دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال سیزدهم شماره‌ی ٤٨
زمستان ١٤٠٠، صفحات ٢٣-١٩

هیدروژل‌ها و جدیدترین کاربرد آن‌ها

امیر سپهریان آذر
گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
Email: amir.sepehrianazar@iau.ac.ir

دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۰۱ بازنگری: ۱۴۰۱/۰۷/۲۷ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۰۳

چکیده

هیدروژل‌ها ترکیبات سه بعدی هستند که آب را به درون خود جذب می‌کنند و قابل حل شدن در آب نیستند. تورم هیدروژل‌ها در شرایط متفاوت متغیر است. برای مثال در دماهای مختلف، pH های متفاوت و شدت‌های یونی مختلف، رفتارها و پاسخ‌پذیری متفاوت و مخصوصی را از خود نشان می‌دهند. به طور عمومی، هیدروژل‌ها به دو روش شیمیایی و با استفاده از تشعشع تهیه می‌شوند. هیدروژل‌های وینیل بیش‌ترین کاربرد را در سراسر جهان دارند، اما به دلیل وجود نادر وینیل آمین، پلی (آلیل آمین) اهمیت پیدا می‌کند. برای تهیه هیدروژل پلیمرهای عاملی از سیستم هیدروژل‌های پلیمری تو در تو استفاده می‌شود. پلیمرهای آلیلی مانند پلی آللیل آمین دارای گروه NH_2 می‌باشد که کاربردهای بسیار زیادی دارد مخصوصا پلی آلیل آمین نقش بسیار مهمی در جذب سولفات و فسفات از آب‌های آلوده دارد. از پلی آللیل آمین در جذب اورتونیتروفنل از آب‌های آلوده نیز به کرات استفاده شده است.

کلیدواژه: هیدروژل، شبکه پلیمری تو در تو، پلی آللیل آمین، آب آلوده.

مقدمه

هیدروژل‌ها ترکیبات سه بعدی هستند که دارار گروه‌های علاملی می‌باشند و در آب متورم می‌شوند هنگامی که آب را جذب می‌کنند [۲-۱]. برای تهیه هیدروژل‌ها دو روش استفاده از آغازگرهای شیمیایی و روش استفاده از تشعشع وجود دارد [۳].

در روش اول از ترکیبات شیمیایی استفاده می‌شود مثلا از آغازگرهای حرارتی متفاوت مثل (آزوایزوبوتیرونیتریل) و عوامل شبکه ساز مثل 'N,N متیلن بیس آکریل آمید.

اما در روش دوم تورم هیدروژل‌ها از طریق تشعشع مثل استفاده از اشعه γ و UV واشعه X می‌باشد [۵-۴] هر دو روش مزایا و معایبی دارند. در دسترس بودن ترکیبات شیمیایی از مزایای آن اما قیمت بسیار زیاد و ناخالصی این ترکیبات و استفاده از محلول‌های مختلف و استفاده در زمان‌های زیاد با هزینه بالا از معایب روش شیمیایی به حساب می‌آید.

در مقابل در روش تشعشع خلوص بسیار بالا و قیمت بسیار پایین تولید هیدروژل، از مزایای استفاده از این روش است و در دسترس بودن تشعشع و انتخاب و تعیین دوز تشعشع و نوع اشعه از معایب این روش است.

هیدروژل‌ها کاربردهای بسیار زیادی در میدان‌های مختلف دارند [۹-۶]. در صنعت تصفیه آب با جذب فلزات سنگین (کاتیون‌ها) و با آنیون‌های سمی مثل سولفال‌ها، فسفات‌ها و نیتروفنل [۱۱-۱۰]. و یا در صنعت کشاورزی [۱۲]. و یا در علم پزشکی با اهداف گوناگون به کار می‌رود [۱۶-۱۳]. برای مثال تهیه لنزهای طبی [۱۷] و یا عدم تحرک پذیری آنزیم [۱۸] و یا انتقال دارو به هدف از کاربردهای دیگر این هیدروژل‌ها در علم پزشکی است [۱۹].

مقالات متعددی از سال ۱۹۶۰ میلادی در این زمینه موجود می‌باشد. اما تحقیقات و گسترش هیدروژل‌ها حتی هنوز برای استفاده‌های کاربردی جدید ساخته شده و گسترش می‌یابد [۲۰].

به طور عمومی علم پلیمر در مورد محصولات هیدروژل‌ها ازمونومرهای وینیلی و یا آلیلی به کار می‌رود.

تعدادی از مشهورترین مونومرهای وینیلی، آکریلیک اسید، بتاکریلیک اسید، آکریل آمید، دو-هیدروکسی اتیل متاکریلات، ان-ایزوپروپیل آکریل آمید، دو-هیدروکسی متیل متاکریلات وینیل پیرولیدون و 'N,N دی متیل آکریل آمید را می‌شود نام برد. مونومرهای وینیلی از سال ۱۹۶۰ تا امروز بعنوان کاربردهای گوناگون مورد استفاده قرار گرفته-اند زیرا آن‌ها می‌توانند به وسیله پلیمریزاسیون رادیکال آزاد و یا با استفاده از تشعشع γ در دوزهای بسیار پایین به هیدروژل تبدیل شوند[۲۱].

- هیدروژل‌ها ی مونومرهای آلیلی

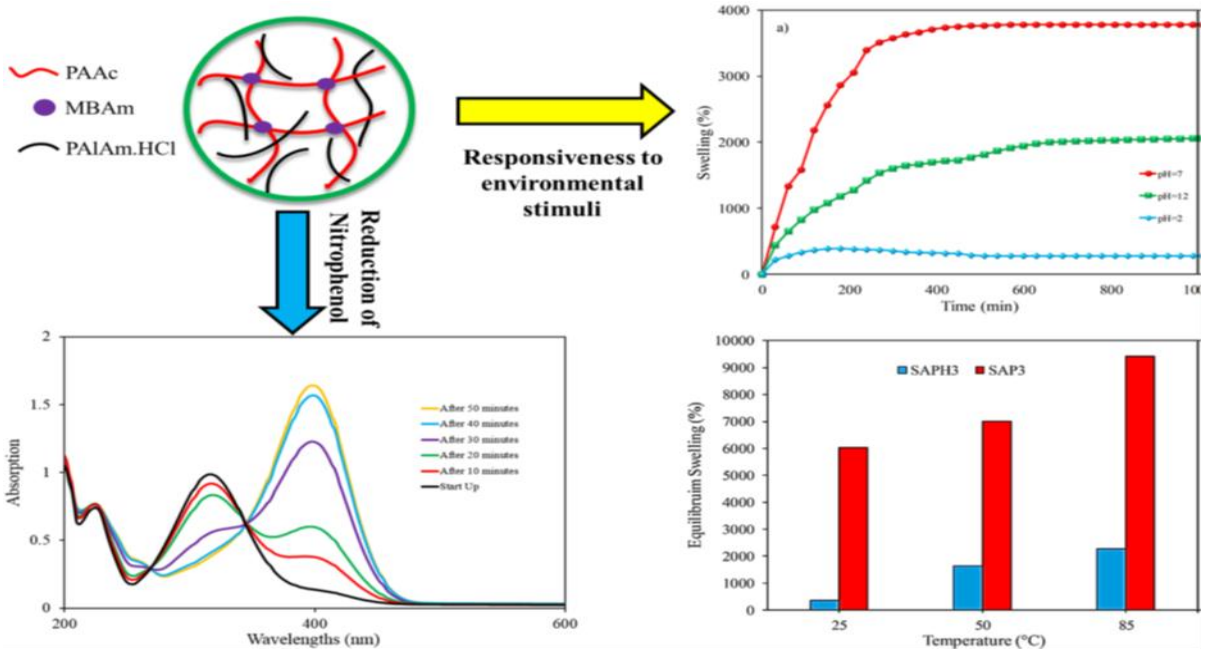
تهیه هیدروژل‌ها از مونومرهای آلیلی با استفاده از روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد روش بسیار مشکلی است زیرا انتقال الکترون در حین عمل پلیمر شدن از روی زنجیر اصلی به سوی زنجیر جانبی و برعکس انجام می‌گیرد.

همانطوری که دو نوع پلیمر تولید می‌شود یکی پلیمریزاسیون معمولی و دیگری پلیمر شدن از طریق انتقال زنجیر که به آن تخریب از طریق انتقال زنجیر می‌نامند. این عامل باعث تولید پلیمر در وزن مولکولی بسیار پایین است و مانع تولید هیدروژن می‌شود [۲۲].

برای تهیه هیدروژل پلیمرهای عاملی از سیستم هیدروژل‌های پلیمری تودر تو استفاده می‌کنیم (IPN) بیش‌تر پلیمرهای آلیلی مثل پلی آلیل آمین[۶] پلیمر آلیل آمین دارای گروه NH_2 می‌باشد که کاربردهای بسیار زیادی دارد. مخصوصا پلی آلیل آمین نقش بسیار مهمی در جذب سولفات و فسفات از آب‌های آلوده دارد [۲۴-۶].

سپهریان آذر و همکارانش هیدروژل‌های تودرتو تولید کردند. (شکل ۱) آن‌ها از پلی آلیل آمین و در جذب اورتونیتروفنل از آب‌های آلوده استفاده کردند [۶] زیرا وجود پلیمر وینیل آمین بسیار محدود است و باعث می‌شود ارزش پلی آلیل آمین صد چندان شود [۲۱-۶]. در سال‌های اخیر پلی آلیل آمین را با استفاده از گلوترآلدئید واپی کلروهیدرین بعنوان عامل شبکه ساز به هیدروژل تبدیل کرده‌اند[۲۴-۲۲].

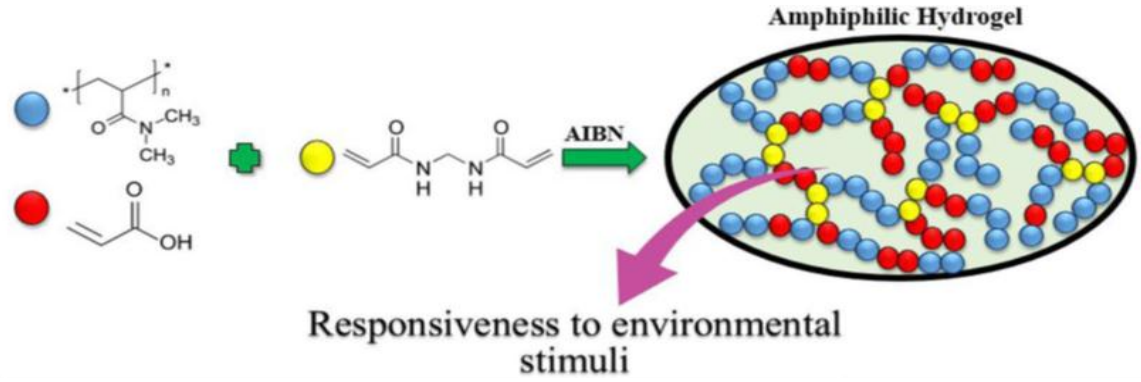
پلی آلیل آمین را با استفاده از تشعشع در دوزهای پایین نمی‌شود به هیدروژل تبدیل کرد دلایل آن در قسمت‌های قبل گفته شده است. سپهریان آذر و همکارانش هیدروژل‌های IPN آلیل آمین را در بالای ۹۰KG دوز با استفاده از اشعه γ تهیه کردند [۲۵]. شکل ۱ طرز تهیه و کاربرد هیدروژل‌های IPN ما بین آکریلیک اسید و پلی آلیل را نشان می‌دهد.



شکل ۱: طرز تهیه و کاربرد هیدروژل‌های IPN ما بین آکریلیک اسید و پلی آلیل آمین

هیدروژل‌های تودرتوی جدید تهیه شدند و به وسیله پلی آلیل آمین هیدروکراید و آکریلیک اسید در نسبت‌های مولی مونومری متفاوت و مقدار بهینه استفاده از آغازگر در مقدار تورم خیلی زیاد هیدروژل ثبت شد و با استفاده از تشعشع اسپکتروسکپی UV مقدار جذب ۴-نیتروفنل و تبدیل آن به مشتقاش ثبت شد. آن‌ها هیدروژل‌های تودرتوی جدیدی برای تصفیه آب پیشنهاد کردند [۶].

شکل ۲ هیدروژل آمفیفیلیک (یکی آنیونی دیگری کاتیونی). هیدروژل‌های آمفیفیلیک قدرت پاسخگویی در محیط‌های مختلف را دارند مثل N,N' دی متیل آکریل آمید و آکریلیک اسید [۲۶].



شکل ۲: هیدروژل‌های آمفیفیلیک که قدرت پاسخ دهی در محیط‌های مختلف را دارند.

در این مطالعه هیدروژل‌های آمفیفیلیک در نسبت‌های مونومری مختلف از N,N' دی متیل آکریل آمید و آکریلیک اسید در زمان‌های مختلف،pH، شدت یون مختلف قدرت تورمشان بررسی شد وسینتتیک تورمی این هیدروژل‌ها ثبت گردید.

-هیدروژل‌های آمفیفیلیک

در سال‌های اخیر هیدروژل‌ها آمفیفیلیک کتیوسان وآکریلیک اسید تهیه شد که مقدار بسیار زیادی آب را به درون خود می‌کنند و در کارهای آنتی باکتریال مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین این هیدروژل‌ها در تصفیه آب‌های آلوده نیز مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته بودند. همانطور که میدانیم کتیوسان را پلیمری طبیعی با قابلیت تجدیدپذیری و بیوپلیمر با قابلیت بررسی بصورت سازگار با وجود قابل تخریب در محیط و فعال با ویژگی‌های آنتی میکروبی می-باشد [۲۷]. امروزه شمار بسیار زیادی هیدروژل‌ها تهیه می-شوند. هیدروژل‌های آمفیفیلیک هیدروژل‌های نیمه تودرتو(Semi IPN) بصورت خاص که دارای ویژگی و امتیاز هستند [۲۸].

تورودو و همکارانش [۲۹]. در مورد رفتار رهاسازی دارو از هیدروژل‌های کیتوسان و آکریلیک اسید تحقیق کردند.

هیدروژل‌های نیمه IPN در هر شبکه پلیمری ویژگی‌های خود را مانند همو پلیمر خود حفظ می‌کنند و هنگامی که یک قسمت کوچک یا متورم می‌شود می‌توان بخش دیگری را برای پشتیبانی از طریق تعامل دافعه و جذب کل شبکه ایجاد کرد. این هیدروژل‌های نیمه IPN سنتز شده در تصفیه فاضلاب مانند حذف رنگ‌ها و مواد سمی مثل نیتروفنل بعنوان مواد مهم قابل استفاده هستند.

نتیجه‌گیری

هیدروژل‌های نیمه تودرتو پلی آللیل آمین هیدروکراید و پلی آکریلیک اسید و پلی آللیل آمین و پلی آکریلیک اسید از طریق پلیمریزاسیون رادیکال آزاد تهیه شدند که N,N' متیلن بیس آکریل آمید بعنوان عامل شبکه‌ساز و آزوایزو بوتیرو نیتریل بعنوان آغازگر بود.

هیدروژل جدیدی از طریق کوپلیمریزاسیون دی متیل آکریل آمید و آکربلیک اسید با استفاده از آغازگر ایزوبوتیرونیتریل و عامل شبکه سا N,N' دی متیلین بیس آکریل آمید تیه شد و تورم این کوهیدروژل با افزایش غلظت آکریلیک اسید افزایش می‌یافت.

گسترش تحقیقات در این میدان از پلیمرها که نسبت داده می‌شوند به گسترش انواع هیدروژل‌های حساس به pH، دما، نور، میدان الکتریکی که کاربردهای بسیار زیادی مخصوصا در بیوپزشکی دارند. اما مقدار بیش‌تر این هیدروژل‌های حساس به pH و دما بیش‌تر مورد توجه قرار گرفتند ضمنا کاربرد هیدروژل‌های زیست سازگار توجه به این میدان را (بیوتکنولوژی) افزایش داده است.

منابع

[1] Işıkver, Y., & Saraydın, D., 2021, Smart Hydrogels: Preparation, Characterization, and Determination of Transition Points of Crosslinked N-Isopropyl Acrylamide/Acrylamide/ Carboxylic Acids Polymers. Gels, 7(3), 113. https://doi.org/10.3390/gels7030113.

[2] Saraydin, D., Karadağ, E., & Güven, O., 1997, Super Water-Retainer Hydrogels: Crosslinked Acrylamide/Succinic Acid Copolymers. Polymer Journal, 29(8), 631–636. https://doi.org/10.1295/polymj.29.631.

[3] Saraydın, D., Karadagˇ, E., Işıkver, Y., Şahiner, N., & Güven, O., 2004, The Influence of Preparation Methods on the Swelling and Network Properties of Acrylamide Hydrogels with Crosslinkers. Journal of Macromolecular Science, Part A, 41(4), 419–431. https://doi.org/10.1081/ma-120028476.

[4] Saraydin, D., Karadağ, E., & Güven, O., 1995, Acrylamide/maleic acid hydrogels. Polymers for Advanced Technologies, 6(12), 719–726. https://doi.org/10.1002/pat.1995.220061201.

[5] Karadağ, E., Üzüm, Ö. B., Saraydın, D., & Güven, O., 2006, Swelling characterization of gamma-radiation induced crosslinked acrylamide/maleic acid hydrogels in urea solutions. Materials & Design, 27(7), 576–584. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.11.019.

[6] Jozaghkar, M.R., Sepehrian Azar, A. & Ziaee, F., 2022, Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer network hydrogel based on polyacrylic acid/polyallylamine and its application in wastewater remediation. Polym. Bull. https://doi.org/10.1007/s00289-022-04162-w.

[7] Saraydın, D., Işıkver, Y., & Karadağ, E., 2018, A Study on the Correlation Between Adsorption and Swelling for Poly(Hydroxamic Acid) Hydrogels-Triarylmethane Dyes Systems. Journal of Polymers and the Environment, 26(9), 3924–3936. https://doi.org/10.1007/s10924-018-1257-9.

[8] Saraydın, D., Yıldırım, E. Ş., Karadağ, E., & Güven, O., 2016, Radiation-Synthesized Acrylamide/Crotonic Acid Hydrogels for Selective Mercury (II) Ion Adsorption. Advances in Polymer Technology, 37(3), 822–829. Portico. https://doi.org/10.1002/adv.21725.

[9] Ekici, S., Işıkver, Y., & Saraydın, D., 2006, Poly(Acrylamide-Sepiolite) Composite Hydrogels: Preparation, Swelling and Dye Adsorption Properties. Polymer Bulletin, 57(2), 231–241. https://doi.org/10.1007/s00289-006-0552-0.

[10] Kofinas, P., Kioussis, D.R., 2003, Reactive phosphorous removal from aquaculture and poultry productions systems using

polymetric hydrogels. Environ.Sci.Technol; 37, 423-427. https://doi.org/10.1021/es025950u.
[11] Sepehrianazar, A., Guven, O., 2006, Prepration ,and Characterization of Semi-interpenetrating Networks of poly(allylamine)/poly acrylamide and therir use for the Removal of Trace amounts Nitrophenol from Water.IRAPconfrance Antaliya-Turkey (Poster presentation).
[12] Karadağ, E., Saraydin, D., Caldiran, Y., & Guven, O., 2000, Swelling studies of copolymeric acrylamide/crotonic acid hydrogels as carriers for agricultural uses. Polymers for Advanced Technologies, 11(2), 59–68.
https://doi.org/10.1002/(sici)1099-1581(200002)11:2<59::aid-pat937>3.0.co;2-z.
[13] Saraydın, D., Ünver Saraydın, S., Karadağ, E., & Güven, O., 2014, Radiation synthesized acrylamide hydrogel: Preparation, characterization and usability as biomaterial. Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 1(42), 129–129.
https://doi.org/10.15671/hjbc.20144210827.
[14] Saraydın, D., Ünver-Saraydın, S., Karadağ, E., Koptagel, E., & Güven, O., 2004, In vivo biocompatibility of radiation crosslinked acrylamide copolymers. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 217(2), 281–292.
https://doi.org/10.1016/j.nimb.2003.09.035.
[15] Saraydin, D., Koptagel, E., Ünver-Saraydin, S., Karadağ, E., & Güven, O., 2001, In vivo biocompatibility of radiation induced acrylamide and acrylamide/maleic acid hydrogels. Journal of Materials Science, 36(10), 2473–2481.
doi:10.1023/a:1017934116229.
[16] Saraydin, D., Karadag, B., Çetínkaya, S., & Güven, O., 1995, Preparation of acrylamide/maleic acid hydrogels and their biocompatibility with some biochemical parameters of human serum. Radiation Physics and Chemistry, 46(4–6), 1049–1052. https://doi.org/10.1016/0969-806x(95)00318-r.
[17] Barrett, G. D., 1994, A new hydrogel intraocular lens design. Journal of Cataract and Refractive Surgery, 20(1), 18–25.
https://doi.org/10.1016/s0886-3350(13)80038-7.
[18] Saraydın, D., Öztop, H. N., & Hepokur, C., 2020, Nanocomposite smart hydrogel based on sepiolite nanochannels/N-isopropyl acrylamide/itaconic acid/acrylamide for invertase immobilization. Polymer-Plastics Technology and Materials, 60(1), 25–36.
https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1784223.
[19] Ekici, S., & Saraydin, D., 2007, Interpenetrating polymeric network hydrogels for potential gastrointestinal drug release. Polymer International, 56(11), 1371–1377.
https://doi.org/10.1002/pi.2271.
[20] WOS. Available online: http://apps.webofknowledge.com (accessed on 24 April 2022).
[21] Sepehrianazar, A., Guven, O., 2022, Free radical polymerization of Allylamine in different acidic media. Polym. Polym. Compos. (in press)
[22] Kofinas, P., & Kioussis, D. R., 2002, Reactive Phosphorus Removal from Aquaculture and Poultry Productions Systems Using Polymeric Hydrogels. Environmental Science &; Technology, 37(2), 423–427. https://doi.org/10.1021/es025950u.
[23] Kioussis, D. R., & Kofinas, P., 2005, Characterization of anion diffusion in polymer hydrogels used for wastewater remediation. Polymer, 46(22), 9342–9347.
https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.045.
[24] Kofinas P., Kioussis D.R., 2003, Reactive phosphorous removal from aquaculture and poultry productions systems using polymetric hydrogels. Environ.Sci. Technol; 37, 423-427. https://doi.org/10.1021/es025950u.
[25] Sepehrianazar, A., Guven, O., 2006, Preparation, and Characterization of Semi-interpenetrating Networks of poly(allylamine)/poly acrylamide and therir use for the Removal of Trace amounts Nitrophenol from Water. IRAP confrance Conference Antaliya-Turkey (Poster presentation).
[26] Jozaghkar, M. R., Sepehrian Azar, A., & Ziaee, F., 2021,Preparation, Characterization, and swelling study of N,N'-dimethylacrylamide/acrylic acid amphiphilic hydrogels in different conditions. Polymer Bulletin.
https://doi.org/10.1007/s00289-021-03760-4.
[27] Jozaghkar, M. R., Sepehrian Azar, A., & Ziaee, F., 2022, Preparation, assessment and swelling study of amphiphilic Acrylic acid/chitosan based semi-interpenetrating hydrogels Available online: 10.12.2021 DOI: 10.3906/kim-2109-50.
[28] Maskawat Marjub, M., Rahman, N., Dafader, N. C., Sultana Tuhen, F., Sultana, S., & Tasneem Ahmed, F., 2019, Acrylic acid-chitosan blend hydrogel: a novel polymer adsorbent for adsorption of lead(II) and copper(II) ions from wastewater. Journal of Polymer Engineering, 39(10), 883–891.
https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0139.
[29] Torrado, S., Prada, P., Paloma, M., & Torrado, S., 2004, Chitosan-poly(acrylic) acid polyionic complex: in vivo study to demonstrate prolonged gastric retention. Biomaterials, 25(5), 917–923. https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00579-9.