فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی
سال پنجم، شماره ۲، شماره پیاپی ۱۸، تابستان ۱۳۹۹
Vol. 5, No. 1, Issue No. 17
Summer 2020, Quarterly
صفحه ۵۷ - ۴۷

Iran Polymer Technology: Research and Development

هیدروژل های نانوکامپوزیتی حافظه شکلی اکریلاتی حساس به تحریک دمایی

غزاله علمدارنژاد*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر

چکیده ...

ماهیت برنامه‌ریزی شونده در هیدروژل‌های حافظه شکلی، آن‌ها را از سایر هیدروژل‌های هوشمند مجزا می‌کند. این دسته از هیدروژل‌ها، با وجود دارا بودن خصوصیات خوب بیولوژیکی و کاربردهای برجسته به ویژه در صنایع پزشکی، از استحکام مکانیکی کافی برخوردار نیستند که از جمله نقایص مهم آن‌ها به شمار می‌رود. از این‌رو، در راستای پیشرفت‌های انجام شده و با استفاده از نانوفناوری، از هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی به دلیل خصوصیات مکانیکی منحصر به فرد و همچنین روش تهیه آسان، به عنوان مهم‌ترین دسته از هیدروژل‌ها با خواص مکانیکی بهبود یافته یاد می‌شود. از سویی دیگر، در حضور نانوذرات هادی می‌توان تحریک غیرمستقیم دمایی ایجاد کرده، بازیابی شکل موقت به دائم را مشاهده نمود. درنتیجه با تلفیق سه زمینه هیدروژل، حافظه شکلی و نانوکامپوزیت می‌توان علاوه بر دستیابی به خصوصیت حافظه شکلی در برابر تحریک‌های دمایی مستقیم و غیرمستقیم، افزایش استحکام مکانیکی را نیز در این سامانه‌ها تامین نمود. این مقاله با توجه به انواع متعدد هیدروژل‌ها و نانوکامپوزیت‌های حاصل از آن‌ها، پس از بیان کلیات، به صورت ویژه بر هیدروژل‌های اکریلاتی متمرکز است.

واژه های کلیدی:

هیدروژل نانوکامپوزیتی
اثر حافظه شکلی
تحریک دمایی مستقیم و غیر مستقیم
هیدروژل پلی اکریلاتی

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
gh.alamdarnejad@modares.ac.ir

۱ مقدمه

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری آب‌دوستی هستند که ساختاری سه‌بعدی داشته، توانایی جذب مقدار زیادی آب را دارند. شبکه‌ای کردن هیدروژل ها (توسط اتصالات شیمیایی پایدار یا گره خوردگی و برهمکنش‌های فیزیکی) سبب ایجاد استحکام مکانیکی و یکپارچگی فیزیکی در آن‌ها می‌شود. هیدروژل‌ها می‌توانند حدود ۱۰ تا ۲۰ برابر وزن خود آب جذب کرده، متورم شوند. برخی موارد کاربرد هیدروژل‌ها شامل لنزهای نرم، زخم‌پوش‌ها و ابرجاذب‌ها است. از هیدروژل‌ها در صنایع غذایی، دارویی، زیست‌پزشکی، مهندسی بافت، زیست‌حسگرها و حامل‌های دارویی و غیره استفاده می‌شود.

هیدروژل‌های حافظه‌شکلی، دسته‌ای از مواد هوشمند با قابلیت چندگانه شکل‌پذیری هستند. نیروی بازیابی شکلی در آن‌ها نسبت به آلیاژها و سرامیک‌های حافظه شکلی کم است. در واقع سفتی و استحکام کم، عامل کم‌بودن نیروی بازیابی است. بنابراین، استفاده از مواد تقویت کننده و ساخت کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌ها، راه‌حلی برای رفع این مشکل است [۱].

۲ سازوکارهای حافظه شکلی در هیدروژل‌ها

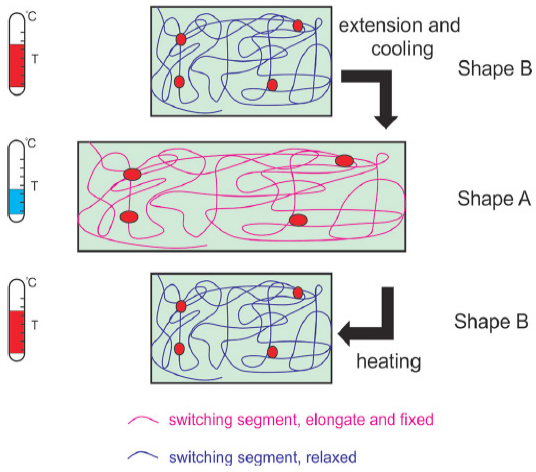
قابلیت ژل‌های پلیمری در تغییر شکل خود در پاسخ به عوامل خارجی مانند دما، pH، میدان الکتریکی یا مغناطیسی و نور به ویژه در کاربردهای زیست‌پزشکی مانند اعضا و ماهیچه‌های مصنوعی، سامانه‌های دارورسانی، شیرهای شیمیایی، زیست‌حسگرها، مواد جاذب و عملگرهای زیستی بسیار مهم است. در این میان، هیدروژل‌های پلیمری به دلیل قابلیت قرارگیری آب در شبکه پلیمر، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. این مواد برخلاف فلزات، نرم و خیس هستند و در نتیجه با بافت سازگاری دارند. اثر حافظه شکلی در هیدروژل‌های پلیمری، پدیده‌ای نسبتاً جدید است. این مواد هنگام قرار گرفتن در معرض یک محرک خارجی مانند دما، pH، میدان الکتریکی و ... شکل‌های مختلفی به خود می‌گیرند [۲]. از آن‌جایی‌که درمیان عوامل مطالعه شده به منظور پاسخ‌گویی مواد حافظه شکلی، تحریکات دمایی مهم‌ترین و بیشترین اثر پاسخ‌گویی را دارد، در این مطالعه به بررسی اثر آن در هیدروژل‌های حافظه‌شکلی پرداخته شده است.

۳ هیدروژل‌های حافظه شکلی حساس به دما

تاکنون بسیاری از پلیمرهای حساس به دما برای تهیه هیدروژل‌های حافظه شکلی به کار گرفته شده‌اند. این پلیمرها معمولاً از پلیمرهای محلول در آب تهیه می‌شوند. هیدروژل‌های حافظه شکلی دسته‌ای از مواد هستند که تغییرات ساختاری ایجاد شده در آنها برگشت‌پذیر بوده، این برگشت‌پذیری از طریق پیوندهای ابرمولکولی تشکیل شده از پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های واندروالسی، کووالانسی یا کمپلکس‌های فلزی بروز می‌کند. این برهم‌کنش‌ها سبب تشکیل شبکه‌ای از برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی بین مونومرها یا زنجیرهای پلیمری می‌شود. با ترکیب پیوندهای فیزیکی غیرکووالانسیِ برگشت‌پذیر با پیوندهای پایدار شیمیایی، هیدروژلِ حافظه شکلی تشکیل می‌شود. این سازوکار به‌صورت زیر توصیف می‌شود:

اگر اتصالات عرضی ابرمولکولی برگشت‌پذیر و همچنین اتصالات عرضی کووالانسی دائمی تا دمای بحرانی گرم شوند، اتصالات فیزیکی تخریب شده، شبکه پلیمری تغییرشکل می‌دهد و تنها اتصالات دائمی کووالانسی مسئولیت پاسخ الاستیک را در ماده بر عهده خواهند داشت. کاهش دما به زیر دمای بحرانی سبب تشکیل اتصالات مولکولی فیزیکی شده، در نتیجه تغییرشکل ایجاد شده در هیدروژل قفل می‌شود. افزایش مجدد دما تا بیش از دمای بحرانی سبب شکستن اتصالات مولکولی فیزیکی و رهایش انرژی کشسان ذخیره شده در اتصالات دائمی شده، منجر به برگشتن هیدروژل به ساختار اولیه و اصلی خود می‌شود (شکل ۱) [۲].

همانطور که اشاره شد یکی از مزایای هیدروژل‌های حافظه شکلی اثر هم‌افزایی (Synergistic Effect) بین شبکه‌های تشکیل شده از اتصالات فیزیکی و شیمیایی در آنها است. شبکه‌های شیمیایی از طریق پیوندهای شیمیایی کووالانسی به هم متصل هستند. از طرف دیگر، شبکه‌های فیزیکی از طریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی مانند برهم‌کنش‌های آب‌گریز یا الکترواستاتیک با یکدیگر پیوند برقرار می‌کنند. هردو اتصالات شیمیایی و فیزیکی دارای مزایا و معایبی هستند. شبکه‌های شیمیایی قوی و دائمی هستند. این خصوصیت در کاربردهایی که نیاز به شبکه‌ای با اتصالات زیاد وجود دارد، مناسب است اما در زمانی که نیاز به بازیابی وجود داشته باشد، مشکل‌ساز می‌شوند. از طرفی دیگر، شبکه اتصالات



شکل ۱ سازوکار مولکولی هیدروژل‌های حافظه شکلی پاسخگو به دما [۲].

فیزیکی برگشت‌پذیر سبب افزایش قابلیت بازیابی و فرآیندپذیری مجدد ماده می‌شود.

ترکیب اتصالات فیزیکی و شیمیایی مزایای متعددی را برای هیدروژل‌های حافظه شکلی به ارمغان می‌آورد. اولاً، برگشت‌پذیری اتصالات فیزیکی در این هیدروژل‌ها امکان به‌کارگیری آن‌ها در حسگرها، عملگرها و سامانه‌های کنترل شده رهایش دارو را فراهم می‌کند. ثانیاً، اکثر هیدروژل‌های حافظه شکلی خصوصیت خودترمیم شوندگی(Self-healing) دارند، به طوری که هنگام ازهم‌گسیختگی شبکه، اگر پیوندهای مولکولی از هم‌گسیخته در مجاورت هم قرار گیرند، تمایل به ارتباط مجدد با یکدیگر نشان می‌دهند. ثالثاً، هیدروژل‌های حافظه شکلی تحت شرایطی می‌توانند موادی با استحکام بالا تشکیل دهند، اما اتصالاتشان در دمای کمتر از دمای بحرانی، شکسته می‌شود. رابعاً، می‌توان از هیدروژل‌های حافظه شکلی، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی متشکل از نانوذرات و شبکه پلیمری با خصوصیت ویژه حافظه شکلی تهیه کرد [۲].

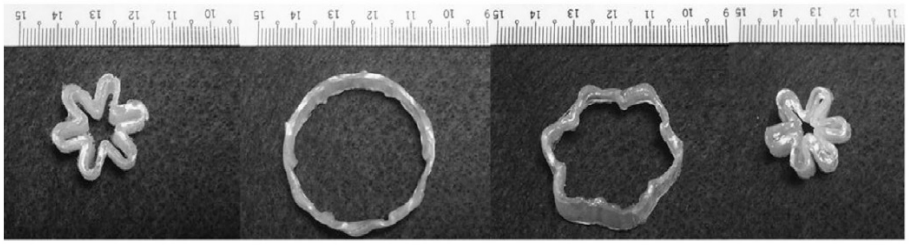
همانطور که اشاره شد، به دلیل فراوانی هیدروژل‌های حافظه شکلی امکان بررسی کامل آن‌ها در یک مطالعه میسرنیست. در این میان، هیدروژل‌های برپایه مونومرهای اکریلاتی به دلیل تنوع در ساختار، قابلیت جذب آب فراوان و فرآیندپذیری ساده توجه محققان را به خود جلب کرده‌است. از این‌رو، در ادامه به‌طور ویژه به معرفی هیدروژل‌های حافظه شکلی و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی حافظه شکلی اکریلاتی تهیه شده از این دسته از مونومرها پرداخته شده است.

۴ هیدروژل‌های حافظه شکلی پلی اکریلاتی

Osada و همکاران برای اولین بار هیدروژل حافظه شکلی تهیه شده از کوپلیمر اکریلیک اسید و n–استئاریل اکریلات را معرفی کردند [۳]. آنها نشان دادند خواص مکانیکی این ژل‌های متورم شده با آب، به شدت وابسته به دما بوده، قابلیت بروز رفتار حافظه شکلی دارند. دلیل بروز این پدیده به رفتار انتقال منظم–نامنظم برهم‌کنش‌های آب‌گریز بین گروه‌های استئاریل در آب نسبت داده شده است. در کمتر از دمای انتقال (۵۰ درجه سانتیگراد) گروه‌های جانبی استئاریل تشکیل خوشه‌های بلورین داده، مانند پلاستیکی سخت عمل می‌کنند، در حالی که در بالای دمای انتقال، این گروه‌ها به حالت آمورف تبدیل شده، ماده‌ای نرم و منعطف می‌شود که آماده تغییر شکل و کشش شده، می‌تواند شکل جدیدی به خود بگیرد. اگر این ژل سرد شود و شکل تغییر یافته خود را حفظ کند، به ماده ای سفت تبدیل می‌شود که بعد از حذف نیرو نیز شکل موقت خود را حفظ می‌کند. مجدداً زمانی که به ژل اصلاح شده تا دمای بالاتر از دمای انتقال گرما داده شود، پس از چند ثانیه شکل اولیه و اصلی خود را به دست می‌آورد (شکل ۲).

Hron و همکاران در سال ۱۹۹۹ اثر حافظه شکلی ساختار کامپوزیتی برپایه لاستیک سیلیکون و هیدروژل پلی‌اکریل‌آمید را در دمای انتقال شیشه ای پلی‌اکریل‌آمید بررسی کردند [۴]. سازوکار حافظه شکلی این کامپوزیت، بر اساس پاسخگویی دمایی بود و اعمال نیروی کششی به عنوان نیروی خارجی برای تغییر شکل دائم به موقت لازم است. آنها پی بردند رفتار حافظه شکلی به غلظت پلی‌اکریل‌آمید شبکه ای شده بستگی دارد، همچنین ترکیب هیدروژل پلی‌اکریل‌آمید با لاستیک سیلیکون، منجر به حصول خواص مکانیکی خوب، توانایی تورم در آب و محلول قطبی می‌شود. از آن‌جا که هر دو مواد اولیه کامپوزیت (هیدروژل پلی‌اکریل‌آمید و لاستیک سیلیکون) زیست سازگار هستند، این کامپوزیت برای کاربردهای پزشکی، به خصوص در ابزار کاشتنی در بدن مناسب است.

Merline و همکاران در سال ۲۰۰۷ از پلی(اکریلیک اسید – اکریلونیتریل) شبکه‌ای شده با متیلن بیس اکریل

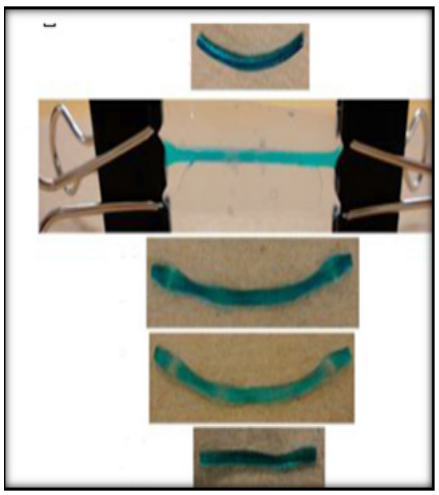


شکل ۲ اولین هیدروژل حافظه شکلی [۳].

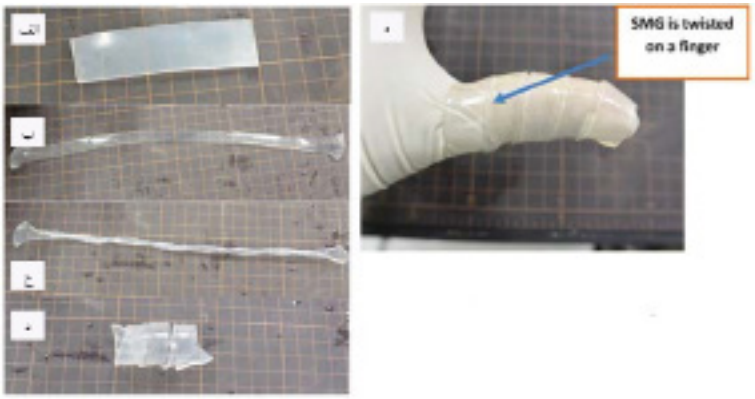
آمید همراه با پلی(تترامتیلن اکساید) (PTMO) برای تهیه هیدروژل حافظه شکلی استفاده کردند [۵]. انتخاب PTMO برای ایجاد خصوصیت حافظه شکلی در سامانه پلیمری انجام شد. برای بررسی رفتار حافظه شکلی در این ژل های پلیمری، از آزمون خمشی که برای ارزیابی پدیده حافظه شکلی در آلیاژها استفاده می شود، بهره گرفته شد. در این روش از یک ژل پلیمری استوانه‌ای شکل صاف استفاده شد. این ژل تا دمای بالاتر از T_g گرم شده، تحت زاویه θ تغییر شکل می‌یابد و سپس سرد می‌شود تا تغییر شکل اعمال شده تثبیت گردد. سپس ژل تغییرشکل یافته تا دمایی بالاتر از T_g گرم شده، تغییرات ایجادشده در زاویه θ ثبت و نسبت بازیابی محاسبه می‌شود. دمای انتقال شیشه‌ای این ژل با افزایش میزان اکریلونیتریل افزایش یافته، پیک گرماگیر ذوب بلورهای PTMO در کمپلکس ها مشاهده نشده‌است. همه ژل ها تنها یک دمای انتقال شیشه‌ای نشان داده‌اند که بیانگر تشکیل ساختار یکنواخت آمورف است. فاز برگشت‌پذیر را کمپلکس PTMO، تشکیل داده، درحالی که فاز ثابت را اتصالات عرضی شیمیایی تشکیل داده‌اند. میزان اکریلیک اسید در پلیمر، عامل کلیدی در تعیین میزان کمپلکس شدن و انتقال فاز برگشت‌پذیر است. فرآیند حافظه شکلی در شکل ۳ نشان داده شده است.

Hao و Weiss در سال ۲۰۱۳ به بررسی رفتار حافظه‌شکلی هیدروژل‌های هیبریدی سخت و محکم پرداخت [۶]. در شکل ۴ رفتار حافظه شکلی چهار هیدروژل هیبریدی N–دی متیل اکریل آمید (DMA)، اتیل‌پرفلوئور–اکتان‌سولفون‌آمید اتیل متاکریلات (FOSM)، هیدروکسی اتیل اکریلات و ۲–سینامویلوکسی اتیل اکریلات حاوی (۷۰–۶۰) درصد آب ارائه شده است. در این پژوهش دمای کلید، دمای انتقال شیشه‌ای FOSM (۴۵ درجه سانتی‌گراد) بود و بازیابی در ۶۵ درجه

شکل ۳ بازیابی شکلی کمپلکس‌های با نسبت مونومرهای مختلف [۵].



شکل ۴ مراحل حافظه‌شکلی هیدروژل هیبریدی [۶].



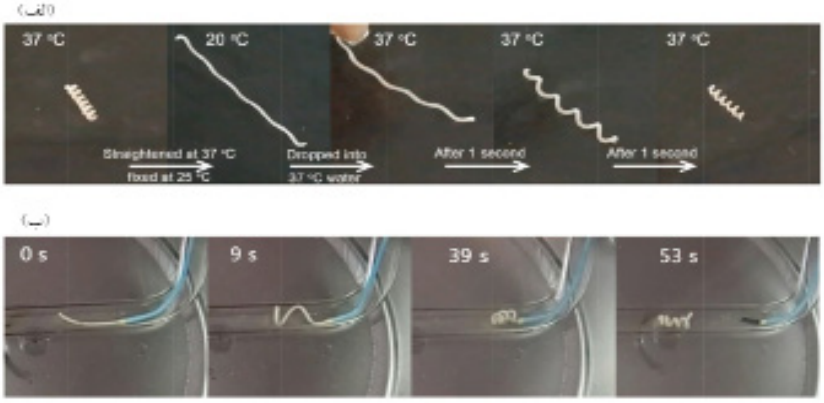
شکل ۵ تغییر شکل نوار هیدروژل حافظه شکلی وکاربرد آن . (الف–د) شکل های دائمی و موقت هیدروژل حافظه شکلی و (ه) کاربرد آن به عنوان پانسمان انگشت [۷].

سانتی‌گراد به وقوع پیوست. میزان بازیابی شکلی ۸۸–۸۴ درصد گزارش شد.

هیدروژل حافظه‌شکلی می‌تواند به عنوان پانسمان برای استخوان شکسته ایفای نقش کند. چراکه هیدروژل‌های حافظه شکلی در دمای انتقال، با اعمال نیروی خارجی تغییرشکل می دهند، لذا استفاده از آن‌ها در پانسمان‌ها آسان است. در سال ۲۰۱۴، با ترکیب دی متیل اکریل‌آمید و مونومر استئاریل اکریلات هیدروژلی توسط Hasnat Kabir و همکاران تهیه شد [۷]. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود سامانه هیدروژلی تحت نیروی خارجی پیچ‌خورده، در مدت زمان کوتاهی سرد و تثبیت شده است که پس از اتمام ماموریت، تنها با حرارت دادن، از عضو پانسمان شده جدا می‌شود و برای اجرای این فرآیند به قیچی یا پرستار متخصص نیاز نیست. دمای انتقال شیشه‌ای هیدروژل ۴۲/۵ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است و این دما برای پوست انسان مضر نیست. به علاوه، بسته به کاربرد مورد نظر، دمای انتقال شیشه‌ای سامانه تهیه شده با کاهش ضخامت و یا تغییر ترکیبات شیمیایی می‌تواند کاهش پیدا کند.

در سال ۲۰۱۸، Zhang و همکاران هیدروژل حافظه شکلی پرتونارسان (Radiopaque) برپایه مونومر اکریلات با مدول و چقرمگی بالا (مدول یانگ ۱۶ مگاپاسکال و استحکام کششی مگاپاسکال) طراحی کردند [۸]. نوارهای هیدروژلی با موفقیت به شکل دائمی فنر ساخته شد و در شریان کلیه خوک قرار گرفت. این هیدروژل جایگزینی مناسبی برای فنرهای فلزی سنتی در درمان بیماری آنوریسم است (شکل ۶).

Liang و همکاران در سال ۲۰۱۹، هیدروژل کوپلیمری چقرمه و خودترمیم شونده از ۲–فنوکسی اتیل اکریلات (PEA) به همراه اکریل‌آمید با دمای انتقال شیشه‌ای



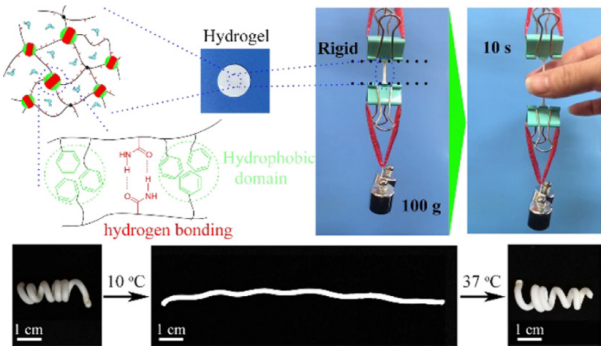
شکل ۶ (الف) طریقه بازیابی شکلی هیدروژل فنرمانند در محیط کنترل نشده و (ب) بازیابی شکلی برون تنی هیدروژل فنری از شکل ابتدایی نواری مستقیم، که بصورت غوطه‌ور در آب درون لوله شیشه‌ای با دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته است [۸].

در محدوده دمای بدن انسان تهیه کردند [۹]. اساس عملکرد این هیدروژل برمبنای برهمکنش‌های آب‌گریز و آب‌دوست مونومرهای مذکور است. آنها اظهار داشتند حضور ۶۰ درصد مولی از PEA در سامانه سبب دستیابی به هیدروژلی با دمای انتقال در محدوده دمای بدن و نسبت تثبیت و بازیابی شکل تقریبا ٪ ۱۰۰ شد. میزان آب موجود در سامانه زیر ٪ ۱۰ وزنی بود. از هیدروژل تهیه شده به دلیل استحکام مکانیکی زیاد، برای شبیه سازی کاربرد آن در انسداد عروق استفاده شد و عملکرد آن به‌صورت برون‌تنی مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۷).

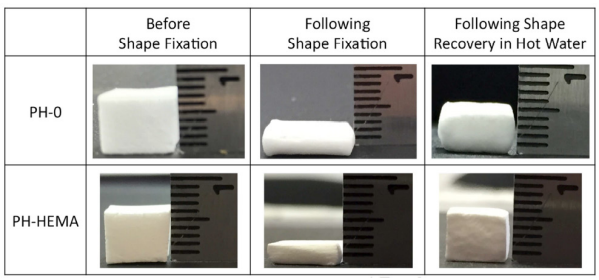
۵ هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی حافظه شکلی پلی اکریلاتی

همانطور که اشاره شد، باوجود مزایای هیدروژل‌های حافظه‌شکلی، عمدتا استحکام کم مکانیکی و سرعت بازیابی کند آن‌ها از جمله معایب این دسته از مواد هوشمند به‌شمار می‌رود. با توسعه سریع نانوفناوری در سال‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای با هدف توسعه نانوکامپوزیت‌های پلیمری صورت گرفته است. نانوذرات را می‌توان از منابع مختلف (پلیمری، معدنی، فلزی و مواد نیمه‌هادی) و به اشکال مختلف (کروی، میله‌ای، پوسته‌ای و لوله‌ای) تهیه کرد. همچنین با اصلاح شیمیایی می‌توان خصوصیات نانوذرات را تنظیم نمود. به دلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی متمایز نانوذرات می‌توان آن‌ها را در سامانه‌های هیدروژلی به منظور تقویت سامانه حاصل به‌کار برد [۲].

Damouny و Silverstein دسته‌ای از الاستومرهای حافظه شکلی متخلخل حاوی نانوذرات سیلیس و هیدروژل پلی‌اکریلات به روش امولسیونی تهیه کردند [۱۰]. این پلیمرها معمولا از پلیمرهای آمورف تهیه و تقریبا همیشه شبکه‌ای می‌شوند و به همین خاطر در حالت خشک مقاومت زیادی در برابر جمع‌شدگی دارند. شکل موقت در این هیدروژل‌های ترکیبی از طریق ایجاد تغییرشکل در کرنش فشاری ٪ ۷۰ در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد (بالاتر از دمای T_m سامانه) ایجاد شد. سپس نمونه تغییرشکل یافته تا دمای محیط سرد شد. شبکه اتصالات عرضی الاستومری به عنوان عامل بازیابی شکل عمل کرده، مسئولیت بازیابی شکل اصلی نمونه در بالای دمای T_m را برعهده دارد. نسبت تثبیت شکل و نسبت بازیابی شکل، به ترتیب ٪ ۱۰۰ و ٪ ۹۰ گزارش شد. اثر حافظه شکلی در آب ۸۰ درجه سانتی‌گراد نیز ارزیابی شد. تصاویر به دست آمده قبل از تثبیت شکل، بعد از تثبیت شکل و بازیابی شکلی در نمونه‌های مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است. پس از تثبیت شکل، نمونه‌ها در آب ۸۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند. جذب آب هیدروژل‌های حاوی مونومر اکریلاتی افزایش یافته، این رفتار بر روی پاسخ حافظه شکلی آن‌ها اثرگذار بود. نکته قابل توجه این‌که غوطه‌ورسازی نمونه‌های تغییرشکل یافته در آب با دمای اتاق، اثری بر روی ابعاد هیدروژل حاوی مونومر اکریلاتی نداشته، تورم یا بازیابی شکلی در نمونه ایجاد نشد. این موضوع به‌دلیل وجود بلورینگی قفل شده در شکل موقت نمونه بوده که سبب جلوگیری از تغییرشکل آن می‌شود. نمونه حاوی مونومر اکریلاتی پس از غوطه‌ور شدن در آب با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، به سرعت شکل اصلی خود را بازیافته است. این بازیابی نسبتا سریع بیانگر انتقال حرارت



شکل ۷ نمایی از هیدروژل کوپلیمری تهیه شده و عملکرد حافظه شکلی آن [۹].



شکل ۸ رفتار حافظه شکلی پلیمرهای خالص (PH-0) و حاوی مونومر اکریلاتی (PH-HEMA) [۱۰].

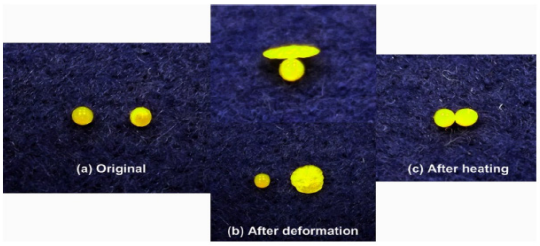
سریع تر در آب نسبت به هوای آزاد است. حداکثر نسبت بازیابی برای نمونه الاستومری خالص در آب ۸۰ درجه سانتی گراد برابر با ۰/۷۹ بود که کمتر از حداکثرنسبت بازیابی این نمونه در هوای آزاد (۰/۹۷) است.

نمونه حاوی مونومر اکریلاتی در آب ۸۰ درجه سانتی گراد بازیابی شکل کامل (نسبت بازیابی ۱) نشان داد. این افزایش بازیابی شکلی به دلیل اثر نرم کنندگی پلی اکریل آمید در نمونه است. این نمونه به دلیل دارا بودن خصوصیت آب دوستی بیشتر نسبت به نمونه خالص، در حین بازیابی آب جذب می کند.

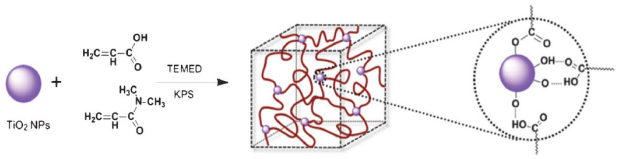
Zhang و همکاران در سال ۲۰۱۴، هیدروژل نانوکامپوزیتی حافظه شکلی چقرمه و دو شبکه‌ای بر پایه استخلافی از پلی اکریل آمید حاوی نانوذرات سیلیکا با گروه پایانی وینیل را معرفی کردند [۱۱]. در مقادیر نسبتا کم از آب (حدودا ٪ ۵)، این هیدروژل اثر حافظه شکلی القاشده حرارتی در دمای انتقال شیشه‌ای (۴۰ درجه سانتی گراد) نشان داد. همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است، توپ هیدروژلی اگر خیلی خشک نباشد، می تواند به آسانی در بالای دمای T_g خود پهن و گسترده شود. با اعمال حرارت تا بالای دمای T_g، توپ پهن شده می تواند تقریبا بطور کامل به شکل اصلی خود بازگردد.

Xu و همکاران، هیدروژل نانوکامپوزیتی با رفتار حافظه‌شکلی حساس به آب تهیه کردند [۱۲]. در این پژوهش هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی از طریق واکنش کوپلیمرشدن رادیکالی اکریلیک‌اسید و N،N–دی‌متیل‌اکریل‌آمید در محلول کلوئیدی تیتانیا تهیه شدند. از نانوذرات تیتانیا به عنوان عامل برقراری اتصالات عرضی استفاده شد (شکل ۱۰).

به کمک فرآیند گرمادهی ساده‌ای، خواص مکانیکی بسیار خوب و نسبت تورم کم برای سامانه هیدروژلی



شکل ۹ اثر حافظه‌شکلی در هیدروژل حاوی ٪۵ آب (نمونه توپی شکل دیگر برای مقایسه قرار گرفته است) [۱۱].

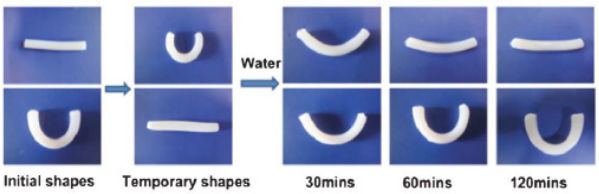


شکل ۱۰ تشکیل هیدروژل بر اثر برهم‌کنش تیتانیا با زنجیرهای پلیمر [۱۲].

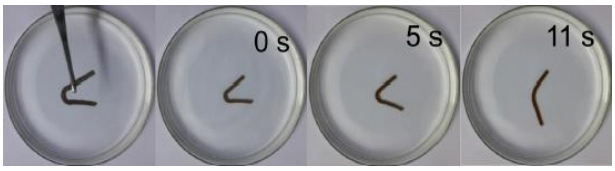
به‌دست آمد. همان طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، نمونه‌های متورم به دلیل استحکام و چقرمگی بالا به اشکال مختلف تبدیل می‌شوند و شکل تغییریافته موقت در آن‌ها حفظ می‌شود و پس از قرار گرفتن در آب دیونیزه، نرم شده، در مدت ۲ ساعت به شکل اولیه خود برمی‌گردند.

Zhu و همکاران در سال ۲۰۱۷ هیدروژل گرافن‌اکساید/پلی(اکریل آمید–کو–پلی‌اتیلن گلیکول) متیل‌اترمتاکریلات/α–سیکلودکسترین (GO/P(AM-CO-PEGMA)/α-CD) با اتصال عرضی فیزیکی دوگانه را تهیه کردند [۱۳]. این هیدروژل دارای خواص کششی مناسب با کرنش شکست ٪۱۸۰۰ و استحکام شکست بالای ۶۶۰ kPa بود. علاوه بر این، هیدروژل تهیه شده توانست تنش فشاری ۲/۷ MPa را در کرنش ٪ ۸۵ بدون پارگی تحمل کند. هیدروژل مذکور ویژگی گرمانرمی و رفتار حافظه شکلی با قدرت پاسخگویی به گرما را داشت. هیدروژل نانوکامپوزیتی نواری شکل به مدت ۱۰دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد گرم و به شکل موقت "U" تغییر شکل داده شد، سپس در دمای اتاق تثبیت و مجددا در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به طور ناقص بازیابی شکلی یافت (شکل ۱۲).

در سال ۲۰۱۷ توسط یک گروه تحقیقاتی، هیدروژل نانوکامپوزیتی حافظه‌شکلی بر پایه کوپلیمر اکریلیک‌اسید/متیل‌متااکریلات (P(AA-co-MMA)) با استفاده از نانو



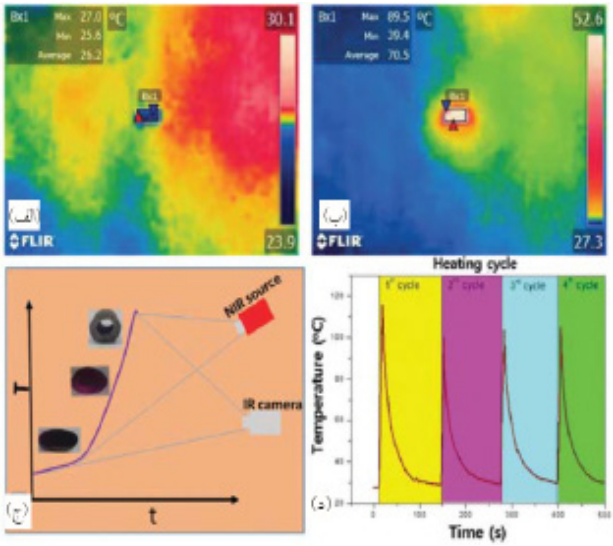
شکل ۱۱ رفتار حافظه شکلی حساس به آب در هیدروژل ها [۱۲].



شکل ۱۲ رفتار حافظه‌شکلی هیدروژل Go/P(AM-CO-PEGMA)/α-CD با پاسخگویی به گرما [۱۳].

ذرات پلیمری کروی پلی‌دوپامین(PDN) به عنوان لوله‌های خود منبسط‌شونده تحت پاسخگویی به نور نزدیک به مادون قرمز (NIR) طراحی شد [۱۴]. هنگامی که اشعه به هیدروژل نانوکامپوزیت اعمال می‌شود، ذرات PDN نور را جذب و به صورت موضعی گرمای لازم را برای بازیابی شکل دائمی تامین می‌کند. شکل دائمی هیدروژل، استوانه‌ای باز بود، در حالی که شکل موقت آن استوانه‌ای بسته است. با تحریک نمونه تحت نور NIR، شکل دائمی آن دوباره بازیابی شد. ابتدا نمونه در دمای بین ۴۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد تغییر شکل یافت، سپس با خنک شدن در دمای ۴- درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ثانیه شکل موقت تثبیت شد و درنهایت تحت نور NIR شکل اولیه خود را بازیافت. نسبت بازیابی (R_f) برای تمامی سامانه های هیدروژلی ۱۰۰ درصدگزارش شده‌است. در جدول۱-۱ نسبت بازیابی (R_r) و زمان بازیابی (R_t) هیدروژل‌های حاوی سه غلظت متفاوت ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ درصد از PDN گزارش شده‌است. هیدروژل های حاوی ۰/۳ و ۰/۵ درصد از PDN تحت نور NIR، مقادیر R_r و R_t بیشتری به‌دلیل وجود تعامل قوی بین PDN و زنجیر پلیمری نشان دادند.

رفتار حافظه شکلی سامانه از طریق دوربین حرارتی ثبت شد (شکل ۱۳). دوربین حرارتی به خوبی



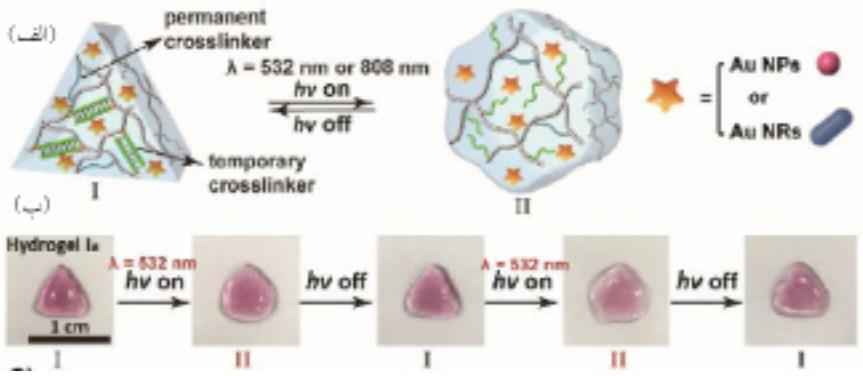
شکل ۱۳ (الف) تصویر دوربین حرارتی در دمای محیط، (ب) تصویر دوربین حرارتی از دمای سامانه و محیط اطراف آن تحت تابش نور NIR، (ج) روش ارزیابی اثر حافظه شکلی توسط منبع تابش نور و دوربین حرارتی و (د) نمایش چرخه حرارتی برای سامانه هیدروژلی [۱۴].

تغییرات دمایی درون سامانه را با زمان ثبت کرده، اثر حافظه شکلی در دمای انتقال شیشه‌ای سامانه (۷۰ درجه سانتی‌گراد) را نمایش داد. همانطور که مشاهده می‌شود، دمای سامانه هیدروژلی با جذب نور NIR به سرعت افزایش یافته درحالی‌که محیط اطراف نمونه بطور متوسط در دمای محیط قرار دارد. برای بررسی تکرارپذیری اثر حافظه شکلی، این آزمون در ۴ چرخه انجام شد. نسبت تثبیت شکل در هر ۴ چرخه ٪۱۰۰ و نسبت بازیابی شکلی ٪ ۹۲-۹۷ گزارش شد.

Wei و همکاران در سال ۲۰۱۹ با استفاده از پیوند پلی‌آنیلین اصلاح شده با گرافن‌اکساید با پلیمر

جدول ۱ خواص حافظه‌شکلی هیدروژل نانوکامپوزیتی P(AA-co-MMA)/PDN [۱۴].

سامانه‌های هیدروژل نانوکامپوزیتی مختلف	۰/۱ درصد از PDN	۰/۳ درصد از PDN	۰/۵ درصد از PDN
R_f (%)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
R_r(%)	۹۲±۰/۲	۹۸±۰/۲	۹۷±۰/۲
R_t (sec)	۸۳	۲۹	۲۱



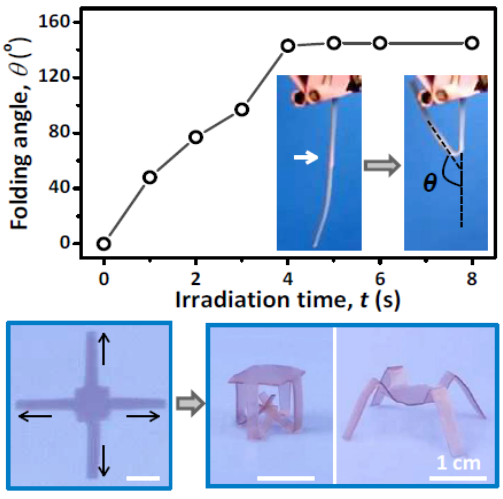
شکل ۱۴ (الف) نمایی از خاصیت حافظه‌شکلی برگشت‌پذیر هیدروژل‌ها و(ب) انتقالات حافظه شکلی برگشت پذیر تحریک شونده با نور [۱۶]

پاسخگوی دمایی پلی(N-ایزوپروپیل اکریل‌آمید)، هیدروژل پاسخگو به نور NIR را به عنوان زیست‌حسگر (Biosensor) تهیه کردند [۱۵]. گرافن‌اکساید به عنوان عامل اتصال عرضی فیزیکی عمل کرده، باعث بهبود استحکام شبکه هیدروژلی، در نتیجه هدایت و حساسیت بالا و پایداری طولانی مدت سامانه شد.

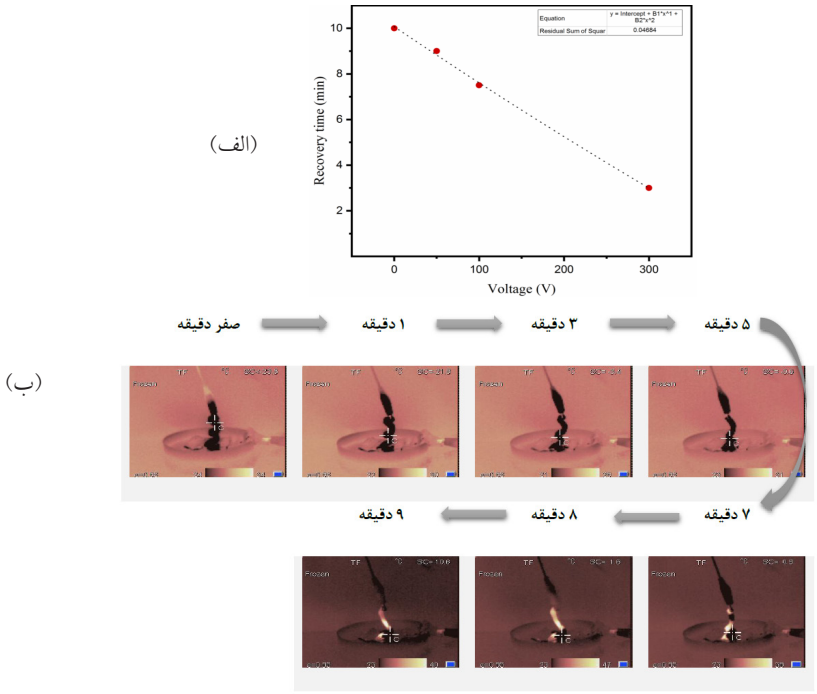
در سال ۲۰۱۹ ونگ و همکاران هیدروژل‌های اکریل‌آمیدی حافظه‌شکلی حاوی نانوذرات و یا نانولوله‌های طلا تهیه کردند [۱۶]. این هیدروژل‌ها در دو دسته متفاوت شبکه‌ای شدند. یک دسته با استفاده از بیس‌اکریل‌آمید و نوکلئیک اسید دو رشته ای (Nucleic Acid Duplexes) و دسته دیگر توسط برونات استر-گلوکوزآمین و نوکلئیک اسید دو رشته‌ای تشکیل شبکه دادند. خواص ترموپلاسمونیک (Thermoplasmonic) نانوذرات و نانولوله‌های طلا برای کنترل سفتی هیدروژل‌ها استفاده می‌شود. تشعشع از نانوذرات و نانولوله‌های طلا بارگذاری شده در هیدروژل‌ها باعث ایجاد گرمای ترموپلاسمونیک هیدروژل، تخریب رشته‌های DNA و تشکیل هیدروژل با سفتی کمتر می‌شود. با روشن و خاموش کردن منبع تابش، هیدروژل‌ها از حالت نرم به سفت انتقال می‌یابند. از کنترل خواص سفتی برگشت‌پذیر این هیدروژل‌ها در پدیده حافظه‌شکلی، خودترمیم شوندگی مواد نرم و رهایش کنترل شده داروی ترموپلاسمونیک استفاده می‌شود (شکل ۱۴).

Dai و همکاران در سال ۲۰۱۹ پاسخ حافظه شکلی حساس به تابش نور NIR را با ترکیب نانولوله‌های طلا در ماتریس هیدروژل شیشه‌ای پلی (متاکریلیک اسید-متااکریل‌آمید) بدون به خطر انداختن خواص مکانیکی عالی آن گزارش کردند [۱۷]. جذب نور NIR توسط نانولوله‌های طلا سبب افزایش دمای موضعی سامانه و منجر به کاهش چشمگیر مدول یانگ (از ۲۰۰ MPa به ۲ MPa) در هیدروژل و تغییر شکل خمشی در سامانه شد (شکل ۱۵). این تغییر شکل برنامه ریزی شده به‌واسطه تابش نور در هیدروژل‌های حافظه شکلی سخت، می‌تواند کاربردهایی در زمینه‌های زیست پزشکی و مهندسی پیدا کند.

نوروزی در سال ۲۰۱۹، هیدروژل نانوکامپوزیتی حافظه شکلی پلی اکریل‌آمیدی حاوی نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNT) را تهیه کرد [۱۸]. در سامانه هیدروژل حافظه‌شکلی، در حضور ۰/۲ درصد از MWCNT، آستانه هم‌پوشانی الکتریکی و رئولوژیکی مشاهده شد. نتایج



شکل ۱۵ عملکرد حافظه شکلی هیدروژل نانوکامپوزیتی حاوی نانولوله های طلا [۱۷].



شکل ۱۶(الف) نمودار زمان بازیابی هیدروژل نانوکامپوزیتی برحسب ولتاژ (ب) تصاویر بازیابی شکل هیدروژل نانوکامپوزیتی با اعمال میدان الکتریکی ۱۰۰ ولت [۱۸].

آزمون مکانیکی-حرارتی دینامیک (DMA) نشان دادکه حضور نانوذرات باعث تثبیت کامل شکل هیدروژل نانوکامپوزیتی پلی‌اکریل‌آمید شده، افزایش برگشت پذیری شکل بالغ بر میزان ۹۶ درصد است. از طرفی نانوذرات افزوده شده هادی الکتریکی بوده، رسانایی سامانه هیدروژلی نانوکامپوزیتی پلی‌اکریل‌آمید را ۱ مرتبه در مقدار (One Order of Magnitude)، به ازای ۰/۲ درصد (آستانه همپوشانی) نانولوله‌های کربنی افزایش داد. در تحریک غیرمستقیم حرارتی با اعمال ولتاژ الکتریکی ۳۰۰ ولت، بازیابی کامل شکلی در ۲/۵ دقیقه صورت گرفت (شکل ۱۶).

۶ نتیجه گیری

در این مطالعه علاوه بر معرفی و لزوم ساخت هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی حافظه شکلی، به بررسی سازوکار حافظه شکلی در این دسته از مواد پرداخته شد. با مرور پژوهش‌های انجام شده و با توجه به خواصی که برای هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی اکریلاتی حافظه شکلی گزارش شده‌است، از جمله خواص مکانیکی بهتر نسبت به هیدروژل حافظه شکلی و نیز کارایی بالای این دسته از مواد هوشمند در زمینه های مختلف، می توان نتیجه گرفت که این مواد جایگزین مناسبی برای آلیاژهای حافظه شکلی به خصوص در کاربردهای زیست پزشکی هستند.

لیکن، با وجود تلاش‌های فراوان، هیدروژل‌هایی که بتوانند انتقال شکل موقت به دائمی را در حالتی که حاوی مقادیر زیادی آب هستند (بالای ۸۰٪) تحت تحریک فیزیولوژیکی از خود نشان دهند، کمتر مورد بررسی قرار گرفته‌است. بنابراین، ایجاد شکل موقت در هیدروژل‌های حاوی محتوای آب زیاد، کماکان چالشی مهم به شمار می رود.

قدردانی

این مقاله برگرفته از سمینار دوره دکترای اینجانب است که با راهنمایی و ویرایش استاد راهنمایم، آقای دکتر مهرداد کوکبی ارائه شده است. لذا مراتب قدردانی خود را از ایشان ابراز می‌دارم.

مراجع

1 .Li H., Zhong J., Meng J., Xian G., The Reinforcement Efficiency of Carbon Nanotubes/Shape Memory Polymer Nanocomposites ,*Composites Part B :Engineering,* 44, 508-516, **2013**.

2. Annabi N., Tamayol A., Uquillas J. A., Akbari M., Bertassoni L. E., Cha C., Camci-Unal G., Dokmeci M. R., Peppas N. A., Khademhosseini A., 25th Anniversary Article: Rational Design and Applications of Hydrogels in Regenerative Medicine, *Advanced Materials,* 26, 85–124, **2014**.

3. Osada Y., Matsuda A., Shape Memory in Hydrogels, *Nature,* 376, 219, **1995**.

4. Hron P., Šlechtová J., Shape Memory of Composites Based on Silicone Rubber and Polyacrylamide Hydrogel, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie,* 268, 29-35, **1999**.

5. Merline J. D., Nair C. P. R., Gouri C., Shrisudha T., Ninan K. N., Shape Memory Characterization of Polytetra Methylene Oxide/Poly (Acrylic Acid-co-Acrylonitrile) Complexed Gel, *Journal of Materials Science,* 42, 5897–902, **2007**.

6. Hao J., Weiss R. A., Mechanically Tough, Thermally Activated Shape Memory Hydrogels, *ACS Macro Letters,* 2, 86–89, **2013**.

7. Hasnat Kabir M., Hazama T., Watanabe Y., Gong J., Murase K., Sunada T., Furukawa H., Smart Hydrogel with Shape Memory for Biomedical Applications, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,* 45, 3134–3138, **2014**.

8. Zhang Y., Gao H., Wang H., Xu Z., Chen X., Liu B., Shi Y., Lu Y., Wen L., Li Y., Li Z., Men Y., Feng X. Liu W., Radiopaque Highly Stiff and Tough Shape Memory Hydrogel Microcoils for Permanent Embolization of Arteries, *Advanced Functional Materials,* 28, 1–11, **2018**.

9. Liang R., Yu H., Wang L., Lin L., Wang N. Naveed K. U. R., Highly Tough Hydrogels with the Body Temperature-Responsive Shape Memory Effect, *ACS Applied Materials and Interfaces,* 11, 43563–43572, **2019**.

10. Damouny C. W., Silverstein M. S., Hydrogel-filled, Semi-crystalline, Nanoparticle-crosslinked, Porous Polymers from Emulsion Templating: Structure, Properties, and Shape Memory, *Polymer,* 82, 262–273, **2015**.

11. Zhang J. L., Huang W. M., Gao G., Fu J., Zhou Y., Salvekar A. V., Venkatraman S. S., Wong Y. S., Tay K. H., Birch W. R., Shape Memory/Change Effect in A Double Network Nanocomposite Tough Hydrogel, *European Polymer Journal,* 58, 41–51, **2014**.

12. Xu B., Li H., Wang Y., Zhang G., Zhang Q., Nanocomposite Hydrogels with High Strength Cross-linked by Titania, *RSC Advances,* 3, 7233-7236, **2013**.

13. Zhu P., Deng Y., Wang C., Graphene/Cyclodextrin-based Nanocomposite Hydrogel with Enhanced Strength and Thermo-Responsive Ability, *Carbohydrate Polymers,* 174, 804-811, **2017**.

14. Obiweluozor F. O., GhavamiNejad A., Maharjan B., Kim J., Park C. H., Kim C. S., A Mussel Inspired Self-Expandable Tubular Hydrogel with Shape Memory Under NIR for Potential Biomedical Applications, *Journal of Materials Chemistry: B,* 5, 5373–5379, **2017**.

15. Wei Y., Zeng Q., Wang M., Huang J., Guo X., Wang L., Near-infrared Light-responsive Electrochemical Protein Imprinting Biosensor Based on A Shape Memory Conducting Hydrogel, *Biosensors and Bioelectronics,* 131, 156–162, **2019**.

16. Wang C., Liu X., Wulf V., Vázquez-González M., Fadeev M., Willner I., DNA-Based Hydrogels Loaded with Au Nanoparticles or Au Nanorods: Thermoresponsive Plasmonic Matrices for Shape-Memory, Self-Healing, Controlled Release, and Mechanical Applications, *ACS Nano,* 13, 3424-3433, **2019**.

17. Dai C. F., Du C., Xue Y., Zhang X. N., Zheng S. Y., Liu K., Wu Z. L., Zheng Q., Photodirected Morphing Structures of Nanocomposite Shape Memory Hydrogel with High Stiffness and Toughness, *ACS Applied Materials and Interfaces,* 11, 43631–43640, **2019**.

۱۸. سونیا نوروزی اصفهانی، اثر نانوذرات هادی بر پاسخگویی هیدروژل حافظه شکلی اکریل‌آمیدی، پایان نامه کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه تربیت مدرس، **۱۳۹۸**.