

## مقالات تخصصی

آنچه خواهید خواند:

بخش فارسی:

مروری بر هیدروژل ها

الیاف طولانی تر، قدرت بیشتر

بخش انگلیسی:

Controlled Drug Release for Tissue Engineering: material, Mechanisms and classification



بردیا ایراجیان

دانشجوی کارشناسی رشته مهندسی پلیمر،  
دانشگاه تهران

## مروری بر هیدروژل های نانوکامپوزیتی پایه نشاسته

اجزا، مدل سازی و کاربردها

### چکیده:

هیدروژل ساختارهای شبکه ای پلیمرهای شامل گروه های آبدوست است که توانایی بالایی در جذب آب دارد. هیدروژل های رایج، از پلیمر های سنتزی مثل آکرلیک اسید و آکریل آمید تشکیل شده اند. هیدروژل های پایه نشاسته، از پیوند زدن (Graft) پلیمرهای سنتزی بر نشاسته و سپس کراس لینک کردن ساختار، تشکیل میشوند. برای بهبود خواص مکانیکی و جذبی این سیستم از پرکننده های نانو استفاده میشود. رایج ترین پرکننده ها، بر پایه نانوذرات رس است. زیرا در عین قیمت پایین، خواص مناسبی به سیستم میدهد.

در ابتدا به بررسی تعریف و انواع هیدروژل می پردازیم، سپس به بررسی اجزای آن پرداخته و شیوه مدل سازی را بیان می کنیم، و در نهایت کاربرد هیدروژل ها را بیان کرده و به جمع بندی و بررسی امکان تولید این مواد در ایران می پردازیم.

### ۱- مقدمه:

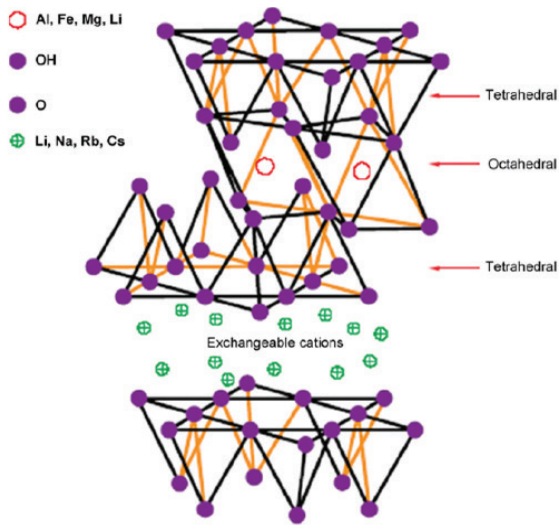
هیدروژل یک ساختار شبکه ای از پلیمرهای طبیعی/ مصنوعیست که با کراس لینک بهم متصل شده اند و ساختاری ایجاد می کنند که می تواند ژل شود. این مواد می توانند بارها و بارها در آب قرار گرفته و گاه تا ۳۰۰ برابر جرم خود، آب یا مایعات دیگر را جذب کنند. این ساختارهای سه بعدی می توانند به عنوان غشایی برای انتقال دارو یا مهندسی بافت استفاده شوند. [۱] هیدروژل ها بخاطر وجود گروه های آبدوست مثل  $\text{NH}_2$ ،  $\text{COOH}$  و  $\text{OH}$  می توانند برهم کنش مناسبی با آب داشته باشند. [۲]

ترکیب نانو تکنولوژی و سایر علوم در چند دهه گذشته مورد



معدنی است. یکی از انواع آن سدیم کلسیم آلومینیوم سیلیکات است که توانایی تبادل کاتیون دارد.

استفاده از ترکیبات رس، موجب تقویت الاستیسیته و همچنین توانایی جذب ترکیبات مختلف می‌شود.



### تصویر ۱: ساختار دو لایه‌ای سیلیکات

انواع متنوعی از کانی‌های رس وجود دارد که به دو دسته تقسیم می‌شوند.

دسته اول: ترکیباتی که شامل دو ساختار هشت وجهی در ساختار خود هستند: مونتموریونیت، بیدلیت (beidelite)، نونترونیست، بنتونیت دسته دوم: ترکیباتی که شامل سه ساختار هشت وجهی در ساختار خود هستند: ساپونیت، ساکونیت (Sauconite)، هکتوریت (Hectorite)

رس‌های معدنی به صورت خالص توانایی جذب کاتیون دارند. اما با انجام فرایندهایی، خواص سطحی با کمک مواد آلی بهبود یافته و می‌تواند آنیون‌ها را نیز جذب کند. اگر از ترکیبات آلی که حاوی نیتروژن با بار مثبت هستند استفاده شود، می‌توان آنیون‌ها را جذب کرد.

۱-۱-۲- نانو رس بهبود یافته با مواد آلی:

گسترش نانورس بهبود یافته با مواد آلی، زمینه را برای گسترش نانوکامپوزیت‌های پلیمری فراهم می‌کند. این دسته از مواد می‌توانند برای جذب آلودگی‌های خاک، آب و هوا مورد استفاده قرار گیرند. عوامل کنترل‌کننده رئولوژی، سیالات تیکسوتروپیک، رنگ‌ها و سایر مواد می‌توانند برای اصلاح رس به کار روند.

روش‌های مختلفی برای انجام این اصلاحات وجود دارد:

۱. جذب
۲. تبادل یون‌های معدنی با یون‌های

توجه قرار گرفته است. هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی یکی از مصداق‌های بارز این ترکیب نانوتکنولوژی و علوم زیستی است. [۱]

در هیدروژل‌های بر پایه نشاسته و مونومرهای آکریلاتی، زنجیره‌های آکریلیک اسید و نشاسته پیوند (graft) می‌شود. برای بهبود خواص مکانیکی، جذب، خاصیت جذب و واجذب و سایر موارد مشابه از نانوذرات به عنوان پرکننده استفاده می‌شود. [۳]

### ۱-۱- انواع هیدروژل [۱]:

به صورت کلی دو نوع هیدروژل داریم: شیمیایی (ترموست) و فیزیکی (ترموپلاست)

در نوع شیمیایی کراس‌لینک به صورت پیوند کوالانسی و با شیوه‌های مختلف تشکیل می‌شود. می‌توان فرایند پلیمریزاسیون را در حضور یک عامل کراس‌لینک انجام داد و یا زنجیره‌های پلیمر را در حضور عامل کراس‌لینک و با کمک روش‌هایی مثل تابش نور UV شبکه‌ای کرد.

در نوع فیزیکی، زنجیره‌های پلیمر آمورف و آب‌دوست با کمک نیروهای بین مولکولی و غیر کوالانسی مثل واندروالس یا پیوند هیدروژنی کنار هم قرار می‌گیرند.

ژل‌های شیمیایی در آب متورم می‌شوند اما حل نمی‌شوند. اما ژل‌های فیزیکی حل شده و در اثر حرارت ذوب می‌شوند.

از جمله کاربردهای هیدروژل در صنایع کشاورزی (کود آهسته رهش)، انتقال دارو، جذب رنگ و یون و تصفیه و همچنین سوپر جاذب هاست.

### ۲- اجزا:

اجزا به صورت کلی شامل پلی ساکارید (در اینجا نشاسته)، مونومر سنتزی آب‌دوست (مثل آکریلیک اسید)، نانوذره (مثل نانوذرات رس) و یک عامل کراس‌لینکر ثانویه (مثل اپی کلرو هیدرین) است.

### ۱-۲- نانوذرات:

نانو مواد را می‌توان به دسته‌های مختلفی تقسیم کرد:

نانوذرات کربنی (مثل گرافن، گرافن اکسید، CNTها و...)

نانوذرات پلیمری (دندریمرهای و پلیمرهای شاخه‌ای)

نانوذرات معدنی/سرامیکی (سیلیکات‌ها و کلسیم فسفات)

نانوذرات فلزی/اکسید فلزی (طلا، نقره و اکسیدهای آهن) [۱]

نانوذرات به صورت عمده شامل انواع رس‌های

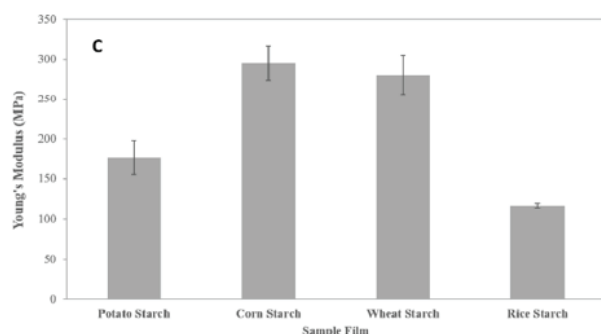


نشاسته بسته به منبع استخراجی خود دارای خواص متفاوتیست که می‌توانند روی خواص محصول نهایی اثر گذار باشند.

از جمله این موارد عبارتند از: دانه‌بندی، توانایی تشکیل فیلم، برهم‌کنش با آب و ساختار کریستالی. در جداول زیر برخی از خواص نشاسته بر اساس منبع استخراج آن آورده شده است: [۶]

Sample Film	Thickness (mm)	Water Content (%)	Water Solubility (%)	Opacity (A <sub>600</sub> /mm)
Potato	0.183 ± 0.014	14.40 ± 0.34	29.74 ± 0.24	0.61 ± 0.06
Corn	0.216 ± 0.012	10.78 ± 0.68	27.88 ± 0.58	1.56 ± 0.01
Wheat	0.222 ± 0.009	12.65 ± 0.57	32.57 ± 2.04	0.93 ± 0.07
Rice	0.211 ± 0.024	12.39 ± 0.59	32.25 ± 2.74	0.90 ± 0.07

### جدول ۱: خواص تشکیل فیلم و برهم‌کنش با آب



### نمودار ۱: مدول یانگ و خواص مکانیکی

	Potato Starch		Corn Starch		Wheat Starch		Rice Starch	
	2θ	Width	2θ	Width	2θ	Width	2θ	Width
Peak 1	17.10	1.98	17.00	1.74	17.20	2.35	17.40	3.30
Peak 2	19.70	3.56	19.60	3.10	19.75	3.09	19.85	3.01
Peak 3	21.50	0.24	21.45	0.18	21.50	0.24	21.45	0.20
Peak 4	22.75	3.38	22.05	3.76	22.60	3.69	22.20	4.70

### جدول ۲: پارامترهای شبکه بلور از طیف‌سنجی

#### XRD

### ۲-۳- مونومر سنتزی آب‌دوست:

استفاده از مونومر معمولاً به کامپوزیت نیز ارتباط دارد. اما انواع مونومرهای آب‌دوست برای تشکیل پلیمر یا کopolymerهای آب‌دوست می‌تواند استفاده شود. از جمله آنها آکرلیک اسید [۷] و آکریل آمید [۸] و همچنین اپوکسی متاکریلات و ۲-هیدروکسی متاکریلات (HEMA) [۹] هستند. متاسفانه هیچکدام از این ترکیبات در ایران تولید نمی‌شوند و در صورت نیاز به مقدار زیاد ناچار به واردات یا تولید آن هستیم.

هیدروژل‌ها به کمک پلیمریزاسیون کراس‌لینک می‌شوند. کنترل میزان کراس‌لینک، توانایی تورم هیدروژل را کنترل می‌کند. فرایند پلیمریزاسیون می‌تواند با روش‌های مختلفی مثل پلیمریزاسیون تراکمی (مرحله‌ای) یا رادیکال آزاد (زنجیری) انجام شود. پلیمریزاسیون زنجیری خود به شیوه‌های مختلفی مثل گرمایی، تابشی، نوری یا پلاسما انجام می‌شود. پلیمریزاسیون نوری مزایای زیادی

استفاده از یون‌های آلکیل آمونیوم برای بهبود خواص رس بسیار پرکاربرد است. انواع مختلفی از این یون‌ها موجود است:  $+NH_2R_2$  و  $+NH_3R$  و  $+NHR_3$  و  $+NR_4$  که هر یک می‌توانند با توجه به نوع ماده معدنی استفاده شوند. رس‌های معدنی با جذب این ترکیبات فاصله میان لایه‌ای (Basal) خود را افزایش داده و نسبت به رس فراوری نشده، توانایی جذب بیشتری دارند و آستانه اشباع شدنشان بالاتر است.

بسیاری از ترکیبات معدنی برای جذب رنگ اصلاح می‌شوند. برای مثال هگزادسیل تریمتیل آمونیوم بنتونیت (HDTMA) از قرار دادن کاتیون های آلکیل آمونیوم در بنتونیت بدست می‌آید. این ترکیب در مقایسه با سدیم بنتونیت (که فرم رایج این کانی است) قابلیت جذب رنگ بسیار بالایی دارد. بنتونیت می‌تواند با ستیل تری متیل آمونیوم نیز اصلاح شود. اصلاحات انجام شده روی کانی، قیمت آن را بالا می‌برد اما از طرف دیگر توانایی جذب آن را نیز بهبود می‌بخشد. علاوه بر بنتونیت از مونتموریونیت نیز استفاده می‌شود.

### ۲-۱-۲- هیدروژل پلیمر/رس

هیدروژل یک شبکه ۳ بعدی شامل گروه های آبدوست و آب‌گریز است. عملکرد یک هیدروژل به حضور گروه های آبدوست مثل COOH و OH ارتباط دارد. این گروه‌ها ظرفیت هیدروژل و میزان فشار اسمزی ایجاد شده را کنترل می‌کنند. از سدیم بنتونیت یا مونتموریونیت اصلاح‌شده برای بهبود خواص مکانیکی استفاده می‌شود. در این مورد در بخش ۲-۲ به تفصیل صحبت شده است. [۴]

علاوه بر مواد پلیمری می‌توان از عوامل کراس‌لینک‌کننده مجزا مثل اپی کلرو هیدرین استفاده کرد [۵]

### ۲-۲- پلی ساکارید:

پلی ساکاریدها به خاطر خاصیت زیست تخریب پذیری، ارزان بودن و سمی نبودن بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. [۵]

در این پروژه پلی ساکارید مورد استفاده نشاسته است. نشانه از منابع مختلفی بدست می‌آید. خوشبختانه بسیاری از انواع نشاسته در ایران تولید می‌شوند.

$$\text{Adsorption degree\%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100$$

که در آن  $C_0$  غلظت اولیه ماده و  $C_e$  غلظت ماده در حالت تعادلیست. برای تعیین این غلظت از روش‌هایی مثل طیف سنجی UV-vis استفاده می‌شود. [۴]

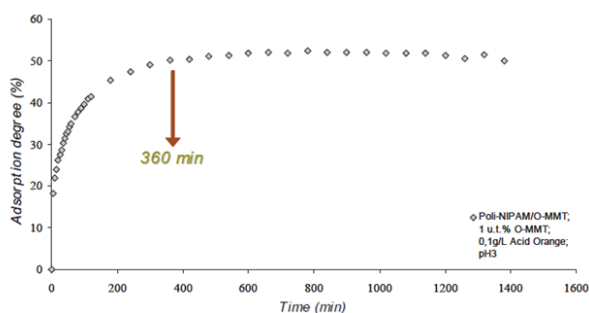
اما برای جذب فلزات سنگین پارامتر دیگری به نام ظرفیت خروج یون فلزی به شکل زیر تعریف می‌شود.

$$\text{Metal Ion Removal Capacity} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_i - C_t) * V}{M}$$

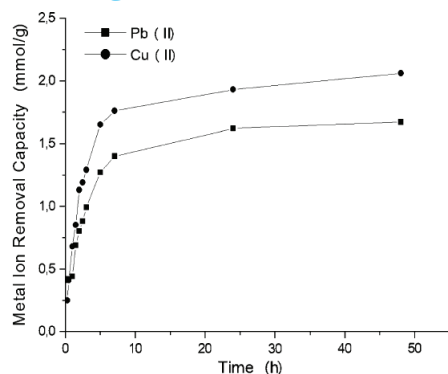
که  $C_i$  غلظت اولیه یون فلزی در محلول،  $C_t$  غلظت یون فلزی پس از خروج در محلول بر حسب mmol/L است.  $V$  حجم محلول بر حسب L و  $M$  نیز جرم مجموعه کوپلیمر یا پلیمر پیوند خورده به فیبر معدنی بر حسب g است. [۱۰]

۳-۱-۳ سینتیک جذب:

با رسم میزان درجه جذب بر حسب زمان، می‌توان به اطلاعات سینتیکی جذب توسط نمونه دست یافت. در ابتدا این روند بسیار سریع بوده اما با نزدیک شده به میزان تعادلی سرعت کاهش پیدا می‌کند. [۴]



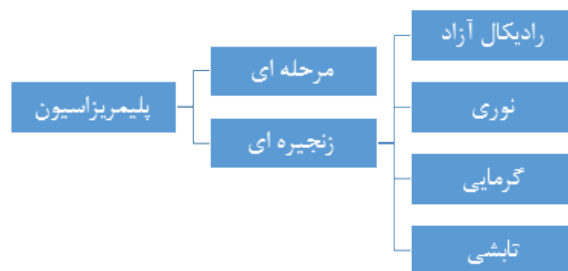
نمودار ۴: بررسی سینتیک جذب رنگ یک نمونه هیدروژل نانوکامپوزیتی



نمودار ۵: سنتیک جذب یون‌های فلزی سنگین

دارد که از جمله آن‌ها دوستداری محیط زیست، کنترل‌پذیری دما و موقعیت پلیمریزاسیون و تولید حداقل گرما در مقایسه با سایر روش‌هاست. [۴]

یک روش مشابه استفاده از تابش گاما است. این فرایند به عنوان یک فرایند پاک مطرح شده است. زیرا نیازی به ماده شیمیایی نداشته و محصولات جانبی کمتری تولید می‌کند. همچنین امکان بکارگیری آن در هر دمایی وجود دارد. [۸]



نمودار ۲: انواع پلیمرها و روش‌های آغاز

پلیمریزاسیون زنجیره ای

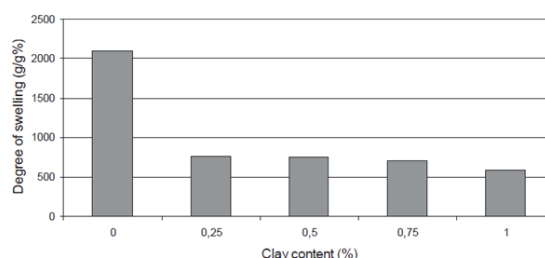
۳- ویژگی‌ها و پارامترها:

۳-۱-۱-۳ درجه تورم تعادلی (EDS) [۴]

$$\text{EDS\%} = \frac{W_s - W_d}{W_d} * 100$$

$W_s$  وزن نمونه متورم و  $W_d$  وزن نمونه خشک است. با قرار دادن نمونه در آب مقطر و مقایسه وزن آن‌ها قبل و پس از جذب آب، این پارامتر تعیین می‌شود.

با افزایش میزان نانورس، میزان تورم کاهش پیدا می‌کند. با افزایش چگالی، توانایی جذب آب در قسمت‌های آب‌دوست کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه میزان تورم نیز کم می‌شود.

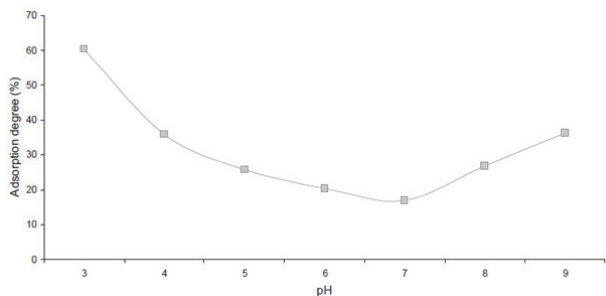


نمودار ۳: اثر میزان رس بر درجه تورم تعادلی

۳-۱-۲ درجه جذب:

در حالت کلی این میزان به شکل زیر تعریف

می‌شود:

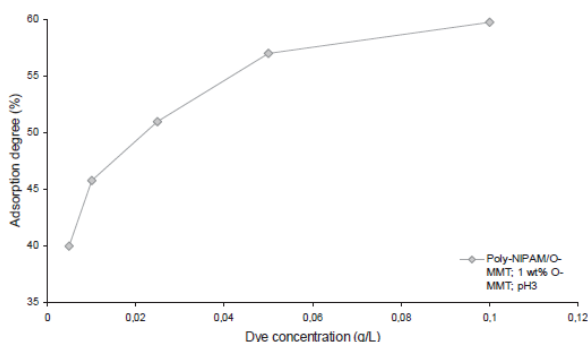


### نمودار ۷: درجه جذب در pH های مختلف برای یک نانوکامپوزیت

روند مشابهی برای سیستم های جذب یون فلزی [۱۰] و همچنین سیستم های آنتی باکتریال [۵] مشاهده می شود.

۳-۲-۲) غلظت اولیه:

میزان غلظت اولیه رنگ یا یون فلزی روی میزان جذب نهایی اثرگذار خواهد بود. مسلماً با افزایش غلظت، تعداد یون های مورد نظر و جذبشان توسط هیدروژل ما بیشتر می شود.



### نمودار ۸: اثر غلظت اولیه رنگ بر درجه جذب [۴]

۳-۲-۳) سایت های فعال:

با افزایش میزان فیلر معدنی، سایت های فعال جذب بیشتر شده و میزان جذب نیز افزایش پیدا می کند. اما همانطور که در بخش ۴-۱-۱ گفته شد، اگر این میزان از حدی بیشتر شود، میزان تورم نمونه کاهش یافته و باید به یک مقدار بهینه برسیم. [۴]

۳-۲-۴) اثر الکترولیت:

حضور الکترولیت هایی مثل NaCl روی میزان جذب اثرگذار خواهد بود. حتی استفاده از الکترولیت هایی با ظرفیت های مختلف مثل NaCl و CaCl<sub>2</sub> و AlCl<sub>3</sub> روی میزان جذب آب اثرگذار خواهد بود. [۵]

### ۴-مدل سازی:

۴-۱-مدل ترمودینامیکی:

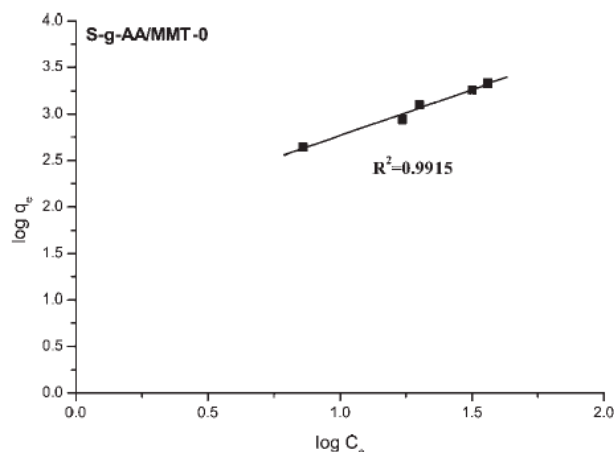
بر اساس موازنه انرژی (مثل انرژی آزاد گیبس، فشار اسمزی، پتانسیل شیمیایی و...) برای هیدروژل،

با رسم نمودار ظرفیت جذب بر حسب غلظت تعادلی در غلظت های تعادلی مختلف می توان پارامترهای سینتیک جذب را بدست آورد.

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n}$$

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

که همان ظرفیت جذب است. با رسم نمودار و تعیین شیب و عرض از مبدا می توان پارامترها را تعیین کرد. [۷]



### نمودار ۶: یک نمونه از روند تعیین پارامترهای سینتیک جذب

۳-۱-۴) مورفولوژی و پیوند خوردن:

دانه بندی یا مورفولوژی نانوکامپوزیت بدست آمده و میزان پیوند خوردن پلیمر به آن بسیار حائز اهمیت است.

برای بررسی مورفولوژی از روشهایی مانند SEM استفاده می شود. [۴]

همچنین استفاده از طیف سنجی IR برای بررسی گروه های عاملی و میزان پیوند خوردن و XRD برای بررسی ساختار بلوری اهمیت دارد. [۷]

۳-۲) پارامترهای اثرگذار

۳-۲-۱) اثر pH

pH یکی از مهم ترین عوامل کنترل کننده جذب است. زیر با تغییر pH بار گونه ها تغییر کرده و میزان جاذبه الکتروستاتیکی دچار تغییر می شود. معمولاً سیستم های نانوکامپوزیتی دارای یک pH بهینه برای بیشترین میزان جذب هستند. [۴]

می‌توان وضعیت هیدروژل در حالت تعادلی و میزان حلال جذب شده را بررسی کرد. [۱۱]  
 برای پیاده‌سازی این ترم‌های مختلف انرژی را در نظر می‌گیریم. تمامی ترم‌ها به صورت فشاری (انرژی به واحد حجم) نوشته است.

الف) انرژی آزاد ناشی از اختلاط حلال با هیدروژل: این معادله طبق نظریه فلوری هاگینز بدست می‌آید.  $\pi$  انرژی آزاد اختلاط (به فرم فشاری)،  $R$  ثابت جهانی گازها،  $T$  دمای مطلق،  $V_1$  حجم مولی حلال،  $\Phi$  کسر حجمی پلیمر در هیدروژل متورم‌شده و  $\chi$  ضریب برهم‌کنش پلیمر و حلال است.

$$\pi_{mix} = -\frac{RT}{V_1} (\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2)$$

ب) انرژی ناشی از تغییر شکل الاستیک: بر اثر تغییر شکل الاستیک نمونه (طبق مدل زنجیری گوسین)، تغییرات انرژی سیستم (به فرم فشاری) از رابطه زیر پیروی می‌کند:

$$\pi_{el} = -\frac{RT}{V_1} N_c^{-1} (\phi^{1/3} \phi_0^{2/3} - \phi/2)$$

که در آن  $N_c$  متوسط تعداد سگمنت‌ها در زنجیره شبکه است.  $\Phi^*$  نیز کسر حجمی پلیمر در حالت اولیه هیدروژل (قبل از تورم) است.  
 ج) انرژی ناشی از یونیزاسیون:

$$\pi_{ion} = (fRT/\bar{V}_r) \phi$$

که  $f$  چگالی بار هیدروژل و  $V_r$  حجم مولی مونومر است.  
 با در نظر گرفتن اینکه در حالت تعادلی، انرژی آزاد گیبس برابر صفر است [۱۲]

$$\pi = \pi_{mix} + \pi_{el} + \pi_{ion} = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial V}\right)_{T, n_i}$$

و جایگذاری معادلات بالا داریم: [۱۱]

$$\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2 + N_c^{-1} [\phi^{1/3} \phi_0^{2/3} - \phi/2] - V_1 \frac{f}{\bar{V}_r} \phi = 0$$

که از آن معادله مشهور فلوری رنر نیز استخراج

می‌شود.

کایکارا (Caykara) در سال ۲۰۰۳ معادله‌ای دقیق‌تر برای مدل‌سازی هیدروژل‌هایی متشکل از اسیدهای تک‌ظرفیتی، بیان کرد:

$$\left[ \frac{K_a}{10^{-pH} + K_a} \right]^2 \frac{V_1 f_i^2}{4\bar{V}_r^2} - \phi^{-2} \ln(1 - \phi) - \phi^{-1} = \chi + \frac{(1 - 2/\Omega) V_1 \rho \phi_0^{2/3} \phi^{-5/3}}{\bar{M}_c}$$

که  $K_a$  ثابت تفکیک اسید،  $pH$  محیط اطراف هیدروژل،  $I$  قدرت یونی محلول،  $\Omega$  عاملیت نقاط کراس‌لینک و  $M_c$  جرم بین دو کراس‌لینک است. [۱۱]

برای محاسبه  $\chi$  علاوه بر روش‌های محاسباتی مثل استفاده از مشخصه حلالیت ( $\delta$ ) [۲] می‌توان از معادلاتی مثل معادله زیر استفاده کرد: [۱۲]

$$\chi = -\frac{\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + v_e V_1 (\phi_2^{1/3} - 2\phi_2 f^{-1})}{\phi_2^2}$$

که  $f$  عاملیت کراس‌لینکر و  $v_e$  چگالی موثر کراس‌لینک‌هاست.  
 ۲-۴- مدل انتقالی:

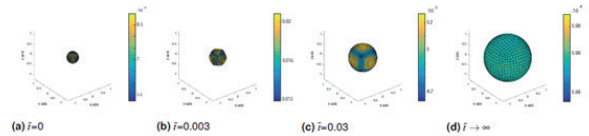
این مدل بر اساس انتقال جرم و نفوذ مولکولی عمل می‌کند. با توصیف توزیع غلظت یون‌های مختلف در بیرون و داخل هیدروژل، مدل می‌تواند وضعیت هیدروژل را، چه در حالت گذار و چه در حالت تعادلی، توصیف کند. تفاوت غلظت یون‌ها موجب ایجاد فشار اسمزی، تنش روی هیدروژل و تغییر حجم آن متناسب با شار یونها می‌شود. [۱۱]  
 ۳-۴- نظریه چند فاز:

موازنه مومنتوم نشان می‌دهد که نیروهای وارد بر هیدروژل می‌توانند برابند تراکمی یا انبساطی داشته باشند. بر اساس این نظریه، تغییرات حجم الاستیک هیدروژل با نیروهای اصطکاکی وارد بر هیدروژل کنترل می‌شود. این نیروها در اثر جریان مایع که ماهیت مکانیکی، الکتریکی و شیمیایی دارد ایجاد می‌شوند. برای توصیف تغییر حجم هیدروژل از موازنه نیروهای اصطکاکی استفاده می‌شود. [۱۱]  
 ۴-۴- شبیه‌سازی مولکولی:

برای بررسی ایده‌آل هیدروژل، می‌توان با مدل‌سازی مولکولی، برهم‌کنش‌های گروه‌های آب‌دوست و آب‌گریز و یونی را در سطح اتمی بررسی کرد. این روش انرژی‌های مختلفی که در این



فرایند دخیل هستند را در نظر می‌گیرد. [۱۱] با در نظر گرفتن مدل‌سازی‌های ترکیبی می‌توان به نتایج دقیق‌تری دست یافت. برای مثال با استفاده از مدل ترمودینامیکی و مدل بالانس مومنتوم می‌توان تغییر شکل هیدروژل و تنش‌های وارده را در طی زمان بررسی کرد. علاوه بر این امکان در نظر گرفتن شکل اولیه هیدروژل (کروی، استوانه‌ای، مکعبی و...) نیز وجود دارد. [۱۳]



تصویر ۲: مدل‌سازی تورم یک قطعه هیدروژل کروی در زمان‌های مختلف

## ۵- کاربردها:

۵-۱- کاربردهای زیستی [۱]:

استفاده از هر یک از نانومواد یک ویژگی‌های منحصر به فرد به محصول می‌دهد:

پاسخ‌دهی در برابر میدان مغناطیسی، استحکام مولکولی (با زیاد کردن گره‌خوردگی پلیمر)، چسبندگی به سطوح، توانایی تولید میکروساخت (Microfabrication) و...

نانوذرات کربنی: این دسته از مواد بیشتر برای ایجاد خاصیت رسانایی استفاده می‌شوند. (مثل گرافیت و CNTها) اما به صورت کلی آب‌گریز هستند و روی سطح آنها گروه‌های آب‌دوست مثل OH یا COOH قرار می‌گیرد. همچنین گرافن اکسید خاصیت آب‌دوستی بیشتری دارد اما رسانایی الکتریکی کمی دارد. استفاده از نانوذرات یا کلاسترهای طلا در کنار گرافن اکسید کاهش یافته بستری مناسب برای انتقال دارو و ژن فراهم می‌کند.

نانوذرات پلیمری: این دسته شامل پلیمرهایی با شاخه‌های بسیار زیاد است که می‌تواند داروهای آب‌دوست و آب‌گریز، پروتئین‌ها و مواد فعال بیولوژیکی را به دام انداخته و نرخ آزادسازی آنها را کنترل کند. بسیاری از این مواد پلیمرهای قابل یونش‌اند. با تغییرات pH کانفورماسیون پلیمر عوض شده و ساختار آن تغییر می‌کند. به این ترتیب ماده نسبت به pH حساس می‌شود. انواع موادی که می‌توانند استفاده شوند عبارتند از: دندیرمها، لیپوزوم‌ها و نانوذله‌ها. برای مثال دارو یا DNA/RNA داخل لیپوزوم قرار می‌گیرد. سپس با یک پلیمر تخریب‌پذیر مخلوط شده و سپس کراس‌لینک می‌شود. این ترکیب یک

هیدروژل نانوکامپوزیتی است که می‌تواند به محل اثر داخل بدن منتقل شود.

نانوکامپوزیت‌های معدنی: ساختار بسیاری از مواد معدنی به گونه‌ایست که می‌تواند با یون‌های موجود در بدن (مثل فسفات) و همچنین برخی مواد بیولوژیکی (مثل آمینو اسیدها) برهم‌کنش کند. بنابراین استفاده از این مواد می‌تواند استحکام بسیار خوبی به بافت‌های تولید شده با کمک مهندسی بافت کند. استفاده از نانوکامپوزیت‌های کلسیم فسفات انتخاب خوبی برای شبیه‌سازی فرایند رشد استخوان است.

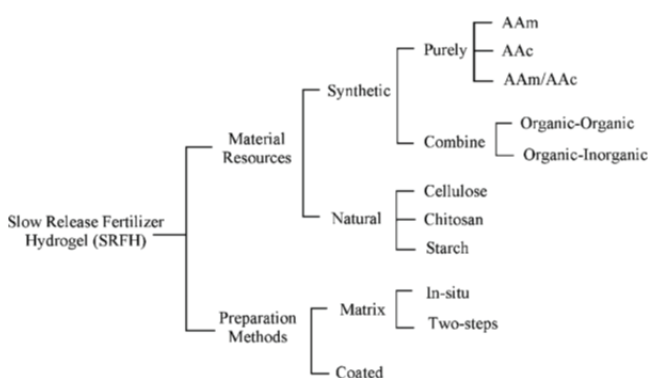
نانو کامپوزیت‌های فلزی: از جنس نقره، طلا و اکسیدهای فلزی مثل  $Fe_3O_4$ ، تیتان، آلومینا و... هستند. استفاده از این مواد ویژگی‌های منحصر به فردی به محصول می‌دهد:

خاصیت ضد باکتریایی: فلزاتی مثل مس و نقره خاصیت ضد باکتریایی داشته و محصول را در شرایط فیزیولوژیکی پایدار می‌کنند.

خاصیت مغناطیسی: وقتی از مواد مغناطیسی در ساختار هیدروژل استفاده می‌کنیم، با اعمال میدان مغناطیسی خارجی گرما ایجاد می‌کنند. در حالت عادی پلیمر با دارو در دمایی کمتر از LCST قرار دارد. با اعمال میدان مغناطیسی دما بالا رفته و وارد ناحیه ی جدایی فازی می‌شویم. به این ترتیب دارو از پلیمر جدا شده و فرایند انتقال دارو به صورت انتخاب شده انجام می‌شود. علاوه بر این هیدروژل ایجاد شده می‌تواند به کمک میدان مغناطیسی حرکت کرده و به بافت با ناحیه مورد نظر متصل شوند.

۵-۲- کاربرد در کشاورزی [۱۴]:

به صورت کلی می‌توان انواع کودهای آهسته‌رهش هیدروژلی را در دیاگرام زیر نشان داد:



نمودار ۹: انواع هیدروژل‌های آهسته‌رهش

پلی ساکاریدهای طبیعی مثل کیتین، نشاسته، سلولز، آرژینات و لیگنین می‌توانند منابع تجدیدپذیری برای هیدروژل‌ها باشند. امروزه بسیاری از پلیمرهای وینیلی قابل تخریب نیستند و مشکلات زیست محیطی ایجاد می‌کنند.

سلولز یکی از منابع مهم است که از پنبه، کاه گندم، تفاله‌های عاری از روغن پالم، چوب و... تامین می‌شود. پس از آن کیتوسان به عنوان یک منبع مناسب استفاده می‌شود. همچنین استفاده از نشاسته به عنوان یکی از منابع مناسب پس از سلولز در ساخت ابر جاذب های هیدروژلی کاربرد دارد.

SRFH کاملاً مصنوعی به صورت عمده از آکریل امید یا آکرلیک اسید یا کوپلیمر آن‌ها تشکیل شده است. تحقیقات و مدل‌سازی‌های آماری نشان داده میزان رهاسازی به میزان کراس‌لینک و اندازه هیدروژل ارتباط دارد.

این دسته شامل ترکیبی از مواد طبیعی و مصنوعیست. برای مثال یک دسته استفاده از سیستم مصنوعی طبیعی آلی-معدنی است. ترکیبات آلی الاستیسیته بالا، ویسکوزیته کم و انعطاف زیادی دارند. در حالی که ترکیبات معدنی سخت‌تر هستند. همچنین استفاده از مواد معدنی مثل رس، سبب کاهش قسمت تمام شده کود می‌شود.

این دسته از پلیمرهای مصنوعی و الیاف طبیعی تشکیل شده است. الیاف یا پلیمر طبیعی با پلیمر مصنوعی آلیاژ یا پیوند زده می‌شوند. استفاده از پلیمرهای طبیعی سبب کاهش قیمت محصول می‌شود.

روش‌های پلیمریزاسیون مختلفی مثل پلیمریزاسیون محلولی، سوسپانسیونی، نوری، رادیکال آزاد و... می‌تواند استفاده شود. افزودن کود به هیدروژل نیز به ۲ شکل انجام می‌شود: روش دومرحله‌ای و روش *in situ*.

در روش دو مرحله‌ای هیدروژل خشک در محلول کود غوطه‌ور می‌شود. سپس هیدروژل متورم‌شده خشک می‌شود. هر چند این روش نیاز به دو مرحله خشک کردن دارد، اما امکان کنترل بهتر

در روش *in situ* همه مواد به همراه کود در ظرف واکنش ریخته شده و کود در طی فرایند پلیمریزاسیون در ماتریس هیدروژل به دام می‌افتد. این روش از نظر اقتصادی و زمانی صرفه است اما به یک مرحله خشک کردن نیاز دارد. در روش اول امکان انجام واکنش‌های جانبی کمتر است.

این دسته می‌تواند با هر دو روش دومرحله‌ای و *in situ* تشکیل شود. استفاده از هر کدام از روش‌ها در میزان جذب آب و رهایش ماده موثر اثرگذار خواهد بود.

این دسته از کوت کردن کود جامد با یک ماده بی‌اثر به منظور کاهش نرخ حل شدن ایجاد می‌شود. نرخ حل شدن به شدت به ماده کوت‌کننده وابسته است. آب‌دوستی یا آب‌گریزی غشای ایجاد شده بسیار اثرگذار است. مواد متنوعی مثل پلی سولفون، پلی وینیل کلرید، پلی اتیلن، پلی استایرن و... برای کوت کردن استفاده می‌شود.

در این قسمت به بررسی روش‌های مورد استفاده برای سنجش محصول نهایی می‌پردازیم.

بررسی رفتار کود در شرایطی مشابه با خاک بسیار اهمیت دارد. تا کنون روش استاندارد برای بررسی مقدار کود آزاد شده از هیدروژل وجود ندارد. اما به صورت کلی می‌توان مقداری SRFH خشک را بدون هم زدن در آب مقطر ریخت. کود آزاد شده با کمک طیف‌سنجی UV-Vis یا رسانایی‌سنجی بر حسب زمان بدست می‌آید.

در زیر تصویری از روشی که مشابه الگوی گفته شده در بالا کار می‌کند، نشان داده شده است.

روش دیگری وجود دارد که در آن یک نمونه اوره (به عنوان نمونه خام) در یک ظرف و یک نمونه SRFH در ظرف دیگری قرار می‌گیرند. دو نمونه با مقداری معینی ماسه پوشیده شده و سپس روی آن‌ها آب شیر می‌ریزیم تا به ارتفاع معینی برسند. در نهایت شیر خروجی باز شده و میزان اوره خروجی در دو نمونه بررسی می‌شود. طبق انتظارات اوره رها شده از نمونه هیدروژلی کمتر است.

خیس و حاوی آب در خاک خشک قرار می‌گیرد تا به خاطر فشار اسمزی شروع به از دست دادن آب کند. با بررسی روند کاهش رطوبت کود می‌توان نرخ آزادسازی آب را اندازه گرفت.

رهاسازی آب می‌تواند به معنای رهاسازی کود باشد. زیرا کود قرارداده شده داخل هیدروژل به همراه آب خارج می‌شود.

۳-۴-۵- زیست تخریب پذیری:

زیست تخریب پذیری را در اینجا می‌توان به عنوان سرعت از بین رفتن پلیمر توسط میکروارگانیسم‌ها و آنزیم‌های خاک تعریف کرد. دو نوع هیدروژل زیست تخریب پذیر داریم:

(۱) بر پایه پلیمرهای طبیعی مثل هیالورانیک اسید، کیتوسان، آلژینات و... این دسته هرچند دارای خواص مناسبیست اما از نظر مکانیکی استحکام لازم را ندارد.

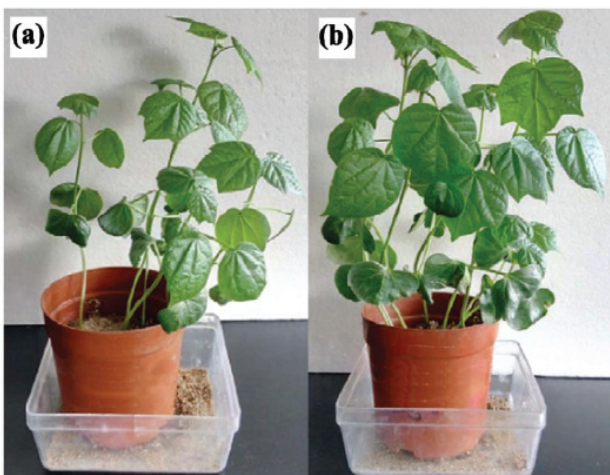
(۲) ترکیب پلیمرهای طبیعی و مصنوعی: بدین وسیله می‌توان استحکام و خواص مکانیکی هیدروژل را بهبود بخشید.

به صورت کلی نرخ تخریب هیدروژل ها ۵,۹٪ در شرایط هوایی در مدت ۵۰۰ روز اندازه گیری شده است.

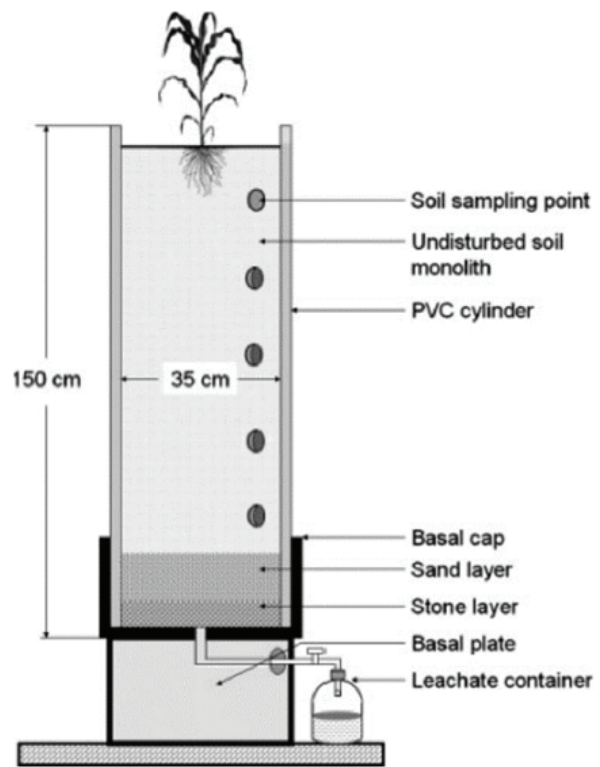
۴-۴-۵- عملکرد رشد گیاه:

تا زمانی که اثر کود ما بر گیاه مشخص نشود، ارزش کاری ما کم است. برای بررسی این اثر، مقداری SRFH خشک با خاک ترکیب شده و به دانه‌های گیاه افزوده می‌شود. الگوی رشد گیاه (مثل طول و عرض برگ‌ها) با نمونه بدون کود آهسته‌ریش مقایسه می‌شود.

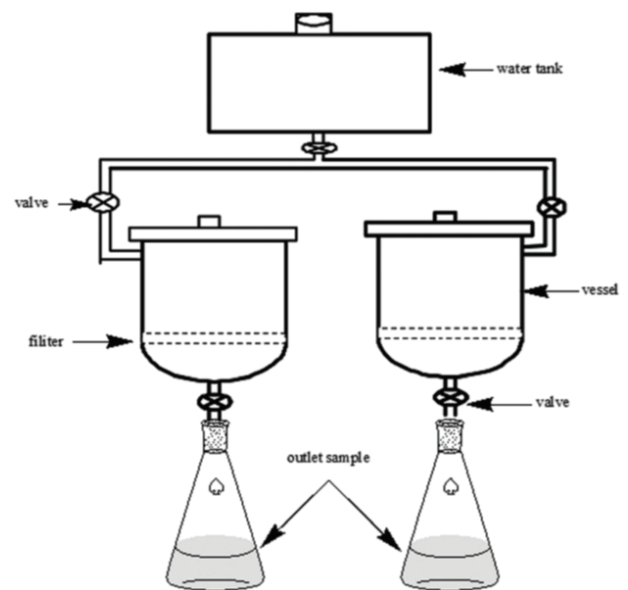
در تصویر زیر اثر کود آهسته‌ریش در شکل b بر گیاه پنبه کاملاً مشخص است.



تصویر ۵: (a) گیاه رشد کرده با کود معمولی (b) گیاه رشد کرده با کود آهسته رهش



تصویر ۳: سیستم بررسی عملکرد کود آهسته‌ریش



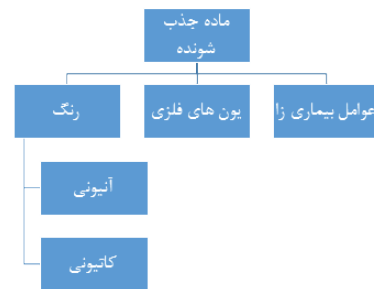
تصویر ۴: بررسی آهسته‌ریشی اوره توسط هیدروژل: یک سمت نمونه شاهد و یک سمت اوره داخل هیدروژل

۲-۴-۵- آزادسازی آب:

یکی از خواص مهم SRFH ها در کشاورزی توانایی نگهداری آب و سپس رهاسازی آن داخل خاک است.

میزان آب جذب شده می‌تواند با بررسی جذب آب نمونه کامل خشک اندازه‌گیری شود. برای اندازه‌گیری میزان آب رها شده، کود

موادی که قابلیت جذب دارند به چند دسته تقسیم می‌شوند. مهم‌ترین گام پیش از سنتز هیدروژل نهایی، تعیین ماده مورد جذب است.



### نمودار ۱۰: انواع مواد قابل جذب

۵-۵-۱- رنگ‌ها [۴]:

بیش از ۱۰۰ هزار نوع رنگ به صورت تجاری معادل ۷۰۰ هزار تن هر ساله به فروش می‌رسد. رنگ‌ها بر اساس بار خود به دو دسته تقسیم می‌شوند: آنیونی و کاتیونی. رنگ‌های آنیونی حاوی گروه‌های سولفونات ( $SO_3^-$ ) هستند. رنگ‌های کاتیونی حاوی بار مثبت ناشی از پروتون‌دار شدن گروه آمینی یا گوگردی هستند.

دسته مهمی از این رنگ‌ها، رنگ‌های واکنشی (Reactive Dyes) هستند که در صنایع مختلف کاربرد دارند.

به سه دلیل کلی این رنگ‌ها موجب آلودگی آب می‌شوند:

حدود ۲۰ تا ۳۰ درصد تولید کل رنگ‌ها مربوط به این دسته است.

بین ۱۰ تا ۵۰ درصد این رنگ‌ها در فرایند رنگ کردن از دست می‌رود.

پساب حاصل از این فرایند با کمک عوامل هوازی تصفیه می‌شود. اما این تصفیه به صورت کامل انجام نمی‌شود.

۵-۵-۲- یون‌های فلزی: [۱۰]

حذف یون‌های سنگین امروزه بیشتر از گذشته مورد توجه قرار گرفته است. این مواد با اثری که بر ارگانسیم‌های زنده می‌گذارند سمی هستند. روش‌های متنوعی مثل رسوبدهی شیمیایی، تبادل یون و اسمز معکوس برای جداسازی این یون‌ها استفاده می‌شوند. اما امروزه از پیوند زدن کوپلیمرها بر پلی ساکاریدها مثل نشاسته و سلولز ترکیباتی بدست می‌آید که می‌تواند به خروج این مواد از آب کمک کند.

۵-۵-۳- عوامل بیماری‌زا: [۵]

آلودگی‌های میکروبی یک مشکل بزرگ برای صنایع است. امروزه روش‌های متنوعی برای پاستوریزه کردن و گندزدایی آب‌ها پیشنهاد شده است. یکی از این روش‌ها استفاده از اکسیدهای فلزی مانند  $ZnO$ ،  $TiO_2$  و  $Al_2O_3$  و... است. همچنین مشخص شده  $ZnO$  آنتی باکتریایی بالایی دارد. قرار دادن این مواد در ساختار هیدروژل در کنار استفاده از پلی ساکاریدها موجب بدست آمدن ترکیبی می‌شود که توانایی بالایی در جذب آب داشته و می‌تواند برای گندزدایی آب استفاده شود.

### ۶- جمع بندی:

در ابتدا به تعریف هیدروژل نانوکامپوزیتی نشاسته و سپس به توصیف اجزای آن شامل مونومرسنتزی (معمولاً آکریلاتی)، کربوهیدرات، نانوذره و کراس لینکر ثانویه پرداختیم. سپس پارامترهای مختلف و تعیین‌کننده خواص هیدروژل مثل ظرفیت جذب، و سینتیک جذب و همچنین عوامل موثر روی آنها مثل pH، حضور الکترولیت و... را بررسی کردیم. در ادامه به انواع روش‌های مدل‌سازی هیدروژل شامل روش‌های ترمودینامیکی، انتقالی، مونتومی و شبیه‌سازی مولکولی و در نهایت کاربردهای مختلف هیدروژل در زمینه‌های مختلف کشاورزی، دارورسانی و جذب مواد مختلف (یون، رنگ و عوامل بیماری‌زا) پرداختیم.

این دسته از هیدروژل‌ها به سبب زیست‌تخریب‌پذیری، می‌توانند جایگزین هیدروژل‌های آکریلاتی باشند. اما با توجه به قیمت بالای نانوذرات و همچنین عدم تولید آکریلیک اسید در کشور، پیاده‌سازی طرح تولید این مواد در ایران برای کاربردهای مختلف بسیار دشوار است. با توجه به آمار گمرک و حجم بالای واردات سوپرجاذب‌های آکریلاتی، شاید بهتر باشد ابتدا به تولید آکریلیک اسید در ایران، و پس از تامین نیاز داخل به تولید چنین محصولاتی پردازیم.

### ۷- مراجع:

(تنها مراجع مهم ذکر شده است.)

۱. Rafieian, S., et al., A review on nanocomposite hydrogels and their biomedical applications. Science and Engineering of Composite Materials, 2018. 26.

3. Motamedi, E., et al., Synthesis and



swelling behavior of environmentally friendly starch-based superabsorbent hydrogels reinforced with natural char nano/micro particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019. 8: p. 103583.

4. Kurecic, M. and M. Smole, *Polymer Nanocomposite Hydrogels for Water Purification*. 2012.

5. Namazi, H., M. Hasani, and M. Yadollahi, Antibacterial oxidized starch/ZnO nanocomposite hydrogel: Synthesis and evaluation of its swelling behaviours in various pHs and salt solutions. *Int J Biol Macromol*, 2019. 126: p. 578-584.

9. Wang, J. and W. Wu, Swelling behaviors, tensile properties and thermodynamic studies of water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/epoxy methacrylate copolymeric hydrogels. *European Polymer Journal*, 2005: p. 1143-1151.

11. Li, H., *Smart hydrogel modelling*. 2009: Springer.

12. Ganji, F., S. Vasheghani Farahani, and E. Vasheghani-Farahani, Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review. *Iranian Polymer Journal*, 2010. 19: p. 375-398.

13. Yu, C., K. Malakpoor, and J. Huyghe, A three-dimensional transient mixed hybrid finite element model for superabsorbent polymers with strain-dependent permeability. *Soft Matter*, 2018. 14. Ramli, R., *Slow Release Fertilizer Hydrogel: a review*. *Polymer Chemistry*, 2019. 10.

