مقاله مروری

فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی
سال هفتم، شماره ۴، شماره پیاپی ۲۸، زمستان ۱۴۰۱
Vol. 7, No. 4, Issue No. 28
Winter 2023, Quarterly
صفحه ۷۷-۶۳

Iran Polymer Technology: Research and Development

سازوکارها و کاربردهای امیدوارکننده‌ی هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف

غزاله میرزائی، اکبر میرزایی، شهرزاد جوانشیر*

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی

چکیده ...

شیمی الهام‌گرفته از صدف، به‌دلیل عملکردهای منحصربه‌فرد، به‌عنوان ابزاری قدرتمند برای طراحی منطقی و سنتز هیدروژل‌های جدید ظاهر شده است. هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی متقاطع با محتوای آب زیاد هستند و به‌دلیل شباهت‌های مکانیکی و شیمیایی با بافت‌های زیستی و همچنین وجود خواص مکانیکی، الکتریکی، در زمینه‌های متنوعی از مهندسی پزشکی ،رباتیک نرم، الکترونیک نرم و علوم محیطی کاربرد دارند. باوجود پیشرفت گسترده، هیدروژل‌های معمولی هنوز با مشکلات زیادی مانند نداشتن راهبردهای کلی برای برنامه‌ریزی خواص شیمیایی/فیزیکی و دشواری در برآوردن برخی الزامات کاربردی خاص، به ویژه در محیط کاری متنوع و پیچیده، محدود هستند. بنابراین اصلاح و ساخت هیدروژل‌های جدید متناسب با هدف‌های مختلف می‌تواند مفید باشد که در این میان شیمی الهام‌گرفته از صدف مانند استفاده از دوپامین می‌تواند خواص منحصربه‌فردی به ژل‌ها ببخشد و کاربرد آن‌ها را در زمینه‌های متعددی از جمله مهندسی زیست‌پزشکی، الکترونیک نرم، محرک‌ها و حسگرهای پوشیدنی گسترده‌تر کند. هدف ما در این مقاله مروری بررسی هیدروژل‌های ساخته‌شده به کمک ترکیبات صدف و بررسی خواص آن‌ها است.

واژه‌های کلیدی:

هیدروژل،
دوپامین،
الکترونیک انعطاف‌پذیر،
شیمی الهام‌گرفته از صدف،
کاتکول

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
shjavan@iust.ac.ir

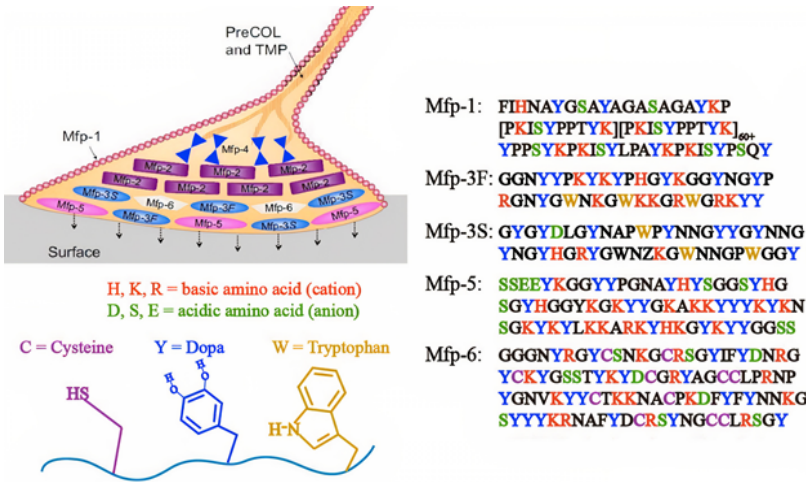
مقدمه

امروزه هیدروژل‌ها به‌دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد مانند تخلخل بالا، سبکی، ساخت آسان، توانایی جذب مواد مختلف و غیره بسیار مورد توجه هستند. تابه‌حال هیدروژل‌های بر پایه پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، مواد آلی و معدنی که از منابع خشکی تأمین می‌شوند بسیار مورد توجه بوده‌اند. با این حال مشخص شده است که مواد موجود در منابع دریایی به‌دلیل ویژگی‌های خاص و بی‌نظیر توانایی بالقوه‌ای در ساخت هیدورژل با کاربردهای مختلف دارند. در این میان صدف‌های دریایی با رفتار ویژه الهام دهنده برای تهیه هیدروژل‌های نوین هستند. برای مثال چسبندگی صدف‌های دریایی در آب دریا به سطوح مختلف یکی از نکات مهم است. مشخص شده است که صدف‌های دریایی می‌توانند از طریق ترشح پروتئین‌های چسبنده برای تشکیل پلاک‌های چسبنده سخت به سطوح خارجی در آب دریا بچسبند [۱]. چسبندگی قوی و مرطوب در سطح مشترک پلاک- بستر عمدتاً از شش پروتئین مهم پای صدف Mussel Foot Protein (mfps) ناشی می‌شود (mfp-1 تا mfp-6). پروتئین‌های ترشح‌شده حاوی دوپامین (DOPA) (Dihydroxyphenethylamine-۴,۳)، تیروزین، فنیل‌آلانین و همچنین گروه‌های کاتیونی، آنیونی و بدون بار هستند که مقدار نسبی این مولکول‌ها متفاوت است و این امر تعیین‌کننده خواص چسبندگی پروتئین است. mfp-5 حاوی بالاترین مقدار دوپامین، دارای چسبندگی مرطوب قوی است و به‌عنوان مهم‌ترین آغازگر چسب در سطح مشترک پلاک در نظر گرفته می‌شود [۲]. اگرچه دوپامین چسبندگی قابل‌توجهی دارد، اما در مقابل اکسایش ناخواسته نیز حساس است. در عوض، صدف‌ها چسبندگی بادوام را حتی در محیط‌های اکسنده با ساختار mfp-6 که حاوی سطح بالایی از گروه‌های تیول از مولکول‌های سیستئین است، حفظ می‌کنند تا اکسایش و کاهش دوپامین را سرکوب کنند [۳].

mfp-3 عمدتاً در سطح مشترک پلاک- بستر یافت می‌شود که به چسبندگی قوی و مرطوب کمک می‌کند. mfp-3 کوچک‌ترین پروتئین چسبنده در بین پروتئین‌های پلاک است و می‌توان آن را به دو گروه مجزا به نام mfp-3 سریع (Fast) و آهسته (Slow) (به‌ترتیب mfp-3f و mfp-3s) تقسیم کرد. بر اساس توالی‌های گزارش شده برای mfp-3f، حاوی دوپامین اصلاح‌شده است. mfp-3f بسیار آب‌دوست نشان می‌دهد. در مقابل، mfp-3s دوپامین کم‌تر و در مقایسه با mfp-3f چگالی بار کمتری دارند که منجر به پروتئینی قطبی اما آب‌گریز می‌شود. بنابراین، به کارگیری دقیق پروتئین‌های صدف و مولکول‌های مربوط به آن برای دستیابی به چسبندگی مرطوب ایده‌آل با توجه به این چسبندگی با واسطه دوپامین، می‌تواند ایده‌ای مناسب برای ساخت هیدورژل‌های چسبنده باشد (شکل ۱) نشان‌دهنده توالی پروتئین‌های چسبنده صدف است [۴].

۲ اصول اساسی طراحی هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف

امروزه می‌دانیم که پیوندهای کووالانسی و غیر کووالانسی مسئول تشکیل شبکه‌ی هیدروژل‌ها هستند. در واقع ساختار و گروه‌های عاملی مولکول‌های سازنده هیدورژل نقش اساسی در تعیین نوع فعل‌وانفعالات بین مولکول‌ها دارند. نوع و میزان این فعل‌وانفعالات بر خواص نهایی هیدروژل مانند استحکام، تخلخل، چسبندگی وکاربرد نهایی آن موثر است. بنابراین داشتن درک روشن و واضح از این انواع برهم‌کنش برای رسیدن به ساختاری مطلوب امری ضروری است.



شکل ۱ طرح‌واره پلاک چسبی با توزیع تقریبی Mfps شناخته‌شده. توالی‌های اولیه Mfp-5، Mfp-3s، Mfp-3f و Mfp-6 [۵].

نتایج تحقیقات پیشین تأیید کرده‌اند که بخش‌های ساختار کاتکول موجود در مولکول دوپامین نقش غالبی در تشکیل برهم‌کنش‌های چندگانه ایفا می‌کنند که بستگی زیادی به خواص شیمیایی مولکول‌های خارجی دارد. برای درک بهتر فعل‌وانفعالات با واسطه کاتکول، برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی و پیوندهای کووالانسی که ممکن است در صدف‌های طبیعی و مواد الهام‌گرفته شده وجود داشته باشند را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۲-۱ سازوکار تعامل شیمی الهام‌گرفته از صدف

فعل‌وانفعالات الهام‌گرفته از صدف در شبکه‌های هیدروژل نقش مهمی را ایفا می‌کند. به همین دلیل برخی از سازوکارها و فعل‌وانفعالات اساسی را در مقاله مروری مطالعه می‌کنیم.

۲-۱-۱ برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی

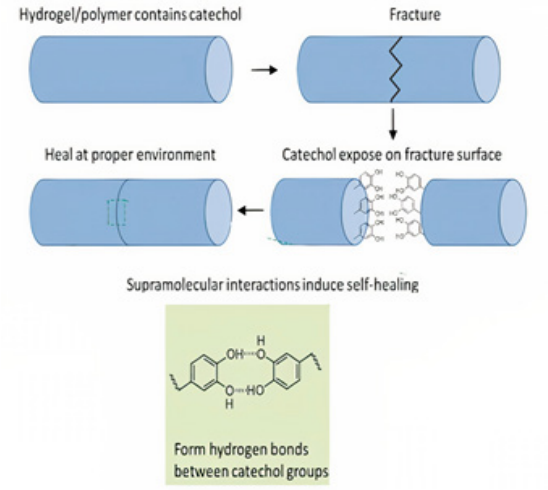
الف) پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی به‌عنوان برهمکنشی ضعیف با استحکام چندین برابر کمتر از پیوند کووالانسی معمولی، به‌طور گسترده در گونه‌های الهام‌گرفته از صدف یافت می‌شود که از دو گروه هیدروکسیل همسایه از بخش‌های کاتکول به‌عنوان دهنده/پذیرنده هیدروژن ناشی می‌شود [۶].

mfp-3f به‌دلیل محتوای بالای دوپامین و زنجیره‌مولکولی انعطاف‌پذیر قوی‌ترین پیوند هیدروژنی را به سطوح آب‌دوست دارد [۴]. با این حال، این پیوندهای هیدروژنی با واسطه کاتکول به اکسایش ناخواسته دوپامین در محیط‌های اکسنده بسیار حساس هستند که به‌طور قابل‌توجهی دامنه کاربرد عملی را محدود می‌کند.

گزارش‌هایی از هیدروژل با ویژگی فعل‌وانفعالات هیدورژنی کاتکول برای طراحی هیدروژل‌های خودترمیم‌شونده وجود دارد (شکل ۲). برای مثال پلی‌اکریلات‌ها و پلی‌متاکریلات‌های عامل‌دار شده با کاتکول محافظ تری‌اتیل‌سیلیل، بریده شدند و از طریق فشرده‌سازی جزئی ژل در محلول اسید با pH=۳ به یکدیگر متصل شدند. پیوند هیدورنی تشکیل‌شده توسط گروه‌های کاتکول منجر به اتصال مجدد هیدورژل شده است[۷].

راهبرد الهام‌گرفته از صدف برای توسعه هیدروژل‌های چسب استفاده شد که در آن ال-دوپا آکریل آمید (L-DMA، ساختار الهام‌گرفته‌شده از صدف)، و پلی کاپرولاکتون (PCL) عامل‌دار به‌عنوان مونومر مورد استفاده قرار گرفتند و به‌ترتیب اتصال‌دهنده‌های عرضی و با موفقیت تحت پرتو فرابنفش برای ساخت هیدروژل‌های L-DMA-PCL پلیمری شدند [۸]. این هیدروژل دارای پیوندهای هیدروژنی متعدد در ساختار خود



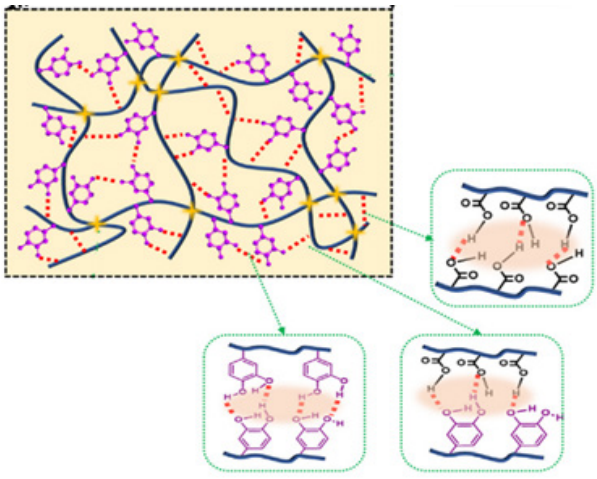
شکل۲ طرح فرایند خودترمیمی پلیمری حاوی کاتکول بر اساس شیمی کاتکول [۷].

است و خواص چسبندگی عالی را به سطوح مختلف از خود نشان می‌دهد(شکل۳).

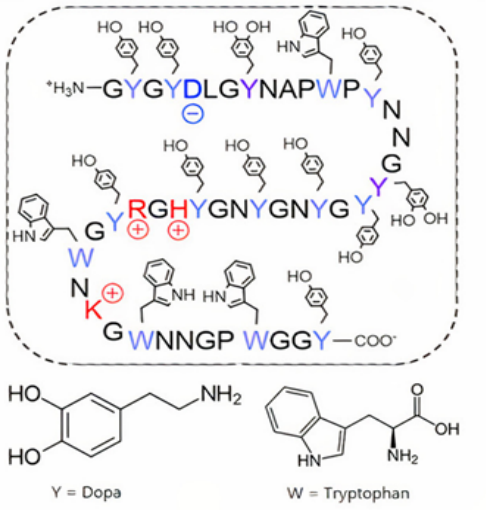
ب) فعل‌وانفعالات آب‌گریز

برهم‌کنش آب‌گریز اساساً نیروی جذب است که از فرایند خودبه‌خودی مبتنی بر آنتروپی به‌دست می‌آید که در آن گروه‌های آب‌گریز تمایل دارند به هم نزدیک شوند تا مولکول‌های آب را دفع کنند. به دلیل وجود گروه‌های آروماتیک آب‌گریز در پروتئین‌های پای صدف، گونه‌های الهام‌گرفته از صدف فرصت‌های بزرگی را به‌عنوان بنیاد قدرتمند برای ایجاد فعل‌وانفعالات آب‌گریز ارائه می‌دهند.

در سال ۲۰۱۳، برهم‌کنش آب‌گریز mfp-3، mfp-1 و mfp-5



شکل ۳ وجود پیوندهای هیدروژنی در ساختار هیدروژل L-DMA-PCL [۸].



شکل ۴ توالی اسید آمینه پپتید mfp-3s [۹].

بر روی سطح آب‌گریزی مانند تک‌لایه با گروه انتهایی متیل (CH_3) به‌طور سازمان یافته توسط دستگاه نیروی سطحی مورد مطالعه قرار گرفت. mfp-3 قوی‌ترین برهم‌کنش آب‌گریز را به‌دلیل وجود بخش‌های آروماتیک با محتوای بالا مانند کاتکول و تریپتوفان (2S)-2-amino-3-(1H-indol-3-yl)pro-panoic acid)) نشان داد (شکل۴). این بر همکنش می تواند از دوپامین در برابر اکسایش محافظت کند و چسبندگی بادوام در pH خنثی را تحمل کند [۹].

ج) برهم‌کنش‌های کاتیون–π

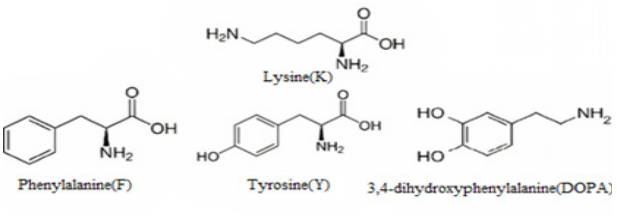
برهم‌کنش کاتیون–π اساساً نیرویی الکترواستاتیکی در حضور اوربیتال‌های p غنی از الکترون (به‌عنوان مثال، فنیل‌آلانین، تریپتوفان و تیروزین) و کاتیون‌ها (مانند K^+، Na^+ و گونه‌های حاوی بارهای مثبت) است که نقش مهمی در موجودات زنده ایفا می‌کند [۱۰].

با توجه به این واقعیت که mfps از بخش‌های آروماتیک مجاور و اسیدهای آمینه کاتیونی تشکیل شده است، برهمکنش کاتیون–π ممکن است به‌عنوان بنیادی مهم برای کمک به چسبندگی/انسجام آن‌ها عمل کند (شکل ۵).

د) برهم‌کنش π–π

برهم‌کنش π-π نیز به‌عنوان برهم‌کنش غیرکووالانسی مهم در نظر گرفته می‌شود که در بین پیوندهای دوگانه رایج است. برهم‌کنش π-π سازوکار غالب در چسبندگی الهام‌گرفته از صدف نیست. این نوع از برهم‌کنش در برخی از دهنده‌ها/پذیرنده‌های قوی الکترون π-π مانند نانولوله‌های کربنی و مشتقات گرافن، بر قرار است.

جالب توجه است که استفاده از برهم‌کنش‌های π-π برای کاربردهای زیست‌محیطی مفید بوده است. از آن‌جایی که آلاینده



شکل ۵ ساختار لیزین، دوپامین، تیروزین و فنیل‌آلانین[۱۰].

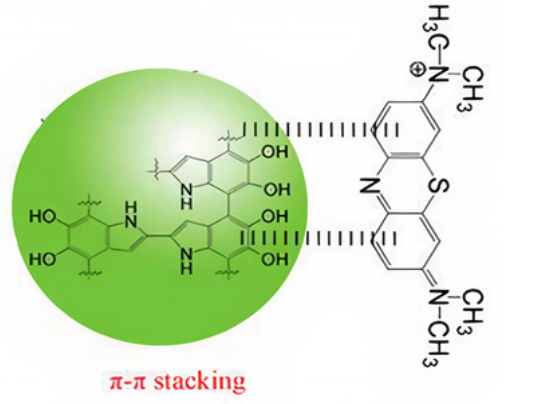
متیلن‌بلو مولکول مسطح ایده‌آلی با اسکلت‌بندی آروماتیک است و نانوذرات کروی پلی‌دوپامین نیز حاوی حلقه‌های آروماتیک فراوانی هستند، برهم‌کنش‌های π-π می‌تواند بین مولکول‌های متیلن‌بلو و میکروکره‌های پلی‌دوپامین رخ دهد که منجر به جذب رنگ توسط نانوذرات دوپامین می‌شود [۱۱]. شکل ۶ نشان‌دهنده برهم‌کنش صورت گرفته است.

۲–۱–۲ برهم‌کنش‌های کووالانسی

الف) کوردیناسیون‌های فلزی

کوردیناسیون‌های فلزی به‌عنوان نوع منحصربه‌فردی از برهم‌کنش شیمیایی در نظر گرفته می‌شود که خط متمایزی بین پیوند کووالانسی و برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی را در بر می‌گیرد. به‌طور گسترده‌ای بین مولکول‌های زیستی پروتئین و یون‌های فلزات واسطه با الکترون‌های جفت‌نشده مانند Fe^{3+}، Cu^{2+}، Zn^{2+} و Ni^{2+} وجود دارد.

به کمک طیف‌سنجی رامان رزونانس درجا، کمپلکس کوردیناسیونی تک‌هسته‌ای سه‌هسته‌ای دوپامین–Fe^{3+} در Byssus (دسته‌ای از رشته‌های ابریشمی سخت که توسط آن صدف‌ها و برخی دوکفه‌ای‌های دیگر به سنگ‌ها و اشیای دیگر می‌چسبند) پوست صدف یافت می‌شود که دلیل اصلی



شکل ۶ طرح‌واره فرایند جذب و برهم‌کنش بین پلی‌دوپامین و متیلن‌بلو [۱۱].

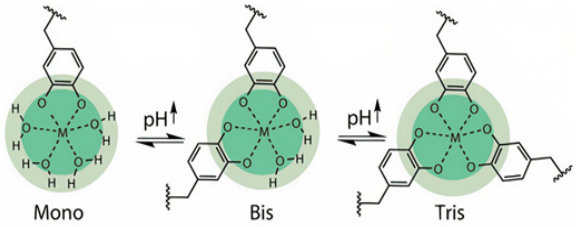
سختی بالا و قابلیت انبساط بالا است [۱۲]. چنین کوردیناسیون منحصربه‌فردی DOPA–Fe^{3+} می‌تواند مونو–کمپلکس، بی–کمپلکس یا تریس–کمپلکس را تشکیل دهد که بستگی زیادی به نسبت مولی دوپامین و یون‌های فلزی و همچنین pH محلول دارد. بر اساس این کوردیناسیون فلزی برگشت پذیر، اخیراً تعداد زیادی از مواد پاسخگو به محرک‌ها با الهام از صدف ساخته شده است.

پیوندهای کوردیناسیونی می‌تواند بین یون‌های فلزات، از جمله Ga^{III}، Al^{III}، Fe^{III} و In^{III} و کاتکول‌ها، از جمله دوپامین، کلروکاتکول، نیتروکاتکول در محدوده‌ای از pH خاص ساخته شود. اکثر سامانه‌ها از دوپامین یا تانیک‌اسید به‌عنوان منبع فنولی و Fe^{III} به‌عنوان منبع یون‌های فلزی استفاده می‌کنند [۱۳].

گروه‌های حاوی دوپامین می‌توانند در برابر یون‌های سه‌ظرفیتی تشکیل کمپلکس‌های مونو و تریس بدهند و این کمپلکس‌ها در pH های مختلف به‌صورت سه‌هسته‌ای یا تک‌هسته‌ای وجود داشته باشند (شکل۷).

ب) کمپلکس بورونات–کاتکول

اسیدبورونیک می‌تواند با ترکیبات مبتنی بر دیول برای تشکیل کمپلکس بورونات–دیول برهم‌کنش داشته باشد. به‌طورکلی، این کمپلکس بورونات–دیول فقط در pH بالاتر از pK_a دیول تشکیل می‌شود، در حالی که در pH پایین جدا می شود [۱۴]. با توجه به ساختار مولکولی گونه‌های الهام‌گرفته از صدف، بخش‌های کاتکول پتانسیل زیادی برای واکنش با اسیدبورونیک برای ایجاد پیوندهای کووالانسی B-O توسط کمپلکس بورونات–کاتکول نشان می‌دهند. اگرچه این ترکیب شیمیایی بورونات–کاتکول در صدف وجود ندارد، اما می‌توان از آن برای تنظیم چسبندگی سطحی الهام‌گرفته از صدف استفاده کرد، این کمپلکس نه‌تنها چسبندگی وابسته به pH و برگشت‌پذیر را امکان‌پذیر می کند، بلکه از اکسایش دوپامین برای حفظ چسبندگی پایدار در pH خنثی جلوگیری می‌کند[۱۵]. همان‌طور که در (شکل۸) مشخص است گروه‌های عاملی اسیدبورونیک در pH اسیدی قادر به تشکیل برهم‌کنش هیدروژنی با سطح بوده اما در محیط بازی



شکل ۷ طرح‌واره پیوندهای مختلف کاتکول–M^{III} [۱۳].

و با جداشدن گروه‌های هیدروژن، پیوند کووالانسی ایجادشده بین گروه‌های اسیدبورونیک وکاتکول منجر به از بین رفتن چسبندگی می‌شود.

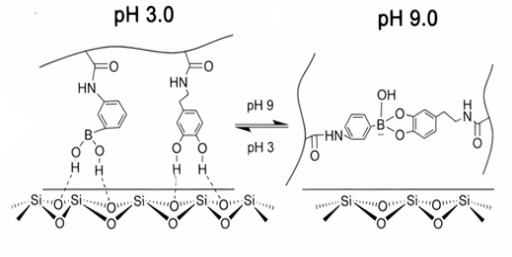
اخیراً هیدروژل‌های انعطاف‌پذیر و رسانای الهام‌گرفته از صدف (HAC-B-PAM) سنتز شده‌اند که دارای پیوندهای استر بور با گروه‌های حاوی کتکول در ساختار خود هستند (شکل ۹)، این هیدروژل از پلی‌آکریل‌آمید، اسیدهیالورونیک دارای عامل دوپامین و بوراکس به‌عنوان عامل پیوند متقابل تشکیل می‌شود. دوپامین دارای گروه کاتکول است که شبیه گروه مورد استفاده در چسبندگی صدف است و همچنین وجود گروه بور و تشکیل استر بور و پیوندهای پویای آن می‌تواند خواص خودترمیمی ژل را بهبود ببخشد و از این هیدروژل می‌توان به‌عنوان حسگر فشار استفاده کرد [۱۶].

ج) واکنش شیف باز یا افزایش مایکل

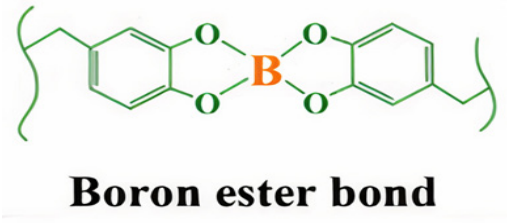
واکنش شیف‌باز واکنش افزایش هسته‌دوست است که به آلدئید اجازه می‌دهد تا به‌صورت کووالانسی آمین را برای تشکیل شیف‌باز پیوند دهد، درحالی‌که افزایش مایکل به این صورت است که سامانه مزدوج الکترون‌دوست (پذیرنده الکترون) با یک نیمه‌نوکلئوفیلیک منفی (دهنده الکترون) واکنش می‌دهد. بنابراین، در میان گونه‌های متنوع الهام‌گرفته از صدف، تنها کاتکول اکسیدشده (یعنی بخش‌های کینون) قادر به اتصال با مولکول‌های هسته‌دوست مانند مولکول‌های حاوی آمین و تیول است. همان‌طور که در (شکل ۱۰) مشخص است، مولکول‌های حاوی آمین می تواند از طریق واکنش افزایش مایکل/شیف‌باز با بخش‌های کینون پیوند بخورد، در حالی که مولکول‌های حاوی تیول از طریق افزایش مایکل واکنش می‌دهند [۱۷].

۲–۲ واحدهای ساختاری برای مهندسی هیدروژل‌ها

علی رغم وجود حقایق تا حد زیادی ناشناخته در سازوکارهای برهم‌کنش زیربنایی شیمی الهام‌گرفته از صدف، تلاش‌های



شکل ۸ طرح‌واره کمپلکس برگشت پذیر بورونات–کاتکول برای تنظیم چسبندگی در رطوبت سطحی [۱۵].

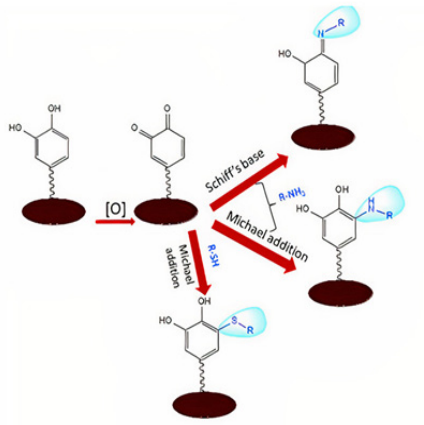


شکل ۹ پیوند استر بور [۱۶].

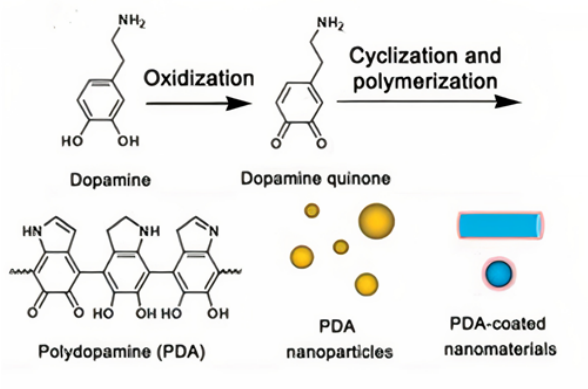
عظیمی برای استفاده از این برهم‌کنش‌های جذاب غیرکووالانسی و کووالانسی برای سازماندهی شبکه‌های پیوند عرضی هیدروژل انجام شده است. فعل‌وانفعالات جالب الهام‌گرفته از صدف‌ها به هیدروژل‌ها خواص منحصربه‌فردی مانند خودترمیمی، چسبندگی مرطوب، سازگاری عالی، اتلاف انرژی بسیار کارآمد (به‌عنوان مثال، چقرمگی قوی و کشش فوق‌العاده) و یکپارچگی عملکردی قابل‌توجه می‌بخشد. با الهام از این یافته‌ها، تعدادی از قطعات طبیعی و مصنوعی به‌عنوان بلوک‌های ساختاری اساسی برای ساخت هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف مورد بهره‌برداری قرار گرفته‌اند.

۲-۲-۱ بلوک‌های ساختاری مبتنی بر پلی‌دوپامین

دوپامین می‌تواند از طریق فرایند اکسیدکننده در محلول قلیایی، خودپلیمری و خودتجمع شوندگی و به نانوتوده‌های پلی‌دوپامین تبدیل شود. نانوتجمع‌های حاصل نه‌تنها می‌توانند روی سطح زیرلایه‌های مختلف برای ایجاد پوشش‌های کاربردی رسوب کنند، بلکه به ذرات بزرگ در محلول تبدیل می‌شوند (شکل ۱۱) [۱۸]. نانوذرات پلی‌دوپامین می‌توانند کاملاً توانایی ایجاد برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی و کووالانسی را به ارث ببرند،



شکل ۱۰ طرح‌واره واکنش شیف‌باز یا افزایش مایکل در شیمی الهام‌گرفته از صدف [۱۷].



شکل ۱۱ سازوکار پلیمری‌شدن دوپامین [۱۸].

بنابراین همه آن‌ها اغلب به‌عنوان بلوک‌های ساختاری برای سنتز هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف استفاده می‌شوند.

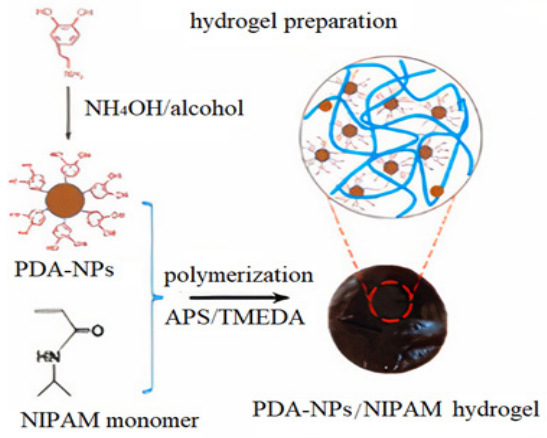
الف) نانوذرات پلی‌دوپامین

اولین مسیر سنتز هیدروژل‌های مبتنی بر نانوذرات پلی‌دوپامین، بهره‌گیری از برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی آن‌ها به‌عنوان مکان‌های اتصال عرضی است. به‌عنوان مثال، تهیه هیدروژل نانوکامپوزیتی با ترکیب نانوذرات پلی‌دوپامین از پیش سنتزشده در پیش‌ساز N-ایزوپروپیل آکریل آمید (NIPAM)، آکریل‌آمید (AAm) گزارش شده است. (شکل ۱۲) بیان‌کننده بهره‌گیری از پلی‌دوپامین برای ایجاد برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی است [۱۹].

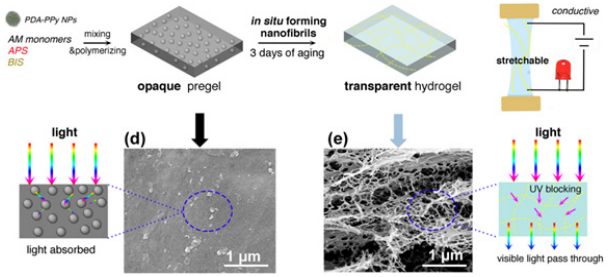
این هیدروژل نانوکامپوزیت الهام‌گرفته از صدف، با بهره‌مندی از رفتار پاسخگوی حرارتی NIPAM و اثر فتوترمال پلی‌دوپامین، در تابش نور نزدیک فروسرخ (NIR) به محرک‌های کنترل‌شده با نور پاسخ می‌دهد.

ب) نانومواد پوشش‌داده‌شده با پلی‌دوپامین (PDA)

علاوه بر نانوذرات پلی‌دوپامین، نانومواد کاربردی متعدد پس



شکل ۱۲ طرح‌واره ساخت هیدروژل PDA/NIPAM [۱۹].



شکل۱۳ طرح‌واره فرایند سنتز هیدروژل‌های PDA/PPy/PAAm [۲۰].

از اصلاح اولیه توسط پوشش‌های پلی‌دوپامین نیز می‌توانند به‌عنوان بلوک‌های ساختاری جدید الهام‌گرفته از صدف برای هیدروژل‌ها استفاده شوند.

بیشتر هیدروژل‌های مبتنی بر پلی‌دوپامین به دلیل وجود پلی‌دوپامین با رنگ سیاه یا افزودنی‌های رسانا، سیاه و مات هستند و کاربرد آن‌ها در زمینه دستگاه‌های الکترونیک شفاف را به شدت مختل می‌کند. برای پرداختن به این موضوع، اخیراً هیدروژل PDA/PPy/PAAm شفاف، رسانا، کشسان و چسبنده به پوست گزارش شده است (شکل ۱۳).

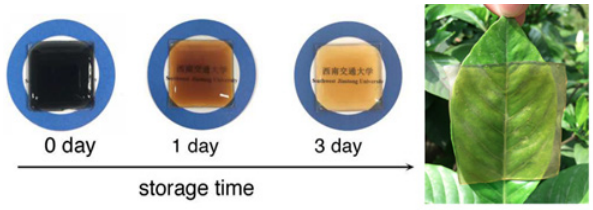
در مرحله بکر، رنگ هیدروژل‌های سنتزشده هنوز سیاه است و با افزایش زمان پیری به تدریج به شفاف تبدیل می‌شود (شکل ۱۴).

چنین پدیده ویژه‌ای از شکستن نانوذرات PPy پوشش‌داده‌شده با PDA به نانونقطه‌ها توسط رادیکال‌های آزاد ناشی از APS (آمونیوم پرسولفات) و به دنبال آن خودآرایی مداوم به نانوالیاف برای تشکیل نانومش بسیار به‌هم‌پیوسته در امتداد جهت زنجیره‌های PAAm شروع می‌شود.

۲-۲-۲ پلی‌فنول‌ها به‌عنوان بلوک‌های سازنده

الف) اسید تانیک

در مقایسه با بلوک‌های ساختاری مبتنی بر PDA، پلی‌فنول‌های طبیعی، به‌ویژه TA، توجه فزاینده‌ای را به ساخت هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف جلب کرده‌اند، زیرا مزایای آن‌ها قیمت پایین و خواص طبیعی مشتق‌شده و بی‌رنگ بودن است. TA با

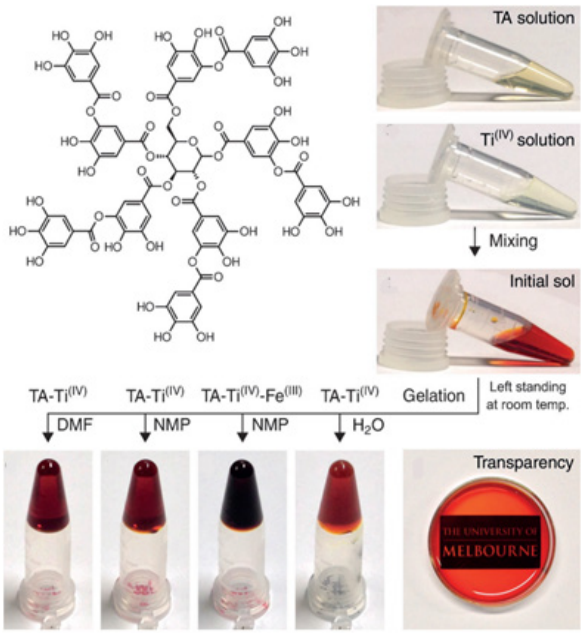


شکل ۱۴ خواص شفاف هیدروژل‌های PDA/PPy/PAAm با افزایش زمان ذخیره‌سازی. [۲۰]

وزن مولکولی نسبتاً بالا با بسیاری از گروه‌های کاتکول، توانایی قابل‌توجهی برای تشکیل شبکه‌های پیوند متقابل هیدروژل از طریق پیوند هیدروژنی، کوردیناسیون‌های فلزی و کمپلکس شدن بورونات-کاتکول دارد.

فراتر از شفافیت عالی در ناحیه نور مرئی، این ارگانو هیدروژل مبتنی بر TA خاصیت فوق‌العاده حذف UV را به نمایش می‌گذارد که می‌تواند از پوست در برابر اشعه فرابنفش محافظت کند که در واقع برای پوست مصنوعی مناسب‌تر است.

ژل سوپرامولکولی تزریقی فلز-فنولی جدید از طریق سرهم‌بندی یون‌های فلزی گروه IV (یعنی Ti^{IV} و Zr^{IV}) و TA در حلال‌های آلی مختلف (یعنی DMF و NMP) یا محلول‌های آبی طراحی می‌شود که نیازی به مشارکت هیچ پلیمری ندارد (شکل ۱۵) و قادر به ادغام با مواد کاربردی مختلف مانند GO، چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) و CNTها برای ایجاد هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی هستند. علاوه بر این، این هیدروژل دارای خواص مکانیکی قابل‌تنظیم، قالب‌پذیری و خودترمیمی نیز است. در این هیدروژل، برخلاف ژل‌های شیمیایی با پیوند کووالانسی، ماهیت دینامیکی پیوند کوردینانسیونی می‌تواند خواص خودترمیم شوندگی را در مواد حاصل ایجاد کند. TA و Ti بسیار زیست‌سازگار هستند؛ به‌صورتی که TA آنتی‌اکسیدان طبیعی و Ti به‌صورت گسترده در کاشتینه‌های بالینی استفاده می‌شوند [۲۱].



شکل ۱۵ طرح‌واره ساختار مولکولی TA و فرایند ژل شدن/نتایج سامانه ژل TA-TiIV تحت حلال‌های مختلف [۲۱].

۳ کاربردهای پیشرفته هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف

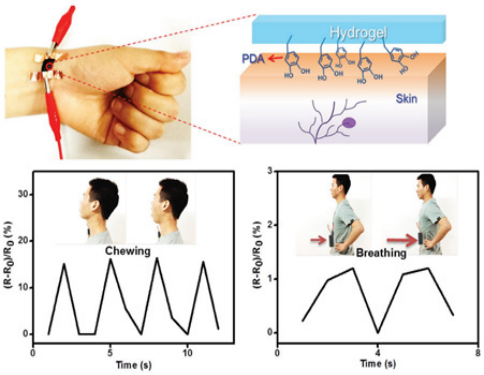
به‌دلیل خواص فیزیکی/شیمیایی جذاب شیمی الهام‌گرفته از صدف، هیدروژل های الهام گرفته‌شده از صدف دارای ویژگی‌های پیشرفته‌ای مانند رسانایی و پاسخ‌دهی به محرک هستند. بنابراین، هیدروژل های الهام گرفته‌شده از صدف قابلیت جذابی را برای کاربرد در مناطق مختلف به نمایش گذاشته‌اند. در این بخش، ما عمدتاً بر روی برنامه‌های کاربردی پیشرفته در حال ظهور از مهندسی زیست‌پزشکی، از جمله الکترونیک انعطاف‌پذیر، محرک‌های نرم و اصلاح محیط‌زیست تمرکز می‌کنیم.

۳-۱ الکترونیک انعطاف‌پذیر

در چند دهه گذشته، ظهور مواد رسانای نرم تا حد زیادی باعث توسعه الکترونیک کشسان و انعطاف‌پذیر شده است. هیدروژل‌ها خواص فیزیکی و مکانیکی مشابهی با پوست انسان دارند که به‌عنوان جایگزین‌های بهتری برای کاربردهای الکترونیکی مرتبط با بدن انسان به رسمیت شناخته شده است. به‌طورخاص، هیدروژل های رسانای الهام‌گرفته از صدف قابلیت امیدوارکننده‌ای در لوازم الکترونیکی پوشیدنی چسبنده دارند و نیاز به نوارها یا تسمه‌های چسبنده را که در الکترونیک مبتنی بر پلیمر/هیدروژل معمولی با آن مواجه می‌شوند، از بین می‌برند. تا به امروز، هیدروژل‌های رسانای الهام‌گرفته از صدف به‌عنوان حسگرهای پوست‌مانند برای حس محرک‌های خارجی مانند فشار، همچنین دستگاه‌های زیست ادغام‌پذیر قابل کاشت برای تحریک الکتریکی و ثبت فعالیت‌های عصبی استفاده شده‌اند که در ادامه ارائه می‌شوند.

۳-۱-۱ حسگرهای پوست‌مانند

این حسگرهای پوست مانند می توانند تغییرشکل‌های مکانیکی را به خروجی علایم الکترونیکی تبدیل کند. به‌عنوان مثال، هیدروژل PVA/SWCNT(Single-Walled Carbon Nanotubes) /PDA رسانا می توانند محکم به پوست بچسبد و بدون باقی‌ماندن از سطح پوست به‌راحتی جدا شود (شکل ۱۶). این حسگر فشار خود-چسب را می‌توان برای نظارت بر فعالیت‌های انسانی مانند خم شدن و شل شدن انگشتان، راه رفتن، جویدن و نبض استفاده کرد. این حسگر توانایی حس ذاتی خود را حتی در صورت آسیب‌دیدن به‌دلیل توانایی خودترمیمی پوست خود، حفظ می‌کند [۲۲]. به‌علاوه، این حسگر می توانند با ادغام فناوری ارتباطات بی‌سیم، دستکاری از راه دور بی‌سیم را برای شناسایی و ارسال علایم حرکتی انسان به تلفن‌همراه انجام دهد.

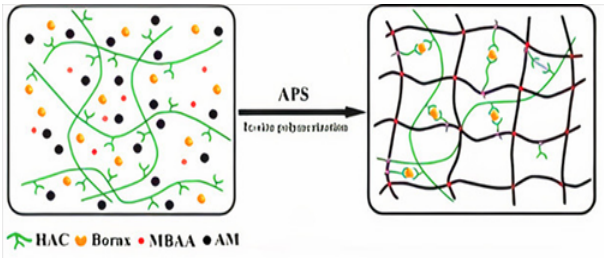


شکل ۱۶ الف) هیدروژل PVA/SWCNT/PDA قابل‌ترمیم و چسبنده به‌عنوان حسگر پوشیدنی و نرم برای درک حرکت انسان [۲۲].

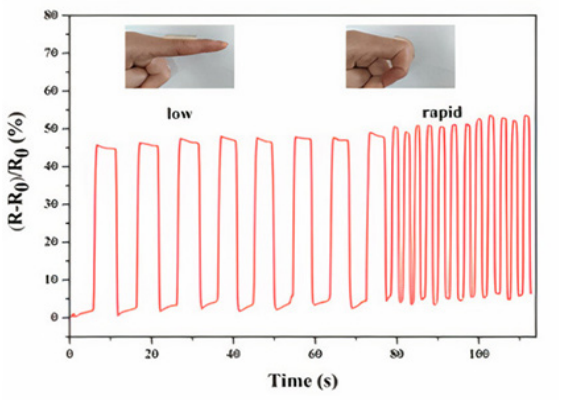
آخرین نسل از سامانه‌های پوشیدنی مشتعل بر مواد انعطاف‌پذیر، رسانا و کشسان هستند، بنابراین نیازهای پایداری و قابل‌اطمینان‌بودن را برآورده می‌کنند. با این حال، رساناهای فلزی که در حال حاضر در تجهیزات مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند، نمی‌توانند به این انتظارات عملکرد بالا دست پیدا کنند. از این رو، هیدروژل رسانای الهام‌گرفته از صدف (HAC-B-PAM) با رویکردی آسان با استفاده از پلی‌آکریل‌آمید، اسیدهیالورونیک دارای عامل دوپامین (HAC)، بوراکس به‌عنوان عامل پیوند متقابل پویا و Li^+ و Na^+ تهیه می‌شود (شکل ۱۷) [۱۶].

هیدروژل های HAC-B-PAM دارای کشش عالی، چقرمگی کششی بالا، خواص خودچسبندگی و خواص خودترمیمی خوب بدون هیچ محرکی در اتاق هستند. علاوه بر این، حسگر کرنش مبتنی بر هیدروژل ساخته شده به تغییر شکل حساس است و می‌تواند حرکت بدن انسان را تشخیص دهد (شکل ۱۸). هیدروژل‌های چندمنظوره را می‌توان در سامانه‌های پوشیدنی انعطاف‌پذیر با کاربردهای بالقوه در زمینه پوست الکترونیک و روباتیک نرم استفاده کرد.

حسگر کرنش هیدروژل یکپارچه با عملکرد چسب ذاتی، خواص مکانیکی قابل‌تنظیم و حساس به کرنش بالا سنتز شده



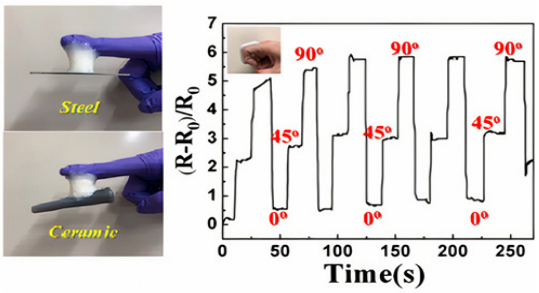
شکل ۱۷ طرح‌واره فرایند مصنوعی HAC-B-PAM و فعل‌وانفعالات درون شبکه هیدروژل [۱۶].



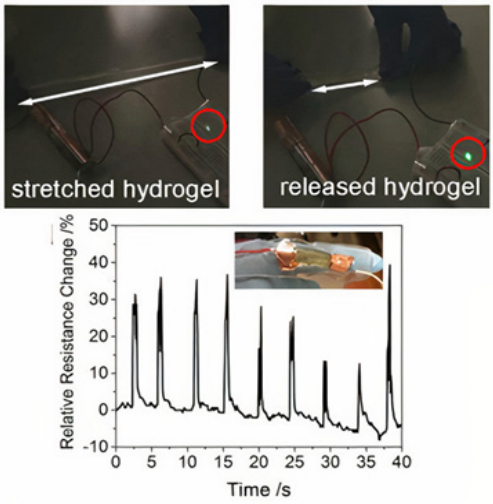
شکل ۱۸ مقاومت نسبی هیدروژل با امتداد و خم شدن انگشت تغییر می‌کند (کم و سریع). قسمت داخلی انگشتان در حال کشش و خم شدن را نشان می‌دهد [۱۶].

است که با الهام از صدف‌های دریایی با ظرفیت بالا برای چسبیدن به بسترهای مختلف (از جمله آلی و معدنی) مناسب است. همچنین، پلی‌کاپرولاکتون (PCL) را می‌توان به‌راحتی به شبکه‌های عرضی با درجات مختلف عملکرد (گروه‌های دو، سه و چهار عملکردی) برای کنترل تغییر داد. هیدروژل حاوی ۴،۳-دی هیدروکسی فنیل-ال-آلانین، آکریل‌آمید و پلی‌کاپرولاکتون می‌تواند به‌عنوان حسگرهای فشار پوشیدنی بالقوه برای نظارت بر مواد زیستی و مراقبت‌های بهداشتی به کار گرفت (شکل ۱۹) [۸].

در این مطالعه، هیدروژل جدید با ترکیب نانودانه‌های تالک پوشیده‌شده با پلی‌دوپامین در هیدروژل پلی‌آکریل‌آمید با الهام از سازوکار چسب طبیعی صدف سنتز شد. مولکول‌های دوپامین به تالک تبدیل و اکسید شد که باعث افزایش پراکندگی تالک و حفظ گروه‌های کاتکول در هیدروژل شد. هیدروژل دوپامین-تالک کشش قابل‌توجهی، همچنین چسبندگی قوی به لایه‌های مختلف از جمله پوست انسان نشان می‌دهد و قدرت چسبندگی آن از نوارهای تجاری و چسب‌های دو طرفه بیشتر است،



شکل ۱۹ چسبندگی هیدروژل بر روی سطوح مختلف و تغییر مقاومت نسبی هیدروژل چسبیده به انگشت برای نظارت بر خمش آن در زوایای مختلف [۸].



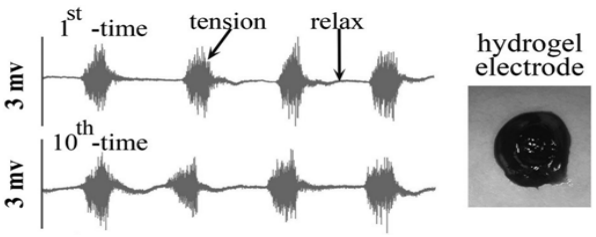
شکل ۲۰ مقاومت هیدروژل در هنگام کشش افزایش می‌یابد که باعث کاهش روشنایی LED می‌شود و نمایش تشخیص حرکت انسان در زمان واقعی با استفاده از حسگر فشار هیدروژل تالک-دوپامین که مستقیماً به بدن انسان (خم شدن و راست شدن سریع انگشت اشاره انسان) متصل است [۲۳].

حتی زمانی که هیدروژل در طول زمان، کم آب شود. علاوه بر این، هیدروژل تهیه شده می‌تواند به سرعت خودترمیم شود و خواص مکانیکی خود را بدون نیاز به هیچ محرک خارجی بازیابی کند. هنگامی که به‌عنوان حسگر فشار استفاده می‌شود، هیدروژل مورد اشاره حساسیت بالایی با ضریب سنج ۰/۶۹۳ در کرنش ۱۰۰۰٪ نشان می‌دهد و قادر به نظارت بر حرکات مختلف انسان مانند خم شدن انگشت، زانو یا آرنج و گرفتن عکس عمیق است (شکل ۲۰) [۲۳].

۳-۱-۲ زیست‌الکترونیک

برای تحقق بخشیدن به تحریک الکتریکی و نظارت بر فعالیت عصبی، اخیراً علاقه تحقیقاتی زیادی به توسعه زیست‌الکترونیک‌های خودچسبنده و قابل کاشت توسط فعل‌وانفعالات بافت-الکترود شده است. با توجه به ماهیت خواص مکانیکی سازگار زیستی، محتوای آب بالا و زیست‌سازگاری، هیدروژل‌های رسانای الهام‌گرفته از صدف به‌عنوان نامزدهای امیدوارکننده‌ای برای تعامل با دنیای زیستی به جای الکترودهای فلزی معمولی ظاهر شده‌اند. به‌عنوان موردی معمولی، هیدروژل PDA/GO/PAAM به‌عنوان الکترود سطحی خودچسب برای نظارت بر علایم الکترومیوگرافی (Electromyographic) EMG (Signal استفاده شد (شکل ۲۱) [۲۴].

مطالعات کمی در مورد ادغام هم‌زمان چند ویژگی هیدروژل‌ها



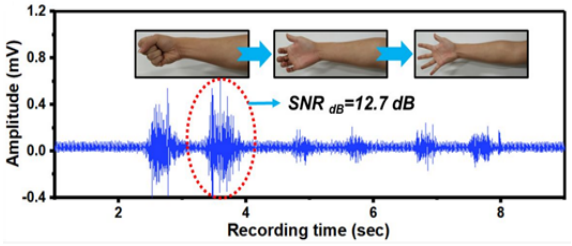
شکل ۲۱ سیگنال EMG هیدروژل PDA/GO/PAAm به‌عنوان الکترود EMG خودچسب [۲۴].

برای رفع نیازهای واقعی الکترودهای انعطاف‌پذیر انجام شده است. در اینجا، نانوکامپوزیت‌های نانوالیاف سلولزی پوشش‌داده‌شده با پروآنتوسیانین الهام‌گرفته از صدف تهیه شده‌اند که در صمغ گوار و محلول گلیسرول برای تهیه هیدروژل پراکنده شدند. این هیدروژل چسبندگی عالی و توانایی مسدود کردن اشعه فرابنفش را نشان می‌دهد. علاوه بر این، محلول بوراکس که به‌عنوان اتصال‌دهنده استفاده می‌شود، خاصیت رسانایی یونی را نیز به هیدروژل می‌بخشد و حسگر کرنش ساخته‌شده توسط هیدروژل توانایی تشخیص وزن کم (۲۰۰ میلی‌گرم) و سرعت پاسخ سریع (۳۳ میلی‌ثانیه) را نشان می‌دهد. (شکل ۲۲) بیان می‌کند که الکترود جدید می‌تواند علایم الکتروفیزیولوژیک انسان را به‌دقت تشخیص دهد [۲۵].

۳-۲ محرک‌های نرم

با بهره‌مندی از تطبیق‌پذیری طراحی و بهینه‌سازی پیکربندی مواد، هیدروژل‌ها می‌توانند شکل و خواص فیزیکی خود را تغییر دهند تا به محرک‌های محیطی مختلف مانند دما، pH، رطوبت و الکتریسیته پاسخ دهند. واکنش منحصربه‌فرد به محرک‌ها، هیدروژل‌ها را گزینه مطلوبی برای کاربردهای خاص مانند محرک‌های نرم، روباتیک هوشمند و بافت‌های ماهیچه‌ای مصنوعی می‌کند.

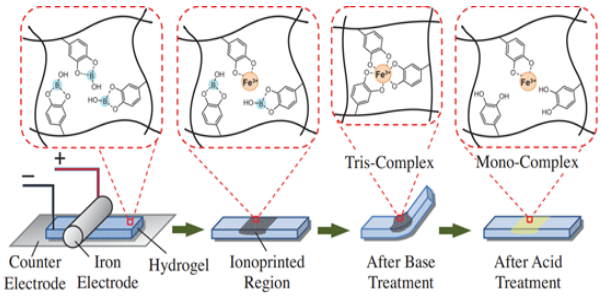
در سال ۲۰۱۴، برای اولین بار، محرک هیدروژل جدیدی با الهام از صدف بر اساس شیمی کوردیناسیونی کاتکول-Fe^{3+} برگشت‌پذیر طراحی شد (شکل ۲۳) [۲۶]. این محرک هیدروژل با فرایند کوپلیمری‌شدن DMA و N-هیدروکسی‌اتیل‌آکریل‌آمید و به‌دنبال آن روش چاپ یونی با کمک میدان الکتریکی برای ادغام Fe^{3+} در شبکه‌های هیدروژل ساخته شد. با غوطه‌ور شدن هیدروژل الهام‌گرفته از صدف در محلول قلیایی (pH=۹/۵)، تراکم پیوند متقابل محلی آن به‌دلیل تولید کمپلکس DO-tris $PA-Fe^{3+}$ به‌شدت افزایش می‌یابد. در نتیجه گرادیان آشکار در چگالی‌های اتصال متقابل، هیدروژل به‌راحتی با استفاده از



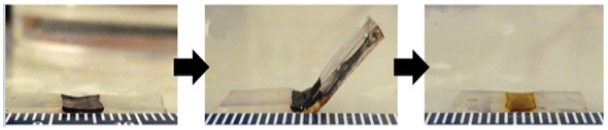
شکل ۲۲ روش تشخیص سیگنال sEMG داوطلب تحت ژست‌های مختلف [۲۵].

pH به‌عنوان ماشه، تحریک خمشی را ایجاد می‌کند (شکل۲۴).

راهبردی توسعه محرک‌های هیدروژل با مورفولوژی میکرولیفی هم‌تراز با تقلید عضلانی، ترکیب جداسازی میکروفاز ناشی از حرارت و تراز مکانیکی پیشنهاد شده که کلید این طراحی معرفی کمپلکس‌های فلز-فنولی است که نه‌تنها انتقال سل-ژل برگشت‌ناپذیر را از طریق یون‌های مختصات متمرکز بالاتر از دمای محلول بحرانی پایین‌تر (Lower Critical Solution Temperature) (LCST) القا می‌کند، بلکه هم‌ترازی شبکه بسته‌ای را به‌دلیل بازآرایی شبکه پویا برطرف می‌کند. زنجیره‌های پلیمری انباشته‌شده در ساختار، حرارتی را بالاتر از دمای محلول بحرانی پایین (LCST) مهار می‌کند تا چگالی اتصال متقابل هماهنگی فلز را از طریق تشکیل کمپلکس‌های تریس-کاتکول-Fe^{3+} و کمپلکس‌های Fe^{3+}-کربوکسی افزایش دهد و ترموژل‌های ماکرومتخلخل با ساختارهای بسته‌بندی را تولید کند. سپس معماری میکرولیفی عضله‌مانند از طریق کشش مکانیکی چنین ترموژل‌های برگشت‌ناپذیر سل-ژل در دماهای بالا که در آن تبادل دینامیکی برهم‌کنش‌های فوق‌مولکولی مهندسی‌شده رخ می‌دهد، به‌دست می‌آید. مفهوم طراحی ما برای دستیابی هم‌زمان به خواص مکانیکی عالی و تحریک فوق‌سریع که یک چالش طولانی‌مدت در رشته است. علاوه بر این، هیدروژل‌های پویا



شکل ۲۳ طرح‌واره روش چاپ یونی به کمک میدان الکتریکی برای هیدروژل‌های حاوی DMA [۲۶].



شکل ۲۴ تصاویر دیجیتالی فرایند محرک دینامیکی هیدروژل‌های حاوی DMA [۲۶].

را می‌توان به محرک‌های مارپیچی، مارپیچی و زیست‌الهام‌گرفته دوباره برنامه‌ریزی کرد (شکل۲۵) [۲۷].

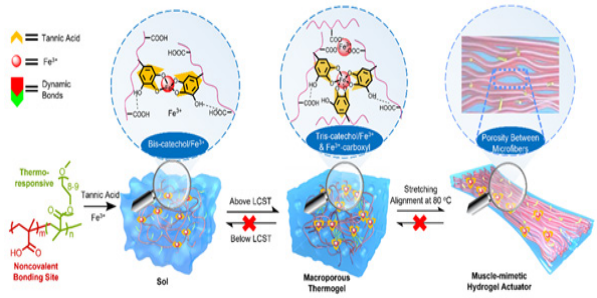
۳-۳ مهندسی پزشکی

با توجه به ویژگی های چسبندگی سطحی قوی، توانایی نورگرمایی عالی، زیست‌سازگاری، خواص مکانیکی فیزیولوژیکی-تطبیقی و ظرفیت‌های چندمنظوره ادغام با سایر مولکول‌های زیست عاملی پیشرفته، هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف در کاربردهای گسترده‌ای از موتورهای زیست‌پزشکی مانند کشتن باکتری‌ها، پانسمان زخم، پیوند سلول‌های غیرتهاجمی و بازسازی استخوان مورد توجه قرار گرفته‌اند.

۳-۳-۱ پانسمان زخم

زخم‌های پوستی/بافتی در صورت عدم رسیدگی مناسب، بسیار مستعد ابتلا به عفونت‌های باکتریایی جدی هستند، بنابراین، توسعه مواد زیستی به‌عنوان پانسمان زخم برای تسهیل بهبود زخم ضروری است. هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف به‌دلیل ویژگی‌های نرم مشابه ماتریس خارج سلولی، محیط مرطوب موجود، ویژگی‌های فیزیکی/شیمیایی قابل‌تنظیم، چسبندگی بافت عالی و زیست‌سازگاری به‌عنوان جایگزین‌های امیدوارکننده در نظر گرفته شده‌اند. با توجه به شکل زخم، دو نوع پانسمان زخم معمولی مورد استفاده قرار گرفته است: (۱) چسب هیدروژلی برای چسبیدن مستقیم به محل زخم و (۲) هیدروژل تزریقی برای پر کردن زخم‌های نامنظم دلخواه [۲۸].

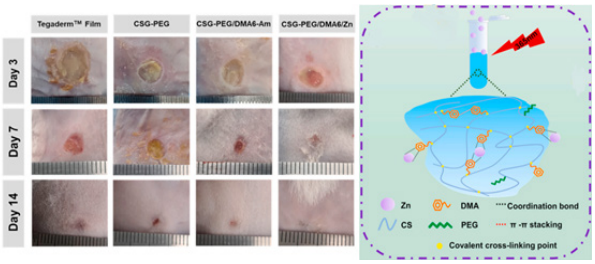
با افزایش شیوع عفونت‌های باکتریایی مقاوم به دارو و بهبود آهسته زخم‌های عفونی مزمن، تولید پانسمان‌های جدید ضدباکتریایی و بهبود سریع زخم به چالشی جدی تبدیل شده است. برای حل این مشکل، پانسمان‌های هیدروژل چندمنظوره آنتی‌اکسیدانی، چسبنده و ضدباکتری مبتنی بر اصلاح‌شده کیتوزان با پلی‌اتیلن‌گلیکول (CS-PEG)، دوپامین متاکریلامید و داروی ضدعفونی ایجاد شد. اصلاح کیتوزان با پلی‌اتیلن‌گلیکول نه‌تنها حلالیت در آب را بهبود می بخشد، استحکام مکانیکی هیدروژل را افزایش می‌دهد، بلکه زیست‌سازگاری عالی را نیز نشان می‌دهد (شکل۲۶). با این حال، خواص ضدباکتریایی



شکل ۲۵ طرح‌واره طراحی محرک‌های هیدروژل بر اساس ترکیبی از جداسازی فاز القایی حرارتی و تراز مکانیکی [۲۷].

CS-PEG برای مقابله با ترمیم زخم ناشی از باکتری‌های مقاوم به دارو کافی نیست. در میان بسیاری از عوامل ضدباکتری، فعالیت ضدباکتریایی یون فلزی ملایم و کارآمد است. علاوه بر این، نیروی الکترواستاتیک ناشی از یون‌های روی با بار مثبت و سطح باکتری با بار منفی، غشای سلولی باکتری را از بین می‌برد و باعث نشت محتویات سلول می‌شود. معمولاً از نانوذرات فلزی به‌عنوان حامل برای آزادسازی یون استفاده می‌شود. بااین‌حال، نانوذرات فلزی معمولاً به سادگی در هیدروژل مخلوط می‌شوند که ذرات فلز به آرامی تجزیه می‌شوند و برای ترمیم زخم مناسب نیستند. کوردیناسیون یون‌های فلز روی با پلیمرها ممکن است رویکرد جایگزین امیدوارکننده‌ای باشد. دوپامین با گروه‌های هیدروکسیل می‌تواند کمپلکس پایدار با یون‌های روی ایجاد کند. علاوه بر این، هیدروژل‌های حاوی دوپامین معمولاً به‌دلیل تعامل بین گروه‌های کاتکول و گروه آمین یا تیول بافت‌ها، چسبندگی بافتی عالی را نشان می‌دهند و سرعت ترمیم زخم را بهبود می‌بخشند [۲۹].

در پژوهشی از دوپامین پیوندشده با ژلاتین (GT-DA) و نانولوله‌های کربنی پوشش‌داده‌شده با پلی‌دوپامین (CNT-PDA) برای مهندسی هیدروژل‌های کامپوزیت آنتی‌باکتریایی، چسبنده، آنتی‌اکسیدانی و رسانای GT-DA/CS/CNT از طریق جفت‌کردن اکسنده گروه‌های کاتکول استفاده شدند (شکل۲۷). افزودن آنتی‌بیوتیک داکسی‌سایکلین به هیدروژل‌ها دارای فعالیت ضدمیکروبی برای درمان زخم‌های عفونی با نقص کامل استفاده می‌شود. علاوه بر این، CNT-PDA به این هیدروژل‌ها اثر نوری حرارتی عالی اعطا کرد که منجر به فعالیت‌های ضدباکتریایی خوب برون و دورن بطنی علیه باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی شد. گروه کاتکول و پلی‌دوپامین باعث چسبندگی بافت شد و توانایی هموستاتیک و آنتی‌اکسیدانی این هیدروژل ها نیز مورد بررسی قرار گرفت [۳۰].

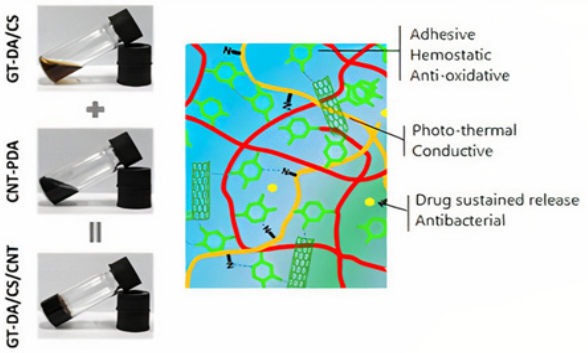


شکل ۲۶ طرح‌واره تشکیل هیدروژل CSG-PEG/DMA/Zn و تسریع بهبود زخم [۲۹].

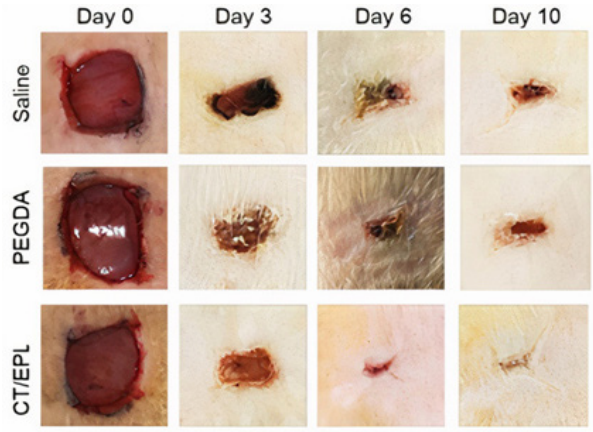
زخم‌های باز (مثلاً سوختگی و تروما) همیشه توسط باکتری‌های فرصت‌طلب مختلف به چالش کشیده می‌شوند. نیاز فوری به ایجاد پانسمان زخم جدید وجود دارد که بتواند از عفونت باکتریایی جلوگیری کرده، به‌طور هم‌زمان باعث بهبودی شود. شکل ۲۸ نشان‌دهنده‌ی، نوع جدیدی از هیدروژل‌های ضدمیکروبی برای بهبود زخم باز از طریق تقلید از شیمی کاتکول/پلی‌آمین الهام‌گرفته از صدف است. این هیدروژل با استفاده از کاتکول و اپسیلون-پلی-ال-لیزین با اتصال متقابل اکسنده مستقیماً در هوای آزاد در دمای اتاق تهیه شد. این هیدروژل غیر شسته‌شونده نه‌تنها فعالیت‌های ضدمیکروبی فعال تماسی عالی را در برابر باکتری‌های گرم منفی اشریشیا کلی و استافیلوکوکوس اورئوس مقاوم به متی‌سیلین گرم مثبت نشان داد، بلکه تشکیل فیلم زیستی را نیز مهار کرد [۳۱].

۳-۴ حفظ محیط‌زیست

اخیراً توجه فزاینده‌ای به ادغام شیمی الهام‌گرفته از صدف در سایر فناوری‌ها/مواد پیشرفته برای ایجاد غشاهای با کارایی بالا، فوتوکاتالیزورها و جاذب‌ها برای اصلاح محیطی معطوف شده است. برهم‌کنش‌های مختلف الهام گرفته از صدف را می‌توان به‌عنوان مکان‌های اتصال امیدوارکننده برای افزایش بسیار



شکل ۲۷ طرح‌واره هیدروژل GT-DA/CS/CNT [۳۰].



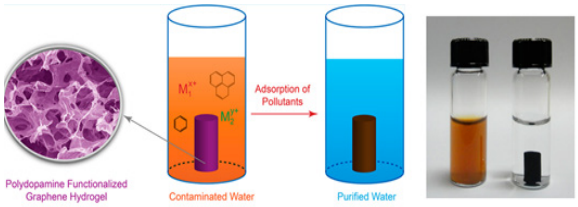
شکل ۲۸ مطالعات التیام زخم در داخل بدن نرخ بسته‌شدن زخم‌های درمان‌شده با سالین (کنترل)، هیدروژل PEGDA (پلی(اتیلن‌گلیکول) دی‌اکریلات) و هیدروژل CT/EPL به مدت ۱۰ روز [۳۱].

ظرفیت جذب جاذب‌ها برای آلاینده‌ها مورد استفاده قرار داد. با توجه به ساختار شبکه‌های متخلخل سه‌بعدی آن‌ها با سطح بزرگ، هیدروژل‌ها همچنین توانایی‌های چشمگیری به‌عنوان جاذب‌های بسیار کارآمد دارند.

با استفاده از PDA/GO ماکروسکوپی سه‌بعدی جاذبی با بازده بالا و بازیابی آسان برای تصفیه آب گزارش شد [۳۲]. ترکیب پلی‌دوپامین با گروه‌های کاتکول فراوان و ساختار سه‌بعدی با تعداد زیادی منافذ متصل به هم می‌تواند به هیدروژل گرافن–پلی‌دوپامین با ظرفیت جذب بهبودیافته برای انواع مختلف آلاینده‌ها مانند Cd(II) ، Pb(II) و رودامین B در مقایسه با هیدروژل گرافن اعطا کند [۳۲] (شکل ۲۹).

علاوه بر این، هیدروژل گرافن–پلی‌دوپامین را می‌توان به راحتی پس از جذب آلاینده از محلول آبی جدا کرد و با هیدروکلریدریک‌اسید یا اتانول کم‌هزینه دوباره تولید کرد.

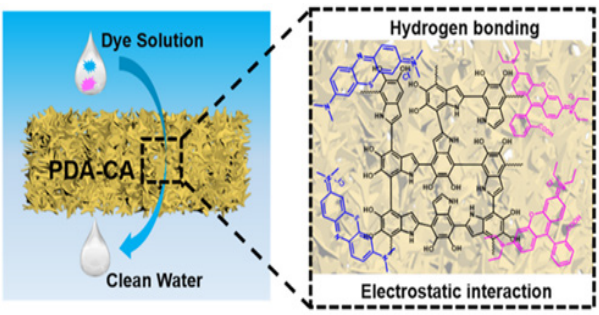
روش تولید بخار خورشیدی به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان روشی پایدار برای دستیابی به نمک‌زدایی آب دریا و تصفیه فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال، آلاینده‌های نفتی معمولاً در آب دریا یا فاضلاب واقعی منتشر می‌شوند، که می‌تواند باعث ایجاد مشکلات جدی رسوب در عملکرد تبخیر خورشیدی شود. در این کار، اثروژل سلولزی پر از پلی‌دوپامین با الهام از صدف‌ها، کم‌هزینه و با خاصیت اَبَرآب‌دوستی طراحی و ساخته شده است. علاوه‌براین، این هیدروژل نه‌تنها ظرفیت ضدرسوب امیدوارکننده‌ای را برای تبخیر طولانی‌مدت آب نشان داد، بلکه در جذب مؤثر آلاینده‌های رنگ آلی مانند متیلن‌بلو و رودامین B نیز مشارکت داشت [۳۳] (شکل ۳۰).



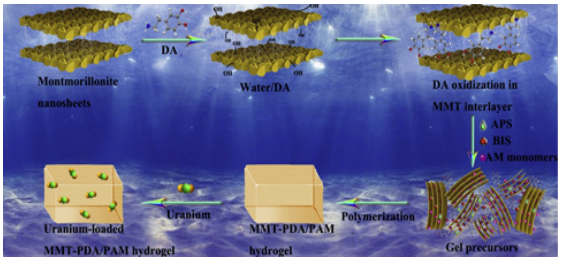
شکل ۲۹ طرح‌واره هیدروژل گرافن کاربردی با PDA برای حذف آلاینده‌ها و تصویر دیجیتالی از مخلوط GO و دوپامین [۳۲].

چالش اصلی استخراج اورانیوم از آب دریا (UES) جلوگیری از رسوب زیستی بدون از بین بردن تعادل اکولوژیکی، به‌ویژه جلوگیری از چسبیدن جلبک‌های بزرگ بر روی سطح جاذب است. در اینجا، هیدروژل نانوکامپوزیت مونتموریلونیت-پلی دوپامین/پلی‌آکریل‌آمید با روش دومرحله‌ای گزارش شده است. ساختار متقابل هیدروژل منجر به نفوذپذیری آب بالا با نسبت تورم می‌شود که می‌تواند به‌طور کامل قرار گرفتن در محل‌های در دسترس داخلی را تسهیل کند و انتشار اورانیوم را افزایش دهد. (شکل ۳۱) در نتیجه، ظرفیت جذب بالای ۴۴ میلی‌گرم در گرم در جذب دینامیکی در مقیاس آزمایشگاهی به دست آمد. ظرفیت جذب اورانیوم می تواند به ۲۱۳۰ میکروگرم در گرم در آب دریای شبیه‌سازی‌شده حاوی جلبک برسد. این هیدروژل همچنین پس از حداقل ۶ دوره جذب-واجذب، عمر طولانی با استحکام مکانیکی و ظرفیت جذب قابل‌قبولی را نشان داد. این هیدروژل نانوکامپوزیت ضدرسوب زیستی جدید قابلیت بالایی را به‌عنوان جاذب نسل جدید برای UES نشان می‌دهد[۳۴].

در مطالعه‌ای ماده چندمنظوره برای جداسازی روغن/آب بسیار کارآمد و کاهش کاتالیزوری با استفاده از روش غوطه‌وری دومرحله‌ای آسان ساخته شده است. ابتدا اسفنج پلی‌وینیل‌الکل با لایه‌های هم‌رسوب پلی‌دوپامین و پلی‌اتیلن پلی‌آمین پوشانده شد و سپس نانوذره نقره کاهش یافت و روی اسفنج لنگر انداخت. اسفنج



شکل ۳۰ طرح‌واره حذف رنگ توسط ائروژل سلولزی پر از پلی‌دوپامین (PDA-CA) از طریق جذب فیزیکی [۳۳].



شکل ۳۱ طرح‌واره هیدروژل MMT-PDA/PAM [۳۴].

Ag@PDA/PEPA (Poly Ethylene Polyamine SpongE) که پس از که آماده شدن ترشوندگی فوق آب‌دوست/زیرآب را نشان می‌دهد و نانوذرات نقره روی اسفنج دارای عملکرد کاتالیزوری هستند. مواد کامپوزیتی که می‌توان به‌طور هم‌زمان به دست آورد، به‌طور قابل‌توجهی باعث ترویج و تجزیه آلاینده‌های قابل امتزاج با آب شده است؛ زیرا آب در مدت زمان کوتاهی از اسفنج عبور می‌کند. بازده جداسازی مخلوط‌های مختلف روغن/آب در عملیات واحد با شارهای بالای ۹۹/۹ درصد است و ۴-نیتروفنل را می‌توان به‌طور موثر در حین عبور آب از اسفنج اصلاح‌شده کاهش داد. اسفنج کامپوزیت چندمنظوره امکان تصفیه مداوم فاضلاب‌های روغنی آلوده را فراهم می‌کند و قابلیت گسترده‌ای در مهندسی تصفیه دارد [۳۵].

۴ نتیجه‌گیری

در چند سال گذشته، هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف به‌دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی بی‌نظیرشان، به یکی از محبوب‌ترین مواد نرم در زمینه‌های وسیع از الکترونیک، محرک‌های نرم و مهندسی پزشکی تا علوم محیطی تبدیل شده‌اند. در چارچوب این بررسی، پیشرفت اخیر هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف را از سازوکارهای اساسی و اصول طراحی تا کاربردهای نوظهور مورد بحث قرار دادیم. با وجود دستاوردهای قابل توجه در این زمینه، هنوز چند موضوع کلیدی باقی مانده است.

هنوز سوالات بی‌پاسخ زیادی در مورد سازوکار چسبندگی شیمی الهام‌گرفته از صدف وجود دارد. توجه فزاینده‌ای به استفاده از هیدروژل‌های الهام‌گرفته از صدف در برخی از برنامه‌های کاربردی محبوب مانند لوازم الکترونیکی پوشیدنی انعطاف‌پذیر و خودچسب شده است، اما آن‌ها هنوز در مرحله نوزادی هستند. برای کاربردهای عملی در مقیاس بزرگ، هنوز چالش‌های کلیدی مانند استحکام مکانیکی، پایداری طولانی‌مدت در هوا، هزینه مواد، ایمنی زیستی و تخریب‌زیستی و حساسیت حسگر وجود دارد.

مراجع

1. Zhang C., Xiang L., Zhang J., Revisiting the Adhesion Mechanism of Mussel-inspired Chemistry, *Chemical Science*, 13, 1698-170, **2022**.
2. Kan Y., Danner W., Israelachvili N., Boronate Complex Formation with Dopa Containing Mussel Adhesive Protein Retards pH-Induced Oxidation and Enables Adhesion to Mica, *Plos one*, 9, 108869, **2014**.
3. Yu J., Mussel Protein Adhesion Depends on Interprotein Thiol-mediated Redox Modulation, *Nat Chem Biol*, 7 588-90, **2011**.
4. Kord Forooshani P., Lee B.P., Recent Approaches in Designing Bioadhesive Materials Inspired by Mussel Adhesive Protein, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55, 9-33, **2017**.
5. Guo Q., Chen J., Wang J., Recent Progress in Synthesis and Application of Mussel-inspired Adhesives, *Nanoscale*, 2, 1307-1324, **2020**.
6. Li Z., Chen Z., Chen H., Polyphenol-based hydrogels: Pyramid Evolution from Crosslinked Structures to Biomedical Applications and the Reverse Design, *Bioactive Materials*, 17, 49-70, **2022**.
7. Yu J., Wei W., Danner E., Israelachvili J., Effects of Interfacial Redox in Mussel Adhesive Protein Films on Mica, *Adv Mater*, 23, 2362-6. 2011.
8. Zhang X., Mussel-inspired Adhesive and Conductive Hydrogel with Tunable Mechanical Properties for Wearable Strain Sensors, *Gournal of Colloid and Interface Science*, 585, 420-432, 2021.
9. Heidarian P., Kouzani A.Z., Kaynak A, Bahrami B., Rational Design of Mussel-inspired Hydrogels with Dynamic Catecholato− Metal Coordination Bonds, *Macromolecular Rapid Communications*, 41, 2000439, **2020**.
10. Gebbie M.A., Tuning Underwater Adhesion with Cation-π Interactions, *Nat Chem*, 9, 473-479, **2017**.
11. Fu J., et al., Adsorption of Methylene Blue by a High-efficiency Adsorbent (Polydopamine Microspheres): Kinetics, Isotherm, Thermodynamics and Mechanism Analysis, *Chemical Engineering Journal*, 259, 53-61, **2015**.
12. Harrington M.J., Iron-Clad Fibers: a Metal-based Biological Strategy for Hard Flexible Coatings, *Science*, 328, 216-20. **2010**.
13. Zeng H., Hwang D.S., Israelachvili J.N., Strong Reversible Fe^{3+}-mediated Bridging Between Dopa-containing Protein Films in Water, *Proc Natl Acad Sci USA*., 107, 12850-3, **2010**.
14. Yan J., Springsteen G., Deeter S., Wang B., The Relationship Among PKA, PH, and Binding Constants in the Interactions Between Boronic Acids and Diols—It is not as Simple as it Appears, *Tetrahedron*, 60, 11205–11209, **2004**.
15. Narkar A.R., PH Responsive and Oxidation Resistant Wet Adhesive Based on Reversible Catechol–Boronate Complexation, *Chemistry of Materials*, 28 5432-5439, **2016**.
16. Lv R., Bei Z., Huang Y., Mussel-inspired Flexible, Wearable, and Self- adhesive Conductive Hydrogels for Strain Sensors, *Macromolecular Rapid Communications*, 41, 1900450. 2020.
17. Lee H., Scherer N.F., Messersmith P.B., Single-molecule Mechanics of Mussel Adhesion, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103, 12999-13003, **2006**.
18. Han L., Polydopamine Nanoparticles Modulating Stimuli-Responsive Pnipam Hydrogels with Cell/Tissue Adhesiveness, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 29088-29100, **2016**.
19. Ghavami Nejad A., PH/NIR Light-controlled Multidrug Release via a Mussel-Inspired Nanocomposite Hydrogel for Chemo-photothermal Cancer Therapy, *Sci Rep*, 6, 33594. **2016**.
20. Han L., Yan L., Wang M., Transparent, Adhesive, and Conductive Hydrogel for Soft Bioelectronics Based on Light-transmitting Polydopamine-doped Polypyrrole Nanofibrils, *Chemistry of Materials*, 30, 5561-5572, **2018**.
21. Rahim M.A., Metal–phenolic Supramolecular Gelation, *Angewandte Chemie*, 128, 14007-1401.1, **2016**.
22. Liao M., Wan P., Wen J., Wearable, Healable, and Adhesive Epidermal Sensors Assembled from Mussel-Inspired Conductive Hybrid Hydrogel Framework, *Advanced Functional Materia*ls, 27, 1703852, **2017**.
23. Jing X., Highly Stretchable and Biocompatible Strain Sensors Based on Mussel-Inspired Super-Adhesive Self-healing Hydrogels for Human Motion Monitoring, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 20897-20909, **2018**.
24. Han L., Lu X., Wang M., A Mussel-inspired Conductive, Self-bdhesive, and Self-Healable Tough Hydrogel as Cell Stimulators and Implantable Bioelectronics, *Small*, 13, **2017**.
25. Pan X., Wang Q., He P., Liu K., Mussel-Inspired Nanocomposite Hydrogel-based Electrodes with Reusable and Injectable

Properties for Human Electrophysiological Signals Detection, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 7918-7925. **2019**.

26. Lee B.P., Konst S., Novel Hydrogel Actuator Inspired by Reversible Mussel Adhesive Protein Chemistry, *Advanced Materials*, 26, 3415-3419. **2014**.

27. Jiang Z., Strong, Ultrafast, Reprogrammable Hydrogel Actuators with Muscle-Mimetic Aligned Fibrous Structures, *Chemistry of Materials*, 33, 7818-7828, **2021**.

28. Zhang C., Vu B., Zhou Y., Mussel-Inspired Hydrogels: from Design Principles to Promising Applications, *Chemical Society Review*s, 49, 3605-3637, **2020**.

29. Han L., Tough, Self-healable and Tissue-adhesive Hydrogel with Tunable Multifunctionality, *NPG Asia Materials*, 9, e372-e372, **2017**.

30. Liang Y., Zhao X., Hu T., Mussel-Inspired, Antibacterial, Conductive, Antioxidant, Injectable Composite Hydrogel Wound Dressing to Promote the Regeneration of Infected Skin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 556, 514-528, **2019**.

31. Xu M., Mussel-inspired Hydrogel with Potent in Vivo Contact-Active Antimicrobial and Wound Healing Promoting Activities, *ACS Applied Bio Materials*, 2, 3329-3340, **2019**.

32. Gao H., Sun Y., Zhou J., Rong Xu, Duan H., Mussel-Inspired Synthesis of Polydopamine-functionalized Graphene Hydrogel as Reusable Adsorbents for Water Purification, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 425-432, **2013**.

33. Zou Y., A Mussel-inspired Polydopamine-filled Cellulose Aerogel for Solar-Enabled Water Remediation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 7617-7624, **2021**.

34. Bai Z., Mussel-inspired Anti-biofouling and Robust Hybrid Nanocomposite Hydrogel for Uranium Extraction from Seawater, *Journal of Hazardous Materials*, 381,120984, **2020**.

35. Cao Y., Zhang., Mussel-inspired Ag Nanoparticles Anchored Sponge for Oil/water Separation and Contaminants Catalytic Reduction, *Separation and Purification Technology*, 225, 18-23, **2019**.