می‌گیرد. وابستگی مشاهده شده بازدهی تخریب فراصوتی با حجم محلول تحت تابش را می‌توان با این واقعیت توضیح داد که مؤثرترین تخریب در مجاورت کاوند فروبرده شده صورت می‌گیرد و انرژی امواج فراصوت با افزایش فاصله از کاوند کاهش می‌یابد. بنابراین، بیشترین بازدهی تابش برای سامانه‌ای به دست می‌آید که کمترین حجم محلول را به کار می‌گیرد. افزون بر این، با افزایش حجم به کاررفته، فعالیت حفره‌سازی نایک‌نواخت‌تر و نواحی مرده (که تابش فراصوت به آن نمی‌رسد) بیشتر می‌شود. همان‌طور که شکل ۶ نشان می‌دهد، با افزایش حجم نمونه، قله بلندتر ظاهر شده و کاهش بعدی آن سریع‌تر رخ می‌دهد (سرعت تخریب بیشتر). افزون بر



شکل ۵- تغییرات گرانروی برحسب زمان در غلظت‌های مختلف.
Fig. 5. Viscosity changes over time at different concentrations

جدول ۱- اثر حجم واکنش، دما و غلظت بر سرعت واکنش.

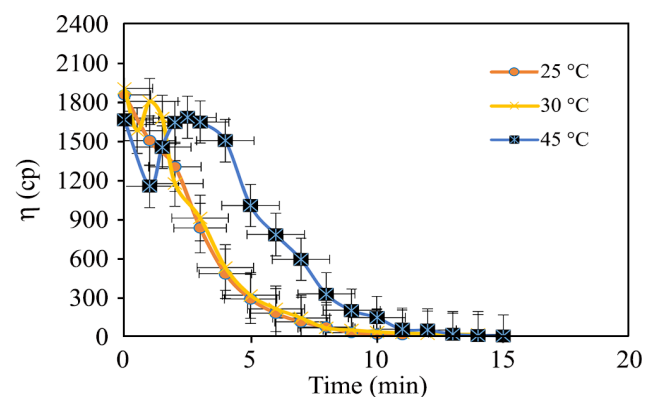
Table 1. Effect of reaction volume, temperature and concentration on reaction rate.

Volume	k (min ⁻¹)	T (°C)	k (min ⁻¹)	C	k (min ⁻¹)
12	-	20	0.311	M	0.635
14	0.373	25	0.283	3M/4	0.376
16	0.415	30	0.303	M/2	0.253
-	0.457	35	0.297	M/4	0.21

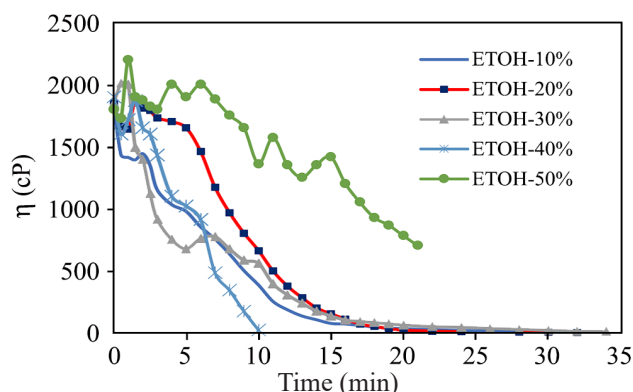
سرعت با دما رابطه عکس دارد، ترسیم آرنیوسی آن انرژی‌های فعال‌سازی منفی می‌دهد که البته هیچ معنای فیزیکی ندارد. کاهش سرعت تخریب با افزایش دما مشابه با مشاهدات شکست مکانیکی پلیمرهاست. با افزایش دمای محلول، مقدار زیادی از بخار حلال وارد حباب‌های حفره‌ساز در طول انبساط شده و یک اثر بالشتکی (cushioning) در طول فروپاشی ایجاد می‌کند که به کاهش شدت موج ضربه‌ای (shock wave) و کاهش سرعت جت منجر شده و در نهایت به تخریب کمتر در دماهای بیشتر منتهی می‌شود.

اثر غلظت بر سرعت تخریب

در حجم ثابت ۱۲ mL در غلظت‌های اولیه $M_0/4$ ، $M_0/2$ و M_0 آزمایش تکرار شد و اطلاعات مربوط در شکل ۵ آمده است. با افزایش غلظت، گرانروی نمونه افزایش می‌یابد و حفره‌سازی تشدید می‌شود. به عبارت دیگر، مقدار تخریب ژل و افت گرانروی با افزایش غلظت

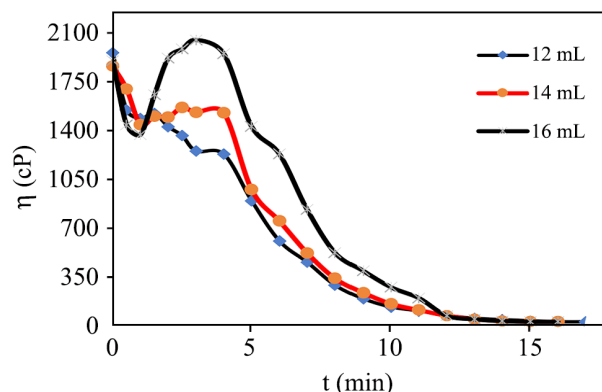


شکل ۴- اثر دما بر گرانروی در تخریب فراصوتی هیدروژل.
Fig. 4. Effect of temperature on viscosity in ultrasonic degradation of hydrogel.



شکل ۷- تغییرات گرانروی برحسب زمان برای نسبت‌های مختلف حلال.

Fig. 7. Viscosity changes over time for different solvent ratios.



شکل ۶- اثر حجم نمونه بر کاهش گرانروی محلول هیدروژل.

Fig. 6. Effect of sample volume on the viscosity of hydrogel solution.

این، حد نهایی گرانروی برای محلول هیدروژل مستقل از حجم است و برای حجم ۱۶ mL دیرتر فرا می‌رسد.

اثر ترکیب حلال بر سرعت تخریب

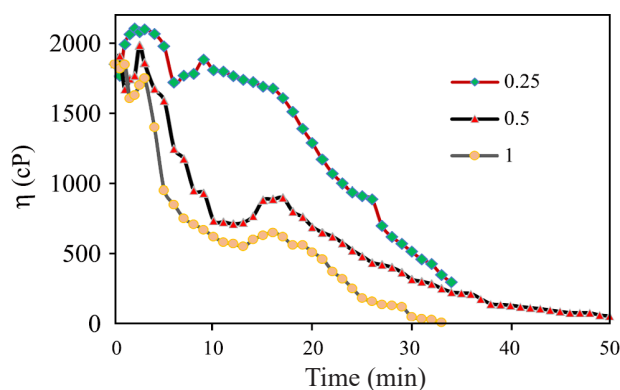
تغییر نسبت حلال با تغییر فشار بخار و گرانروی سینماتیک، بر حفره‌سازی و در نتیجه بر واکنش تخریب اثر می‌گذارد. هر دوی این پارامترها نقش اساسی در ظرفیت حفره‌سازی حلال دارند. اثر تابش فراصوت و اثرهای مکانیکی آن در تخریب هیدروژل، در حلال‌های دوتایی آب و اتانول به نسبت‌های مختلف، در شکل ۷ نشان داده شده است. سرعت این واکنش صوت‌شیمیایی، با افزایش نسبت الکل و با افزایش دمای واکنش کم می‌شود. بیشترین مقدار سرعت واکنش در دمای ۲۰ °C و خلالتی با ترکیب ۱۰٪ وزنی به‌دست می‌آید. اثر مشابهی را می‌توان برای توضیح کاهش سرعت تخریب با افزایش فشار بخار حلال به‌کار گرفت. این ترکیب حلال تقریباً منطبق با آخرین حد ساختاری، بیشترین ظرفیت حفره‌سازی و شدیدترین موج ضربه‌ای، در این سامانه دوتایی اتانول-آب است. در مقایسه با آب خالص، در همه محلول‌های دوتایی آب-اتانول تغییرات گرانروی افت‌وخیز بیشتری دارد و کاهش گرانروی و سرعت واکنش کمتر است. با توجه به سازوکار اثر مشاهده‌شده در ترکیب حلال، منطقی به‌نظر می‌رسد که توسعه فرایندهای صوت‌شیمی را به فروپاشی حلال ربط داد.

اثر ارتفاع شاخک بر سرعت تخریب

در شکل ۸ اثر ارتفاع شاخک فراصوت بر کاهش گرانروی محلول هیدروژل، در حجم ثابت ۱۲ mL نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، در ابتدای کار، مقدار کاهش گرانروی برای ارتفاع ۳ و ۴ cm

بیشتر است، اگرچه در ادامه، کاهش گرانروی در ارتفاع ۳ cm به‌طور جزئی بیشتر است. به‌نظر می‌رسد، روند مشاهده‌شده به نوع محلول پلیمری نیز بستگی داشته باشد [۲۴]. بررسی سینتیکی نیز نشان از بیش‌تر بودن ثابت سرعت تخریب برای ارتفاع ۳ و ۴ cm دارد. کمترین اثر را می‌توان در ارتفاع ۱ cm داشت. نتایج مشاهده‌شده را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که گردش مستقیم جریان مایع در اثر جریان صوتی و بازتاب آن از ته واکنشگاه، به فاصله سر شاخک فرورفته در محلول بستگی دارد. مقدار اختلاط همچنین به عمق فرورفتن سر شاخک بستگی دارد. بررسی‌های جریان مرئی‌سازی با استفاده از جوهر قرمز نشان داد که مؤثرترین توزیع جوهر به عمق متوسط مربوط است و اختلاط بهتری در این عمق فرورفتگی نتیجه می‌شود. از آنجا که تخریب پلیمر به‌وسیله اثرهای فیزیکی تابش فراصوت مثلاً جریان چرخشی مایع با سرعت برشی موضعی صورت می‌گیرد، هرگونه تغییری در الگوی جریان مایع به‌دلیل مقدار فرورفتگی شاخک، سرعت تخریب را تحت تأثیر قرار خواهد داد. نتایج این مطالعه در راستای نتایج گزارش‌شده از ته‌نشینی کلسیم کربنات به‌کمک فراصوت است که باز نیز به‌وسیله اثرهای فیزیکی پدیده حفره‌سازی کنترل می‌شود [۵۲]. پرواضح است، برای دستیابی به بیشترین اثرهای حفره‌سازی در راکتور، انتخاب یک ارتفاع برای دستیابی به بیشترین مقدار تخریب در راکتور ضروری است.

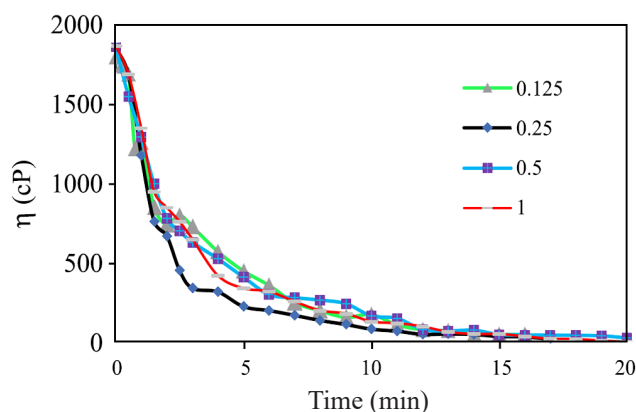
در حلال آب مقطر بدون گاز، دمای ۲۵ °C و حجم نمونه ۱۲ mL، آزمایش در سه غلظت NaCl انجام شد و داده‌های مربوط در شکل ۹ رسم شده‌اند. یون‌های موجود در محلول زنجیرهای پلیمری را تحت تأثیر خود قرار می‌دهند. با افزایش غلظت نمک، گرانروی کمی زیاد شده و حفره‌سازی تقویت می‌شود. یعنی رابطه مستقیم بین این دو



شکل ۹- اثر غلظت NaCl بر گرانروی محلول هیدروژل.

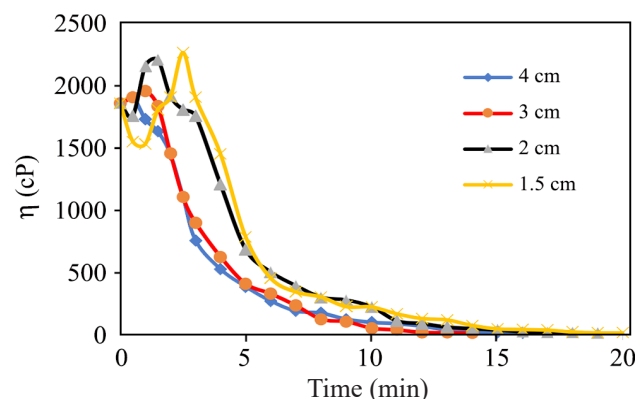
Fig. 9. Effect of NaCl concentration (%) on the viscosity of the hydrogel solution.

پیک‌های 1649 cm^{-1} و 1744 cm^{-1} به‌عنوان مرجع نشان می‌دهند، گروه‌های کربونیل پس از تخریب نیز تغییر نمی‌کنند. شکست پیوندهای C-N در عامل شبکه‌ای‌کننده به تشکیل گروه‌های هیدروکسیل منجر می‌شود که به‌صورت افزایش نسبت پیک گروه هیدروکسیل (3441 cm^{-1}) به پیک مرجع خود را نشان می‌دهد. نتایج همچنین افزایش مقدار اکسیژن در ژل تخریب شده را تأیید کردند. این مسئله نشان می‌دهد، در اثر تابش فراصوت، اکسیژن هوا در پایانه درشت‌مولکول‌ها وارد می‌شود. نتایج فرایند تخریب با طیف‌سنجی UV نیز در شکل ۱۱ آمده است. نوار جذبی در 205 nm و 210 nm ظاهر شده است که به انتقال $n \rightarrow \pi^*$ گروه‌های کربنیل عامل‌های CONH_2 و COOH در ساختار پلیمر نسبت داده می‌شود. نوار جذبی جدیدی در طیف ژل تخریب شده وجود ندارد. به‌عبارتی، تغییری در سامانه غیراشباع کربنیل رخ نداده است.



شکل ۱۰- اثر غلظت H_2O_2 بر گرانروی محلول هیدروژل.

Fig. 10. Effect of H_2O_2 concentration (%) on the viscosity of hydrogel solution.



شکل ۸- اثر ارتفاع شاخک بر گرانروی محلول هیدروژل.

Fig. 8. Effect of horn height on the viscosity of hydrogel solution.

وجود دارد. در غلظت 0.25% کاهش گرانروی ناچیز است و فرایند تخریب زمان زیادی به‌طول می‌انجامد، در حالی که در دو غلظت بیشتر تجزیه سریع است و نتایج به‌هم نزدیک هستند. به‌ویژه اینکه در غلظت بیشتر 1% و بعد حدود 30 min از تابش فراصوت گرانروی به حدود صفر نزدیک می‌شود. قله ابتدایی مانند قبل بلافاصله پس از شروع تابش فراصوت در هر سه مورد مشاهده شد.

شکل ۱۰ اثر وجود هیدروژن پراکسید بر کاهش گرانروی محلول هیدروژل، دارای 0.1 g ژل را در ارتفاع کاوند 2 cm نشان می‌دهد. با توجه با تجزیه سریع H_2O_2 و تولید رادیکال در حفره‌سازی در اثر تابش فراصوت انتظار می‌رود، فرایند صوت‌شیمیایی حاضر تحت تأثیر قرار گیرد، اما مشاهدات این را نشان نمی‌دهند، اگرچه کاهش گرانروی در غلظت 0.5% به‌طور جزئی بیشتر است. نتایج مشاهده‌شده را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که رادیکال‌های OH تولیدشده با H_2O_2 نقشی در فرایند تخریب ندارد و اثرهای مکانیکی عامل اصلی این تجزیه هستند. یعنی تخریب پلیمر به‌وسیله اثرهای فیزیکی تابش فراصوت مثلاً جریان چرخشی مایع با سرعت برشی موضعی صورت می‌گیرد و غلظت H_2O_2 تغییری در الگوی جریان مایع ایجاد نمی‌کند [۵۳]. همچنین رفتار شروع و پایان تغییرات گرانروی در همه غلظت‌ها مشابه است.

نتایج طیف‌سنجی

فرض بر این است که تغییر ساختار هیدروژل اساساً شامل شکست پیوندهای عامل شبکه‌ای‌کننده (MBA) است. برای اثبات این ادعا از نمونه پیش و پس از تابش فراصوت طیف IR گرفته شد [۵۴]. در این طیف، پیک‌های 1649 ، 1749 ، 1090 و 3441 cm^{-1} به‌ترتیب به شیوه کششی گروه‌های C-N-C کربونیل آمید و هیدروکسیل مربوط است.

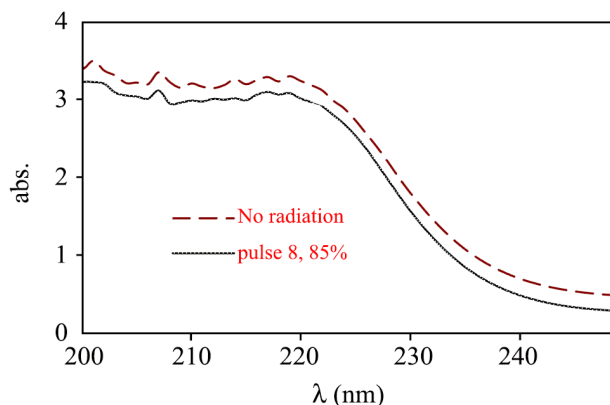
می تواند موجب پارگی زنجیر، انتقال هیدروژن، ترکیب دوباره درون و بین مولکولی و در نهایت تسهیم نامتناسب درشت رادیکال هاشود [۴۱، ۴۳]. پارگی زنجیر باعث کاهش جرم مولکولی ژل می شود.

نتیجه گیری

گرانروی محلول دارای زنجیرهای پلیمری در اثر تابش امواج پر قدرت فراصوت تغییر می کند. عوامل مختلفی بر بازدهی این فرایند اثر می گذارند. عوامل بررسی شده شامل مقدار هیدروژل خشک، حجم نمونه متورم، دمای واکنش، اسیدینگی محیط، ترکیب حلال، مدت زمان تابش فراصوت و فاصله نوک کاوند در کنترل تخریب ژل است. از موضوعهای مهم در مطالعه زیست مواد کنترل رفتار تخریب است. این مواد پس از ایفای نقش خود باید از بدن حذف شوند و مواد تخریب پذیر بدین منظور ایده آل هستند. نتایج نشان داد، کاهش گرانروی با افزایش غلظت زیاد می شود و به عمق فرورفتگی بهینه ای نیاز است تا بیشترین اثرهای صوت شیمیایی حاصل شود. اثرهای مکانیکی تابش فراصوت در تخریب هیدروژل، در حجمهای مختلف محلول نیز رابطه معکوس بین حجم و کاهش گرانروی را نشان می دهد. از میان پارامترهای بررسی شده، غلظت هیدروژل و غلظت H_2O_2 به ترتیب بیشترین و کمترین اثر را بر تغییرات گرانروی دارند. به صورت متقابل نیز دما و حجم نمونه اثر بیشتری روی هم می گذارند. تجزیه هیدروژل در ابتدای تابش فراصوت زیاد بوده و در مقیاس صنعتی ممکن است، شاخک فراصوت به طور پیوسته در تماس با نمونه باشد و برای حجمهای بزرگ از غلظت های کم محلول های پلیمری یا از گردش مواد و تابش چندباره استفاده شود. سنجش های طیف سنجی نشان داد، تخریب ژل، بیشتر از راه نیروهای مکانیکی پیش رفته و در آن سازوکار شکست رادیکالی نیز وجود دارد. کار حاضر نقش عوامل مؤثر بر تخریب هیدروژل را نشان می دهد و قابلیت کنترل گرانروی آن را فراهم می کند.

مراجع

1. DuBose J.W., Cutshall Ch., Metters A.T., Controlled Release of Tethered Molecules via Engineered Hydrogel Degradation: Model Development and Validation, *Eng. Release Deg.*, 104-116, 2005.
2. Mohammadzadeh Pakdel P., Peyghamdoost S.J., Aarsalani N.,



شکل ۱۱- طیف UV-Vis محلول آبی هیدروژل و نمونه تحت تابش فراصوت.

Fig. 11. UV-Vis spectrum of the aqueous solution of the hydrogel and its irradiated sample.

واکنش و سازوکار تخریب

به منظور دستیابی به سازوکار تخریب ژل، باید ساختار شیمیایی ژل و شبکه ای کننده را در نظر گرفت [۴]. گزارش ها حاکی از آن است که متیلن بیس آکریل آمید از نظر هیدرولیتیکی ناپایدار است [۵۱]. گروه متیلن بار جزئی مثبت دارد. بنابراین می تواند در شرایط نرمال به آسانی با هسته دوستی مانند مولکول آب مورد حمله قرار گیرد. این واکنش با تابش فراصوت کاتالیز شده و آسان تر پیشرفت می کند. متیلن بیس آکریل آمید در نقاط میانی و سایر نقاط زنجیر به ترتیب شروع و ادامه شکست را برعهده دارد. بدین ترتیب توزیع گسترده ای از وزن های مولکولی در اثر تابش فراصوت به وجود می آید. با کاهش وزن مولکولی هیدروژل، تنش ایجاد شده در اثر تغییر شکل زنجیر به حدی نیست که پیوند شیمیایی را بشکند و تخریب مکانیکی متوقف می شود. نیروهای برشی ناشی از حرکت سریع حلال مسئولیت شکست پیوندهای شیمیایی داخل پلیمر را برعهده دارند [۵۵]. در محلول های رقیق هیدروژل، رادیکال های هیدروژن و هیدروکسیل تشکیل شده قابلیت جذب اتم های هیدروژن را از ژل دارند و درشت رادیکال ها را شکل دهند. واکنش های بعدی این درشت رادیکال ها

Aghdasinia H., Synthesis and Performance Evaluation of Nanocomposite Hydrogel Adsorbent of Carboxymethyl Cellulose Grafted with Acrylic Acid and Itaconic Acid Copolymer Containing Carbon Black Nanoparticles for Removal of Fuchsin Dye, *J. Polym. Sci. Tech.*, **35**, 39-51, 2023.

3. Yekan Motlagh P., Vahid B., Akay S., Kayan B., Yoon Y., Khataee A., Ultrasonic-Assisted Photocatalytic Degradation of Various Organic Contaminants Using ZnO Supported on a Natural Polymer of Sporopollenin, *Ultrason. Sonochem.*, **98**, 106486, 2023,
4. Fan G., Cai C., Yang S., Du B., Luo J., Chen Y., Lin X., L X.I., and Wang Y., Sonophotocatalytic Degradation of Ciprofloxacin by Bi₂MoO₆/FeVO₄ Heterojunction: Insights into Performance, Mechanism and Pathway, *Sep. Purif. Technol.*, **303**, 122251, 2022.
5. Vinu R. and Madras G., Kinetics of sono-photooxidative degradation of poly(alkyl methacrylate)s, *Ultrason. Sonochem.*, **18**, 608-616, 2011.
6. Mawad D., Martens P.J., Odell R.A., Poole-Warren L.A., The Effect of Redox Polymerisation on Degradation and Cell Responses to Poly(vinyl alcohol) Hydrogels, *Biomaterials*, **28**, 947-955, 2007.
7. Zhang J., Chen X., Wang Y., Zhan Q., Hu Q., Zhao L., Study on the Physicochemical Properties and Antioxidant Activities of Flammulina Velutipes Polysaccharide under Controllable Ultrasonic Degradation Based on Artificial Neural Network, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **261**, 129382, 2024.
8. Xiao J., Chen X., Zhan Q., Zhong L., Hu Q., Zhao L., Effects of Ultrasound on the Degradation Kinetics, Physicochemical Properties and Prebiotic Activity of Flammulina Velutipes Polysaccharide, *Ultrason. Sonochem.*, **82**, 105901, 2022,
9. Taghizadeh M.T., Abdollahi R., Sonolytic, Sonocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of Chitosan in the Presence of TiO₂ Nanoparticles, *Ultrason. Sonochem.*, **18**, 149-157, 2011.
10. Vodenic'arova' M., Dr'i'malova G., Hroma'dkova Z., Malovi kova A., Ebringerova A., Xyloglucan Degradation Using Different Radiation Sources: A Comparative Study, *Ultrason. Sonochem.* **13**, 157-164, 2006.
11. Caddick S., Microwave Assisted Organic Reactions. *Tetrahedron*, **51**, 10403, 1995.
12. Hasiri M., Maaref S., Kantzas A., The Effect of NaCl and HPAM Solution Concentration on HPAM Gel Structure Degradation by Ultrasonic Waves, *Can. J. Chem. Eng.*, **102**, 1569-1582, 2024.
13. Gogate P.R. and Prajapat A.L., Depolymerization using Sonochemical Reactors: A Critical Review, *Ultrason. Sonochem.*, **27**, 480-494, 2015.
14. David B., Sonochemical Degradation of PAH in Aqueous Solution. Part I: Monocomponent PAH solution, *Ultrason. Sonochem.*, **16**, 260-265, 2009.
15. Wei B., Qi H., Zou J., Li H., Wang J., Xu B., Ma H., Degradation Mechanism of Amylopectin under Ultrasonic Irradiation, *Food Hydrocolloids*, **111**, 106371, 2021.
16. Kojima Y., Takayasu M., Toma M., Koda Sh., Degradation of Cellulose in NaOH and NaOH/Urea Aqueous Solutions by Ultrasonic Irradiation, *Ultrason. Sonochem.*, 419-423, 2019.
17. Konaganti V.K., and Madras G., Ultrasonic Degradation of Poly(methyl methacrylate-co-alkyl acrylate) Copolymers, *Ultrason. Sonochem.*, **17**, 403-408, 2010.
18. Petit A.C., Noiret N., Guezennec J., Gondrexon N., Collic-Jouault S., Ultrasonic Depolymerization of an Exopolysaccharide Produced by a Bacterium Isolated from a Deep-Sea Hydrothermal Vent Polychaete Annelid, *Ultrason. Sonochem.*, **14**, 107-112, 2007.
19. Taghizadeh M.T. and Asadpour T., Effect of Molecular Weight on the Ultrasonic Degradation of Poly(vinyl-pyrrolidone), *Ultrason. Sonochem.*, **16**, 280-286, 2009.
20. Yuan D., Li Ch., Huang Q., Fu X., Ultrasonic Degradation Effects on the Physicochemical, Rheological and Antioxidant Properties of Polysaccharide from Sargassum Pallidum, *Carbohydr.Polym.*, **239**, 116230, 2020.
21. Li J., Li B., Geng P., Song A.X., Wu J.Y., Ultrasonic Degradation Kinetics and Rheological Profiles of a Food Polysaccharide (konjac glucomannan) in Water, *Food Hydrocol.* **70**, 14-19, 2017.
22. Zou M.Y., Nie S.P., Yin J.Y., Xie M.Y., Ascorbic Acid Induced Degradation of Polysaccharide from Natural Products: A Review, *Int. J. Biol. Macromol.*, **151**, 483-491, 2020.
23. Liu W., Qin Y., Shi J., Wu D., Liu C., Liang J., Xie S., Effect of Ultrasonic Degradation on the Physicochemical Characteristics, GLP-1 Secretion, and Antioxidant Capacity of Polygonatum Cyrtonea Polysaccharide, *Int. J. Biol. Macromol.*, **274**, 133434, 2024.
24. Taghizadeh M.T., Mehrdad A., Calculation of The Rate Constant for the Ultrasonic Degradation of Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol By Viscometry, *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 309-313, 2003.
25. Shukla N.B., Darabonia N., Madras G., Ultrasonic Degradation of Poly(acrylic acid). *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 991-997, 2009.
26. Ashish V., Mohod P., Gogate R., Ultrasonic Degradation of Polymers: Effect of Operating Parameters and Intensification Using Additives for Carboxymethyl Cellulose (CMC) and Polyvinyl Alcohol (PVA), *Ultrason. Sonochem.*, **18**, 727-734,

- 2011.
27. Xiao J, Chen X, Zhan Q, Zhong L, Hu Q., Zhao L, Effects of Ultrasound on the Degradation Kinetics, Physicochemical Properties and Prebiotic Activity of Flammulina Velutipes Polysaccharide, *Ultrason. Sonochem.*, **82**, 105901, 2022.
28. Koda S., Taguchi K., Futamura K., Effects of Frequency and a Radical Scavenger on Ultrasonic Degradation of Water-Soluble Polymers, *Ultrason. Sonochem.*, **18**, 276-281, 2011.
29. Desai V., Shenoy M.A., and Gogate P.R., Degradation of Polypropylene Using Ultrasound Induced Acoustic Cavitation, *Chem. Eng. J.*, **140**, 483-487, 2008.
30. Turan E., Caykara T., Swelling and Network Parameters of pH-Sensitive Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 2000-2007, 2007.
31. Yan J.K., Wang Y.Y., Ma H.L., Wang Z.B., Ultrasonic Effects on the Degradation Kinetics, Preliminary Characterization and Antioxidant Activities of Polysaccharides from *Phellinus Linteus Mycelia*, *Ultrason. Sonochem.*, **29**, 251-257, 2016.
32. Wardhani D.H., Aryanti N., Aziz A., Firdhaus R.A., and Ulya H.N., Ultrasonic degradation of alginate: A matrix for iron encapsulation using gelation, *Food Biosci.* **41**, 100803, 2021.
33. Isik B., Kıs M., Preparation and Determination of Swelling Behavior of Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels in Water, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1526-1531, 2004.
34. Pars R., Quijada-Garrido I., Swelling Behavior of Thermo-Sensitive Hydrogels Based on Oligo(ethylene glycol) Methacrylates, *Europ. Polym. J.*, **45**, 3418-3425, 2009.
35. Guo X., Ye X., Sun Y., Wu D., Wu N., Hu Y., Chen S., Ultrasound Effects on the Degradation Kinetics, Structure, and Antioxidant Activity of Sea Cucumber Fucoidan, *J. Agric. Food Chem.*, **62**, 1088-1095, 2014.
36. Yujie L., Xiang D., Wang B., Gong X., Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Ultrasonic Degraded Polysaccharide Complex, *Molecules*, **24**, 1097, 2019.
37. Park J., and Kim D., Effect of Polymer Solution Concentration on the Swelling and Mechanical Properties of Glycol Chitosan Superporous Hydrogels, *J. App. Polym. Sci.*, **115**, 3434-3441, 2009.
38. Cass P., Knowler W., Perea E., Holmes N., Hughes T., Preparation of Hydrogels via Ultrasonic Polymerization, *Ultrason. Sonochem.*, **17**, 326-332, 2010.
39. Mohajeri P., Hematian Sourki A., Mehregan Nikoo A., Ultrasonic Degradation and Auxiliary Compatibilizer Polymer Application in Facilitating the Production of Biodegradable Electrospun Nanocomposite Fibers from *Plantago psyllium L.* Seed Gum, *J. Polym. Environ.*, **31**, 162-176, 2023.
40. Cheung Y.Ch., Yin J., Wu J.Y., Effect of Polysaccharide Chain Conformation on Ultrasonic Degradation of Curdlan in Alkaline Solution, *Carbohydr. Polym.*, **195**, 298-302, 2018.
41. Wang X., Kluge J.A., Leisk G.G., Kaplan D.L., Sonication-Induced Gelation of Silk Fibroin for Cell Encapsulation, *Biomaterials*, **29**, 1054-1064, 2008.
42. Mason T.J., Vinatoru M., *Sonochemistry, Fundamentals and Evolution*, DE GRUYTER, **1**, 2023.
43. Yang H.X., Hua S.B., Wang W.B., Wang A.Q., Preparation, Swelling and Drug Release Behavior of the Composite Hydrogel Beads Based on Chitosan and Laponite, *Iran. Polym. J.*, **20**, 479-490, 2011.
44. Akyuz A., Catalgil-Giz H., Giz A.T., Kinetics of Ultrasonic Polymer Degradation: Comparison Of Theoretical Models with Online Data, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 801-809, 2008.
45. Zimmermann J., Kruppa D., Fischlschweiger M., Beuermann S., and Enders S., Ultrasonic Degradation of Polystyrene for Tailoring Molecular Weight and Polydispersity of Polystyrene Fragments, *Chem. Ing. Tech.*, **93**, 289-296, 2021.
46. Raoufi N., Kadkhodae R., Fang Y., Phillips G.O., Ultrasonic Degradation of Persian Gum and Gum Tragacanth: Effect on Chain Conformation and Molecular Properties, *Ultrason. Sonochem.* **52**, 311-317, 2019.
47. Ogutu F.O., Mu T.H., Ultrasonic degradation of Sweet Potato Pectin and Its Antioxidant Activity, *Ultrason. Sonochem.* **38**, 726-734, 2017.
48. Poinot Th., Benyahia K., Govin A., Jeanmaire Th., Grosseau Ph., Use of Ultrasonic Degradation to Study the Molecular Weight Influence of Polymeric Admixtures for Mortars, *Cons. Buil. Mat.*, **47**, 1046-1052, 2013.
49. Pasupuleti S. and Madras G., Ultrasonic Degradation of Poly(styrene-co-alkyl methacrylate) Copolymers, *Ultrason. Sonochem.*, **17**, 819-826, 2010.
50. Li R. and Fek D.L., Rheological and Kinetic Study of The Ultrasonic Degradation of Xanthan Gum in Aqueous Solutions, *Food Chem.*, **172**, 808-813, 2015.
51. Ebrahimi R., Influence of Ultrasonic Parameters in Degradation of Acrylic Acid co Acrylamide Based Superabsorbent Hydrogels Crosslinked with NMBA, *Iran. Polym. J.*, **21**, 11-20, 2012.
52. Ebrahimi R., Rezanejad Bardajee Gh., Sonochemical Synthesis and Swelling Behavior of Fe₃O₄ Nanocomposite Based on

- Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogel for Drug Delivery Application, *J. polym. Res.*, **28**, 1-12, 2021.
53. Rahmani N. and Ebrahimi R., Removal Kinetics of Methylene Blue from Aquatic Medium using Hydrogel Nanocomposite Prepared by Ultrasound, *Water Air Soil Pollut.*, **235**, 571, 2024.
54. Ebrahimi R., Influence of Ultrasonic Parameters in Degradation of Acrylic acid-co-Acrylamide Based Superabsorbent Hydrogels Crosslinked with NMBA, *Iran. Polym. J.*, **21**, 11-20, 2012.
55. Ebrahimi R., The Study of Factors Affecting the Swelling of UltrasoundPrepared Hydrogel, *Polym. Bull.*, **76**, 1023-1039. 2019.

