

Biobased Acids in Production of Hybrid Superabsorbent Polymer Hydrogels: A Review

Alaleh Dabbaghi¹, Hajar Jamshidi², Mohammad Jalal Zohuriaan-Mehr^{2*},
Kourosh Kabiri², and Ali Ramazani^{1,3}

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Postal Code 45371-38791, Zanjan, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

3. Department of Biotechnology, Research Institute of Modern Biological Techniques, University of Zanjan, Postal Code 45371-38791, Zanjan, Iran

Received: 30 April 2021, accepted: 5 July 2021

ABSTRACT

In recent years, hydrogels have been considered as one of the most promising materials due to their unique properties. Hydrogels are cross-linked hydrophilic polymer structures that are able to absorb and holding water or biological fluid. Thus, the hydrogel networks can extensively swell in water media without dissolution. In the last few decades, hydrogels have been used in various industries such as food, packaging, pharmaceutical and drug delivery systems, agriculture, biomedical and bioengineering applications, manufacturing of technical and electronic devices, and as adsorbent for the removal of pollutants in environmental applications. Superabsorbent polymer (SAP) hydrogels are a type of hydrogel that, due to the hydrophilic nature of polymer chains can absorb and retain extraordinary large amounts of water or aqueous solution up to hundreds of times their weight. In recent years, new superabsorbent hydrogels have been developed for different applications. High demand for these substances, especially in personal hygiene, has led to an increase in their production (now over three million tons per year). Because the main components of commercial and widely used SAPs in industry are based on raw materials derived from fossil resources (oil, gas and coal), the widespread use of SAPs and their increasing production, on the one hand, have contributed to environmental concerns by contributing to water, soil and air pollution, and, on the other hand, have threatened global price fluctuations and the degradability of fossil resources. Therefore, the replacement of at least some components of SAPs with natural, biobased or renewable raw materials (such as lactic acid, succinic acid and itaconic acid) and the production of SAPs with hybrid structures have been considered. The purpose of this paper is to review the hybrid SAPs based on some biobased compounds that are used in three structural parts of the polymer network including crosslinker, surface modifier and monomer.

Keywords:

superabsorbent hydrogel,
biobased,
cross-linking,
surface modification,
swelling

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: M.Zohuriaan@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Dabbaghi A., Jamshidi H., Zohuriaan-Mehr M.J., Kabiri K., and Ramazani A., Biobased Acids in Production of Hybrid Superabsorbent Polymer Hydrogels: A Review. *J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 207-231, 2021.

مروری بر اسیدهای زیست‌پایه در تولید هیدروژل‌های پلیمر آبرجاذب هیبریدی

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>آلاله دباغی^۱، هاجر جمشیدی^۲، محمدجلال ظهوریان مهر^{۳*}، کوروش کبیری^۲، علی رضانی^۳

۱- زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، کد پستی ۳۸۷۹۱-۴۵۳۷۱

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۳- زنجان، دانشگاه زنجان، پژوهشکده فناوری‌های نوین زیستی، گروه زیست‌فناوری، کد پستی ۳۸۷۹۱-۴۵۳۷۱

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و چهارم، شماره ۳،

صفحه ۲۳۱-۲۰۷، ۱۴۰۰

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2021.1820

دریافت: ۱۴۰۰/۲/۱۰، پذیرش: ۱۴۰۰/۴/۱۴

چکیده

در سال‌های اخیر، هیدروژل‌ها به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد، به عنوان یکی از امیدبخش‌ترین مواد در نظر گرفته شده‌اند. هیدروژل‌ها ساختارهای پلیمری آب‌دوست شبکه‌ای شده هستند که قابلیت جذب و نگهداری آب یا سیال‌های زیستی را دارند. بنابراین، شبکه‌های هیدروژلی به‌طور گسترده در محیط‌های آبی بدون حل شدن، متورم می‌شوند. در چند دهه گذشته، هیدروژل‌ها در صنایع مختلف نظیر غذایی، بسته‌بندی، سامانه‌های دارویی و دارورسانی، کشاورزی، کاربردهای زیست‌پزشکی و زیست‌مهندسی، ساخت دستگاه‌های فنی و الکترونیکی و نیز به عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌ها در کاربردهای زیست‌محیطی به کار گرفته شده‌اند. هیدروژل‌های آبرجاذب نوعی از هیدروژل‌ها هستند که به دلیل ماهیت آب‌دوست زنجیرهای پلیمری، قابلیت جذب و نگهداری مقدار زیادی آب یا محلول‌های آبی را تا صدها برابر وزن خود دارند. در سال‌های اخیر، هیدروژل‌های ابرجاذب جدیدی برای کاربردهای مختلف توسعه یافته‌اند. تقاضای زیاد برای این مواد به‌ویژه در مصارف بهداشت فردی، رشد روزافزون تولید آن‌ها را موجب شده است (اکنون بیش از سه میلیون تُن در سال). از آنجا که اجزای اصلی سازنده ابرجاذب‌های تجاری و پرکاربرد در صنعت، بر پایه مواد اولیه حاصل از منابع فسیلی (نفت، گاز و زغال‌سنگ) است، بنابراین کاربرد گسترده ابرجاذب‌ها و افزایش تولید آن‌ها از یک سو با سهم‌شدن در آلودگی آب، خاک و هوا موجب بروز نگرانی‌های زیست‌محیطی شده و از سوی دیگر، با تهدید نوسان‌های قیمت جهانی و زوال‌پذیری منابع فسیلی مواجه شده است. از این‌رو، جایگزینی برخی از اجزای ابرجاذب‌ها با مواد اولیه پایه‌طبیعی، زیست‌پایه یا تجدیدپذیر (مانند لاکتیک اسید، سوکسینیک اسید و ایتاکونیک اسید) و تولید ابرجاذب‌های با ساختارهای هیبریدی مورد توجه قرار گرفته است. هدف این مقاله مرور ابرجاذب‌های هیبریدی بر پایه برخی ترکیبات زیست‌پایه است که در سه بخش ساختاری شبکه پلیمری شامل شبکه‌ای‌کننده، اصلاح‌کننده سطح و مونومر به کار گرفته می‌شوند.

واژه‌های کلیدی

هیدروژل ابرجاذب،
زیست‌پایه،
شبکه‌ای‌شدن،
اصلاح سطح،
تورم

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

فهرست مطالب

۱- مقدمه	۲۰۹
۲- هیدروژل‌ها و هیدروژل‌های ابرجاذب	۲۱۰
۱-۲ اجزای سازنده هیدروژل‌های ابرجاذب	۲۱۱
۱-۱-۲ مونومر	۲۱۱
۲-۱-۲ آغازگر	۲۱۲
۳-۱-۲ شبکه‌ای‌کننده	۲۱۲
۱-۳-۱-۲ شبکه‌ای‌کننده درونی	۲۱۲
۲-۳-۱-۲ شبکه‌ای‌کننده بیرونی	۲۱۲
۲-۲ انواع هیدروژل‌های ابرجاذب	۲۱۴
۱-۲-۲ ابرجاذب‌های پایه طبیعی	۲۱۵
۲-۲-۲ ابرجاذب‌های سنتزی	۲۱۵
۳-۲-۲ ابرجاذب‌های هیبریدی	۲۱۵
۳- اسیدهای زیست‌پایه در تهیه هیدروژل‌های ابرجاذب	۲۱۶
۱-۳ سیتریک اسید	۲۱۶
۲-۳ آسپارتیک اسید	۲۱۸
۳-۳ هیالورونیک اسید	۲۱۸
۴-۳ سوکسینیک اسید	۲۱۹
۵-۳ لاکتیک اسید	۲۲۰
۶-۳ ایتاکونیک اسید	۲۲۱
۷-۳ تانیک اسید	۲۲۱
۴- نتیجه‌گیری	۲۲۴
۵- مراجع	۲۲۵

۱- مقدمه

سالیانه بیش از ۱۷۰ میلیارد تن زیست‌توده (biomass) از منابع طبیعی تولید می‌شود. اما، فقط حدود ۳/۵٪ از این ترکیبات برای برطرف کردن نیازهای بشر به‌کار گرفته می‌شوند [۱]. برای دستیابی به اقتصاد پایدار بر پایه استفاده بیشتر از منابع زیست‌پایه، باید حداقل ۲۵٪ زیست‌توده‌ها (۴۱/۵ میلیارد تن) در صنایع مصرف شوند. جایگزینی منابع فسیلی با منابع زیست‌پایه، نویدبخش ایجاد اقتصاد پایدار در جامعه است. افزون بر ضرورت جهت‌گیری در راستای اقتصاد پایدار و استفاده از منابع زیست‌پایه، نگرانی‌های زیست‌محیطی نیز از عامل‌های اثرگذار در راستای جایگزینی مواد زیست‌پایه با مواد اولیه پایه‌نفتی است [۲]. استفاده از مواد اولیه با منشأ فسیلی به افزایش غلظت کربن دی‌اکسید در سطح زمین و نیز گرم‌شدن کره زمین منجر می‌شود. پیش‌بینی می‌شود، تا سال ۲۰۵۰ میلادی جمعیت جهان تا حدود ۹-۱۰ میلیارد نفر افزایش یابد. با توجه به این افزایش جمعیت باید گفت، مشکل گرم‌شدن کره زمین را نمی‌توان فقط طی جایگزینی

مواد زیست‌پایه با مواد فسیلی حل کرد. اما، این جایگزینی به حفظ منابع نفتی و تا حدی کاهش تولید کربن دی‌اکسید کمک بسیار بزرگی می‌کند. محدود بودن ذخایر نفتی و تجدیدناپذیری آن‌ها از یک سو و افزایش مقدار مصرف این مواد از سوی دیگر نمایانگر این است که تا سال ۲۰۵۰ میلادی سقوط عظیمی در زمینه استخراج و استفاده از محصولات پایه‌نفتی در صنایع به‌وجود خواهد آمد. کاهش تولید محصولات نفتی نیز موجب افزایش روزافزون قیمت این مواد می‌شود. باقی‌ماندن ضایعات محصولات تهیه‌شده از مشتقات نفتی در طبیعت و تخریب‌ناپذیری آن‌ها نیز از مشکلات زیست‌محیطی به‌شمار می‌آید، در حالی که مواد زیست‌پایه فقط با انرژی نور خورشید و از راه فتوسنتز تولید می‌شوند. بنابراین، در پدیده گرم‌شدن زمین نقشی ندارند. همچنین از آنجا که مواد زیست‌پایه منشأ طبیعی و قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری دارند، ضایعات حاصل از آن‌ها اغلب موجب مشکلات زیست‌محیطی نمی‌شود. همین موضوع یکی از دلایل‌هایی بوده که صنعتگران و پژوهشگران را به جایگزینی مواد زیست‌پایه با مواد اولیه بر پایه مشتقات نفتی تشویق کرده است [۳].

طبیعت گستره وسیعی از مواد پلیمری زیست‌پایه را در زمینه‌های گوناگون در اختیار صنعتگران قرار داده است. همچنین، بسیاری از پروتئین‌ها و روغن‌ها از مهم‌ترین منابع زیست‌پایه طبیعی هستند. استفاده از منابع کشاورزی در تولید سوخت از سال ۱۹۲۰ میلادی شروع شد، اما به‌دلیل دوام و ارزانی سوخت‌های فسیلی، پس از جنگ جهانی دوم به‌سرعت این منابع زیست‌پایه با سوخت‌های فسیلی جایگزین شدند و توسعه صنایع پس از آن تاکنون بر مبنای سوخت‌های فسیلی انجام شده اما امروزه استفاده از مواد اولیه زیست‌پایه به‌عنوان جایگزین مواد اولیه پایه‌نفتی به‌طور گسترده بررسی شده است. بهره‌وری از منابع طبیعی، پایداری، تولید ارزان‌قیمت و قابلیت بازگشت به چرخه طبیعت از برتری‌های مواد اولیه زیست‌پایه نسبت به مواد اولیه سنتزی است که تمایل به استفاده از آن‌ها را به‌طور روزافزون افزایش می‌دهد. از این‌رو، تهیه هیدروژل‌های زیست‌پایه از مباحث نوین در علم پلیمر به‌شمار می‌آید که توجه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده است. هیدروژل‌ها به‌دلیل داشتن خواص منحصر به‌فرد و کاربردهای گسترده، به‌عنوان یکی از امیدبخش‌ترین مواد در نظر گرفته می‌شوند. بدین دلیل در سال‌های اخیر، پژوهشگران در پی یافتن یا طراحی هیدروژل‌های ابرجاذب جدید برای کاربردهای مختلف و متنوع بوده‌اند [۴]. اجزای اصلی سازنده ابرجاذب‌های پرکاربرد، بر پایه مواد اولیه حاصل از منابع فسیلی (نفت، گاز و زغال‌سنگ) است. اما، مصرف گسترده ابرجاذب‌ها و افزایش تولید آن‌ها با سهیم‌شدن در آلودگی محیطی موجب نگرانی‌های زیست‌محیطی شده و نیز با

نبود شبکه‌ای‌کننده در سنتز آن‌هاست، در حالی که انواع شیمیایی آن‌ها به دلیل استحکام مکانیکی خوب مورد توجه هستند. در چند دهه گذشته، هیدروژل‌ها به دلیل خواص منحصر به فرد در زمینه‌های مختلف نظیر پزشکی، داروسازی، کشاورزی و بهداشتی کاربردهای گسترده‌ای یافته‌اند. به کارگیری هیدروژل‌ها در هر یک از کاربردهای بیان‌شده به خواص مکانیکی و استحکام شبکه ژل، خواص فیزیکی نظیر ظرفیت جذب، سرعت جذب، سرعت از دست‌دادن حلال، زیست‌سازگاری و تخریب‌پذیری وابسته است. هیدروژل‌ها بر اساس ویژگی‌های مختلف شامل منبع تهیه، خواص فیزیکی، ترکیب بندی پلیمر، نوع بار الکتریکی شبکه، شکل‌شناسی، ماهیت عامل شبکه‌ای‌کننده و پاسخگویی به محرک دسته‌بندی‌های متفاوتی دارند. هیدروژل‌های پایه‌طبیعی به دلیل تنوع، فراوانی، ارزان، تجدیدپذیری، سمی نبودن و نیز زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری نسبت به هیدروژل‌های سنتزی بسیار جالب توجه هستند [۷۸].

ظرفیت نگهداری آب و تراوایی (permeability) مهم‌ترین مشخصه‌های هیدروژل‌هاست. هیدروژل‌های پلیمری شبکه‌ای‌شده وقتی در آب یا حلال قرار می‌گیرند، متورم می‌شوند. اما، حل نمی‌شوند. خاصیت تورم که معمولاً با عنوان درجه تورم برای تعریف هیدروژل به کار می‌رود، به عوامل زیادی مانند چگالی اتصال عرضی، ماهیت حلال و پارامترهای برهم‌کنش حلال-پلیمر وابسته است. ظرفیت جذب آب هیدروژل به تعداد گروه‌های آب‌دوست و چگالی شبکه‌ای‌شدن آن بستگی دارد. ظرفیت نگهداری آب در هیدروژل با افزایش تعداد گروه‌های آب‌دوست زیاد و با ازدیاد چگالی اتصال عرضی کم می‌شود. درصد تورم هیدروژل‌ها به‌طور مستقیم با مقدار آب جذب‌شده متناسب بوده و از ویژگی مهم این ترکیبات در کاربردهای مختلف است [۹].

هیدروژل‌های با قابلیت جذب بسیار زیاد را هیدروژل‌های آبرجاذب، پلیمرهای ابرجاذب (superabsorbent polymers, SAPs) یا به‌طور کلی ابرجاذب‌ها (superabsorbents, SABs) می‌نامند. SAPها یا ابرجاذب‌ها زیرگروه خانواده هیدروژل‌ها هستند و به دلیل قابلیت جذب مقدار زیادی آب و سایر سیال‌ها (بیش از ۱۰۰٪ وزن آن‌ها) در مدت زمان کوتاه نسبت به هیدروژل‌های معمولی (تا ۱۰ برابر وزن آن‌ها) و ماندگاری مقدار شایان توجهی از سیال‌ها در ساختار داخلی آن‌ها شناسایی می‌شوند. افزون بر این، ساختار سه‌بعدی SAPها پس از متورم‌شدن و تحمل فشار حفظ می‌شود [۵]. در شکل ۱ تصویر ماده ابرجاذب در حالت‌های خشک و متورم و نیز طرح‌واره‌ای از تورم آن نشان داده شده است. قابلیت تورم SAP، از نظر سینتیک تورم و درجه تورم تعادلی، به خواص ساختاری اولیه آن بستگی دارد

تهدید نوسان‌های قیمت جهانی و زوال‌پذیری منابع فسیلی مواجه شده است. از این‌رو، در سال‌های اخیر جایگزینی برخی از اجزای ابرجاذب‌ها با مواد اولیه پایه‌طبیعی، زیست‌پایه یا تجدیدپذیر و تولید ابرجاذب‌های با ساختارهای هیبریدی مدنظر قرار گرفته است. هدف مقاله حاضر، مرور ابرجاذب‌های هیبریدی بر پایه برخی ترکیبات زیست‌پایه است که در سه بخش ساختاری شبکه پلیمری شامل شبکه‌ای‌کننده، اصلاح‌کننده سطح و مونومر به کار گرفته می‌شوند. بنابراین، ابتدا مختصری درباره هیدروژل‌ها و خواص و کاربردهای آن‌ها بحث می‌شود. در ادامه، هیدروژل‌های ابرجاذب بر پایه برخی ترکیبات زیست‌پایه مانند سیتریک اسید، آسپارتیک اسید، هیالورونیک اسید، سوکسینیک اسید، لاکتیک اسید، ایتاکونیک اسید و تانیک اسید بررسی می‌شوند.

۲- هیدروژل‌ها و هیدروژل‌های ابرجاذب

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی متشکل از زنجیرهای پلیمری آب‌دوست با ظرفیت جذب مقدار زیادی آب یا سیال‌های زیستی هستند. هیدروژل‌ها به دلیل داشتن ساختار شبکه‌ای و وجود اتصال‌های عرضی در ساختار آن‌ها، در حلال‌ها حل نمی‌شوند، اما قابلیت جذب آب و تورم را دارند. قابلیت جذب آب هیدروژل‌ها از گروه‌های عاملی آب‌دوست موجود در زنجیرهای پلیمری آن‌ها شامل گروه‌های هیدروکسیلی (OH)، آمینی (NH_2)، کربوکسیلی (COOH)، آمیدی (CONH_2) و سولفونی (SO_3H) ناشی می‌شود، در حالی که مقاومت آن‌ها در برابر حل‌پذیری از اتصال‌های عرضی میان زنجیرهای شبکه ناشی می‌شود [۴-۶].

هیدروژل‌ها با روش‌های شیمیایی (ایجاد پیوندهای کووالانسی میان زنجیرهای پلیمری از راه پلیمرشدن، پرتودهی و واکنش با واسطه آنزیم یا شیمی باز شیف) یا فیزیکی (شامل برهم‌کنش‌های یونی یا پیوندهای هیدروژنی، کوئوردیناسیون فلز-لیگاند، میان‌لایه‌ای‌شدن مهمان-میزبان، فضاکمپلکسی یا خودگردایش مولکولی (molecular self-assembly)) شبکه‌ای می‌شوند. واکنش‌های پلیمرشدن با آغازگرهای شیمیایی (مانند ترکیبات سریک آمونیوم نترات، پراکسید یا آزو) یا پرتودهی (با UV، باریکه‌های الکترون یا پرتوهای X و γ) در حالت محلول، توده یا تعلیق انجام می‌شوند [۷].

انتخاب راهکار شبکه‌ای‌کردن هیدروژل، خواص محصول نهایی مانند رفتار تورم، تخلخل و خواص مکانیکی را مشخص می‌کند. توجه روزافزون به هیدروژل‌های فیزیکی به دلیل راحتی نسبی فرایند و

۲-۱ اجزای سازنده هیدروژل‌های ابرجاذب

شبکه‌های ابرجاذب متشکل از سه جزء اصلی مونومر، شبکه‌ای‌کننده و آغازگر هستند. در ادامه، هر یک از این اجزا معرفی می‌شوند.

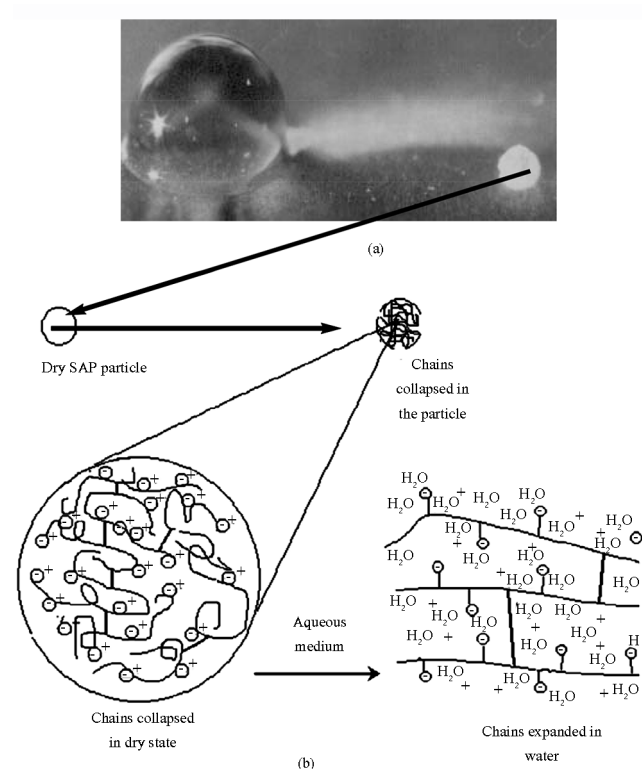
۲-۱-۱ مونومر

مونومرها زنجیره‌های اصلی شبکه ابرجاذب را تشکیل می‌دهند و به‌طور کلی بیشترین سهم وزنی در ساخت شبکه ابرجاذب به این جزء مربوط است. اکثر مونومرهای به‌کار گرفته‌شده در ساختار ابرجاذب‌ها آب‌دوست هستند و اگر سامانه آغازش رادیکالی باشد، در ساختار مونومر، پیوند وینیلی وجود دارد. آکرلیک اسید (AA)، آکریل‌امید (AM)، متاکریلیک اسید (MAA)، آکریلونیتریل (AN)، ۲-هیدروکسی‌اتیل متاکریلات (HEMA)، ۲-آکریل‌امیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) و N-وینیل پیرولیدون (NVP) از جمله مونومرهای پر مصرف در ساخت ابرجاذب‌های تجاری به‌شمار می‌آیند. در شکل ۳ ساختار شیمیایی متداول‌ترین مونومرهای سنتزی

که شامل عوامل بسیاری نظیر نوع مونومرها، ساختار شبکه، نسبت شبکه‌ای‌شدن، درجه یونش گروه‌های عاملی و تخلخل است. قابلیت تورم نیز تابعی از خواص محیط تورم از جمله pH، دما، قدرت یونی یا برخی از گونه‌های شیمیایی معین است [۱۰].

مقدار جذب آب SAPها حداقل ۱۰۰ g/g است. اما این مقدار می‌تواند تا حدود ۱۰۰۰ g/g یا بیش از آن افزایش یابد، در حالی که ظرفیت جذب آب هیدروژل‌های معمولی بیش از ۱ g/g نیست [۱۱]. با توجه به جذب سریع و زیاد آب در SAPها، کاربرد عمده آن‌ها و حدود ۸۰٪ کل تولید هیدروژل‌ها به‌طور گسترده به محصولات مراقبت شخصی مربوط است [۵]. SAPها، در صنایع بهداشتی به‌عنوان پودر جاذب در پوشک [۶] و در صنایع کشاورزی به‌عنوان تقویت‌کننده خاک و مخزن‌های آب (برای صرفه‌جویی مصرف آب در مناطق خشک) به‌منظور اصلاح روش‌های سنتی آبیاری و نیز به‌عنوان حامل مواد مغذی برای تحویل هدفمند مواد مغذی یا سموم به گیاهان و درختان استفاده می‌شوند [۱۲]. افزون بر این، SAPها در اهداف زیست‌پزشکی نظیر رهایش دارو [۱۳] و تولید زخم‌پوش و ترمیم زخم [۱۴]، صنایع ساختمانی برای تهیه بتن [۱۵]، بسته‌بندی مواد غذایی [۱۶]، بسترهای الکترونیکی [۱۷] و تصفیه آب و فاضلاب [۱۸] به‌کار گرفته شده‌اند. به‌طور کلی، هیدروژل‌ها بیشتر در کاربردهای با تورم کمتر مانند مهندسی بافت و عدسی‌های تماسی (یک‌بار مصرف) ترجیح داده می‌شوند.

اولین نسل هیدروژل‌ها در اواخر دهه ۱۹۵۰ ظاهر شدند که به‌طور عمده بر پایه هیدروکسی آلکیل متاکریلات و مونومرهای مربوط با ظرفیت تورم تا ۵۰-۴۰ بودند. این هیدروژل‌ها در تولید عدسی‌های تماسی استفاده شدند و انقلابی در چشم‌پزشکی ایجاد کردند. تولید تجاری SAPها نیز در سال ۱۹۷۸ در ژاپن شروع شد [۵]. پس از آن کاربردهای گسترده SAPها در صنایع مختلف موجب افزایش تولید این مواد در جهان شده است. بر اساس آخرین آمارهای منتشرشده مقدار تولید SAPها در سال ۲۰۱۴ حدود ۲/۰۷ میلیون تن در سال بود و پیش‌بینی می‌شود، این مقدار تا سال ۲۰۲۳ به ۳/۱ میلیون تن در سال افزایش یابد. طی بیست سال اخیر مطالعات انجام‌شده درباره هیدروژل‌ها و ابرجاذب‌ها رشد چشمگیری داشته است. شکل ۲ تعداد مقالات چاپ‌شده در چند دهه اخیر را نشان می‌دهد که در چکیده آن‌ها از واژه‌های پلیمر ابرجاذب یا هیدروژل استفاده شده است. همان‌طور که نشان داده شده است، محبوبیت این ساختارها در میان پژوهشگران طی بیست سال اخیر به‌سرعت افزایش یافته است و سهم زیاد مقاله‌های چاپ‌شده را به خود اختصاص داده‌اند [۱۹،۲۰].



شکل ۱- (a) تصویر ماده SAP در حالت‌های خشک و متورم و (b) طرح‌واره‌ای از تورم SAP [۵].

Fig. 1. (a) Illustration of a typical SAP material in the dry and swollen states and (b) a schematic presentation of the SAP swelling [5].

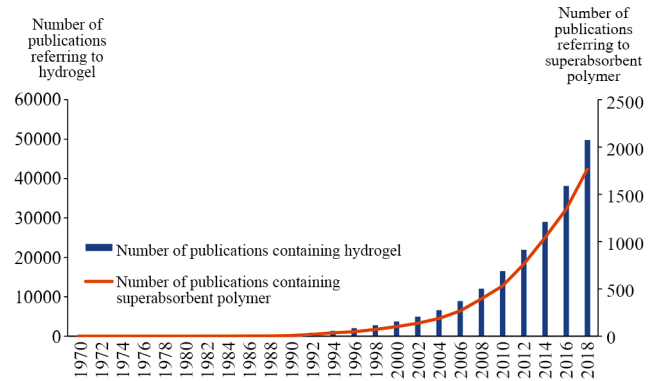
تعیین خواص ابرجاذب‌ها نظیر جذب آب، جذب آب نمک، جذب تحت بار (absorbency under load, AUL) و خواص مکانیکی ایفا می‌کنند. این خواص به‌طور مستقیم تحت تأثیر نوع و مقدار شبکه‌ای‌کننده‌ها هستند [۲۱]. شبکه‌ای‌کننده‌ها به دو گروه کلی درونی (یا داخلی) و بیرونی (خارجی یا سطحی) دسته‌بندی می‌شوند. شکل ۴، طرحی فرضی از ساختار ابرجاذبی با اتصال‌های عرضی درونی و بیرونی را نشان می‌دهد.

۲-۱-۳-۱- شبکه‌ای‌کننده درونی

شبکه‌ای‌کننده‌های درونی یا داخلی حین سنتز ابرجاذب به محیط واکنش اضافه می‌شوند و از آنجا که در ساختار این شبکه‌ای‌کننده‌ها اغلب مولکول‌هایی با دو یا بیش از دو پیوند دوگانه وجود دارند، موجب شکل‌گیری اتصال‌های عرضی میان زنجیرهای مونومر و تشکیل شبکه می‌شوند. تغییر مقدار و نوع شبکه‌ای‌کننده موجب تغییر چگالی اتصال‌های عرضی و به تناسب آن تغییر در خواص جذبی و مکانیکی ابرجاذب‌ها می‌شود. ترکیب دو عاملی N',N -متیلن‌بیس‌آکریل‌امید (MBA) شبکه‌ای‌کننده محلول در آب است که در ساختار ۹۰٪ از پلیمرهای شبکه‌ای به‌کار گرفته شده است و با توجه به ماهیت آب‌دوست آن به‌راحتی در پلیمرشدن محلول استفاده می‌شود. افزون بر این، اتیلن‌گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA)، ۱،۱-تری‌متیل‌پروپان تری‌آکریلات (TMPTA) و تترا‌آلیلوکسی اتان (TAOE) نمونه‌هایی از شبکه‌ای‌کننده تجاری با دو، سه یا چهار گروه عاملی در ساختار هستند [۵].

۲-۳-۱-۲- شبکه‌ای‌کننده بیرونی

استفاده از شبکه‌ای‌کننده‌های بیرونی، خارجی یا سطحی، اقدامی ثانویه به‌شمار می‌آید که پس از تهیه ابرجاذب‌ها، موجب تشکیل اتصال‌های عرضی روی سطح آن‌ها می‌شود. با شبکه‌ای‌کردن سطحی، استحکام ذرات ابرجاذب افزایش یافته و خواص مکانیکی آن‌ها بهبود می‌یابد [۲۲]. جذب مقادیر بسیار زیاد حلال به‌وسیله شبکه



شکل ۲- تعداد مقاله‌های چاپ‌شده دارای کلمه‌های هیدروژل یا پلیمر ابرجاذب در چکیده برحسب سال انتشار [۲۰].

Fig. 2. Cumulative number of publications containing the words of hydrogel or superabsorbent polymer in their abstract as a function of the publication year [20].

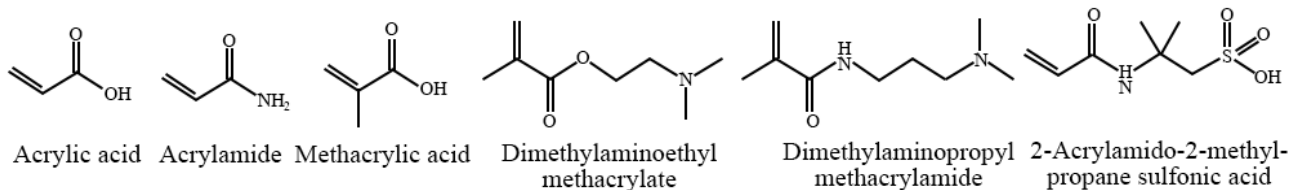
در تهیه ابرجاذب‌ها نشان داده شده است. از این میان، آکرلیک اسید به‌دلیل قیمت مناسب، واکنش‌پذیری و خواص مطلوب بیش از سایر مونومرها به‌کار گرفته شده است [۵].

۲-۱-۲- آغازگر

از آغازگرهای رادیکالی که قابلیت حل‌پذیری را در فاز آبی داشته باشند، به‌منظور آغازش در سامانه‌های تهیه ابرجاذب محلولی استفاده می‌شود. پتاسیم پرسولفات (KPS)، سدیم پرسولفات (NaPS) و آمونیوم پرسولفات (APS) از جمله آغازگرهای گرمایی محلول در آب پرمصرف در ساختار ابرجاذب‌ها هستند. آغازگرها را می‌توان بدون گرمادهی و در دمای محیط با استفاده از کمک‌آغازگرهایی نظیر سدیم سولفیت یا تترامیتیل اتیلن دی‌آمین (TMEDA) به‌کار گرفت (سامانه آغازگر دوجزئی یا اکسایشی-کاهشی) [۵].

۲-۱-۳- شبکه‌ای‌کننده

شبکه‌ای‌کننده‌ها، با وجود درصد وزنی اندک، نقش بسیار کلیدی را در

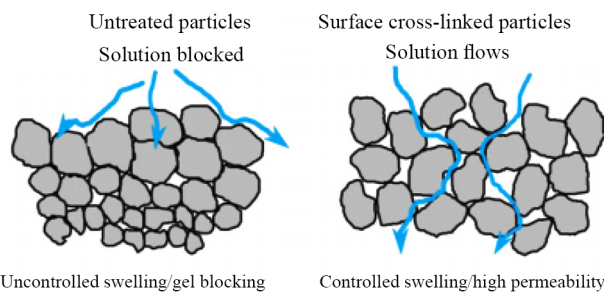


شکل ۳- ساختار شیمیایی متداول‌ترین مونومرهای سنتزی در سنتز SAPs [۲۰].

Fig. 3. Chemical structure of the most common synthetic monomers for the synthesis of SAPs [20].

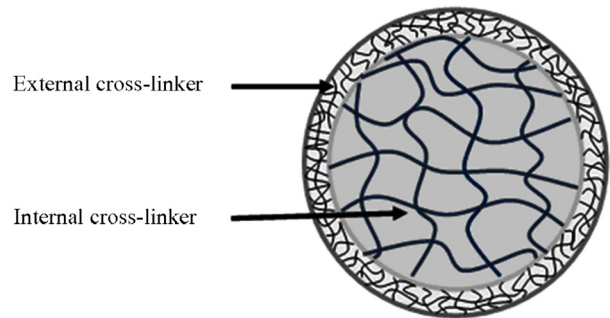
آمیدهای خطی و حلقوی [۲۹]، ترکیبات اکسازولین [۲۹]، مورفولین [۳۰] و آلکیلین کربنات (اتیلن کربنات) [۳۱] برای شبکه‌های ابرجاذب آنیونی بر پایه سدیم آکریلات-آکریلیک اسید به کار گرفته شده‌اند. از این میان، اتیلن گلیکول دی‌گلیسیدیل اتر، اتیلن کربنات و انواع دی‌ال‌ها به حالت محلول یا بدون کمک‌حلال و فقط با افشاندن درون راکتور بیشترین مقدار استفاده را توسط شرکت‌های تجاری داشته‌اند.

در جدول ۱ به شبکه‌ای‌کننده‌های سطحی استفاده‌شده در تهیه ابرجاذب‌های آکریلاتی طی چند سال اخیر اشاره شده که نتایج این پژوهش‌ها در مقاله‌های معتبر علمی چاپ شده است. بر اساس این نتایج، با شبکه‌ای‌کردن سطحی مقدار جذب تحت بار ابرجاذب‌ها افزایش می‌یابد. پژوهش‌ها نشان داده است، ترکیبات اپوکسی سیلان استفاده‌شده توسط معینی و همکاران [۳۲] روی ابرجاذب‌های آکریلاتی تا حدود ۲۶ واحد مقدار جذب آب نمک تحت فشار را افزایش داده است. همچنین بر اساس نتایج این جدول، بیشترین مقدار کاهش جذب آزاد آب مربوط به شبکه‌ای‌شدن با بیس فنول A و ۲۹۸ واحد بوده است. به‌طور معمول، کاهش جذب آزاد پس از شبکه‌ای‌شدن سطحی اجتناب‌ناپذیر است. با افزایش چگالی اتصال‌های عرضی روی سطح ابرجاذب به‌طور طبیعی مقدار جذب کاهش می‌یابد. اما، با وجود این همچنان پس‌فرایند شبکه‌ای‌شدن سطحی روی ابرجاذب‌ها انجام می‌شود. زیرا جذب تحت بار نمایانگر رفتار واقعی ابرجاذب در شرایط کاربردی است. شبکه‌ای‌شدن سطحی تا حد زیادی استحکام مکانیکی ساختار را افزایش می‌دهد. بنابراین، ظرفیت ساختار برای جذب زیر فشار افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، بهینه‌سازی مقدار شبکه‌ای‌شدن سطحی موجب بهبود خواص شبکه و کاربرد بهتر آن در صنایع می‌شود.



شکل ۵- طرح‌واره‌ای از تورم و جریان محلول‌های آبی از میان ذرات پلیمر ابرجاذب: (a) شبکه‌ای‌نشده و (b) شبکه‌ای‌شده سطحی [۲۵].

Fig. 5. Schematic representation of the swelling and flow of aqueous solutions through superabsorbent polymer particles: (a) the uncrosslinked on surface and (b) surface-crosslinked [25].



شکل ۴- طرحی از شبکه‌ای‌کننده‌های بیرونی و درونی در ساختار ابرجاذب.

Fig. 4. Schematic representation of internal and external cross-linkers in superabsorbent structure.

ابرجاذب، موجب تضعیف خواص مکانیکی و تغییر شکل ذرات می‌شود. بدین دلیل پدیده‌هایی نظیر گرفتگی ژل (gel blockage) در شبکه رخ می‌دهد که مانع از رسیدن آب به بخش‌های داخلی توده ژل می‌شود. بدین ترتیب که پس از قرارگرفتن پودر ابرجاذب در بستر حلال، بخش‌های سطحی پودر ابرجاذب به‌سرعت متورم شده و همچون لایه‌ای بخش‌های داخلی را احاطه می‌کنند و مانع از تماس مستقیم آن‌ها با حلال می‌شوند. پدیده گرفتگی ژل موجب می‌شود، پودر ابرجاذب غوطه‌ور شده در حلال، به‌طور هم‌زمان متورم نشود و بخش‌های داخلی خشک باقی بمانند (شکل ۵) [۲۳]. این موضوع بهره‌وری ابرجاذب را تا حد بسیار زیادی کاهش می‌دهد. شبکه‌ای‌کردن سطحی با کمک به حفظ شکل ذرات ابرجاذب و تقویت استحکام آن‌ها یکی از راه‌های مناسب برای مقابله با پدیده گرفتگی ژل به‌شمار می‌آید [۲۴]. ابرجاذب‌های اصلاح سطحی‌شده، جذب تحت بار بسیار بیشتری نسبت به ابرجاذب‌های معمول نشان می‌دهند، اگرچه مقدار جذب آزاد آن‌ها کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه ابرجاذب‌ها اغلب زیر فشار استفاده می‌شوند، جذب تحت بار عامل بسیار مهمی برای تولیدکنندگان ابرجاذب به‌شمار می‌آید. با توجه به اهمیت زیاد پس‌فرایند شبکه‌ای‌کردن سطحی برای صنعتگران، به‌طور معمول نتایج حاصل از این پژوهش‌ها ثبت‌اختراع شده‌اند و تنها تعداد محدودی مقاله در این باره انتشار یافته است.

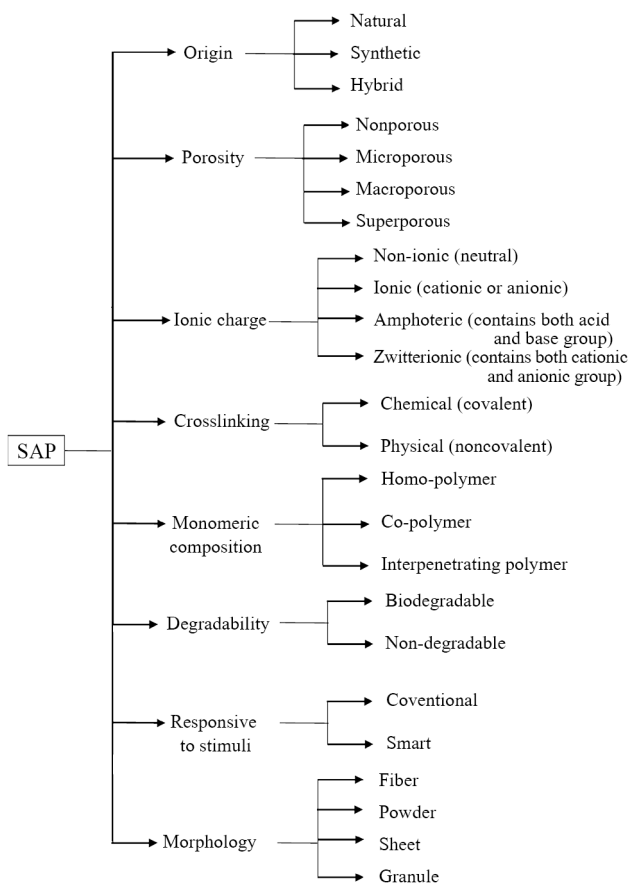
ایجاد اتصال‌های عرضی به‌کمک شبکه‌ای‌کننده دو یا چندعاملی با تشکیل پیوند کووالانسی یکی از فراگیرترین ایده‌های استفاده‌شده در ثبت‌اختراع‌هاست. افزایش چگالی اتصال‌های عرضی در سطح در مقایسه با توده ذره ابرجاذب به‌کمک واکنشگرهای مختلف در اثر گرما یا پرتو فرابنفش انجام‌پذیر است. از میان واکنشگرهای مختلف، استوفنون [۲۵]، پلی‌ال [۲۶، ۲۷]، پلی‌اپوکسی [۲۸]، هیدروکسی‌آلکیل

جدول ۱- شبکه‌ای‌کننده‌های سطحی استفاده‌شده در ابرجاذب‌های آکریلی و خواص جذبی آن‌ها.

Table 1. Surface cross-linkers used in acrylic superabsorbents and their absorption properties.

Surface cross-linkers	Method and conditions	Increase of saline-AUL* (g/g)	Decrease of free-swelling in distilled water (g/g)	Ref.
Diethylene glycol diglycidyl ether	Thermal, 3 h, 170°C	6	86	34
Bisphenol A diglycidyl ether	Thermal, 3 h, 170°C	4	298	24
Cycloaliphatic epoxy	Thermal, 3 h, 170°C	8	275	24
Glycerol-lactic acid based star-shaped oligomer	Thermal, 2 h, 120°C	3.6	147	35
Poly(ethylene glycol) diglycidyl ether	Microwave, 4 min	5	157	33
1,4-Butanediol diglycidyl ether	Microwave, 4 min	3.5	130	33
Ethylene glycol diglycidyl ether	Microwave, 4 min	6.7	167	33
3-[(2,3-Epoxypropoxy)propyl]trimethoxysilane	Thermal, 2 h, 140°C	26	86	32

*AUL: Absorbency under load of 0.3 psi. Saline-AUL before surface modification 15-17 g/g.



شکل ۶- معیارهای مختلف در دسته‌بندی پلیمرهای ابرجاذب (SAPs) [۳۸].

Fig. 6. Various criteria for classification of superabsorbent polymers (SAPs) [38].

شبکه‌ای‌کردن با مواد ضدباکتریایی نیز موجب القای این خواص افزون بر خواص مطرح‌شده در ساختار شبکه می‌شود. شاهی و همکاران [۲۳] بدین منظور ذرات ابرجاذب آکریلاتی را با ستیل تری‌متیل‌آمونیم برمید شبکه‌ای سطحی کرده و خواص ضدباکتریایی ابرجاذب نهایی را مطالعه کردند. روش گرمایی به‌عنوان متداول‌ترین روش، به‌منظور انجام پس‌فرایند شبکه‌ای‌کردن سطحی در مقاله‌ها به‌کار گرفته شده است که معمولاً در دمای ۱۲۰°C تا ۱۴۰°C به مدت ۱ h تا ۳ h انجام می‌شود. روش نوری، روش دیگری است که به‌کمک آغازگر آمونیوم پرسولفات و تابش پرتو UV در طول موج ۲۰۰ nm تا ۳۰۰ nm روی ساختار شبکه انجام شده است [۲۴]. استفاده از ریزموج (microwave) نیز به‌منظور انجام این واکنش به‌تازگی گزارش شده است، از برتری‌های این روش می‌توان به زمان کوتاه آن در مقایسه با سایر روش‌ها اشاره کرد [۳۳].

۲-۲ انواع هیدروژل‌های ابرجاذب

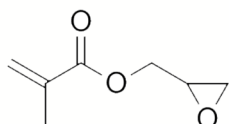
هیدروژل‌های ابرجاذب (SAPها) را می‌توان بر اساس معیارهای مختلف شامل منشأ تهیه، تخلخل، نوع بار یونی، روش شبکه‌ای‌شدن، ترکیب مونومری، تخریب‌پذیری، شکل‌شناسی و نوع پاسخ به محرک دسته‌بندی کرد که در شکل ۶ نشان داده شده است. SAPها از نظر ماهیت مواد سازنده به سه گروه پایه‌طبیعی، سنتزی و هیبریدی دسته‌بندی می‌شوند [۵]. در ادامه، ابتدا SAPهای طبیعی و سنتزی به‌طور مختصر معرفی شده و سپس SAPهای هیبریدی کامل‌تر بررسی می‌شوند.

۲-۱-۲ ابرجاذب‌های پایه طبیعی

به جایگزینی مواد زیست‌پایه با مواد سنتزی کمک بسیار زیادی کرده‌اند [۳۹]. جزء زیست‌پایه با واکنش فیزیکی یا شیمیایی با جزء سنتزی درگیر می‌شود. استفاده از جزء زیست‌پایه به‌عنوان مونومر، شبکه‌ای‌کننده و تقویت‌کننده در ساختارهای کامپوزیتی یا شبکه‌های پلیمری درهم‌نفوذکننده (interpenetrating polymer networks, IPNs) گزارش شده است.

به‌کارگیری فیزیکی جزء زیست‌پایه در ساختار ابرجاذب هیبریدی، به‌دلیل آسانی، رواج زیادی داشته است. در این روش، سازگاری جزء زیست‌پایه با جزء سنتزی از لحاظ قطبیت و اختلاط‌پذیری مهم‌ترین دغدغه به‌شمار می‌آید [۴۰]. در جدول ۲ برخی ابرجاذب‌های هیبریدی تولیدشده در سه سال اخیر بررسی شده‌اند. آکرلیک اسید و آکریل‌امید در بیشتر این مقاله‌ها به‌عنوان مونومر سنتزی به‌کار گرفته شدند. تشکیل نانوکامپوزیت‌ها اغلب با اختلاط فیزیکی انجام شده است. با وجود این، به‌منظور دستیابی به پیوند شیمیایی میان جزء طبیعی و سنتزی، جزء طبیعی اغلب با گروه‌های وینیلی عامل‌دار شده و به‌عنوان کومونومر در کنار مونومر سنتزی در واکنش پلیمرشدن رادیکالی شرکت کرده است. گلیسیدیل متاکریلات (GMA)، ترکیبی پرکاربرد به‌منظور عامل‌دارکردن گروه وینیلی بوده و در کنار بسیاری از ترکیب‌های طبیعی به‌کار گرفته شده است. شکل ۷ ساختار شیمیایی این ترکیب را نشان می‌دهد. وجود پیوند دوگانه بسیار فعال در گلیسیدیل متاکریلات موجب محبوبیت آن به‌منظور عامل‌دارکردن مولکول‌ها برای شرکت در واکنش‌های پلیمرشدن رادیکالی شده و گروه اپوکسی موجود در این مولکول نیز به‌منظور واکنش با گروه‌های عاملی متعدد بسیار فعال است. بنابراین، گلیسیدیل متاکریلات در عامل‌دارکردن بسیاری از پلیمرهای طبیعی به‌کار گرفته شده است.

Reis و همکاران [۴۱] صمغ عربی را به‌عنوان پلیمر طبیعی با گلیسیدیل متاکریلات عامل‌دار کردند. واکنش در مخلوط حلال‌های آب و دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) و N,N,N',N' -تترامتیل‌اتیلن‌دی‌آمین (TMEDA) به‌عنوان کاتالیزگر به‌مدت ۷۲ h در دمای 50°C انجام و محصول با رسوب‌دهی در اتانول جداسازی شد. در نهایت، محصول در مجاورت سدیم پرسولفات پلیمر شد و هیدروژلی با جذب آب حدود ۱ g/g به‌دست آمد. از دلایل زیادنبودن جذب آب این ساختار



شکل ۷- ساختار شیمیایی گلیسیدیل متاکریلات.

Fig. 7. Chemical structure of glycidyl methacrylate.

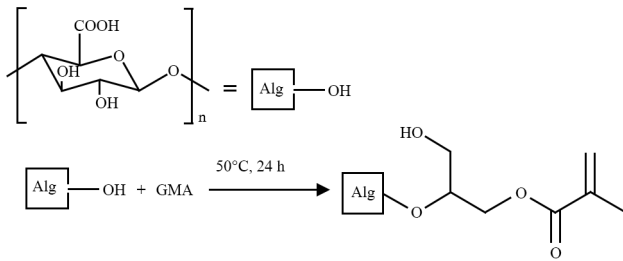
امروزه، زیست‌تخریب‌پذیری و تجدیدپذیری مواد با توجه به مسائل زیست‌محیطی، کانون مهم پژوهش‌ها در زمینه ابرجاذب‌هاست. اجزای سازنده ابرجاذب‌های پایه طبیعی، مواد زیست‌پایه به‌دست‌آمده از منابع تجدیدپذیر هستند. از برتری‌های کاربرد زیست‌پلیمرها در توسعه SAPها می‌توان به زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری، دوام، پایداری و قیمت مناسب اشاره کرد [۳۶]. ژلاتین، کلاژن، کراتین، الاستین و ابریشم از جمله پروتئین‌های پرکاربرد و سلولوز، آگار، کیتوسان، نشاسته، سدیم آلژینات، صمغ عربی (arabic gum)، صمغ گوار (guar gum) و کتیرا مهم‌ترین پلی‌ساکاریدها در تهیه ابرجاذب‌های طبیعی هستند. از این میان، سلولوز به‌دلیل فراوانی، قیمت مناسب، زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری جایگاه ویژه‌ای در تهیه ابرجاذب‌های طبیعی یافته است [۳۶، ۳۷]. همچنین، جذب آب زیاد آلژینات و حساس‌بودن کیتوسان به دما، موجب محبوبیت این دو پلیمر طبیعی در ساخت ابرجاذب‌ها شده است [۱۹].

۲-۲-۲ ابرجاذب‌های سنتزی

در حال حاضر، بیشتر SAPهای تجاری بر اساس پلیمرهای سنتزی مشتق‌شده از مواد اولیه پایه‌نفتی تهیه می‌شوند که تجزیه‌پذیر و دوست‌دار محیط‌زیست نیستند. برخی از پلیمرهایی که به‌طور جهانی در ساخت هیدروژل به‌کار گرفته می‌شوند، بر پایه آکرلیک، متاکریلیک و مالئیک اسید ساخته شده‌اند (شکل ۳). هیدروژل‌های حاصل از پلیمرها و کوپلیمرهای آکریلی، سیتیک تورم تنظیم‌پذیر با خواص ویژه را نشان می‌دهند و وجود قطعه‌های پلی (آکرلیک اسید) (PAA) در SAP به‌طور شایان توجهی قابلیت تورم آن‌ها را در آب افزایش می‌دهد. سیتیک تورم هیدروژل‌های PAA متفاوت از لحاظ ساختاری در آب دوبار تقطیرشده و دماهای مختلف و اثر مقدار pH محیط تورم بر هیدروژل PAA و نیز مقایسه سیتیک تورم آن در آب و محلول فیزیولوژی به‌طور کامل بررسی شده است. از ویژگی‌های مهم این دسته از SAPها می‌توان به جذب آب زیاد و خواص مکانیکی مطلوب اشاره کرد. با وجود این، مشکلات زیست‌محیطی، زیست‌سازگاری ضعیف، تخریب‌ناپذیری و تجدیدناپذیری سوخت‌های فسیلی موجب افزایش قیمت مواد اولیه سنتزی و تمایل به جایگزینی این مواد با مواد اولیه زیست‌پایه شده است [۱۰].

۲-۳-۲ ابرجاذب‌های هیبریدی

ابرجاذب‌های هیبریدی که شبکه‌هایی ساخته‌شده از هر دو جزء سنتزی و طبیعی هستند، برتری هر دو جزء را در ساختار دارند و



شکل ۹- طرح کلی واکنش آلژینات و گلیسیدیل متاکریلات [۴۵].
Fig. 9. Scheme of the reaction between alginate and glycidyl methacrylate [45].

در نهایت با انجام واکنش رادیکالی میان سیلیس، آلژینات عامل‌دار و آکرلیک اسید به ابرجاذب هیبریدی با خواص مکانیکی بسیار مطلوب و جذب آب حدود ۸۸۹ g/g دست یافتند. استفاده از گلیسیدیل متاکریلات در کنار پلیمرهای طبیعی دیگری نظیر صمغ بادام هندی [۴۶] و نشاسته [۴۷] نیز در مقاله‌ها گزارش شده است. گروه اپوکسی موجود در گلیسیدیل متاکریلات به‌سادگی با گروه‌های هیدروکسیل موجود در پلیمرهای طبیعی درگیر شده و عامل‌دار شدن با گروه وینیل انتهایی به‌خوبی انجام می‌شود.

۳- اسیدهای زیست‌پایه در تهیه هیدروژل‌های ابرجاذب

تولید مواد شیمیایی و پلیمرها از زیست‌مواد در گزارش‌ها و مقاله‌های متعددی بیان شده است. اما، نخستین گزارش دولتی و رسمی در این باره به گزارش وزارت انرژی آمریکا در سال ۲۰۰۴ مربوط است که در آن ۱۲ منبع زیستی به‌عنوان سنگ‌بنای (platforms) آینده معرفی شدند. این فهرست در سال ۲۰۱۰ به‌روزرسانی شده و گزینه‌های جدیدی به آن اضافه شدند [۵۶]. نکته جالب توجه اینکه حدود ۹ ماده معرفی شده در این فهرست از اسیدهای زیست‌پایه هستند. همین مسئله اهمیت اسیدهای زیست‌پایه را به‌عنوان مواد حاصل از منابع فسیلی مطرح می‌کند. ترکیبات زیست‌پایه در سه بخش ساختاری شبکه پلیمری شامل شبکه‌ای‌کننده، اصلاح‌کننده سطح و مونومر به‌کار گرفته می‌شوند. در ادامه، اسیدهای زیست‌پایه استفاده شده در ساختار ابرجاذب‌ها بررسی می‌شوند که در شکل ۱۰ ساختار شیمیایی آن‌ها نشان داده شده است.

۳-۱- سیتریک اسید

سیتریک اسید، یک هیدروکسی اسید (شکل ۱۰) و ماده‌ای بر پایه

تعداد زیاد عوامل آلکنی و افزایش چگالی اتصال‌های عرضی هنگام شبکه‌ای شدن است. زیرا، از هیچ شبکه‌ای‌کننده یا مونومر دیگری برای کمک به افزایش ظرفیت جذب آب در شبکه استفاده نشده است. پس از آن گروه دیگری از پژوهشگران، صمغ عربی را که با گلیسیدیل متاکریلات وارد واکنش شده بود، در مجاورت آکرلیک اسید و متاکریل آمید پلیمر کردند و به ابرجاذب هیبریدی با جذب آب حدود ۲۷۵ g/g دست یافتند و از این ساختار به‌منظور جذب رنگینه آبی متیلن استفاده کردند. شکل ۸ تصویر این ابرجاذب هیبریدی را پس از تورم نشان می‌دهد [۴۲]. همچنین در پژوهشی مشابه، از ابرجاذب‌های تهیه شده از صمغ عربی عامل‌دار و آکرلیک اسید در مجاورت یون‌های فلزی استفاده شد [۴۳]. Silva و همکاران [۴۴] هیدروژل هیبریدی بر پایه پکتین و هیدروکسی اتیل متاکریلات را سنتز کردند. ابتدا پکتین را در مجاورت هیدروکلریک اسید به مدت ۲۴ h در دمای ۶۰°C با GMA واکنش دادند. سپس، پکتین را با گروه‌های عاملی GMA در مجاورت هیدروکسی اتیل متاکریلات به‌عنوان جزء سنتزی پلیمر کرده و رهایش ویتامین B12 را از این ساختار بررسی کردند.

در پژوهش دیگری Panao و همکاران [۴۵] ابرجاذب هیبریدی را بر پایه سدیم آلژینات، آکرلیک اسید و سیلیس تهیه کردند. آن‌ها سدیم آلژینات را با گلیسیدیل متاکریلات در مجاورت TMEDA به‌عنوان کاتالیزگر وارد واکنش کردند. شکل ۹ طرح کلی این واکنش را نشان می‌دهد که محصول آن آلژینات با عامل وینیل انتهایی است. سپس، آن‌ها ذرات سیلیس را نیز با پیوند دوگانه عامل‌دار کردند و



شکل ۸- ابرجاذب هیبریدی متورم‌شده در آب بر پایه صمغ عربی، آکرلیک اسید و آکریل آمید [۴۲].

Fig. 8. Water-swollen hybrid superabsorbent based on arabic gum, acrylic acid and acrylamide [42].

جدول ۲- ابرجاذب‌های هیبریدی و نقش اجزای سازنده آن‌ها.

Table 2. Hybrid superabsorbents and the role of their components.

Title	Synthetic component (key role)	Natural component (key role)	Ref.
Superabsorbent Crosslinked Carboxymethyl Cellulose-PEG Hydrogels for Potential Wound Dressing Applications	Poly(ethylene glycol) (monomer)	Carboxymethyl cellulose (cross-linking matrix) and citric acid (internal cross-linker)	13
Hybrid Superabsorbent Polymer Networks (SAPs) Encapsulated with SiO ₂ for Structural Applications	Methacrylic acid (monomer) and ethylene glycol dimethacrylate (encapsulating shell)	Silica (encapsulated core)	48
Preparation and Applications of Salt Resistant Superabsorbent Poly(acrylic acid-acrylamide/fly ash) Composite	Acrylic acid+acrylamide (monomer)	Fly ash (reinforcement of composite structure)	49
Hydrothermal Synthesis of Cellulose Nanocrystal-grafted-Acrylic Acid Aerogels with Superabsorbent Properties	Acrylic acid (monomer)	Cellulose nanocrystal (cross-linking matrix)	50
Superabsorbent Nanocomposite from Sugarcane Bagasse Chitin and Clay: Synthesis, Characterization and Swelling Behaviour	Acrylamide (interpenetrating)	Chitin (interpenetrating) and clay (reinforcement of composite structure)	51
Synthesis and Characterization of a New Organic-Inorganic Hybrid Hydrogel by Using SiO ₂ Nanoparticles as an Initiator	Acrylic acid (monomer)	Silica (nanoparticle in composite structure)	52
Synthesis Composite Hydrogels from Inorganic-Organic Hybrids Based on Leftover Rice for Environment-Friendly Controlled-Release Urea Fertilizers	Acrylic acid (monomer)	Leftover rice (monomer) and montmorillonite (particles forming of composite structure)	53
Flexible and Tough Cellulose Nanocrystal/ Polycaprolactone Hybrid Aerogel Based on the Strategy of Macromolecule Crosslinking through Click Chemistry	Polycaprolactone (biocompatible polymer)	Cellulose nanocrystal (cross-linking matrix)	54
High Gel-Strength Hybrid Hydrogels Based on Modified Starch through Surface Cross-linking Technique	Latex (surface cross-linker)	Starch (matrix polymer)	55

در ابرجاذب‌های سلولوزی استفاده شده است. واکنش تراکمی میان گروه‌های هیدروکسیل سلولوز و گروه‌های کربوکسیلی سیتریک اسید

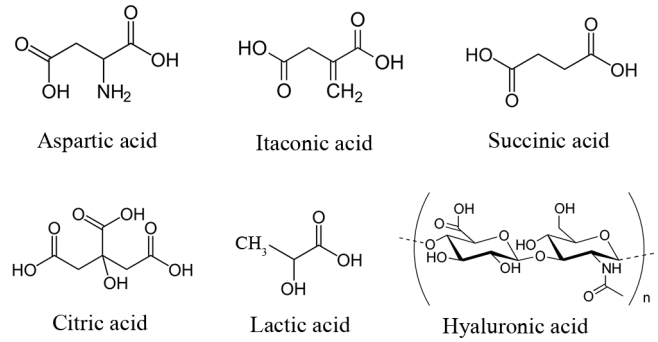
منابع تجدیدپذیر است که به‌طور عمده از تخمیر کربوهیدرات‌ها یعنی نشاسته یا گلوکوز تولید می‌شود. از سیتریک اسید به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده

این ترکیبات را در دست‌یابی به اهداف دارورسانی از جمله بارگذاری و رهایش داروها در pHهای مختلف کارآمد می‌سازد. از سوی دیگر، زیست‌سازگاری برای هیدروژل‌هایی که در سامانه‌های زیستی به‌کار گرفته می‌شوند، امری ضروری است. کربوهیدرات‌ها به‌دلیل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و سمیت کم، ترکیبات مهمی در کاربردهای دارویی بوده و گاهی با هزینه کم نیز در دسترس هستند و در دست‌یابی به اهداف دارورسانی نقش مهمی دارند. نشاسته، زیست‌پلیمری آب‌دوست بوده که در سنتز هیدروژل‌ها مطلوب است. L-آسپارتیک اسید نیز آمینو اسید طبیعی چندعاملی است که دو گروه کربوکسیلیک اسید و یک گروه آمین دارد (شکل ۱۰) و می‌تواند برای اصلاح نشاسته به‌منظور وارد کردن گروه‌های عاملی در زنجیرهای آن استفاده شود. از این‌رو، دو ترکیب طبیعی نشاسته و L-آسپارتیک اسید به‌منظور ساخت هیدروژل‌های ابرجاذب پاسخگو به محرک به‌کار گرفته شدند. بررسی نتایج نشان داد، هیدروژل‌های پایه‌طبیعی سنتز شده بر پایه نشاسته و L-آسپارتیک اسید رفتار تورم پاسخگو به دما، حساس به pH و خواص ابرجاذبی خوبی نشان دادند که می‌توان آن‌ها را به‌عنوان حامل برای سامانه‌های دارورسانی معرفی کرد [۶۴].

۳-۳ هیالورونیک اسید

هیالورونیک اسید (HA) کوپلیمر گلیکوزآمینوگلیکان از D-گلوکورونیک اسید و N-استیل-D-گلوکورآمین است (شکل ۱۰) که ماتریس خارج‌سلولی بافت‌های زیستی را تشکیل می‌دهد. فعالیت فیزیولوژیکی پلیمرها و اولیگومرهای اسید زیست‌پایه هیالورونیک اسید آن را به ماده امیدبخشی در کاربردهای مختلف به‌ویژه کاربردهای پزشکی و دارورسانی تبدیل کرده است. اما، کاربردهای این زیست‌مولکول در صنایع پزشکی و آرایشی، فقط بر اساس فعالیت‌های فیزیولوژیکی نیست، بلکه بر اساس خواص فیزیکی و شیمیایی آن است. یکی از این خواص، وزن مولکولی بسیار زیاد چند میلیونی این ترکیب است که حتی در غلظت‌های کم، HA محلول آبی بسیار گرانبه تولید می‌کند. از این خاصیت زیست‌ماده گرانبه‌کشسان HA در درمان‌های جراحی در چشم‌پزشکی به‌عنوان ماده محافظت‌کننده سلول‌های چشمی در برابر آسیب حین جراحی و نیز درمان آرتروز زانو استفاده شده است. ویژگی دیگر این ترکیب، قابلیت زیاد نگهداری آب است که از خشک شدن پوست جلوگیری می‌کند.

گفتنی است، اگرچه HA می‌تواند در مقیاس گسترده به‌کمک زیست‌فناوری تولید شود، اما حل‌شدن آسان در آب و زیست‌تخریب‌پذیری سریع آن در محیطی‌های زیستی، کاربرد این ترکیب را همچنان محدود کرده است. بنابراین، یافتن کاربردهای



شکل ۱۰- ساختار شیمیایی برخی از اسیدهای زیست‌پایه در سنتز هیدروژل‌های ابرجاذب.

Fig. 10. Chemical structure of some bio-based acids for synthesis of superabsorbent hydrogels.

موجب تشکیل اتصال‌های استری و شبکه‌ای شدن ساختار سلولوز می‌شود که با توجه به آب‌دوستی مونومر و شبکه‌ای‌کننده، جذب آب حدود ۹۰۰ g/g به‌دست می‌آید [۵۷]. همچنین، سیتریک اسید به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده همراه با ترکیبات نشاسته یا کیتوسان برای تهیه ابرجاذب‌ها با جذب آب زیاد استفاده شده است. در این ساختارها، سیتریک اسید خالص و بدون اصلاح به‌کار گرفته می‌شود [۵۸، ۵۹]. سیتریک اسید به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده با پلی‌گلیسرول نیز استفاده شده است و پیوندهای هیدروکسیل گلیسرول طی واکنش تراکمی با پیوندهای کربوکسیلی سیتریک اسید و حذف آب از ساختار، شبکه‌ای شدند. هیدروژل نهایی جذب آب حدود ۱۰ g/g نشان داد [۶۰]. همچنین، سیتریک اسید به‌عنوان کومونومر در کنار ایندول برای ساخت هیدروژل با خواص ضدباکتریایی به‌کار گرفته شد که جذب آب حدود ۱۶ g/g را در pH خنثی نشان داد [۶۱].

۳-۲ آسپارتیک اسید

یکی دیگر از اسیدهای زیست‌پایه، آسپارتیک اسید است که در زمینه‌های مختلفی مانند صنایع غذایی، آرایشی، دارویی و زیست‌پزشکی به‌کار گرفته می‌شود. هیدروژل پلی‌آسپارتیک اسید، ماده‌ای زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار با جذب آب زیاد است و معمولاً در تولید پوشک، مواد آرایشی، پارچه و مواد جاذب فلز و به‌عنوان اصلاح‌کننده خاک استفاده می‌شود. آسپارتیک اسید به‌تنهایی به‌عنوان مونومر برای تشکیل ابرجاذب‌ها و نیز به‌عنوان کومونومر همراه آکرلیک اسید برای سنتز ابرجاذب هیبریدی به‌کار گرفته شده و جذب آب شایان توجهی را نشان داده است [۶۲، ۶۳].

شایان ذکر است، هیدروژل‌های حساس به pH خواصی دارند که

وجود دو گروه عاملی در ساختار آن به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده در ساختارهای شبکه‌ای به‌کار گرفته شده است. Hashem و همکاران [۶۸] از سوکسینیک اسید به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده در ابرجاذب‌های تهیه‌شده از کربوکسی‌متیل سلولوز استفاده کردند. در شکل ۱۱ طرح‌واره واکنش میان گروه‌های هیدروکسیل در کربوکسی‌متیل سلولوز و گروه‌های کربوکسیلی سوکسینیک اسید نشان داده شده که به شبکه‌ای‌شدن و تشکیل ساختار هیدروژل منجر شده است. واکنش پخت شبکه حدود ۲ min تا ۵ min درون گرم‌خانه با دمای 140°C – 120°C انجام شد. با بررسی اثر دما و زمان واکنش بر تورم ساختار نهایی مشخص شد، زمان حدود ۳ min و دمای 120°C موجب ایجاد بهترین تورم با جذب آب حدود 45 g/g می‌شود. همچنین این پژوهشگران از مقایسه سوکسینیک اسید با سیتریک اسید و مالئیک اسید دریافتند، بهترین مقدار جذب به سوکسینیک اسید مربوط است.

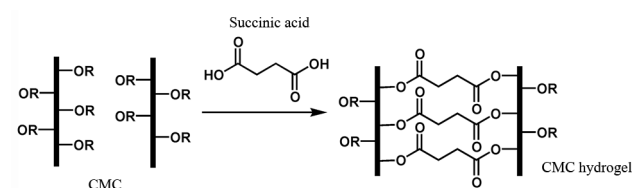
از سوکسینیک اسید به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده در کنار کیتوسان نیز استفاده شده که در شکل ۱۲ نشان داده شده است. تفاوت واکنش حاضر و واکنش پیشین، انجام واکنش تراکم میان گروه‌های آمینی کیتوسان با گروه‌های کربوکسیلی در سوکسینیک اسید و حذف آب است. اثر مقدار سوکسینیک اسید بر جذب آب بررسی و نشان داده شد، افزایش مقدار سوکسینیک اسید از ۱۰٪ به ۴۰٪ موجب کاهش مقدار جذب آب از $283/6\text{ g/g}$ به $44/2\text{ g/g}$ می‌شود که دلیل آن افزایش چگالی اتصال‌های عرضی در ساختار است. نتایج بررسی کاربرد هیدروژل مزبور به‌عنوان مواد زخم‌پوش نیز در این مطالعه نشان داد، هیدروژل‌های کیتوسان-دی‌کربوکسیلیک اسید می‌توانند به‌عنوان گزینه‌های بالقوه برای زخم‌پوش‌ها در نظر گرفته شوند [۶۹]. افزون بر عامل شبکه‌ای‌کننده، سوکسینیک اسید به‌عنوان کوپلیمر همراه با سایر مونومرها به‌منظور تشکیل ساختارهای هیبریدی به‌کار گرفته شده است. واکنش کوپلیمر شدن سوکسینیک اسید با پلی‌(وینیل الکل) یا آکریل‌آمید در معرض تابش یون‌کننده گاما انجام و موجب

متنوع‌تر HA مستلزم انجام برخی اصلاح‌های شیمیایی است. یکی از اصلاح‌های امیدوارکننده، ایجاد پیوند عرضی در مولکول HA است. از گلو تار آلدهید (GA) به‌عنوان عامل ایجاد اتصال عرضی در HA استفاده شده است. هیدروژل‌های حاصل از مونومر هیالورونیک اسید در مجاورت پلی‌(اتیلن گلیکول) دی‌گلیسیدیل اتر یا گلو تار آلدهید شبکه‌ای شده‌اند. نتایج مطالعه نشان داد، HA به‌راحتی تحت شبکه‌ای‌شدن با GA قرار می‌گیرد، در نتیجه هیدروژل‌های HA به‌هم پیوسته با محتوای آب کم تا ۶۰٪ وزنی و مقاومت بسیار زیاد در برابر تخریب در محیط آبی به‌دست می‌دهند [۶۵].

همچنین شایان ذکر است، داربست‌های پلیمری با هدایت فرایندهای سلولی بر اساس خواص ساختاری و زیست‌شیمیایی داربست، نقش اصلی را در زمینه مهندسی بافت ایفا می‌کنند. مواد مصرفی برای ساخت داربست می‌تواند بسیاری از خواص فیزیکی مانند زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و استحکام مکانیکی را تعیین کند. از همه مهم‌تر، داربست باید سیگنال‌های مناسب را برای هدایت فرایندهای سلولی فراهم کند تا به تشکیل بافت منجر شود. ساخت داربست از مواد طبیعی، مانند HA و کلاژن، سیگنال‌های ذاتی را در ساختار ایجاد می‌کند که می‌تواند تشکیل بافت را افزایش دهد. نشان داده شده است، HA نقش مهمی در تمایز و رشد سلول دارد. HA در کاربردهای بالینی از جمله جراحی چشم، درمان آرتروز و ترمیم زخم استفاده شده است. اما، خواص مکانیکی ضعیف و تخریب سریع کاربردهای بالینی آن را محدود می‌کند. با وجود این، توسعه داربست‌های هیدروژل-HA با بهبود استحکام مکانیکی در برابر تخریب و عملکرد زیست‌شیمیایی، کاربرد آن‌ها را در مهندسی بافت افزایش داده است. شبکه‌ای‌کردن با هدف قراردادن گروه‌های الکلی به‌کمک شبکه‌ای‌کننده پلی‌(اتیلن گلیکول) دی‌اکسید برای تولید هیدروژل‌های تخریب‌پذیر HA بررسی شد و از کلاژن به‌عنوان کومونومر در کنار HA استفاده شد. نتایج نشان داد، هیدروژل‌های تهیه‌شده می‌توانند الگویی برای جهت‌یابی رشد سلول باشند که پیامدهایی برای کاربردهای مهندسی بافت داشته باشند [۶۶].

۳-۴ سوکسینیک اسید

سوکسینیک اسید یکی دیگر از اسیدهای زیست‌پایه با ساختار شیمیایی نشان داده‌شده در شکل ۱۰ است. این اسید دارای زنجیر دوکربنی و دو گروه عاملی اسیدی در دو سر آن است که به‌طور گسترده در واکنش‌های تراکمی شرکت می‌کنند. سوکسینیک اسید از تخمیر کربوهیدرات‌ها در مجاورت *Actinobacillus succinogenes* سوکسینوجنس (Actinobacillus succinogenes) تهیه می‌شود [۶۷]. این ترکیب زیست‌پایه به‌دلیل آب‌دوست بودن و

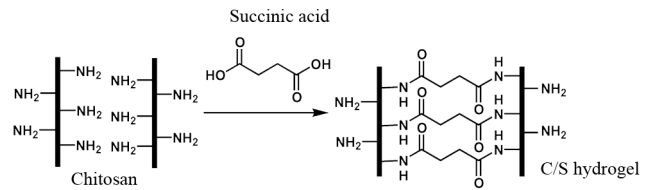


شکل ۱۱- تشکیل هیدروژل از کربوکسی‌متیل سلولوز (CMC) و سوکسینیک اسید [۶۸].

Fig. 11. Formation of hydrogel from carboxymethyl cellulose (CMC) and succinic acid [68].

در مجاورت کاتالیزگرهایی نظیر سولفوریک اسید، پاراتولون سولفونیک اسید یا قلع اکتوات پلیمر شده و PLA تشکیل شود [۷۷]. لاکتیک اسید به‌عنوان کومونومر در کنار پلیمرهای طبیعی گوناگون به‌منظور تشکیل هیدروژل به‌کار گرفته شده است. Jong و همکاران [۷۸] PLA خطی را با استفاده از لاکتیک اسید در مجاورت الکل تک‌عاملی سنتز کردند. سپس، از واکنش گروه هیدرکسیل نهایی در مجاورت کاتالیزگر دی‌متیل‌آمینوپیریدین با گروه کربوکسیلیک اسید دکستران کوپلیمر تهیه کردند. آن‌ها از کوپلیمر حاصل در مجاورت پروتئین، هیدروژلی فیزیکی تهیه کرده و رهایش پروتئین را از ساختار هیدروژل بررسی کردند. افزون بر این، کوپلیمر شدن لاکتیک اسید در کنار سایر اسیدهای زیست‌پایه نیز گزارش شده است. PLA خطی با اسپارتیک اسید کوپلیمر و با متاکریلیک انیدرید عامل‌دار شد. سپس، با پلیمر شدن کوپلیمر در اثر پرتودهی فرابنفش هیدروژل تشکیل و خواص مکانیکی آن بررسی شد [۷۹]. PLA همراه با ایتاکونیک اسید و سو با ایتاکونیک اسید و از سوی دیگر با PLA وارد واکنش شد. پلیمر خطی حاصل در مجاورت متیلن‌بیس‌آکریل‌آمید هیدروژلی با خواص ضدآکسندگی قابل‌قبولی به‌دست داد که به‌عنوان عامل دارورسانی استفاده شده است [۸۰].

Sartore و همکاران [۸۱] کامپوزیت بر پایه ذرات PLA و ابرجاذب آکرلیک اسید تهیه کردند. آن‌ها، در دمای زیاد PLA را ذوب و ذرات ابرجاذب آکریلاتی را در آن پراکنده کردند. اگرچه ابرجاذب در گرمانرمی پراکنده شده بود، با وجود جذب زیاد آب ساختار از بین نرفت و کامپوزیت حاصل جذب آب حدود ۷۰ g/g را برای ساختاری با ۵۰٪ ابرجاذب نشان داد. ساختار نهایی به‌شدت حفره‌دار شد. همچنین مقاومت گرمایی، استحکام مکانیکی و سختی آن به‌طور چشمگیری افزایش یافت [۸۲]. همچنین، از PLA در کنار ابرجاذب سلولوز نیز به‌صورت کامپوزیت استفاده شد. ابرجاذب حاصل جذب آب معادل ۳۰۰ g/g نشان داد و خواص مکانیکی آن بهبود یافت. از لاکتیک اسید به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده نیز در ساختارهای گوناگون استفاده شده است. برای چندعاملی‌کردن پلیمر حاصل معمولاً از الکل‌های چندشاخه نظیر گلیسرول، پنتا‌تری‌تول، سوربیتول و زایلیتول به‌عنوان آغازگر واکنش استفاده شده و پلیمر شدن روی شاخه‌های الکل انجام می‌شود. در نهایت، به‌منظور به‌کاربردن پلیمر ستاره‌ای حاصل در پلیمر شدن رادیکالی از گروه‌هایی نظیر متاکریلیک اسید [۸۳]، متاکریلیک انیدرید [۸۴، ۸۵]، گلیسیدیل متاکریلات [۸۶] یا آکریلوئیل کلرید [۸۷] برای عامل‌دار کردن شاخه‌های انتهایی پلیمر ستاره‌ای و به‌کاربردن آن در ساختارهای گوناگون استفاده می‌شود.



شکل ۱۲- طرح‌واره تشکیل هیدروژل از واکنش کیتوسان (C) و سوکسینیک اسید (S) [۶۹].

Fig. 12. Schematic representation of the formation of hydrogel from chitosan (C) and succinic acid (S) [69].

تشکیل رادیکال و پس از آن شبکه‌ای شدن ساختار شده است. افزایش سوکسینیک اسید به این مونومرها جذب آب را تا حدود ۹ g/g افزایش داده است، ضمن اینکه وجود گروه‌های اسیدی به جداسازی فلزات سنگین از محلول‌ها کمک کرده است [۷۰، ۷۱]. از سوکسینیک اسید برای سنتز پلیمرهای ستاره‌ای نیز استفاده شده است. Grinstaff [۷۲] اولیگومر ستاره‌ای بر پایه سوکسینیک اسید و گلیسرول با وزن مولکولی زیاد را به‌طور مرحله‌ای سنتز کرده و از واکنش میان این اولیگومر و پپتید، هیدروژلی به‌منظور التیام‌بخشی زخم‌های سطح قرنیه تهیه کرد.

۳-۵ لاکتیک اسید

لاکتیک اسید از آلفاهیدروکسی اسیدهای زیست‌پایه پرکاربرد است که از تخمیر کربوهیدرات‌هایی نظیر گلوکوز، ساکاروز و گالاکتوز در مجاورت لاکتوباسیلوس (*Lactobacillus*) تولید می‌شود [۷۳]. لاکتیک اسید دوست‌دار محیط‌زیست و زیست‌سازگار بوده و پلیمر حاصل از آن در پزشکی و دارورسانی کاربردهای فراوانی دارد. پلی‌لاکتیک اسید (PLA) به‌آهستگی تخریب می‌شود و محصولات حاصل از تخریب آن هیچ عوارض جانبی برای بافت بدن ندارد و توسط اتحادیه غذا و دارو به‌منظور به‌کارگیری در مایعات زیستی مجاز شناخته شده است [۷۴]. PLA در مقایسه با سایر زیست‌پلیمرها نظیر پلی‌کاپرولاکتون، پلی‌اتیلن‌گلیکول و پلی‌هیدروکسی‌بوتیرات فرایندپذیری گرمایی بهتر و نیز قابلیت قالب‌گیری، تشکیل فیلم و تولید الیاف را دارد [۷۵]. در نهایت باید اشاره کرد، تولید این ماده به ۲۵٪ تا ۵۵٪ انرژی کمتری در مقایسه با مواد اولیه نفتی نیاز دارد و پیش‌بینی می‌شود، با توجه به افزایش تولید این ماده و پیدایش روش‌های نوین، این مقدار انرژی تا ۱۰٪ کاهش یابد [۷۶]. لاکتیک اسید با ساختار شیمیایی نشان داده‌شده در شکل ۱۰، دارای یک سر الکی و یک سر اسیدی است که همین موضوع موجب می‌شود، این مولکول از واکنش‌های تراکمی با حذف آب

ایتاکونیک اسید به منظور عامل دار کردن گروه‌های هیدروکسیل انتهایی پلی(اتیلن گلیکول) و از پلی‌کاپرولاکتون برای تشکیل هیدروژل دومحیط‌دوست در شرایط پلیمر شدن رادیکالی نوری استفاده کردند. به‌طور کلی، استفاده از ایتاکونیک اسید در هیدروژل‌ها به‌عنوان مونومر رواج یافته است، اگرچه از آن به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده ستاره‌ای در رزین‌ها نیز استفاده شده است [۱۰۳].

۳-۷ تانیک اسید

تانیک اسید (TA) پلی‌فنولی آروماتیک است که به‌طور گسترده در پوست تنه درختان یافت می‌شود. در واقع، این ماده درختان را در برابر حشرات، آتش و باکتری‌ها حفاظت می‌کند. پوست درخت بلوط مهم‌ترین منبع تولید تانیک اسید است. پوست خشک‌شده این درخت حدود ۱۴٪ تانیک اسید دارد. تانیک اسید فقط به درخت بلوط محدود نمی‌شود، بلکه در تمام درختانی موجود است که پوستی قرمز رنگ دارند. با این تفاوت که درصد آن برای استخراج کمتر است [۱۰۴]. پوست درختان با توجه به نوع گونه و شرایط رشد، حدود ۱۰٪ تا ۲۰٪ ساقه درختان را تشکیل می‌دهد و این نسبت برای شاخه‌ها و بخش‌های بالایی درخت بیشتر و حدود ۲۰٪ تا ۳۵٪ است. طی عمل‌آوری چوب در صنایع مختلف از جمله برای تولید خمیر کاغذ، پوست از چوب جدا می‌شود. بخش عمده پوست حاصل به‌طور معمول برای تولید گرما سوزانده می‌شود. بنابراین، استفاده از پوست درختان برای تولید تانیک اسید، به‌کارگیری مواد دورریز کارخانه‌های تولید کاغذ است [۱۰۵].

تانیک اسید خواص ضدآکسندگی، ضدباکتریایی، ضد میکروبی، ضد ویروس و ضد اشتعال دارد [۱۰۶]. بنابراین، به‌طور گسترده در داروسازی و پزشکی به‌کار گرفته می‌شود. نخستین گزارش‌ها بر پایه استفاده از تانیک اسید برای التیام‌بخشی سوختگی‌ها در چین باستان در اواسط دهه ۱۹۲۰ میلادی بوده است. خواص ضدباکتریایی تانیک اسید در برابر باکتری‌هایی نظیر *استافیلوکوکوس اورئوس* (*Staphylococcus aureus*)، *اشرشیاکلی* (*Escherichia coli*) و *هلیکوباکتر پیلوری* (*Helicobacter pylori*) تأیید شده است [۱۰۷]. از تانیک اسید در صنایع غذایی، نوشیدنی و بسته‌بندی به‌عنوان ضدآکسند [۱۰۸] و نیز به‌طور مؤثری به‌منظور رسوب‌دادن پروتئین‌ها استفاده می‌شود [۱۰۹]. این اسید کاربرد گسترده‌ای در صنایع چرم‌سازی به‌منظور ایجاد استحکام و ماندگاری پوست دارد [۱۰۶]. در واقع، تانیک اسید از یک مولکول گلوکوز ساخته شده که به‌وسیله مولکول‌های دی‌گالیک اسید احاطه شده است. اگرچه به‌دلیل ماهیت طبیعی این ساختار، تعداد مولکول‌های دی‌گالیک

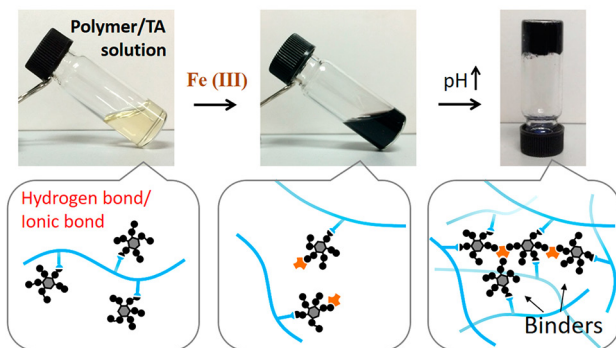
Helminen و همکاران [۸۸] PLA را با الکل دوامی (بوتان‌دی‌ال) و چهارعاملی (پنتا‌تری‌تول) پلیمر کردند. سپس، گروه‌های هیدروکسیل انتهایی را با متاکریلیک انیدرید عامل‌دار کرده و از پلیمرهای حاصل به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده برای ساخت هیدروژل استفاده کردند. هیدروژل نهایی افزون بر تخریب‌پذیری قدرت جذب زیادی نشان داد. بر اساس مطالعات مرور شده می‌توان گفت، لاکتیک اسید به‌عنوان اسید زیست‌پایه، در ساختار هیدروژل در جایگاه مونومر، شبکه‌ای‌کننده یا در اختلاط فیزیکی به‌منظور شکل‌دادن کامپوزیت‌ها به‌طور مؤثری به‌کار گرفته شده است.

۳-۱۶ ایتاکونیک اسید

ایتاکونیک اسید (ITA) یا متیلن سوکسینیک اسید، اسیدی زیست‌پایه غیرسمی و پایدار است که سالانه حدود ۱۵۰۰۰۰ تن در سطح جهان تولید می‌شود [۸۹]. این اسید از تخمیر کربوهیدرات‌ها در مجاورت قارچ *آسپرژیلوس ترئوس* (*Aspergillus terreus*) تهیه می‌شود [۹۰]. بر اساس مطالب پیش‌گفته، این ماده به‌عنوان یکی از ۱۲ منبع زیستی مهم از زیست‌مولکول‌ها مطرح شده است. ایتاکونیک اسید مطابق ساختار شیمیایی نشان داده‌شده در شکل ۱۰ به‌دلیل داشتن یک پیوند دوگانه و نیز وجود گروه‌های اسیدی در ساختار آن، به‌طور گسترده به‌منظور عامل دار کردن پلیمرها استفاده شده است. پیوند دوگانه موجود در ساختار ایتاکونیک اسید برای شرکت در واکنش‌های هوموپلیمر شدن چندان فعال نیست. اما، برای عامل‌دار کردن سایر پلیمرها و شرکت در واکنش‌های پلیمر شدن رادیکالی مناسب است [۹۱]. استفاده از ایتاکونیک اسید و آکریل‌امید به‌عنوان کومونومر برای تهیه ابرجاذب گزارش شده است. دلیل استفاده از ایتاکونیک اسید در این ساختارها بهبود خواص مکانیکی و کنترل جذب آب بوده است [۹۲]. استفاده از نانولوله کربن در این ساختارها موجب افزایش خواص مکانیکی می‌شود و به‌منظور جذب فلزات سنگین مانند سرب به‌کار گرفته شده است [۹۳]. همچنین با افزودن ۲-آکریل‌امیدو-۲-متیل‌پروپان سولفونیک اسید (AMPS) به ساختار پیشین، ابرجاذب دیگری تهیه و برای جذب فلزات سنگین به‌کار گرفته شد [۹۴]. کوپلیمر شدن نشاسته، آکریل‌امید و ایتاکونیک اسید به تشکیل ابرجاذبی با جذب آب حدود ۳۹۷ g/g منجر شد [۹۵]. در مقاله‌های متعددی، استفاده از ایتاکونیک اسید به‌عنوان کومونومر در کنار آکرلیک اسید [۹۶]، ایزوپروپیل آکریل‌امید [۹۷]، وینیل‌پیرولیدون [۹۸]، متیل‌متاکریلات، ۲-هیدروکسی‌اتیل متاکریلات [۹۹]، کیتوسان [۱۰۰] و هیالورونان [۱۰۱] نیز گزارش شده است که همگی در زمینه داروسازی، حذف فلزات سنگین یا مهندسی پزشکی به‌کار گرفته شدند. Ramos و Huang [۱۰۲] از

Fan و همکاران [۱۱۲] هیدروژل‌های ابرمولکولی را به کمک تانیک اسید و ذرات آهن سه‌ظرفیتی ساختند. آن‌ها، چهار نوع هیدروژل متنوع با چهار مونومر پلی(اتیلن گلیکول)، پلی‌دی‌متیل دی‌آلیل آمونیوم کلرید، پلی(وینیل پیرولیدن) و پلی‌استیرن سولفونیک اسید تهیه کردند. در شکل ۱۴ واکنش تشکیل هیدروژل با تانیک اسید و ذرات آهن سه‌ظرفیتی نشان داده شده است. در مرحله اول، پیوند هیدروژنی موجب اتصال تانیک اسید به زنجیرهای پلیمری می‌شود. سپس، در مرحله بعد ذرات آهن سه‌ظرفیتی به این مخلوط اضافه می‌شود. از آنجا که گروه‌های تانیک اسید به‌عنوان کوئوردینه‌کننده‌های مناسب برای ذرات فلزی شناخته می‌شوند، ذرات آهن به‌سرعت با آن‌ها وارد واکنش می‌شوند. در مرحله نهایی فقط با تغییر pH محیط این کوئوردینه‌شدن به‌طور کامل انجام شده و حاصل این واکنش، شبکه‌ای شدن ساختار و تشکیل هیدروژل است. هیدروژل نهایی افزون بر حساسیت به تغییرات pH به‌عنوان هیدروژل خودترمیم و به‌دام‌اندازنده رادیکال‌های آزاد بررسی شد. هیدروژل مزبور خواص مکانیکی بسیار مطلوبی نیز نشان داد.

پیوند هیدروژنی تانیک اسید و N-ایزوپروپیل‌آکریل‌آمید حین انجام پلیمرشدن امولسیون به تشکیل میکروژلی با ساختار نشان داده‌شده در شکل ۱۵ منجر شد. گروه‌های هیدروکسیل موجود در تانیک اسید با گروه‌های آمیدی زنجیر پلیمر پیوند هیدروژنی می‌دهند. برهم‌کنش‌های آب‌گریز زنجیرهای کربنی مونومر و گروه‌های آروماتیک تانیک اسید، این پیوندها را قوی‌تر می‌کند و موجب شکل‌گیری ساختار هیدروژل می‌شود [۱۱۶]. افزون بر هیدروژل‌های هیبریدی مطرح‌شده، تانیک اسید برای تشکیل هیدروژل‌های طبیعی با کلاژن و کیتوسان به‌طور هم‌زمان وارد واکنش شده که طرح‌واره این واکنش در شکل ۱۶ نشان

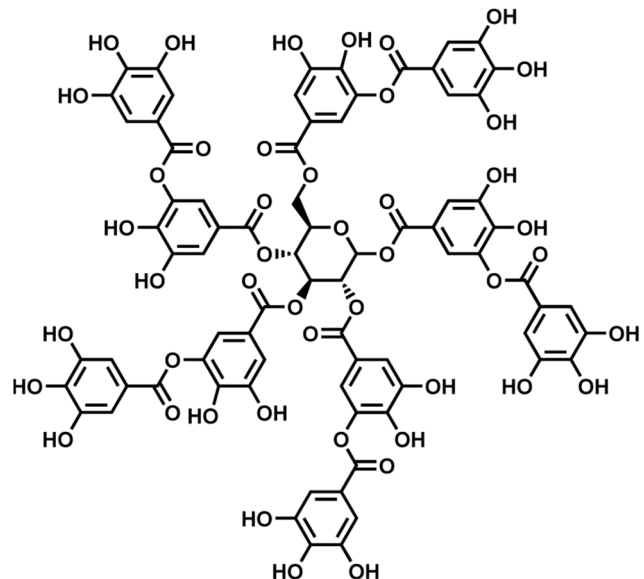


شکل ۱۴- طرحی از سازوکار تشکیل هیدروژل ابرمولکولی بر پایه پلیمر، تانیک اسید و آهن سه‌ظرفیتی [۱۱۲].

Fig. 14. Illustration of formation mechanism of supramolecular hydrogel based on polymer/tanic acid/Fe(III) [112].

اسید می‌تواند متفاوت باشد. با وجود این، شکل ۱۳ ساختار شیمیایی توافق‌شده پژوهشگران را برای این مولکول نشان می‌دهد. با توجه به این ساختار شیمیایی، جرم مولکولی تانیک اسید $1701/19 \text{ g/mol}$ محاسبه شده است. تانیک اسید از یک گلوکوز که در مرکز قرار گرفته است و دو لایه گالیک اسید ساخته شده است. هریک از مولکول‌های گالیک اسید در لایه اول دو گروه هیدروکسیل و در لایه دوم سه گروه هیدروکسیل دارند. بنابراین، ساختار توافقی تانیک اسید دارای ۲۵ گروه هیدروکسیل است [۱۱۰]. در واقع، وجود همین گروه‌های فنولی موجب ایجاد خاصیت اسیدی در این مولکول شده است و بدین دلیل آن را تانیک اسید می‌نامند. وجود این گروه‌ها موجب آب‌دوستی زیاد تانیک اسید شده است و مولکول تانیک اسید حدود 2 g/mL در آب مقطر حل می‌شود [۱۱۱].

گروه‌های هیدروکسیل موجود در تانیک اسید تمایل زیادی به واکنش دارند. بنابراین، تانیک اسید به مولکول جالبی برای پژوهشگران تبدیل شده است. این مولکول قابلیت گسترده در شبکه‌ای کردن فیزیکی و شیمیایی درشت‌مولکول‌ها و نیز تشکیل کمپلکس را دارد. پیوندهای هیدروژنی، یونی، کووالانسی و نیز پیوندهای مربوط به برهم‌کنش‌های آب‌گریز از جمله پیوندهای مؤثر در تانیک اسید هستند. مولکول‌های تانیک اسید قابلیت کوئوردینه‌کردن عناصر فلزی و شکل‌دادن شبکه‌های فلز-تانیک اسید را دارند [۱۱۵-۱۱۲]. بنابراین، مولکول تانیک اسید به‌منظور شبکه‌ای کردن در ساختارهای گوناگون به‌ویژه هیدروژل‌ها به‌کار گرفته شده است.



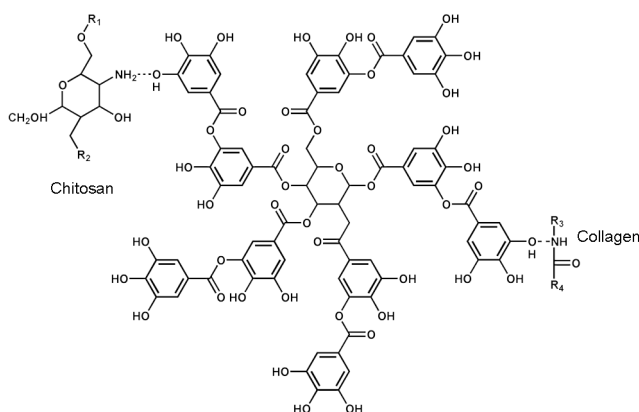
شکل ۱۳- ساختار شیمیایی توافق‌شده برای تانیک اسید [۱۱۲].

Fig. 13. The most agreed chemical structure for tannic acid [112].

آن‌ها، کاربری آن‌ها را به شدت محدود می‌کند. بررسی هیدروژل‌های تشکیل شده بر پایه تانیک اسید نشان داد، اکثر ساختارها، هیدروژل‌های فیزیکی هستند و احتمال رهایش ذرات تانیک اسید از آن‌ها بسیار زیاد است. برخی نیز هیدروژل‌های شیمیایی تشکیل دادند [۱۲۴-۱۱۹]. یکی از دلایل‌های استفاده نکردن از تانیک اسید به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده شیمیایی در هیدروژل‌ها نداشتن گروه عاملی مناسب به‌منظور واکنش‌پذیری با مونومرهاست. عوامل هیدروکسیل انتهایی موجود در تانیک اسید مستعد عامل‌دار شدن هستند.

Braghiroli و همکاران [۱۲۵] توانستند با استفاده از محلول آمونیاک و بدون استفاده از کاتالیزگر تعداد اندکی از عامل هیدروکسیل انتهایی تانیک اسید را آمین‌دار کنند. از تانیک اسید با عوامل آلکن انتهایی در واکنش‌های پلیمرشدن رادیکالی استفاده شده است. بدین منظور، گروهی از پژوهشگران تانیک اسید را در مجاورت آکریلوئیل کلرید واکنش دادند و به تانیک اسید با عوامل آلکن انتهایی دست یافتند. آن‌ها از تانیک اسید عامل‌دار شده به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده در پلیمرشدن امولسیون به‌منظور به‌دام‌اندازی ذرات داروی ضدسرطان و انتقال هدفمند آن استفاده کردند [۱۲۶]. همچنین مولکول گلیسیدیل متاکریلات که پیش‌تر معرفی شد، در عامل‌دار کردن تانیک اسید نقش مؤثری دارد و در تعدادی از مقاله‌ها گزارش شده است. طرح کلی واکنش میان گروه‌های فنولی و اپوکسید در شکل ۱۸ نشان داده شده است. بازهایی نظیر سدیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید کاتالیزگرهای شناخته‌شده برای واکنش مزبور هستند. البته این واکنش در مجاورت TEMED نیز انجام شده است [۱۲۷].

Liu و همکاران تانیک اسید را با GMA عامل‌دار کرده و به‌عنوان



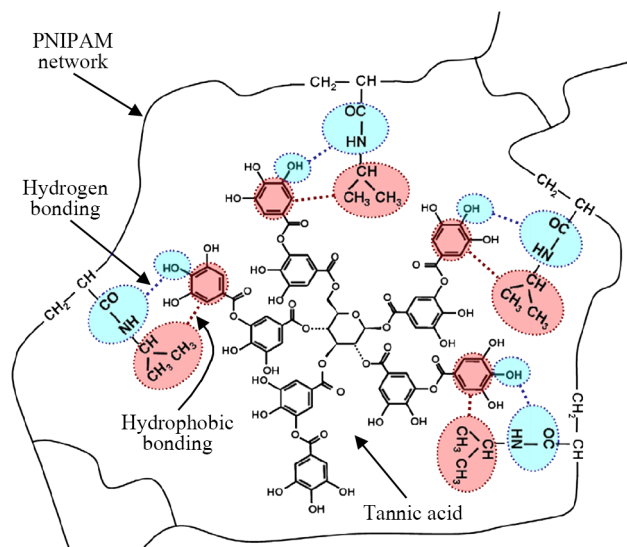
شکل ۱۶- پیوندهای هیدروژنی ممکن میان تانیک اسید، کلاژن و کیتوسان [۱۱۷].

Fig. 16. Possible hydrogen bonds between tannic acid, collagen and chitosan [117].

داده است. پیوند هیدروژنی میان گروه‌های هیدروکسیل تانیک اسید، گروه‌های آمیدی کلاژن و گروه‌های آمینی کیتوسان موجب شکل‌گیری شبکه فیزیکی شد. افزایش تانیک اسید موجب بهبود خواص هیدروژل نهایی از جمله بهبود جذب آب تا حدود ۵ g/g شد [۱۱۷].

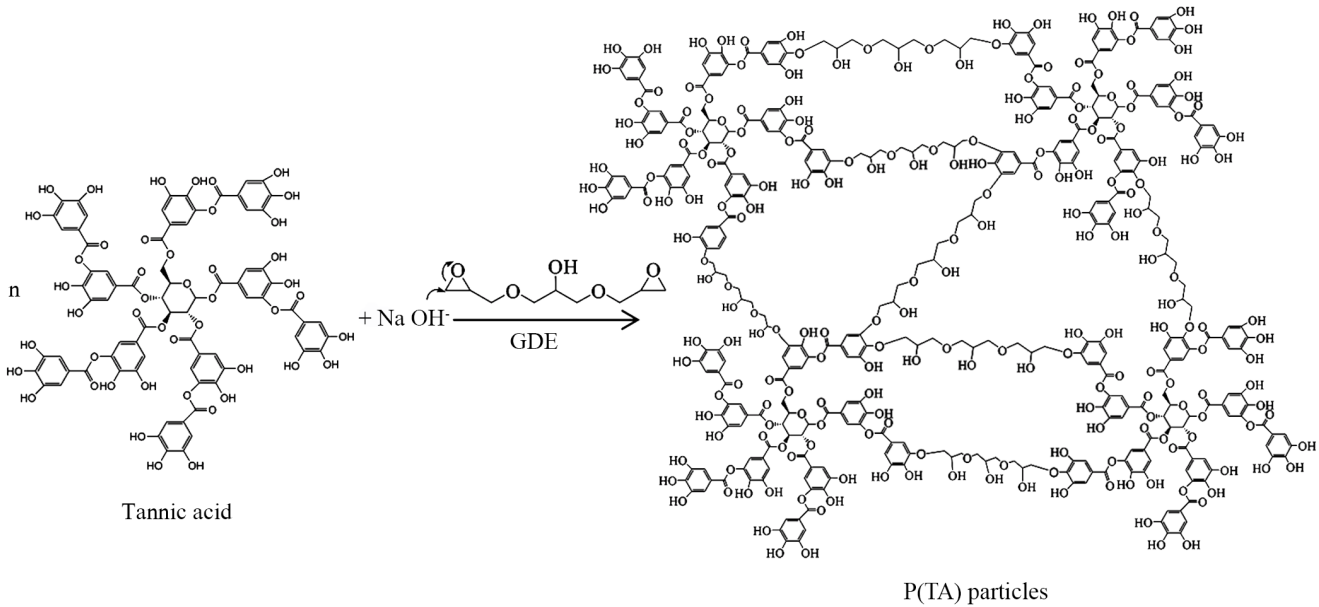
تشکیل هیدروژل به‌کمک تانیک اسید فقط به ساختارهای ابرمولکولی و فیزیکی منجر نشده است. بلکه هیدروژل‌های شیمیایی نیز بر پایه تانیک اسید تهیه شدند. در این هیدروژل‌ها از واکنش مناسب گروه هیدروکسیل تانیک اسید با گروه‌های اپوکسی بهره گرفته شده است. در تمام این ساختارها تانیک اسید در نقش مونومر ظاهر شده و از مولکول‌هایی با دو یا چند عامل اپوکسی نظیر تری‌متیلول‌پروپان تری‌گلیسیدیل اتر (TMPGDE)، گلیسرول دی‌گلیسیدیل اتر (GDE)، پلی‌گلیسرول پلی‌گلیسیدیل اتر (PGPE) و گلیسرول پلی‌گلیسیدیل اتر (GPE) به‌عنوان شبکه‌ای‌کننده استفاده شده است.

شکل ۱۷ واکنش تشکیل پلی‌تانیک اسید (تانیک اسید) را نشان می‌دهد. از واکنش میان تانیک اسید و شبکه‌ای‌کننده در مجاورت سود و دمای 50°C به مدت ۱۲ h ذرات سخت هیدروژل شکل می‌گیرند [۱۱۲]. هیدروژل‌های تانیک اسید تشکیل شده با روش پیش رو به شدت شبکه‌ای هستند و جذب آب زیادی ندارند. بیشینه جذب آب این هیدروژل‌ها حدود ۳ g/g است. اگرچه از نظر زیست‌تخریب‌پذیری و خواص خوب ضدباکتریایی و ضداکسندگی این هیدروژل‌ها قابلیت استفاده به‌عنوان زخم‌پوش را دارند، اما ساختار خشک و شکننده



شکل ۱۵- طرح‌واره تشکیل هیدروژل از واکنش تانیک اسید با N-ایزوپروپیل‌آکریل‌امید [۱۱۶].

Fig. 15. Illustration of hydrogel formation from the reaction of tannic acid with N-isopropylacrylamide [116].



شکل ۱۷- واکنش تشکیل پلی(تانیک اسید) [۱۱۸].

Fig. 17. Reaction formation of poly(tannic acid) [118].

[۱۳۵]. بر اساس مطالعات مرور شده می‌توان نتیجه گرفت، استفاده از تانیک اسید در ساختار هیدروژل‌ها فقط به صورت فیزیکی بوده است و از آن‌ها به عنوان شبکه‌ای‌کننده شیمیایی استفاده نشده است. زیرا عوامل هیدروکسیل انتهایی تانیک اسید برای انجام پلیمر شدن رادیکالی مناسب نبوده‌اند.

۴- نتیجه‌گیری

هیدروژل‌های ابرجاذب نوعی از هیدروژل‌های هستند که به دلیل قابلیت جذب مقدار زیادی آب و سایر سیال‌ها جالب توجه هستند. شبکه‌های ابرجاذب متشکل از سه جزء اصلی مونومر، شبکه‌ای‌کننده و آغازگر هستند. مونومرها، زنجیرهای اصلی شبکه ابرجاذب را تشکیل می‌دهند و بیشترین سهم وزنی را در ساخت شبکه ابرجاذب دارند. نوع و نحوه استفاده از شبکه‌ای‌کننده‌ها (درونی و بیرونی)، با وجود درصد وزنی اندک آن‌ها، نقش اساسی در تعیین خواص ابرجاذب‌ها نظیر جذب آب، جذب آب نمک، جذب تحت بار و خواص مکانیکی دارد. این خواص به‌طور مستقیم تحت تأثیر نوع و مقدار شبکه‌ای‌کننده هستند. شبکه‌ای‌کننده‌های درونی موجب شکل‌گیری اتصال‌های عرضی میان زنجیرهای مونومر و تشکیل شبکه می‌شوند. اما، شبکه‌ای‌کننده‌های بیرونی یا سطحی، موجب تشکیل اتصال‌های عرضی روی سطح پلیمر می‌شوند. بهینه‌سازی مقدار شبکه‌ای‌شدن

پلیمر پرشاخه در تهیه رزین‌های پخت‌پذیر با پرتو فرابنفش استفاده کردند و فیلم‌های پوششی با خواص ضدباکتریایی تهیه کردند. سپس، خواص مکانیکی و گرمای پوشش‌های مزبور را بررسی کردند و در نهایت نشان دادند، رزین‌های با عامل‌های فنولی بیشتر خواص ضدباکتریایی بهتری در برابر هر دو نوع باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی نشان می‌دهند [۱۰۷، ۱۲۸]. افزون بر عامل‌دار شدن با گلیسیدیل متاکریلات، گروه‌های انتهایی تانیک اسید با گروه‌های اپوکسی نیز عامل‌دار شدند. فرایند اپوکسی‌دار کردن در بسیاری از روغن‌های طبیعی نظیر سویا، کرچک و آفتابگردان نیز انجام شده است [۱۲۹، ۱۳۰]. رزین‌های اپوکسی بر پایه لیگنین [۱۳۱]، روزین (rosin) یا آبیٹیک اسید (abietic acid) [۱۳۲]، ایتاکونیک اسید [۱۳۳] و گالیک اسید [۱۳۴] نیز تهیه شدند. تانیک اسید نیز با گروه‌های اپوکسی عامل‌دار شده است. بدین منظور از اپی‌کلروهیدرین در کنار تانیک اسید استفاده شده و سدیم هیدروکسید به عنوان کاتالیزگر به کار رفته است. محصول نهایی این واکنش به عنوان شبکه‌ای‌کننده در رزین‌های اپوکسی به کار گرفته شد که افزون بر خواص مکانیکی و گرمایی خواص ضدباکتریایی را نیز به سامانه القا کرده است



شکل ۱۸- واکنش گروه فنولی با اپوکسید [۱۲۷].

Fig. 18. Reaction of a phenol group with epoxide [127].

مواد اولیه با مواد اولیه زیست‌پایه مطرح شده است. اگرچه، استفاده از مواد پتروشیمیایی تجدیدناپذیر هنوز صنایع پتروشیمی امروزی را هدایت می‌کند، اما زیست‌توده تنها منبع تجدیدپذیر کربن آلی در زمین است که می‌تواند به‌طور بالقوه جایگزین مواد حاصل از منابع فسیلی تجدیدناپذیر در کاربردهای مختلف شود. اسیدهای آلی زیست‌پایه که از منابع مختلف زیست‌توده حاصل می‌شوند، پایدار، مقرون به‌صرفه و سازگار با محیط زیست هستند.

سیتریک اسید، آسپارتیک اسید، هیالورونیک اسید، سوکسینیک اسید، لاکتیک اسید، ایتاکونیک اسید و تانیک اسید از اسیدهای زیست‌پایه پرکاربرد در تهیه ابرجاذب‌های هیبریدی هستند که به عنوان شبکه‌ای‌کننده، اصلاح‌کننده سطح و مونومر به‌کار گرفته شده‌اند. کاربرد اسیدهای آلی زیست‌پایه بسترهای نویدبخش و نوآورانه‌ای برای جایگزینی روش‌های سنتی در تهیه ابرجاذب‌ها بوده، اما هنوز به مطالعات بیشتری برای بهبود در خواص و کاربرد هیدروژل‌های ابرجاذب زیست‌پایه نیاز است.

سطحی برای بهبود خواص شبکه و کاربرد بهتر آن در صنایع ضرورت دارد.

طی دهه‌های گذشته متناسب با نیازها و کاربردها، هیدروژل‌های ابرجاذب در سه گروه طبیعی، سنتزی و هیبریدی طراحی شده‌اند. ابرجاذب‌های هیبریدی برتری هر دو جزء طبیعی و سنتزی را در ساختار دارند و به جایگزینی مواد زیست‌پایه با مواد سنتزی کمک بسیار زیادی کرده‌اند. جزء زیست‌پایه طی واکنش فیزیکی یا شیمیایی با جزء سنتزی درهم‌گیر می‌شود. استفاده از جزء زیست‌پایه به‌عنوان مونومر، شبکه‌ای‌کننده و تقویت‌کننده در ساختارهای کامپوزیتی گزارش شده است. به‌منظور دستیابی به پیوند شیمیایی میان جزء طبیعی و سنتزی، جزء طبیعی اغلب با گروه‌های وینیلی عامل‌دار می‌شود که وجود پیوند دوگانه بسیار فعال در گلیسیدیل متاکریلات موجب محبوبیت آن در عامل‌دارکردن بسیاری از پلیمرهای طبیعی شده است. همچنین، در سال‌های اخیر به‌سه دلیل عمده، آلودگی‌های زیست‌محیطی، زوال‌پذیری منابع فسیلی و نوسان‌های شدید قیمت جهانی مواد خام فسیلی (نفت، گاز و زغال سنگ)، جایگزینی این

۵- مراجع

1. Ulber R., Muffler K., Tippkötter N., Hirth T., and Sell D., Introduction to Renewable Resources in the Chemical Industry, *Renewable Raw Materials: New Feedstocks for the Chemical Industry*, 1-5, 2011.
2. Haq M., Burgueño R., Mohanty A.K., and Misra M., Hybrid Bio-based Composites from Blends of Unsaturated Polyester and Soybean Oil Reinforced with Nanoclay and Natural Fibers, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 3344-3351, 2008.
3. Wool R. and Sun X.S., *Bio-based Polymers and Composites*, Elsevier, 2011.
4. Fu J., Hydrogel Properties and Applications, *J. Mater. Chem. B*, **7**, 1523-1525, 2019.
5. Zohuriaan-Mehr M.J. and Kabiri K., Superabsorbent Polymer Materials: A Review, *Iran. Polym. J.*, **17**, 451-477, 2008.
6. Patiño-Masó J., Serra-Parareda F., Tarrés Q., Mutjé P., Espinach F.X., and Delgado-Aguilar M., TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: A Potential Bio-based Superabsorbent for Diaper Production, *Nanomaterials*, **9**, 1271, 2019.
7. Jamshidi H., A Review on Hydrogels: Types, Synthesis Methods and Applications, *Iran Polym. Technol., Res. Develop. (Persian)*, **2**, 37-54, 2017.
8. Jamshidi H., A Review on Smart Hydrogels and Thier Performace, *Iran Polym. Technol., Res. Develop. (Persian)*, **4**, 33-54, 2019.
9. Morkhande V.K., Pentewar R.S., Gapat S.V., Sayyad S.R., Amol B.D., Sachin B., and Sandip K., A Review on Hydrogel, *Indo Am. J. Pharm. Res.*, **6**, 4678-4689, 2016.
10. Batista R.A., Espitia P.J.P., Vergne D.M.C., Vicente A.A., Pereira P.A.C., Cerqueira M.A., Teixeira J.A., Jovanovic J., Severino P., Souto E.B., and Cardoso J.C., Development and Evaluation of Superabsorbent Hydrogels Based on Natural Polymers, *Polymers*, **12**, 2173, 2020.
11. Zohuriaan-Mehr M.J., Omidian H., Doroudiani S., Kabiri K., Advances in Non-hygienic Applications of Superabsorbent Hydrogel Materials, *J. Mater. Sci.*, **45**, 5711-5735, 2010.
12. Thombare N., Mishra S., Siddiqui M., Jha U., Singh D., and Mahajan G.R., Design and Development of Guar Gum Based Novel, Superabsorbent and Moisture Retaining Hydrogels for Agricultural Applications, *Carbohydr. Polym.*, **185**, 169-178, 2018.
13. Jeong D., Joo S.W., Hu Y., Shinde V.V., Cho E., and Jung S., Carboxymethyl Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels

- Containing Carboxymehtyl β -Cyclodextrin for Enhanced Mechanical Strength and Effective Drug Delivery, *Eur. Polym. J.*, **105**, 17-25, 2018.
14. Capanema N.S., Mansur A.A., de Jesus A.C., Carvalho S.M., de Oliveira L.C., and Mansur H.S., Superabsorbent Crosslinked Carboxymethyl Cellulose-PEG Hydrogels for Potential Wound Dressing Applications, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **106**, 1218-1234, 2018.
 15. Schröfl C., Mechtcherine V., and Gorges M., Relation between the Molecular Structure and the Efficiency of Superabsorbent Polymers (SAP) as Concrete Admixture to Mitigate Autogenous Shrinkage, *Cem. concr. Res.*, **42**, 865-873, 2012.
 16. Saha N., Das M., Shinde D.S., Minařík A., and Saha P., Moisture Sorption Isotherm and Isoeric Heat of Sorption Characteristics of PVP-CMC Hydrogel Film: A Useful Food Packaging Material, *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels*, Springer, 1085-1101, 2019.
 17. Choudhury N., Sampath S., and Shukla A., Hydrogel-Polymer Electrolytes for Electrochemical Capacitors: An Overview, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 55-67, 2009.
 18. Gopakumar D.A., Arumughan V., Pasquini D., Leu S.Y.B., Abdul Khalil H.P.S., and Thomas S., Nanocellulose-Based Membranes for Water Purification, *Nanoscale Materials in Water Purification*, Elsevier, 59-85, 2019.
 19. Superabsorbent Polymer Market Size, Industry, <https://www.gminsights.com/industry-analysis/synthetic-and-bio-superabsorbent-polymer-sapmarket>, Available in 8 June 2019.
 20. Mignon A., De Belie N., Dubruel P., and Van Vlierberghe S., Superabsorbent Polymers: A Review on the Characteristics and Applications of Synthetic, Polysaccharide-Based, Semi-synthetic and 'Smart' Derivatives, *Eur. Polym. J.*, **117**, 165-178, 2019.
 21. Dabbaghi A., Kabiri K., Ramazani A., Zohuriaan-Mehr M.J., and Jahandideh A., Synthesis of Bio-based Internal and External Cross-linkers Based on Tannic Acid for Preparation of Antibacterial Superabsorbents, *Polym. Adv. Technol.*, **30**, 2894-2905, 2019.
 22. Dabbaghi A., Jahandideh A., Kabiri K., Ramazani A., and Zohuriaan-Mehr M.J., The Synthesis and Incorporation of a Star-shaped Bio-based Modifier in the Acrylic Acid Based Superabsorbent: A Strategy to Enhance the Absorbency under Load, *Polym. Plast. Technol. Mater.*, 1678-1690, 2019.
 23. Shahi S., Zohuriaan-Mehr M.J., and Omidian H., Antibacterial Superabsorbing Hydrogels with High Saline-swelling Properties without Gel Blockage: Toward Ideal Superabsorbents for Hygienic Applications, *J. Bioact. Compat. Polym.*, **32**, 28-145, 2017.
 24. Moini N. and Kabiri K., Effective Parameters in Surface Cross-linking of Acrylic-Based Water Absorbent Polymer Particles Using Bisphenol A Diethylene Glycidyl Ether and Cycloaliphatic Diepoxide, *Iran. Polym. J.*, **24**, 977-987, 2015.
 25. Jockusch S., Turro N.J., Mitsukami Y., Matsumoto M., Iwamura T., Lindner T., Flohr A., and di Massimo G., Photoinduced Surface Crosslinking of Superabsorbent Polymer Particles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 2163-2170, 2009.
 26. Blei S., Krüger M., Heide W., Weismantel M., and Stueven U., Method for Post-crosslinking of the Surface of Water-Absorbing Polymer Particles, *Google Pat.*, 2012.
 27. Ziemer A., Kowalski A., Bauer E.J., and Bruhns S., Production of a Superabsorbent Foam of High Swell Rate, *Google Pat.*, 2012.
 28. McKiernan R.L., Smith S.D., and Meyer A., Superabsorbent Polymer Particles Coated with a Hydrophilic Elastomer and Absorbent Article Comprising such Particles, *Google Pat.*, 2013.
 29. Harren J., Issberner J., Walden M., Teni R., Furno F., Werle P., and Krimmer H.P., Hydrolytically Stable Pcrosslinked Superabsorbents, *Google Pat.*, 2010.
 30. Daniel T., Exner K.M., Massonne K., Riegel U., and Weismantel M., Method for Crosslinking Hydrogels with Morpholine-2,3-Diones, *Google Pat.*, 2007.
 31. Tian G., Bergman D.L., and Shi Y., Superabsorbent Polymer Having a Capacity Increase, *Google Pat.*, 2012.
 32. Moini N., Kabiri K., Zohuriaan-Mehr M.J., Omidian H., and Esmaeili N., Fine Tuning of SAP Properties via Epoxy-Silane Surface Modification, *Polym. Adv. Technol.*, **28**, 1132-1147, 2017.
 33. Ghasri M., Bouhendi H., Kabiri K., Zohuriaan-Mehr M.J., Karami Z., and Omidian H., Superabsorbent Polymers Achieved by Surface Cross-Linking of Poly(sodium acrylate) Using Microwave Method, *Iran. Polym. J.*, **28**, 539-548, 2019.
 34. Moini N., Kabiri K., and Zohuriaan-Mehr M.J., Practical Improvement of SAP Hydrogel Properties via Facile Tunable Cross-linking of the Particles Surface, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **55**, 278-290, 2016.
 35. Ghasri M., Jahandideh A., Kabiri K., Bouhendi H., Zohuriaan-

- Mehr M.J., and Moini N., Glycerol-Lactic Acid Star-shaped Oligomers as Efficient Biobased Surface Modifiers for Improving Superabsorbent Polymer Hydrogels, *Polym. Adv. Technol.*, **30**, 390-399, 2018.
36. Mallik A.K., Shahrzaman M., Sakib M.N., Zaman A., Rahman M.S., Islam M.M., Islam M.S., Haque P., and Rahman M.M., Benefits of Renewable Hydrogels over Acrylate- and Acrylamide-Based Hydrogels, *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels*, Springer, 197-243, 2019.
37. Lacoste C., Lopez-Cuesta J.M., and Bergeret A., Development of a Biobased Superabsorbent Polymer from Recycled Cellulose for Diapers Applications, *Eur. Polym. J.*, **116**, 38-44, 2019.
38. SAPaa A., Sekharana S., and Manna U., Superabsorbent hydrogel (SAP) as a Soil Amendment for Drought Management: A Review, *Soil Till. Res.*, **204**, 104736, 2020.
39. Ashkani M., Kabiri K., Salimi A., Bouhendi H., and Omidian H., Hybrid Hydrogel Based on Pre-gelatinized Starch Modified with Glycidyl-crosslinked Microgel, *Iran. Polym. J.*, **27**, 183-192, 2018.
40. Imre B. and Pukánszky B., Compatibilization in Bio-based and Biodegradable Polymer Blends, *Eur. Polym. J.*, **49**, 1215-1233, 2013.
41. Reis A.V., Guilherme M.R., Cavalcanti O.A., Rubira A.F., and Muniz E.C., Synthesis and Characterization of pH-Responsive Hydrogels Based on Chemically Modified Arabic Gum Polysaccharide, *Polymer*, **47**, 2023-2029, 2006.
42. Paulino A.T., Guilherme M.R., Reis A.V., Campese G.M., Muniz E.C., and Nozaki J., Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Media Using Superabsorbent Hydrogel Supported on Modified Polysaccharide, *J. Colloid Interface Sci.*, **301**, 55-62, 2006.
43. Ribeiro S.C., de Lima H.H., Kupfer V.L., da Silva C.T., Veregue F.R., Radovanovic E., Guilherme M.R., and Rinaldi A.W., Synthesis of a Superabsorbent Hybrid Hydrogel with Excellent Mechanical Properties: Water Transport and Methylene Blue Absorption Profiles, *J. Mol. Liq.*, **294**, 111553, 2019.
44. da Silva E.P., Guilherme M.R., Garcia F.P., Nakamura C.V., Cardozo-Filho L., Alonso C.G., Rubira A.F., and Kunita M.H., Drug Release Profile and Reduction in the In Vitro Burst Release from Pectin/HEMA Hydrogel Nanocomposites Crosslinked with Titania, *RSC Adv.*, **6**, 19060-19068, 2016.
45. Panão C.O., Campos E.L., Lima H.H., Rinaldi A.W., Lima-Tenório M.K., Tenório-Neto E.T., Guilherme M.R., Asefa T., and Rubira A.F., Ultra-absorbent Hybrid Hydrogel Based on Alginate and SiO₂ Microspheres: A High-Water-Content System for Removal of Methylene Blue, *J. Mol. Liq.*, **276**, 204-213, 2019.
46. Guilherme M.R., Reis A.V., Takahashi S.H., Rubira A.F., Feitosa J.P., and Muniz E.C., Synthesis of a Novel Superabsorbent Hydrogel by Copolymerization of Acrylamide and Cashew Gum Modified with Glycidyl Methacrylate, *Carbohydr. Polym.*, **61**, 464-471, 2005.
47. Lima-Tenório M.K., Tenorio-Neto E.T., Garcia F.P., Nakamura C.V., Guilherme M.R., Muniz E.C., Pineda E.A., and Rubira A.F., Hydrogel Nanocomposite Based on Starch and Copolyed Zinc Ferrite Nanoparticles that Shows Magnetic Field-Responsive Drug Release Changes, *J. Mol. Liq.*, **210**, 100-105, 2015.
48. Kanellopoulou I., Karaxi E.K., Karatza A., Kartsonakis I.A., Charitidis C., Hybrid Superabsorbent Polymer Networks (SAPs) Encapsulated with SiO₂ for Structural Applications, *MATEC Web of Conferences*, **188**, 01025, 2018.
49. Zhu W., Zhang Y., Wang P., Yang Z., Yasin A., and Zhang L., Preparation and Applications of Salt-Resistant Superabsorbent Poly(acrylic acid-acrylamide/fly ash) Composite, *Materials*, **12**, 596, 2019.
50. Liu X., Yang R., Xu M., Ma C., Li W., Yin Y., Huang Q., Wu Y., Li J., and Liu S., Hydrothermal Synthesis of Cellulose Nanocrystal-grafted-Acrylic Acid Aerogels with Superabsorbent Properties, *Polymers*, **10**, 1168, 2018.
51. Sharma M. and Bajpai A., Superabsorbent Nanocomposite from Sugarcane Bagasse, Chitin and Clay: Synthesis, Characterization and Swelling Behaviour, *Carbohydr. Polym.*, **193**, 281-288, 2018.
52. Wei X., Wang H., Bian J., Xu H., Wu J., Deng Y., Ma Z., Wang B., Zhu Y., and Ye L., Synthesis and Characterization of a New Organic-Inorganic Hybrid Hydrogel by Using SiO₂ Nanoparticles as an Initiator, *J. Chinese Chem. Soc.*, **65**, 225-230, 2018.
53. Zhou T., Wang Y., Huang S., and Zhao Y., Synthesis Composite Hydrogels from Inorganic-Organic Hybrids Based on Leftover Rice for Environment-Friendly Controlled-Release Urea Fertilizers, *Sci. Total Environ.*, **615**, 422-430, 2018.
54. Zhou L., Zhai Y.-M., Yang M.-B., and Yang W., Flexible and Tough Cellulose Nanocrystal/Polycaprolactone Hybrid Aerogel Based on the Strategy of Macromolecule Cross-linking via

- Click Chemistry, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 15617-15627, 2019.
55. Amiri F., Kabiri K., Bouhendi H., Abdollahi H., Najafi V., and Karami Z., High Gel-Strength Hybrid Hydrogels Based on Modified Starch through Surface Cross-linking Technique, *Polym. Bull.*, **76**, 4047-4068, 2019.
 56. de Jong E., Higson A., Walsh P., and Wellisch M., Product Developments in the Bio-based Chemicals Arena, *Biofuels Bioprod. Biorefining*, **6**, 606-624, 2012.
 57. Demitri C., Del Sole R., Scalera F., Sannino A., Vasapollo G., Maffezzoli A., Ambrosio L., and Nicolais L., Novel Superabsorbent Cellulose-Based Hydrogels Crosslinked with Citric Acid, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 2453-2460, 2008.
 58. Lee J., Park S., Roh H., Oh S., Kim S., Kim M., Kim D., and Park J., Preparation and Characterization of Superabsorbent Polymers Based on Starch Aldehydes and Carboxymethyl Cellulose, *Polymers*, **10**, 605, 2018.
 59. Narayanan A., Kartik R., Sangeetha E., and Dhamodharan R., Super Water Absorbing Polymeric Gel from Chitosan, Citric Acid and Urea: Synthesis and Mechanism of Water Absorption, *Carbohydr. Polym.*, **191**, 152-160, 2018.
 60. Solano-Delgado L.C., Bravo-Sanabria C.A., Ardila-Suárez C., and Ramírez-Caballero G.E., Stimuli-Responsive Hydrogels Based on Polyglycerol Crosslinked with Citric and Fatty Acids, *Int. J. Polym. Sci.*, **2018**, 2018.
 61. Chitra G., Franklin D., and Guhanathan S., Indole-3-Acetic Acid Based Tunable hydrogels for Antibacterial, Antifungal and Antioxidant Applications, *J. Macromol. Sci. Part A*, **54**, 151-163, 2017.
 62. Sharma S., Dua A., and Malik A., Polyaspartic Acid Based Superabsorbent Polymers, *Eur. Polym. J.*, **59**, 363-376, 2014.
 63. Zhao Y., Kang J., and Tan T., Salt-, pH- and Temperature-Responsive Semi-Interpenetrating Polymer Network Hydrogel Based on Poly(aspartic acid) and Poly(acrylic acid), *Polymer*, **47**, 7702-7710, 2006.
 64. Vakili M.R. and Rahneshein N., Synthesis and Characterization of Novel Stimuli-Responsive Hydrogels Based on Starch and L-Aspartic Acid, *Carbohydr. Polym.*, **98**, 1624-1630, 2013.
 65. Tomihata K. and Ikada Y., Crosslinking of Hyaluronic Acid with Glutaraldehyde, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3553-3559, 1997.
 66. Segura T., Anderson B.C., Chung P.H., Webber R.E., Shull K.R., and Shea L.D., Crosslinked Hyaluronic Acid Hydrogels: A Strategy to Functionalize and Pattern, *Biomaterials*, **26**, 359-371, 2005.
 67. Van Heerden C.D. and Nicol W., Continuous Succinic Acid Fermentation by *Actinobacillus Succinogenes*, *Biochem. Eng. J.*, **73**, 5-11, 2013.
 68. Hashem M., Sharaf S., El-Hady M.A., and Hebeish A., Synthesis and Characterization of Novel Carboxymethylcellulose Hydrogels and Carboxymethylcellulose-Hydrogel-ZnO-Nanocomposites, *Carbohydr. Polym.*, **95**, 421-427, 2013.
 69. Tsao C.T., Chang C.H., Li Y.D., Wu M.F., Lin C.P., Han J.L., Chen S.H., and Hsieh K.H., Development of Chitosan/Dicarboxylic Acid Hydrogels as Wound Dressing Materials, *J. Bioact. Compat. Polym.*, **26**, 519-536, 2011.
 70. Ajji Z., Preparation of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Containing Citric or Succinic Acid Using Gamma Radiation, *Radiat. Phys. Chem.*, **74**, 36-41, 2005.
 71. Saraydin D., Karadağ E., and Güven O., Super Water-Retainer Hydrogels: Crosslinked Acrylamide/Succinic Acid Copolymers, *Polym. J.*, **29**, 631-639, 1997.
 72. Grinstaff M.W., Designing Hydrogel Adhesives for Corneal Wound Repair, *Biomaterials*, **28**, 5205-5214, 2007.
 73. Auras R.A., Lim, L.T., Selke S.E., and Tsuji H., *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley and Sons, **10**, 2011.
 74. Gupta B., Revagade N., and Hilborn J., Poly(lactic acid) Fiber: An Overview, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 455-482, 2007.
 75. Rasal R.M., Janorkar A.V., and Hirt D.E., Poly(lactic acid) Modifications, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 338-356, 2010.
 76. Vink E.T., Rabago K.R., Glassner D.A., and Gruber P.R., Applications of Life Cycle Assessment to Nature Works™ Polylactide (PLA) Production, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 403-419, 2003.
 77. Esmaeili N., Jahandideh A., Muthukumarappan K., Åkesson D., and Skrifvars M., Synthesis and Characterization of Methacrylated Star-shaped Poly(lactic acid) Employing Core Molecules with Different Hydroxyl Groups, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 45341, 2017.
 78. De Jong S., van Eerdenbrugh B., van Nostrum C.V., Kettenes-van den Bosch J., and Hennink W., Physically Crosslinked Dextran Hydrogels by Stereocomplex Formation of Lactic Acid Oligomers: Degradation and Protein Release Behavior, *J. Control. Release*, **71**, 261-275, 2001.
 79. Elisseeff J., Anseth K., Langer R., and Hrkach J.S., Synthesis

- and Characterization of Photo-cross-linked Polymers Based on Poly(L-lactic acid-co-L-aspartic acid), *Macromolecules*, **30**, 2182-2184, 1997.
80. Gupta V.K., Sood S., Agarwal S., Saini A.K., and Pathania D., Antioxidant Activity and Controlled Drug Delivery Potential of Tragacanth Gum-cl-Poly(lactic acid-co-itaconic acid) Hydrogel, *Int. J. Biol. Macromol.*, **107**, 2534-2543, 2018.
 81. Sartore L., Pandini S., Baldi F., Bignotti F., and Di Landro L., Biocomposites Based on Poly(lactic acid) and Superabsorbent Sodium Polyacrylate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 45655, 2017.
 82. Calcagnile P., Sibillano T., Giannini C., Sannino A., and Demitri C., Biodegradable Poly(lactic acid)/Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogel Composite Material as Water and Fertilizer Reservoir in Agricultural Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47546, 2019.
 83. Åkesson D., Skrifvars M., Seppälä J., and Turunen M., Thermoset Lactic Acid-Based Resin as a Matrix for Flax Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 3004-3009, 2011.
 84. Liu K., Madbouly S.A., and Kessler M.R., Biorenewable Thermosetting Copolymer Based on Soybean Oil and Eugenol, *Eur. Polym. J.*, **69**, 16-28, 2015.
 85. Sakai R., John B., Okamoto M., Seppälä J.V., Vaithilingam J., Hussein H., and Goodridge R., Fabrication of Polylactide-Based Biodegradable Thermoset Scaffolds for Tissue Engineering Applications, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 45-52, 2013.
 86. Shin B.Y. and Narayan R., Rheological and Thermal Properties of the PLA Modified by Electron Beam Irradiation in the Presence of Functional Monomer, *J. Polym. Environ.*, **18**, 558-566, 2010.
 87. Yu H.Q. and Cong R., Preparation and Characterization of Hydrogels Based on Acryloyl End-Capped Four-Arm Star-shaped Poly(ethylene glycol)-branched-oligo (l-lactide) via Michael-Type Addition Reaction, *Chem. Pap.*, **64**, 619-624, 2010.
 88. Helminen A.O., Korhonen H., and Seppälä J.V., Structure Modification and Crosslinking of Methacrylated Polylactide Oligomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3616-3624, 2002.
 89. Otsu T., Watanabe H., Yang J.Z., Yoshioka M., and Matsumoto A., *Synthesis and Characterization of Polymers from Itaconic Acid Derivatives*, Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia, Wiley Online Library, 87-104, 1992.
 90. Ma S., Liu X., Jiang Y., Tang Z., Zhang C., and Zhu J., Bio-based Epoxy Resin from Itaconic Acid and Its Thermosets Cured with Anhydride and Comonomers, *Green Chem.*, **15**, 245-254, 2013.
 91. Bafana R. and Pandey R., New Approaches for Itaconic Acid Production: Bottlenecks and Possible Remedies, *Crit. Rev. Biotechnol.*, **38**, 68-82, 2018.
 92. Valles E., Durando D., Katime I., Mendizábal E., and Puig J., Equilibrium Swelling and Mechanical Properties of Hydrogels of Acrylamide and Itaconic Acid or Its Esters, *Polym. Bull.*, **44**, 109-114, 2000.
 93. Mohammadinezhad A., Marandi G.B., Farsadrooh M., and Javadian H., Synthesis of Poly(acrylamide-co-itaconic acid)/MWCNTs Superabsorbent Hydrogel Nanocomposite by Ultrasound-Assisted Technique: Swelling Behavior and Pb(II) Adsorption Capacity, *Ultrason. Sonochem.*, **49**, 1-12, 2018.
 94. Cavus S. and Gurdag G., Noncompetitive Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Poly[2-(acrylamido)-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-itaconic acid] Hydrogel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 2652-2658, 2009.
 95. Lanthong P., Nuisin R., and Kiatkamjornwong S., Graft Copolymerization, Characterization, and Degradation of Cassava Starch-g-Acrylamide/Itaconic Acid Superabsorbents, *Carbohydr. Polym.*, **66**, 229-245, 2006.
 96. Rodríguez E. and Katime I., Some Mechanical Properties of Poly[(acrylic acid)-co-(itaconic acid)] Hydrogels, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 607-612, 2003.
 97. Krušić M.K. and Filipović J., Copolymer Hydrogels Based on N-Isopropylacrylamide and Itaconic Acid, *Polymer*, **47**, 148-155, 2006.
 98. Chen K.S., Ku Y.A., Lin H.R., Yan T.R., Sheu D.-C., Chen T.M., and Lin F.H., Preparation and Characterization of pH Sensitive Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/itaconic acid) Copolymer Hydrogels, *Mater. Chem. Phys.*, **91**, 484-489, 2005.
 99. Tomić S.L., Mičić M.M., Dobić S.N., Filipović J.M., and Suljovrujić E.H., Smart Poly(2-hydroxyethyl methacrylate/itaconic acid) Hydrogels for Biomedical Application, *Radiat. Phys. Chem.*, **79**, 643-649, 2010.
 100. Milosavljević N.B., Milašinović N., Popović I., Filipović J., and Kalagasidis Krušić M., Preparation and Characterization of pH-Sensitive Hydrogels Based on Chitosan, Itaconic Acid and Methacrylic Acid, *Polym. Int.*, **60**, 443-452, 2011.
 101. Calles J.A., Tartara L.I., Lopez-García, A., Diebold Y., Palma S.D., and Valles E.M., Novel Bioadhesive Hyaluronan-Itaconic Acid Crosslinked Films for Ocular Therapy, *Int. J. Pharm.*,

- 455, 48-56, 2013.
102. Ramos M. and Huang S.J., Functional Hydrophilic-Hydrophobic Hydrogels Derived from Condensation of Polycaprolactone Diol and Poly(ethylene glycol) with Itaconic Anhydride, *Functional Condensation Polymers*, Springer, 85-198, 2002.
103. Jahandideh A., Esmaeili N., and Muthukumarappan K., Synthesis and Characterization of Novel Star-shaped Itaconic Acid Based Thermosetting Resins, *J. Polym. Environ.*, **26**, 2072-2085, 2018.
104. Scalbert A., Antimicrobial Properties of Tannins, *Phytochemistry*, **30**, 3875-3883, 1991.
105. Jahanshahi S., Tabarsa T., Asghari Zh., and Resalati H., Investigation of the Amount of Tannic Acid in the Bark of Tall Oak Mazo (*Quercus castanifolia*), *Iran J. Wood Paper Ind.*, **1**, 27-35, 2011.
106. Chung K.T., Wong T.Y., Wei C.I., Huang Y.W., and Lin Y., Tannins and Human Health: A Review, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **38**, 421-464, 1998.
107. Liu R., Zheng J., Guo R., Luo J., Yuan Y., and Liu X., Synthesis of New Biobased Antibacterial Methacrylates Derived from Tannic Acid and Their Application in UV-Cured Coatings, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 10835-10840, 2014.
108. Khan N.S., Ahmad A., and Hadi S., Anti-Oxidant, Pro-oxidant Properties of Tannic Acid and Its Binding to DNA, *Chem.-Biol. Interact.*, **125**, 177189-, 2000.
109. Ninan N., Forget A., Shastri V.P., Voelcker N.H., and Blencowe A., Antibacterial and Anti-inflammatory pH-Responsive Tannic Acid-carboxylated Agarose Composite Hydrogels for Wound Healing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 2851-28521, 2016.
110. Peng L., Cheng F., Zheng Y., Shi Z., and He W., Multilayer Assembly of Tannic Acid and an Amphiphilic Copolymer Poloxamer 188 on Planar Substrates toward Multifunctional Surfaces with Discrete Microdome-shaped Features, *Langmuir*, **34**, 10756-10748, 2018.
111. Tanaka T., Matsuo Y., and Saito Y., Solubility of Tannins and Preparation of Oil-soluble Derivatives, *J. Oleo Sci.*, **67**, 1179-1187, 2018.
112. Fan H., Wang L., Feng X., Bu Y., Wu D., and Jin Z., Supramolecular Hydrogel Formation Based on Tannic Acid, *Macromolecules*, **50**, 666-676, 2017.
113. Guo J., Ping Y., Ejima H., Alt K., Meissner M., Richardson J.J., Yan Y., Peter K., von Elverfeldt D., and Hagemeyer C.E., Engineering Multifunctional Capsules through the Assembly of Metal-Phenolic Networks, *Angew. Chem.*, **126**, 5652-5657, 2014.
114. Ejima H., Richardson J.J., Liang K., Best J.P., van Koeveden M.P., Such G.K., Cui J., and Caruso F., One-step Assembly of Coordination Complexes for Versatile Film and Particle Engineering, *Science*, **341**, 154-157, 2013.
115. Erel-Unal I. and Sukhishvili S.A., Hydrogen-Bonded Multilayers of a Neutral Polymer and a Polyphenol, *Macromolecules*, **41**, 3962-3970, 2008.
116. Chen G., Niu C.H., Zhou M.Y., Ju X.J., Xie R., and Chu L.Y., Phase Transition Behaviors of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels Induced by Tannic Acid, *J. Colloid Interf. Sci.*, **343**, 168-175, 2010.
117. Sionkowska A., Kaczmarek B., and Lewandowska K., Modification of Collagen and Chitosan Mixtures by the Addition of Tannic Acid, *J. Mol. Liq.*, **199**, 318-323, 2014.
118. Sahiner N., Sagbas S., and Aktas N., Single Step Natural Poly(tannic acid) Particle Preparation as Multitalented Biomaterial, *Mater. Sci. Eng. C*, **49**, 824-834, 2015.
119. Chen Y.N., Peng L., Liu T., Wang Y., Shi S., and Wang H., Poly(vinyl alcohol)-Tannic Acid Hydrogels with Excellent Mechanical Properties and Shape Memory Behaviors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 27199-27206, 2016.
120. Brazdar L., Micutz M., Staicu T., Albu M., Sulea D., and Leca M., Structural and Rheological Properties of Collagen Hydrogels Containing Tannic Acid and Chlorhexidine Digluconate Intended for Topical Applications, *C.R. Rendus Chim.*, **18**, 160-169, 2015.
121. Zhang Z.Q., Pan C.H., and Chung D., Tannic Acid Cross-linked Gelatin-Gum Arabic Coacervate Microspheres for Sustained Release of Allyl Isothiocyanate: Characterization and In Vitro Release Study, *Food Res. Int.*, **44**, 1000-1007, 2011.
122. Luo J., Zhang N., Lai J., Liu R., and Liu X., Tannic Acid Functionalized Graphene Hydrogel for Entrapping Gold Nanoparticles with High Catalytic Performance toward Dye Reduction, *J. Hazard. Mater.*, **300**, 615-623, 2015.
123. Luo J., Lai J., Zhang N., Liu Y., Liu R., and Liu X., Tannic Acid Induced Self-Assembly of Three-Dimensional Graphene with Good Adsorption and Antibacterial Properties, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 1404-1413, 2016.
124. SAPiner N., Sagbas S., SAPiner M., Silan C., Aktas N., and Turk M., Biocompatible and Biodegradable Poly(tannic acid)

- Hydrogel with Antimicrobial and Antioxidant Properties, *Int. J. Biol. Macromol.*, **82**, 150-159, 2016.
125. Braghiroli F., Fierro V., Pizzi A., Rode K., Radke W., Delmotte L., Parmentier J., and Celzard A., Reaction of Condensed Tannins with Ammonia, *Ind. Crop. Prod.*, **44**, 330-335, 2013.
126. Asadi E., Abdouss M., Leblanc R.M., Ezzati N., Wilson J.N., and Azodi-Deilami S., In Vitro/In Vivo Study of Novel Anti-cancer, Biodegradable Cross-linked Tannic Acid for Fabrication of 5-Fluorouracil-targeting Drug Delivery Nano-device Based on a Molecular Imprinted Polymer, *RSC Adv.*, **6**, 37308-37318, 2016.
127. Shechter L. and Wynstra J., Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids, and Acid Anhydrides, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 86-93, 1956.
128. Liu R., Zhu J., Luo J., and Liu X., Synthesis and Application of Novel UV-Curable Hyperbranched Methacrylates from Renewable Natural Tannic Acid, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 30-37, 2014.
129. Raquez J.M., Deléglise M., Lacrampe M.F., and Krawczak P., Thermosetting (bio) Materials Derived from Renewable Resources: A Critical Review, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 487-509, 2010.
130. Karak N., *Vegetable Oil-Based Polymers: Properties, Processing and Applications*, Elsevier, 2012.
131. Ferdosian F., Yua Z., Anderson M., and Xu C.C., Sustainable Lignin-Based Epoxy Resins Cured with Aromatic and Aliphatic Amine Curing Agents: Curing Kinetics and Thermal Properties, *Thermochim. Acta*, **618**, 48-55, 2015.
132. El-Ghazawy R.A., El-Saeed A.M., Al-Shafey H., Abdul-Raheim A.R.M., and El-Sockary M.A., Rosin Based Epoxy Coating: Synthesis, Identification and Characterization, *Eur. Polym. J.*, **69**, 403-415, 2015.
133. Ma S., Liu X., Fan L., Jiang Y., Cao L., Tang Z., and Zhu J., Synthesis and Properties of a Bio-based Epoxy Resin with High Epoxy Value and Low Viscosity, *ChemSusChem*, **7**, 555-562, 2014.
134. Aouf C., Nouailhas H., Fache M., Caillol S., Boutevin B., and Fulcrand H., Multi-functionalization of Gallic Acid. Synthesis of a Novel Bio-based Epoxy Resin, *Eur. Polym. J.*, **49**, 1185-1195, 2013.
135. Esmaeili N., Vafayan M., Salimi A., and Zohuriaan-Mehr M., Kinetics of Curing and Thermo-degradation, Antioxidizing Activity, and Cell Viability of a Tannic Acid Based Epoxy Resin: From Natural Waste to Value-added Biomaterial, *Thermochim. Acta*, **655**, 21-33, 2017.