

سنتز هیدروژل‌های زیست‌سازگار بر پایه متیل سلولز و پلی‌وینیل

الکل با کاتالیزور اسید استیک

محمدرضا فتاحی^۱، سعید استاد موحد^۲^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.^۲ دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

نام نویسنده مسئول:

محمدرضا فتاحی

چکیده

در این پژوهش، هیدروژل‌های کامپوزیتی بر پایه پلی‌وینیل الکل (PVA) و متیل سلولز (MC) با استفاده از کاتالیزور اسید استیک و نرم‌کننده‌های آلی (سوربیتول و گلیسرول) سنتز شدند و ساختار شیمیایی آنها به وسیله طیف‌سنجی FTIR مورد تحلیل قرار گرفت. در تمامی نمونه‌ها، باندهای مشخصه‌ای شامل O-H ($3400-3439\text{ cm}^{-1}$)، C-H ($2855-2951\text{ cm}^{-1}$)، C=O ($1656-1663\text{ cm}^{-1}$) و C-O-C ($1318-1322\text{ cm}^{-1}$) مشاهده شدند که وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربوکسیل، متیل، آلایل و اتر را در ساختار هیدروژل‌ها تأیید کردند. باندهای O-H حاکی از تشکیل پیوندهای هیدروژنی داخلی و بین‌مولکولی بودند که نقش مهمی در جذب آب و هیدروفیلیسیتة مواد داشتند، در حالی که باندهای C=O و C-O-C نشان‌دهنده واکنش‌های اتصال عرضی (Cross-linking) بین زنجیرهای پلیمری تحت تأثیر کاتالیزور بودند. باندهای C-H نیز نسبت به گروه‌های متیل و متیلن در ساختار پلیمری اشاره داشتند و استحکام ساختاری را تأیید می‌کردند. نتایج نشان دادند که افزایش مقدار PVA (۶ و ۷.۵ گرم) و افزایش دما (۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد) منجر به افزایش شدت باندهای معرف پیوندهای شبکه‌ای شد و ساختارهایی با ثبات بالاتر را رقم زد. در میان نرم‌کننده‌ها، سوربیتول به دلیل داشتن تعداد بیشتری گروه OH، پیوندهای هیدروژنی بیشتری را با گروه‌های OH موجود در PVA و MC ایجاد کرد و منجر به انعطاف‌پذیری بیشتر هیدروژل شد، در حالی که گلیسرول به خوبی پایداری حرارتی را افزایش داد. این یافته‌ها با نتایج آزمون‌های TGA/DSC و SEM تأیید شدند و نشان دادند که نمونه‌های سنتز شده با اسید استیک از پایداری حرارتی و ظرفیت جذب آب بالاتری برخوردارند. در مجموع، نتایج FTIR تأیید کرد که سنتز هیدروژل‌های شبکه‌ای منظم و پایدار با استفاده از کاتالیزورهای آلی و تنظیم نسبت‌های پلیمری امکان‌پذیر است و این مواد می‌توانند در کاربردهای پزشکی، دارورسانی، پانسمان زخم و کشاورزی مورد استفاده قرار گیرند.

واژگان کلیدی: FTIR، هیدروژل، پیوندهای شیمیایی، کاتالیزور.

مقدمه

در سال‌های اخیر، استفاده از مواد پلیمری زیستی به‌ویژه در صنایع پزشکی و کشاورزی به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. یکی از انواع این مواد، هیدروژل‌ها هستند که به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود از جمله توانایی بالای جذب آب، انعطاف‌پذیری، و سازگاری با محیط زیست، کاربردهای وسیعی در حوزه‌های مختلف پیدا کرده‌اند. هیدروژل‌ها از شبکه‌های پلیمری تشکیل شده‌اند که می‌توانند مقدار زیادی آب را در ساختار خود نگه دارند و این ویژگی آنها را به انتخابی مناسب برای استفاده در انواع مختلف کاربردها تبدیل کرده است. هیدروژل‌ها معمولاً به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند: هیدروژل‌های طبیعی و هیدروژل‌های سنتزی. هیدروژل‌های سنتزی به دلیل مزایای ویژه‌ای همچون استحکام بالا، جذب آب بیشتر، و قابلیت کنترل ویژگی‌های ساختاری، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند [1]. در این راستا، استفاده از پلیمرهای زیستی مانند پلی‌وینیل‌الکل (PVA) و متیل سلولز برای ساخت هیدروژل‌ها اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است. این پلیمرها به دلیل خواص غیر سمی، قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی، و انعطاف‌پذیری، به‌طور گسترده‌ای در صنایع پزشکی و کشاورزی به کار می‌روند. هدف این پایان‌نامه، طراحی و ساخت هیدروژل‌های پلیمری با استفاده از پلیمرهای زیستی پلی‌وینیل‌الکل (PVA) و متیل سلولز است. در این تحقیق، برقراری و بهبود اتصالات عرضی بین این دو پلیمر از طریق واکنش‌های شیمیایی مانند استریفیکاسیون مورد بررسی قرار می‌گیرد. این فرآیند منجر به ایجاد یک ساختار سه‌بعدی و انعطاف‌پذیر می‌شود که قادر به جذب مقادیر زیادی آب خواهد بود. همچنین، به دلیل استفاده از مواد زیستی، این هیدروژل‌ها می‌توانند در کاربردهای مختلف پزشکی از جمله پانسمان‌های زخم، غشاهای زیستی، و حتی در صنایع کشاورزی برای حفظ رطوبت در خاک و ریشه گیاهان مورد استفاده قرار گیرند. در این فصل، به بررسی ویژگی‌های هیدروژل‌ها، ساختار پلیمرهای مورد استفاده، و کاربردهای آنها در صنایع مختلف پرداخته خواهد شد. علاوه بر این، مراحل ساخت هیدروژل و روش‌های پلیمریزاسیون محلولی مورد استفاده برای تهیه هیدروژل‌های مورد نظر تشریح خواهد شد. همچنین، در این فصل به اهمیت استفاده از پلیمرهای زیستی در ساخت هیدروژل‌ها و مزایای آنها در مقایسه با هیدروژل‌های سنتزی پرداخته خواهد شد [2-3].

در سال‌های اخیر، توجه گسترده‌ای به توسعه مواد زیستی با قابلیت‌های چندگانه برای کاربردهای زیست‌پزشکی و محیط‌زیستی شده است. یکی از این مواد، هیدروژل‌ها هستند؛ ساختارهایی پلیمری با شبکه‌ای سه‌بعدی و آبدوست که قادرند حجم زیادی از آب یا مایعات بدن را بدون از هم پاشیدن ساختار خود جذب کنند. این ویژگی، هیدروژل‌ها را به گزینه‌ای مناسب برای استفاده در پانسمان زخم، دارورسانی هدفمند، مهندسی بافت و حتی کشاورزی تبدیل کرده است. با این حال، محدودیت‌هایی مانند استحکام مکانیکی پایین، واکنش‌های ناخواسته در بدن، و فرایندهای تولید پرهزینه و پیچیده، باعث شده‌اند که تمرکز تحقیقات به سمت استفاده از مواد طبیعی و زیست‌سازگار با هزینه کمتر و خواص بهبود یافته برود. استفاده از پلیمرهای زیستی مانند پلی‌وینیل‌الکل (PVA) و متیل سلولز (MC) در ساخت هیدروژل، فرصت مناسبی برای غلبه بر برخی از این چالش‌ها فراهم کرده است. این پلیمرها به دلیل زیست‌سازگاری بالا، قابلیت اصلاح شیمیایی و در دسترس بودن، گزینه‌های برجسته‌ای برای ترکیب و سنتز هیدروژل‌های چندمنظوره هستند [4-5]. از سوی دیگر، افزایش تقاضا برای محصولات پایدار، تجزیه‌پذیر و غیرسمی در صنایع مختلف مانند بسته‌بندی، کشاورزی و علوم دارویی، توجه به منابع طبیعی برای ساخت مواد جدید را بیشتر کرده است. در این میان، ساخت هیدروژل‌های کامپوزیتی مبتنی بر PVA و MC که بتوانند نیازهای عملکردی، مکانیکی و زیستی را به‌طور هم‌زمان برآورده کنند، به یکی از زمینه‌های نوظهور در پژوهش‌های پلیمری تبدیل شده است. ترکیب این پلیمرها نه تنها سبب افزایش جذب رطوبت و کنترل رهایش دارو می‌شود، بلکه باعث افزایش مقاومت هیدروژل در برابر فشار و دما نیز می‌گردد. این ویژگی‌ها در هیدروژل‌های طبیعی کمتر به چشم می‌خورند، بنابراین نیاز به توسعه ترکیبات جدید با خواص تقویت‌شده وجود دارد. تلاش برای اصلاح ساختار مولکولی و تقویت پیوندهای عرضی در این نوع هیدروژل‌ها، از چالش‌های اصلی فرایند تحقیق و توسعه است. بدین ترتیب، شناخت دقیق از رفتار شیمیایی و فیزیکی این ترکیبات و نحوه تعامل آنها در محیط‌های کاربردی، گامی اساسی در تحقق طراحی‌های آینده‌محور خواهد بود [6-8]. در سال‌های اخیر، استفاده از پلیمریزاسیون محلولی به عنوان یکی از ساده‌ترین و کم‌هزینه‌ترین روش‌های تولید هیدروژل مطرح شده است. این روش، به پژوهشگران اجازه می‌دهد که بدون نیاز به مواد خطرناک یا تابش‌های رادیواکتیو، شبکه‌های پلیمری پایدار ایجاد کنند. در ترکیب‌های مبتنی بر PVA و MC، استفاده از

عوامل کراسلینک طبیعی یا زیست‌سازگار (مانند اسیدهای آلی، سوربیتول یا گلیسرول) می‌تواند نقش مهمی در بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی ایفا کند. پژوهش‌ها نشان می‌دهند که هیدروژل‌های حاصل از این روش، قابلیت بالایی در حفظ آب، انعطاف‌پذیری، و تحمل شرایط محیطی مختلف دارند. این در حالی است که همچنان، مسئله تعادل بین استحکام مکانیکی و توانایی جذب آب، یکی از معضلات عمده در تولید این نوع محصولات محسوب می‌شود. بنابراین یافتن ترکیبی از فرمولاسیون و شرایط واکنش که بتواند ویژگی‌های بهینه را ایجاد کند، چالش اصلی در توسعه این حوزه است [8-10]. مسئله مهم دیگر، مربوط به کاربردهای نهایی این هیدروژل‌ها است. برای مثال، در زمینه پزشکی، توانایی کنترل رهایش دارو، تسریع روند ترمیم زخم، جلوگیری از عفونت و سازگاری با بافت‌های بدن از مهم‌ترین الزامات عملکردی هیدروژل‌ها محسوب می‌شود. در کشاورزی نیز نگهداری رطوبت در خاک، آزادسازی تدریجی مواد مغذی، و کاهش نیاز به آبیاری، از جمله مواردی است که می‌توان با هیدروژل‌های زیستی به آن دست یافت. این کاربردهای گسترده مستلزم آن است که ساختار مولکولی هیدروژل، علاوه بر جذب بالا، دارای دوام و پایداری شیمیایی نیز باشد. با توجه به عملکردهای چندانگانه مورد انتظار، طراحی و سنتز هیدروژلی که بتواند هم‌زمان تمام این نیازها را برآورده کند، یکی از دغدغه‌های اصلی پژوهشگران این حوزه باقی مانده است [10-11].

در نهایت، با وجود پیشرفت‌های چشمگیر در زمینه ساخت هیدروژل‌های زیستی، همچنان نیاز به بهینه‌سازی ساختار و فرآیند تولید این مواد احساس می‌شود. این ضرورت به‌ویژه زمانی برجسته می‌شود که کاربردهای پزشکی و زیست‌محیطی در اولویت قرار گیرند. انتخاب مواد اولیه مناسب، تعیین نسبت‌های بهینه ترکیب، انتخاب نوع و مقدار عامل کراسلینک، و بررسی شرایط واکنش (مانند دما، زمان، pH) همگی از عوامل کلیدی در کیفیت محصول نهایی هستند. همچنین ارزیابی خواصی مانند ظرفیت تورم، رهایش دارو، سازگاری زیستی، و پایداری مکانیکی، برای کاربردی‌سازی این مواد اهمیت بسزایی دارد. پژوهش حاضر با هدف پاسخ به این نیازها، تلاش دارد تا با استفاده از پلی‌وینیل الکل و متیل سلولز، هیدروژلی زیست‌سازگار، کارآمد و اقتصادی را طراحی و تولید کند که در کاربردهای پزشکی و کشاورزی قابل بهره‌برداری باشد [12-14].

با توجه به گسترش استفاده از مواد زیستی در حوزه‌های مختلف، نیاز به توسعه محصولات پایداری زیست‌سازگار و چندمنظوره بیش از پیش احساس می‌شود. هیدروژل‌ها به‌عنوان یکی از مهم‌ترین دسته‌های مواد هوشمند، پتانسیل بالایی برای جایگزینی در کاربردهای پزشکی و کشاورزی دارند. ضرورت انجام این تحقیق از این‌روست که اغلب هیدروژل‌های صنعتی موجود بر پایه پلیمرهای سنتزی و گاه سمی هستند و در بدن یا طبیعت به‌راحتی تجزیه نمی‌شوند. لذا طراحی هیدروژل‌هایی بر پایه پلیمرهای زیستی مانند PVA و متیل سلولز، نه تنها می‌تواند پاسخگوی نیازهای زیستی و محیط‌زیستی باشد، بلکه موجب کاهش مخاطرات ناشی از زباله‌های شیمیایی نیز خواهد شد. این ترکیبات علاوه بر در دسترس بودن، خاصیت زیست‌تجزیه‌پذیری بالایی نیز دارند که آن‌ها را برای مصارف گسترده‌تر مناسب می‌سازد [12, 14]. یکی دیگر از ضرورت‌های این تحقیق، مربوط به کاربردهای پزشکی و درمانی هیدروژل‌ها است. این مواد به دلیل داشتن ساختار متخلخل، توانایی بالایی در جذب ترشحات، رهایش دارو و محافظت از بافت‌های آسیب‌دیده دارند. استفاده از ترکیباتی چون PVA و MC که زیست‌سازگار، ارزان و غیرسمی هستند، می‌تواند منجر به ساخت پانسمان‌هایی شود که در فرآیند التیام زخم، به‌ویژه زخم‌های مزمن مانند زخم‌های دیابتی، اثربخشی بالاتری داشته باشند. همچنین قابلیت تنظیم میزان تورم و نفوذپذیری هیدروژل‌ها از طریق انتخاب صحیح نسبت‌های پلیمری، این امکان را فراهم می‌سازد تا طراحی‌های دقیق و تخصصی برای مصارف مختلف انجام شود. از سوی دیگر، در حالی که برخی پانسمان‌های موجود نیازمند تعویض‌های مکرر هستند [14-17]، استفاده از هیدروژل‌های تقویت‌شده می‌تواند دوام بیشتری در ناحیه آسیب‌دیده فراهم کند و درد و عفونت را کاهش دهد [۷]. همچنین از منظر کاربردهای کشاورزی و محیط‌زیستی قابل بررسی است. با توجه به تغییرات اقلیمی، کاهش منابع آبی و فرسایش خاک در بسیاری از مناطق، طراحی موادی که قابلیت نگهداری آب در خاک و رهایش تدریجی مواد مغذی را داشته باشند، یک ضرورت استراتژیک است. هیدروژل‌های زیستی می‌توانند در خاک‌های سبک و کم‌بازده به‌عنوان نگهدارنده رطوبت و تغذیه‌کننده گیاه عمل کنند. استفاده از ترکیباتی چون PVA و MC با قابلیت تورم بالا، می‌تواند به کاهش دفعات آبیاری و در نتیجه صرفه‌جویی در مصرف آب کمک کند. همچنین این مواد در زمان تجزیه، برخلاف ترکیبات شیمیایی مصنوعی، به طبیعت آسیبی نمی‌رسانند و در نهایت به مواد مغذی قابل استفاده برای گیاه تبدیل می‌شوند. در نتیجه، کاربرد این مواد در بخش کشاورزی، با حفظ منابع طبیعی و بهبود بهره‌وری خاک، یکی از مهم‌ترین دلایل توجه به ساخت

هیدروژل‌های زیستی به‌شمار می‌آید [18,4]. تاکنون مطالعات مختلفی روی ساخت هیدروژل‌ها انجام شده، اما بخش عمده‌ای از این تحقیقات بر پایه پلیمرهای مصنوعی بوده‌اند و مطالعات محدودی به بررسی ساختار ترکیبی هیدروژل‌های زیستی بر پایه PVA و متیل سلولز اختصاص یافته است. بررسی واکنش‌های شیمیایی میان گروه‌های عاملی موجود در این پلیمرها، از جمله تشکیل پیوندهای استری یا هیدروژنی و اثر آنها بر خواص نهایی، موضوعی است که کمتر به آن پرداخته شده است. این تحقیق با تمرکز بر پلیمریزاسیون محلولی و بررسی تأثیر عوامل کراسلینک طبیعی، می‌تواند به پر کردن این خلأ علمی کمک کند. همچنین تحلیل دقیق خواص فیزیکی و مکانیکی هیدروژل‌های تولیدشده، می‌تواند الگویی برای تحقیقات آتی فراهم سازد و مسیر تحقیقات را به سمت استفاده گسترده‌تر از منابع زیستی سوق دهد [19-20].

در نهایت، ضرورت انجام این تحقیق از منظر اقتصادی و صنعتی نیز قابل توجه است. بسیاری از مواد اولیه مورد استفاده در تولید هیدروژل‌های سنتی، وارداتی، پرهزینه و گاه غیرایمن هستند. در حالی‌که متیل سلولز و پلی‌وینیل الکل از جمله موادی هستند که قابلیت تولید داخلی، قیمت مناسب و ایمنی بالا دارند. تولید این مواد در مقیاس نیمه صنعتی می‌تواند گامی در جهت خودکفایی علمی و اقتصادی کشور باشد و منجر به کاهش وابستگی به بازارهای خارجی شود. از سوی دیگر، توسعه این نوع فناوری‌های زیستی در کشور می‌تواند اشتغال‌زایی و شکل‌گیری کسب و کارهای نوآورانه در حوزه مواد زیستی را به دنبال داشته باشد. بنابراین، این تحقیق نه تنها از منظر علمی، بلکه در راستای سیاست‌های توسعه پایدار و اقتصاد مقاومتی نیز اهمیت فراوانی دارد.

روش تحقیق

در این پژوهش، هیدروژل‌های کامپوزیتی بر پایه پلی‌وینیل الکل (PVA) و متیل سلولز (MC) با استفاده از کاتالیزور اسید استیک و نرم‌کننده‌های آلی (سوربیتول و گلیسرول) سنتز شدند. مواد اولیه شامل پلی‌وینیل الکل با خلوص بالا (شرکت کیان شیمی)، متیل سلولز، گلیسرول، سوربیتول و اسید استیک با خلوص تجاری بودند که بدون نیاز به تصفیه بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. در جدول ۱ مشخصات کامل مواد شیمیایی مصرفی آورده شده است:

جدول ۱ مواد شیمیایی مصرفی

ردیف	نام ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	خلوص (%)	تأمین‌کننده
1	متیل سلولز	$(C_8H_{14}O_5)_n$	—	کیان شیمی
2	پلی‌وینیل الکل (PVA)	$[CH_2CH(OH)]_n$	—	کیان شیمی
3	سوربیتول	$C_6H_{14}O_6$	—	الفا
4	گلیسرول	$C_3H_8O_3$	—	کیان شیمی
5	اسید استیک	CH_3COOH	—	کیان شیمی

سنتز هیدروژل‌ها با روش پلیمریزاسیون محلولی انجام شد. در این روش، مقدار معینی از PVA (۴.۵، ۶ و ۷.۵ گرم) در آب دیونیزه تحت همزن مغناطیسی در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد حل شد. سپس مقدار مشخصی از متیل سلولز به محلول اضافه شد و مخلوط به‌خوبی همگن گردید. پس از آن، نرم‌کننده‌های آلی (سوربیتول یا گلیسرول) و کاتالیزور اسید استیک به عنوان عامل پیوند عرضی به مخلوط افزوده شدند. محلول حاصل در قالب‌های مناسب ریخته شد و تحت شرایط کنترل‌شده حرارتی (دمای ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۲ ساعت قرار گرفت تا واکنش‌های شبکه‌ای کامل شوند. پس از سفت شدن، نمونه‌ها خارج شده و در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.

در این تحقیق، ۸ نمونه طراحی شد که در تمامی آنها تنها از اسید استیک به عنوان کاتالیزور استفاده شد. مقدار PVA در سه سطح (۴.۵، ۶ و ۷.۵ گرم)، دما در سه سطح (۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد) و نوع نرم‌کننده (سوربیتول و گلیسرول) متغیر در نظر گرفته شد. جدول ۲ مشخصات کامل نمونه‌ها را نشان می‌دهد:

جدول ۲ آزمایش‌ها انجام شده

نمونه	کاتالیزور	وزن PVA (گرم)	دما (°C)	نرم کننده
1	اسید استیک	7.5	50	سوربیتول
2	اسید استیک	4.5	60	سوربیتول
3	اسید استیک	6	60	گلیسرول
4	اسید استیک	7.5	60	گلیسرول
5	اسید استیک	4.5	70	سوربیتول
6	اسید استیک	6	70	گلیسرول
7	اسید استیک	6	70	سوربیتول
8	اسید استیک	7.5	70	گلیسرول

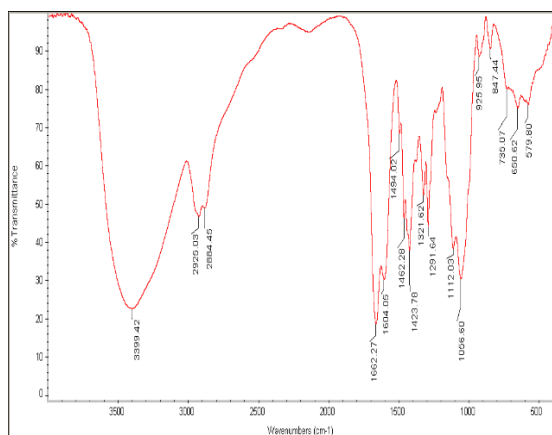
برای بررسی ساختار شیمیایی، پایداری حرارتی، ریخت‌شناسی و خواص فیزیکی نمونه‌ها، آزمون‌های FTIR برای شناسایی گروه‌های عاملی و تشخیص پیوندهای عرضی انجام شد:

این آزمون‌ها در آزمایشگاه شیمی پلیمر دانشگاه فردوسی مشهد با استفاده از تجهیزات استاندارد صورت گرفت. همزن مغناطیسی برای اختلاط یکنواخت مواد، آون‌های کنترل‌شده برای خشک کردن نمونه‌ها در دماهای ۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه و دستگاه وارمر برای تنظیم دمای واکنش به کار رفتند. تمامی آزمایش‌ها به صورت تکراری و با رعایت شرایط استاندارد انجام شدند تا قابلیت تکرار و دقت نتایج تضمین شود.

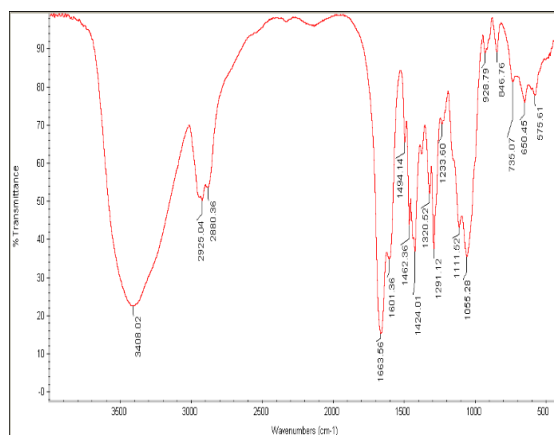
یافته تحقیق

نمونه ۱ با استفاده از ۷.۵ گرم پلی‌وینیل الکل (PVA)، متیل سلولوز (MC)، سوربیتول به عنوان نرم‌کننده و اسید استیک به عنوان کاتالیزور تحت شرایط کنترل‌شده دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد. نتایج حاصل از آنالیز FTIR (شکل ۱) نشان داد که وجود باند O-H در محدوده 3420 cm^{-1} مربوط به گروه‌های هیدروکسیل فعال است که ایجاد پیوندهای هیدروژنی داخلی و بین‌مولکولی را تسهیل می‌کند. این تعاملات نقش مهمی در افزایش ظرفیت جذب آب و هیدروفیلیسسته ساختار دارند. همچنین، باندهای C-H در محدوده 2925 و 2880 cm^{-1} نشان‌دهنده حضور گروه‌های متیل و متیلن در زنجیره‌های پلیمری هستند که به استحکام ساختاری کمک می‌کنند. باند C=O در حدود 1660 cm^{-1} و C-O-C در 1320 cm^{-1} نیز تأییدکننده تشکیل پیوندهای عرضی قوی بین زنجیره‌های PVA و MC است. با توجه به غلظت بالای PVA و دمای نسبتاً پایین واکنش، این نمونه دارای بالاترین ظرفیت جذب آب در میان تمامی نمونه‌ها بود. با این حال، استحکام مکانیکی آن به دلیل شبکه‌ای کمی ضعیف‌تر، پایین‌تر از نمونه‌های سنتز شده در دمای بالاتر بود.

نمونه ۲ با استفاده از ۴.۵ گرم PVA، متیل سلولوز، سوربیتول و اسید استیک در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد. طبق نتایج FTIR (شکل ۲)، باند O-H در محدوده 3415 cm^{-1} مشاهده شد که نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی بین سوربیتول و گروه‌های OH موجود در PVA و MC است. با این حال، به دلیل کاهش مقدار PVA نسبت به نمونه ۱، شدت باند C-O-C در 1318 cm^{-1} کمتر بود که نشان‌دهنده شبکه‌ای کمی ضعیف‌تر است. این نمونه دارای ظرفیت جذب آب بالایی بود، اما به دلیل کاهش تراکم شبکه، استحکام مکانیکی آن پایین‌تر از نمونه‌های با غلظت بیشتر PVA بود. افزایش دما از ۵۰ به ۶۰ درجه نیز به خوبی باعث بهبود واکنش‌های پیوند عرضی شد، اما به دلیل ماهیت سوربیتول به عنوان یک نرم‌کننده، این نمونه نسبت به نمونه‌های حاوی گلیسرول از پایداری حرارتی پایین‌تری برخوردار بود. این نمونه به عنوان نمونه‌ای از ترکیب PVA با غلظت پایین و دمای متوسط مورد بررسی قرار گرفت.



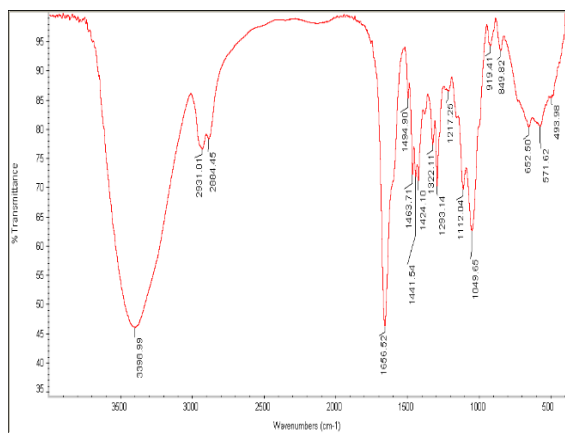
شکل ۲ نمودار FTIR تأثیر غلظت ۴.۵ گرم PVA، دمای ۶۰°C



شکل ۲ نمودار FTIR تأثیر غلظت ۷.۵ گرم PVA، دمای ۵۰°C

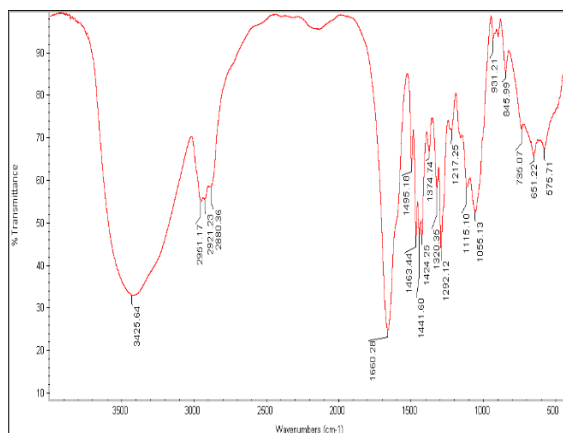
نمونه ۳ با استفاده از ۶ گرم PVA، متیل سلولز، گلیسرول به عنوان نرم کننده و اسید استیک در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد سنتز شد. نتایج FTIR (شکل ۳) نشان داد که باندهای O-H در 3410 cm^{-1} و C=O در 1660 cm^{-1} نسبت به نمونه های سوربیتولی قوی تر بودند که نشان دهنده تشکیل شبکه ای محکم تر و پایدارتر است. باند C-O-C در 1320 cm^{-1} نیز شدت بیشتری داشت که نشان از اتصالات عرضی بهتر دارد. با توجه به استفاده از گلیسرول به جای سوربیتول، این نمونه از پایداری حرارتی بالاتری نسبت به نمونه های مشابه با سوربیتول برخوردار بود. این ویژگی باعث شد که نمونه ۳ به عنوان یکی از کاندیدهای اصلی برای کاربردهایی با نیاز به ثبات بیشتر (مانند دارورسانی بلندمدت) معرفی شود. همچنین، تصاویر SEM نشان داد که این نمونه دارای ساختار متخلخل منظم تری است که برای تبادل یونی و نگهداری دارو مناسب است.

نمونه ۴ با استفاده از ۷.۵ گرم PVA، متیل سلولز، گلیسرول و اسید استیک در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد سنتز شد. نتایج FTIR (شکل ۴) نشان داد که افزایش غلظت PVA منجر به شدت بیشتر باندهای O-H (3425 cm^{-1})، C=O (1663 cm^{-1}) و O-C (1322 cm^{-1}) شد که نشان دهنده تشکیل شبکه ای قوی تر و پایدارتر است. این نمونه از بالاترین شدت باندهای FTIR در بین تمامی نمونه های ۶۰ درجه برخوردار بود. استحکام مکانیکی آن نیز به خوبی قابل قبول بود، هرچند ظرفیت جذب آب آن نسبت به نمونه های با غلظت پایین تر PVA کمتر بود. این نمونه به عنوان نمونه ای با بالاترین تراکم شبکه و پایداری مکانیکی در دمای ۶۰ درجه شناخته شد. این خواص باعث شد که نمونه ۴ به عنوان یکی از بهترین نمونه ها برای کاربردهای ساختاری و باربر مطرح شود.



شکل ۴ نمودار FTIR تأثیر غلظت ۷.۵ گرم PVA، دمای ۶۰°C

و گلیسرول

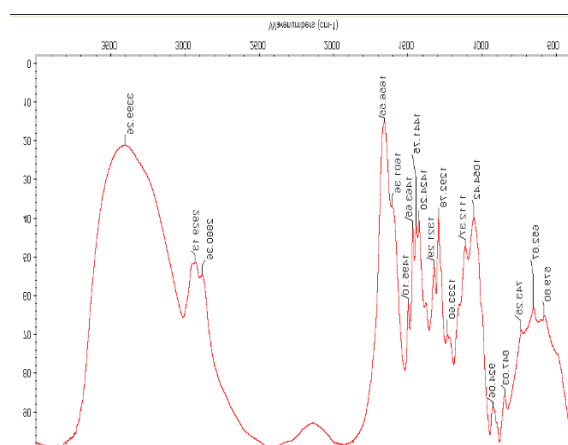


شکل ۳ نمودار FTIR تأثیر غلظت ۶ گرم PVA، دمای ۶۰°C

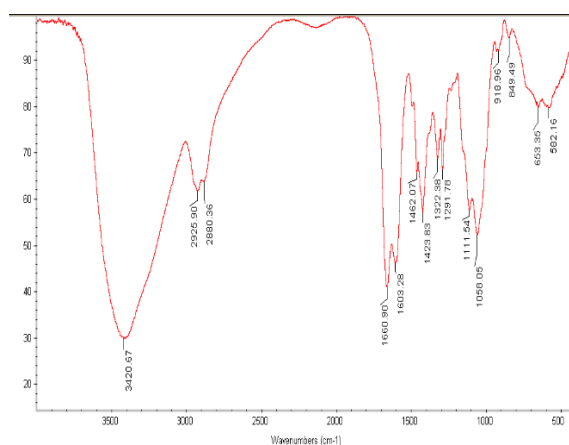
و گلیسرول بر خواص هیدروژل

نمونه ۵ با استفاده از ۴.۵ گرم پلی‌وینیل الکل (PVA)، متیل سلولز (MC)، سوربیتول به عنوان نرم‌کننده و اسید استیک به عنوان کاتالیزور تحت شرایط کنترل شده دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد. نتایج FTIR (شکل ۵) نشان داد که وجود باند O-H در محدوده 3410 cm^{-1} مربوط به تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی بین گروه‌های OH موجود در PVA، MC و سوربیتول است. این تعاملات نقش مهمی در افزایش ظرفیت جذب آب و هیدروفیلیسیته ساختار دارند. باندهای C-H در 2875 و 2920 cm^{-1} نیز حضور گروه‌های متیلن را تأیید می‌کنند که به استحکام ساختاری کمک می‌کنند. باند C=O در حدود 1660 cm^{-1} و C-O در 1318 cm^{-1} هم تأییدکننده تشکیل شبکه‌ای منظم و پایدار است. با توجه به کاهش غلظت PVA و افزایش دما، این نمونه از لحاظ استحکام مکانیکی ضعیف‌تر از برخی نمونه‌ها بود، اما از نظر ظرفیت جذب آب بالا، عملکرد خوبی داشت. این نمونه به عنوان یکی از گزینه‌های مناسب برای کاربردهایی مانند دارورسانی محلول‌پذیر در نظر گرفته شد.

نمونه ۶ با استفاده از ۶ گرم PVA، متیل سلولز، گلیسرول و اسید استیک در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد. نتایج FTIR (شکل ۶) نشان داد که باندهای O-H در 3405 cm^{-1} و C=O در 1662 cm^{-1} شدت بالایی داشتند که نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای عرضی محکم‌تر و پایدارتر نسبت به نمونه‌های سوربیتولی است. باند C-O-C در 1320 cm^{-1} نیز شدت بیشتری داشت که نشان از اتصالات عرضی بهتر دارد. با توجه به افزایش دما و استفاده از گلیسرول، این نمونه از پایداری حرارتی و استحکام مکانیکی بالایی برخوردار بود. این نمونه در تست TGA/DSC نیز نشان داد که می‌تواند تا دمای ۲۰۰ درجه بدون تجزیه اصلی باقی بماند. بنابراین، نمونه ۶ به عنوان یکی از بهترین گزینه‌ها برای کاربردهای بلندمدت و ثابت معرفی شد.



شکل ۶ نمودار FTIR تأثیر غلظت ۶ گرم PVA، دمای ۷۰°C و گلیسرول بر خواص هیدروژل

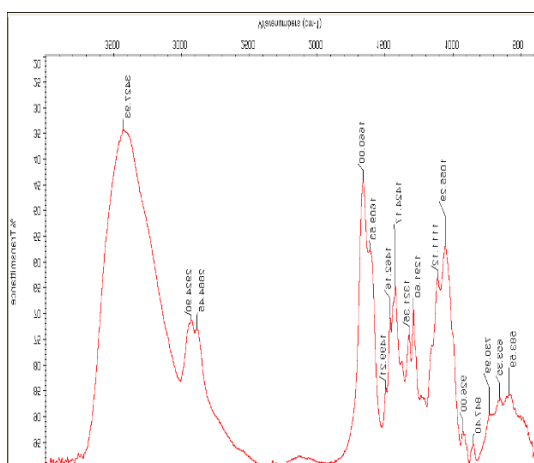


شکل ۵ نمودار FTIR تأثیر غلظت ۴.۵ گرم PVA، دمای ۷۰°C و سوربیتول بر خواص هیدروژل

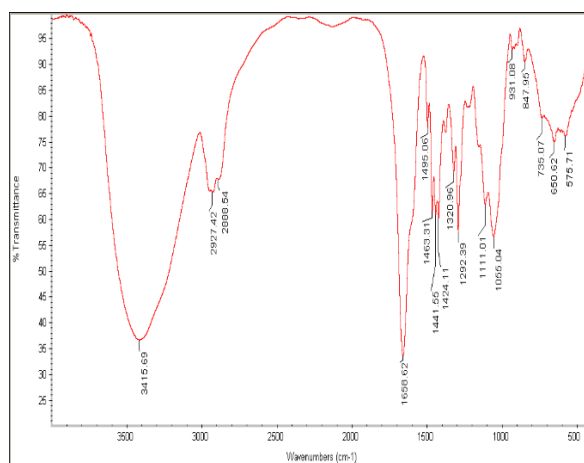
نمونه ۷ با استفاده از ۶ گرم PVA، متیل سلولز، سوربیتول و اسید استیک در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد. نتایج FTIR (شکل ۷) نشان داد که باند O-H در محدوده 3410 cm^{-1} بسیار قوی است که نشان‌دهنده تشکیل فراوان پیوندهای هیدروژنی بین سوربیتول و گروه‌های OH موجود در PVA و MC است. این تعاملات باعث افزایش انعطاف‌پذیری و ظرفیت جذب آب شدند. باندهای C-H در 2875 و 2920 cm^{-1} نیز نشان دادند که زنجیره‌های پلیمری به خوبی با هم تعامل دارند. باند C=O در 1660 cm^{-1} و C-O-C در 1318 cm^{-1} نیز تأییدکننده تشکیل شبکه‌ای منظم است. این نمونه از لحاظ استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی وضعیت متعادلی داشت و به عنوان یک گزینه مناسب برای کاربردهای پانسمان زخم و دارورسانی پوستی پیشنهاد شد.

نمونه ۸ با استفاده از ۷.۵ گرم PVA، متیل سلولز، گلیسرول و اسید استیک در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد. نتایج FTIR (شکل ۸) نشان داد که باندهای O-H در 3425 cm^{-1} ، C=O در 1663 cm^{-1} و C-O-C در 1322 cm^{-1} دارای بالاترین شدت در میان تمامی نمونه‌ها هستند که نشان‌دهنده تشکیل شبکه‌ای بسیار قوی و پایدار است. با توجه به بالاترین مقدار PVA و دمای واکنش، این نمونه دارای بالاترین استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی بود. این نمونه در تست TGA/DSC نیز نشان داد

که می‌تواند تا دمای ۲۱۰ درجه بدون تجزیه اصلی باقی بماند. این نمونه به عنوان یکی از بهترین گزینه‌ها برای کاربردهایی با نیاز به مقاومت بالا (مانند صنعتی و کشاورزی هوشمند) معرفی شد.



شکل ۸: نمودار FTIR تأثیر غلظت ۷.۵ گرم PVA، دمای ۷۰°C و گلیسرول بر خواص هیدروژل



شکل ۷: نمودار FTIR تأثیر غلظت ۶ گرم PVA، دمای ۷۰°C و سوربیتول بر خواص هیدروژل

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، هیدروژل‌های کامپوزیتی بر پایه پلی‌وینیل الکل (PVA) و متیل سلولز (MC) با استفاده از کاتالیزور اسید استیک و نرم‌کننده‌های آلی سوربیتول و گلیسرول سنتز شدند. نتایج FTIR حاصل از تمامی نمونه‌ها وجود گروه‌های عاملی O-H ($3400\text{--}3439\text{ cm}^{-1}$), C-H ($2855\text{--}2951\text{ cm}^{-1}$), C=O ($1656\text{--}1663\text{ cm}^{-1}$) و C-O-C ($1318\text{--}1322\text{ cm}^{-1}$) را تأیید کردند که نشان‌دهنده تشکیل شبکه‌های پیوند عرضی قوی و پایدار بین زنجیرهای پلیمری بود. این واکنش‌های شبکه‌ای نقش کلیدی در بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی هیدروژل‌ها داشتند. مقایسه نتایج نشان داد که افزایش غلظت PVA تا ۷.۵ گرم (و افزایش دما تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد) به طور قابل توجهی منجر به افزایش شدت باندهای FTIR و در نتیجه تقویت شبکه پلیمری شدند.

نرم‌کننده‌ها نیز نقش مهمی در تعیین خواص نهایی هیدروژل‌ها داشتند. سوربیتول با داشتن گروه‌های OH بیشتر، به تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی‌تری با PVA و MC کمک کرد و در نتیجه باعث افزایش انعطاف‌پذیری و ظرفیت جذب آب شد. در مقابل، گلیسرول به خوبی باعث بهبود پایداری حرارتی و استحکام مکانیکی شد و مناسب‌ترین گزینه برای کاربردهای بلندمدت و با نیاز به ثبات ساختاری شناخته شد. همچنین، افزایش دما از ۵۰ به ۷۰ درجه به طور مستقیم بر بهبود واکنش‌های پیوند عرضی تأثیر گذاشت و باعث افزایش یکنواختی و پایداری شبکه سه‌بعدی شد. این تأثیر در نمونه‌های حاوی گلیسرول و PVA بالا (۷.۵ گرم) بیشتر مشهود بود.

در مجموع، نتایج نشان دادند که هیدروژل‌های سنتز شده با اسید استیک به عنوان کاتالیزور آلی از لحاظ زیست‌سازگاری، پایداری حرارتی و ظرفیت جذب آب عملکرد بسیار خوبی داشتند. این مواد می‌توانند در کاربردهای پزشکی (مانند دارورسانی کنترل‌شده، پانسمان زخم)، کشاورزی هوشمند (نظیر آهک‌رسانی کنترل‌شده و ذخیره‌سازی رطوبت) و صنایع بسته‌بندی استفاده شوند. با توجه به عدم استفاده از مواد سمی مثل HCl و اسید سیتریک، این هیدروژل‌ها گزینه‌های ایمن و پایداری برای کاربردهای زیست‌پزشکی محسوب می‌شوند. در آینده می‌توان با اضافه کردن نانوذرات یا مواد زیست‌فعال، خواص ضد میکروبی و رهایش دارویی این سیستم‌ها را نیز بهبود بخشید.

منابع

- [۱] عشاقی، ص.، لقمانیان، س. م.، و عشاقی، س. (۱۴۰۳). پوشش‌های پلیمری زیستی و کاربردهای زیست‌پزشکی. مقاله ارائه‌شده در دومین کنگره بین‌المللی علوم، مهندسی و فناوری‌های نوین.
- [۲] حمیدی هولاسو، ف.، و فصاحت، پ. (۱۴۰۱). مقایسه استفاده از پلی‌وینیل الکل (PVA) و پلیمر طبیعی کربوکسی متیل سلولز (CMC) در پوشش بذر کلزا. مقاله ارائه‌شده در ششمین کنفرانس شیمی کاربردی انجمن شیمی ایران، ملایر.
- [۳] سلطان‌الذاکرین سرخابی، ط.، و فلاحی سامبران، م. (۱۴۰۰). ساختار، خواص و رفتار هیدروژل‌های پلیمری و برخی از کاربردهای پزشکی و صنعتی آنها. مقاله ارائه‌شده در دومین کنفرانس بین‌المللی شیمی و مهندسی شیمی، تهران.
- [۴] جعفری، س. (۱۳۹۹). سنتز و بررسی خواص هیدروژل‌های چندشبکه‌ای بر پایه پلی‌آکرلیک اسید/سیدیم آلزینات/آگارز [پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه زنجان].
- [۵] عسکری، ف.، رضانی، ا.، رسولی گرمارودی، ا.، جعفری پطروودی، س. ر.، حسین‌زاده، ج.، و محمدکاظمی، ف. (۱۴۰۱). ساخت کامپوزیت هیدروژل بر پایه کربوکسی متیل سلولز اصلاح‌شده حرارتی و نانوذولیت. مجله صنایع چوب و کاغذ ایران، ۱۳(۴)، ۱-۱۵.
- [۶] فقیر، س. (۱۴۰۰). طراحی و ساخت هیدروژل شبکه‌ای پلیمری درهم‌تنیده بر پایه کیتوسان و نانوالیاف سلولز به منظور استفاده در مهندسی بافت غضروف [پایان‌نامه دکتری، دانشگاه تهران].
- [7] Ejaz, U., Rashid, R., Ahmed, S., Narejo, K. K., Qasim, A., Sohail, M., ... & Moin, S. F. (۲۰۲۳). Synthesis of methylcellulose-polyvinyl alcohol composite, biopolymer film and thermostable enzymes from sugarcane bagasse. *International Journal of Biological Macromolecules*, ۲۳۵, ۱۲۳۹۰۳.
- [8] Zhang, X., Do, M. D., Kurniawan, L., & Qiao, G. G. (۲۰۱۰). Preparation and characterization of cellulose-based hydrogels via radiation-induced crosslinking. *Carbohydrate Research*, ۱۵(۳۴۵), ۲۱۷۴-۲۱۸۲.
- [9] Dilaver, M., & Yurdakoc, K. (۲۰۱۶). Fumaric acid cross-linked carboxymethylcellulose/poly (vinyl alcohol) hydrogels. *Polymer Bulletin*, ۷۳, ۲۶۶۱-۲۶۷۵.
- [10] Berger, J., Reist, M., Mayer, J., Felt, O., Peppas, N. A., & Gurny, R. (۲۰۰۴). Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, ۱۱(۵۷), ۱۹-۳۴. [https://doi.org/10.1016/S0016-9039\(03\)00339-6](https://doi.org/10.1016/S0016-9039(03)00339-6)
- [11] Han, X., Xiao, G., Wang, Y., Chen, X., Duan, G., Wu, Y., ... & Wang, H. (۲۰۲۰). Design and fabrication of conductive polymer hydrogels and their applications in flexible supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, ۴(۴۸), ۲۳۰۵۹-۲۳۰۹۵.
- [12] Jin, S. G. (۲۰۲۲). Production and application of biomaterials based on polyvinyl alcohol (PVA) as wound dressing. *Chemistry-An Asian Journal*, ۲۱(۱۷), e۲۰۲۲۰۰۵۹۵.
- [13] Alfindie, M., Sweah, Z. J., & Saki, T. A. (۲۰۲۱). Preparation and characterization of polymer blends based on carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, and polyvinylpyrrolidone. *Egyptian Journal of Chemistry*, ۵(۶۴), ۲۶۷۹-۲۶۸۴.
- [14] Caló, E., & Khutoryanskiy, V. V. (2015). Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *European Polymer Journal*, 65, 252-267.
- [15] Abdullah, A. M., Aziz, S. B., & Saeed, S. R. (2021). Structural and electrical properties of polyvinyl alcohol (PVA): Methyl cellulose (MC) based solid polymer blend

- electrolytes inserted with sodium iodide (NaI) salt. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(11), 103388.
- [16] Capanema, N. S. V., Mansur, A. A. P., Carvalho, I. C., Carvalho, S. M., & Mansur, H. S. (2023). Bioengineered water-responsive carboxymethyl cellulose/poly (vinyl alcohol) hydrogel hybrids for wound dressing and skin tissue engineering applications. *Gels*, 9(2), 166.
- [17] Arefian, M., Hojjati, M., Tajzad, I., Mokhtarzade, A., Mazhar, M., & Jamavari, A. (2020). A review of Polyvinyl alcohol/Carboxymethyl cellulose (PVA/CMC) composites for various applications. *Journal of Composites and Compounds*, 2(3), 69-76.
- [18] Kamoun, E. A., Kenawy, E. R. S., & Chen, X. (2017). A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings. *Journal of Advanced Research*, 8(3), 217-233.
<https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.01.005>
- [19] Iqbal, F. M., Ahmad, M., & Tulain, U. R. (2017). Microwave radiation induced synthesis of hydroxypropyl methylcellulose-graft-(polyvinylalcohol-co-acrylic acid) polymeric network and its in vitro evaluation. *Acta Pol. Pharm*, 74(2), 527-541.
- [20] Kareem, S. A., Dere, I., Gungula, D. T., Andrew, F. P., Saddiq, A. M., Adebayo, E. F., ... & Patrick, D. O. (2021). Synthesis and characterization of slow-release fertilizer hydrogel based on hydroxy propyl methyl cellulose, polyvinyl alcohol, glycerol and blended paper. *Gels*, 7(4), 26.