

Polyurethane/Alginate Blends: A Review Account on Preparation, Properties and Applications

Sarvenaz Nasrollahi Sichani¹, Abbas Mohammadi^{1*}, Hengameh Honarkar²

1. Department of Organic Chemistry and Polymer, Faculty of Chemistry, University of Isfahan, Postal Code 81746-73441, Isfahan, Iran
2. Department of Polyurethane and Advanced Polymers, Faculty of Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 4 February 2024, accepted: 12 October 2024

ABSTRACT

The production and consumption of synthetic polymers have faced limitations such as strict environmental laws, limited supply of raw materials, and high production costs. Therefore, natural polymers, especially polysaccharides like starch, cellulose, hemicellulose, chitin, chitosan, alginate, glucomannan, and agar, have found wide applications for various industrial uses due to their properties, such as biocompatibility and biodegradability. However, the main problem with these polymers is their weak mechanical properties and processability, which have limited their use. Alginate is a biodegradable, biocompatible, non-toxic, hydrophilic, and inexpensive biopolymer that is found as part of the structural components of bacteria and brown algae in nature. Alginate can be easily modified through some physical and chemical processes and its various derivatives. The new alginate derivatives have different structures, functions, and properties, including improved mechanical strength, cell affinity, and gelation properties. Polyurethanes have a wide range of applications in various industries, such as automotive, electronics, textiles, medical devices, coatings, and insulation, due to their unique physical and chemical properties that can be tuned, such as flexibility, hardness, impact resistance, and moisture resistance. Considering the above features of alginate and polyurethanes, extensive research has been conducted on the combination of these two materials to create new materials with special properties and novel characteristics. This article is an introduction on alginate and its derivatives as a natural polymer; and while discussing their structure, properties and applications, an such extended review is presented on polyurethane/alginate mixtures in various forms as films, elastomeric membranes, nanocomposites, hydrogels, supramolecular ionic networks, porous scaffolds, and foams in various applications such as drug delivery systems, wound dressings, fire-resistant materials, and adsorbents.

Keywords:

polyurethane,
alginate,
synthesis,
properties,
application

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

Please cite this article using:

Nasrollahi Sichani S., Mohammadi A., Honarkar H., Polyurethane/Alginate Blends: A Review Account on Preparation, Properties and Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 37, 101-126, 2024.

مروری بر آمیخته‌های پلی‌یورتان-آلژینات: تهیه، خواص و کاربردها

سروناز نصراللهی سیجانی^۱، عباس محمدی^{۱*}، هنگامه هنرکار^۲

۱- اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی و پلیمر، کد پستی ۷۳۴۴۱-۸۱۷۴۶
 ۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلی‌یورتان و پلیمرهای پیشرفته،
 صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۱۵، پذیرش: ۱۴۰۳/۷/۲۱

دسترسی‌پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی‌وهفتم، شماره ۲،

صفحه ۱۲۶-۱۰۱، ۱۴۰۳

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2024.3451.2255

چکیده

استفاده از پلیمرهای سنتزی با محدودیت‌هایی از قبیل قوانین سختگیرانه زیست‌محیطی، محدودیت تأمین منابع مواد اولیه و هزینه زیاد تولید مواجه است. بنابراین، پلیمرهای طبیعی مانند پلی‌ساکاریدها به‌ویژه نشاسته، سلولوز، همی سلولوز، کیتین، کیتوسان، آلژینات، گلوکومانان و آگار به‌دلیل خواصی از جمله زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری کاربردهای گسترده‌ای در مصارف صنعتی پیدا کرده‌اند. با وجود این، مشکل اصلی این پلیمرها خواص مکانیکی ضعیف و فرایندپذیری آن‌هاست که کاربرد آن‌ها را با محدودیت مواجه کرده است. آلژینات، پلیمر طبیعی پلی‌ساکاریدی آنیونی زیست‌تخریب‌پذیر، زیست‌سازگار، غیرسمی، آب‌دوست و ارزان‌قیمت است که به‌عنوان بخشی از اجزای ساختاری باکتری‌ها و جلبک‌های قهوه‌ای در طبیعت یافت می‌شود. آلژینات را می‌توان با برخی فرایندهای فیزیکی و شیمیایی به‌راحتی اصلاح و از آن مشتقات گوناگون ساخت. مواد مشتق‌شده از آلژینات ساختار، عملکرد و خواص متفاوتی دارند که استحکام مکانیکی، زیست‌سازگاری با یاخته‌های زنده و خاصیت ژل‌شدن را بهبود می‌بخشند. پلی‌یورتان‌ها به‌دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد و تنظیم‌پذیر نظیر انعطاف‌پذیری، سختی، مقاومت به ضربه و رطوبت در صنایع گوناگونی مانند صنایع خودروسازی، الکترونیک، پوشاک، پزشکی و در پوشش‌ها کاربرد گسترده‌ای دارند. با توجه به خواص نام‌برده برای آلژینات و پلی‌یورتان‌ها، پژوهش‌های فراوانی درباره آمیختن این دو ماده در ساخت مواد با خواص ویژه و جدید انجام شده است. در این مقاله، ابتدا مروری بر آلژینات و مشتقات آن‌ها به‌عنوان پلیمر طبیعی به‌همراه بررسی ساختار، خواص و کاربرد آن‌ها انجام شده است. همچنین افزون بر معرفی پلی‌یورتان‌ها، مقالات مربوط به آمیخته پلی‌یورتان و آلژینات به‌شکل‌های مختلفی از جمله فیلم‌ها، غشاهای الاستومری، نانوکامپوزیت‌ها، هیدروژل‌ها، شبکه‌های یونی ابرمولکولی، داربست‌های متخلخل و اسفنج‌ها در کاربردهای گوناگونی نظیر سامانه‌های ره‌ایش دارو، زخم‌پوش‌ها، مواد مقاوم در برابر آتش و جاذب‌ها بررسی شده‌اند.

واژه‌های کلیدی

پلی‌یورتان،
 آلژینات،
 سنتز،
 خواص،
 کاربرد

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

فهرست مطالب

۱- مقدمه.....	۱۰۳
۲- پلیمرهای طبیعی.....	۱۰۴
۲-۱ آلژینات.....	۱۰۴
۳- پلی‌یورتان.....	۱۰۷
۴- مروری بر آمیخته‌های پلی‌یورتان-آلژینات.....	۱۰۷
۴-۱ آمیخته‌های پلی‌یورتان آب‌پایه-آلژینات.....	۱۰۸
۴-۲ آمیخته‌های الاستومر پلی‌یورتان-آلژینات.....	۱۱۰
۴-۳ نانو ساختارهای پلی‌یورتان-آلژینات.....	۱۱۲
۴-۴ هیدروژل پلی‌یورتان-آلژینات.....	۱۱۳
۴-۵ اسفنج پلی‌یورتان-آلژینات.....	۱۱۴
۴-۶ شبکه‌های ابرمولکولی پلی‌یورتان-آلژینات.....	۱۱۷
۴-۷ داربست‌های متخلخل پلی‌یورتان-آلژینات.....	۱۱۸
۴-۸ نانوالیاف پلی‌یورتان-آلژینات.....	۱۱۹
۵- نتیجه‌گیری.....	۱۲۰
۶- مراجع.....	۱۲۱

۱- مقدمه

امروزه استفاده از پلیمرهای سنتزی به دلیل قوانین سختگیرانه زیست‌محیطی و افزایش روزانه قیمت ذخایر نفتی با محدودیت‌های بسیار زیادی مواجه شده است. به همین دلیل با توجه به مسائل زیست‌محیطی و اقتصادی، بهره‌برداری از منابع طبیعی در دسترس برای ساخت مواد با عملکرد ویژه می‌تواند گزینه مطلوبی باشد [۱]. امروزه جایگزینی کامل پلیمرهای سنتزی با پلیمرهای طبیعی به دلیل محدودیت‌هایی نظیر نداشتن خواص مکانیکی، گرمایی و فرایندپذیری مطلوب آن‌ها امکان‌پذیر نیست. پلیمرهای سنتزی خواص مکانیکی و پایداری گرمایی بهتری نسبت به پلیمرهای طبیعی داشته و از لحاظ عملکرد در مقایسه با پلیمرهای طبیعی محدودیت‌های کمتری دارند [۲]. پلیمرهای سنتزی برخلاف پلیمرهای طبیعی در طیف گسترده‌ای از شکل‌ها فرایندپذیر هستند. پلیمرهای طبیعی در دمای زیاد فرایند احتمال تخریب ساختاری زیادی دارند، در حالی که اغلب پلیمرهای سنتزی در دمای زیاد مقاومت نشان می‌دهند و قابلیت شکل‌گیری و قالب‌گیری دارند [۲،۳]. پلیمرهای طبیعی به‌طور کلی از زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری مناسب‌تری نسبت به پلیمرهای سنتزی برخوردارند [۴]. همچنین، در پلیمرهای سنتزی وجود باقی‌مانده آغازگرها و سایر ترکیبات و ناخالصی‌ها در کاربردهای زیستی مانع رشد یاخته می‌شود. بنابراین، ترکیب پلیمرهای سنتزی با پلیمرهای طبیعی یکی از روش‌های مطلوب برای غلبه بر محدودیت‌های نام‌برده در کاربردهای زیستی است [۵،۶].

گفتنی است، آمیخته پلیمرهای سنتزی و طبیعی نه تنها می‌تواند به ساخت مواد جدیدی با خواص مکانیکی بهبودیافته و زیست‌سازگار منجر شود، بلکه سرعت زیست‌تخریب‌پذیری را نیز در مقایسه با پلیمرهای سنتزی افزایش می‌دهد.

آلژینات پلیمر طبیعی پلی‌ساکاریدی آنیونی زیست‌تخریب‌پذیر، زیست‌سازگار، غیرسمی، آب‌دوست و ارزان‌قیمت است که به‌عنوان بخشی از اجزای ساختاری باکتری‌ها و جلبک‌های قهوه‌ای در طبیعت یافت می‌شود [۷]. آلژینات را می‌توان با برخی فرایندهای فیزیکی و شیمیایی به راحتی اصلاح کرد و از آن مشتقات گوناگون ساخت. همچنین آلژینات‌ها به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیلات در ساختار آن‌ها، قابلیت برهم‌کنش‌های متفاوت و واکنش با گروه‌های عاملی دیگر در ساخت پلیمرها را دارند. پلی‌یورتان‌ها به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، در صنایع گوناگونی مانند صنایع خودروسازی، الکترونیک و پوشاک و در قطعات پزشکی و روکش‌ها کاربردهای گسترده‌ای دارند. امکان تنوع در انتخاب مواد در پلی‌یورتان‌ها سبب ساخت محصولاتی به شکل‌های مختلف نظیر فیلم، الاستومر، نانوکامپوزیت، هیدروژل‌ها، داربست‌های متخلخل و اسفنج‌ها با خواص گوناگون شده است [۸]. آلژینات به‌عنوان ماده تجدیدپذیر معیایی همچون ضعف در استحکام مکانیکی و پایداری گرمایی کم و مزایایی مانند زیست‌سازگاری و آب‌دوستی دارد. ترکیب این پلیمر طبیعی با پلی‌یورتان‌ها که خواص متنوعی دارند، سبب ایجاد آمیخته‌هایی با استحکام مکانیکی، پایداری گرمایی، زیست‌سازگاری و مقاومت در برابر تخریب در محیط آبی می‌شود. از این آمیخته می‌توان در کاربردهای متنوعی مانند کاشتنه‌های پزشکی، زخم‌پوش‌ها، سامانه‌های دارورسانی و مهندسی بافت استفاده کرد [۹-۱۶].

بنابراین ترکیب این دو پلیمر راه‌حلی امیدوارکننده برای رفع محدودیت‌های آلژینات و افزایش کاربرد آن در زمینه‌های مختلف صنعتی و زیست‌پزشکی ارائه می‌دهد. همچنین، فرصت‌های جدیدی را برای توسعه مواد پیشرفته با ویژگی‌های مناسب برای برآوردن نیازهای خاص و کاربردهای مختلف ایجاد می‌کند. در این مقاله، ابتدا آلژینات و مشتقات آن‌ها به‌عنوان پلیمر طبیعی به‌همراه بررسی ساختار، خواص و کاربرد آن‌ها مروری شده است. همچنین افزون بر معرفی پلی‌یورتان‌ها، مقاله‌های مربوط به آمیخته پلی‌یورتان و آلژینات به شکل‌های مختلف از جمله فیلم‌ها، غشاهای الاستومری، نانوکامپوزیت‌ها، هیدروژل‌ها، شبکه‌های یونی ابرمولکولی، داربست‌های متخلخل و اسفنج‌ها برای کاربردهای گوناگون نظیر سامانه‌های ره‌ایش دارو، زخم‌پوش‌ها، مواد مقاوم در برابر آتش و

جدول ۱- برخی از پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه ساخت آمیخته‌های پلی‌یورتان-آلژینات.

Table 1. Some research studies on polyurethane/alginate blends.

No	Type of polyurethane	Role of alginate	Application	Ref.
1	Waterborne polyurethane	Chain extender, improving cell adhesion and cell proliferation	Wound Dressing	[9]
2	Polyurethane elastomer	Chain extender, enhancement of hydrophilicity, antifouling capabilities, and biocompatibility	Desalination membrane	[10]
3	Nanoparticles	Form 3D networks with calcium chloride, encapsulation of drugs	Controlled release of insulin drug	[11]
4	Polyurethane hydrogel	Polyol, low thermal conductivity, and char-forming ability	Heat and flame insulation	[12]
5	Polyurethane foam	Polyol, increases in the available binding sites	Adsorbent of Pb (II) from water and wastewater	[13]
6	Supramolecular network	Chain extender, electrostatic interaction with cationic polyurethane	Excellent thermal stability	[14]
7	Polyurethane porous scaffolds	Hydrogen bonding interactions with polyurethane	Engineering scaffolds for neural tissue repair	[15]
8	Nanofibers	Chain Extender, rising surface roughness, hydrophilicity, crosslinking density, and thermal stability	Desalination membranes	[16]

سنگین، تنوع ساختاری و تولید آهسته اشاره کرد [۲۸-۳۰]. برخی از انواع پلیمرهای طبیعی گیاهی و حیوانی در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.

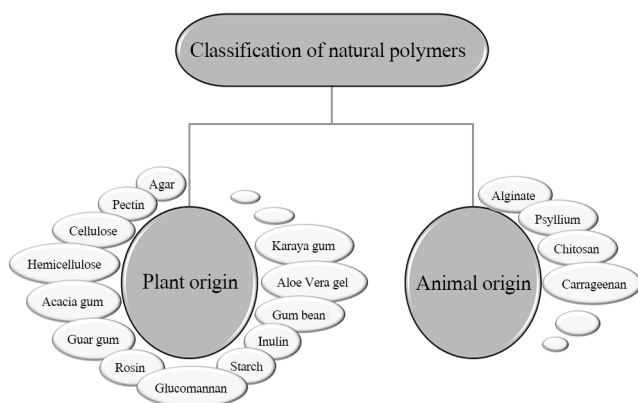
جاذب‌ها بررسی شده‌اند. در جدول ۱ به چند آمیخته پلی‌یورتان-آلژینات و کاربرد آن‌ها اشاره شده و نیز به‌طور جداگانه نقش آلژینات در این ترکیبات مشخص شده است [۹-۱۶].

۲-۱ آلژینات

آلژینات (Alg) یا آلژینیک اسید، پلیمر طبیعی آبیونی از خانواده پلی‌ساکاریدهای خطی با وزن مولکولی ۲۰-۶۰۰ kDa است که از دو

۲-۲ پلیمرهای طبیعی

پلیمرهای طبیعی نسبت به پلیمرهای سنتزی به‌دلیل مقرون به‌صرفه‌بودن، دسترسی آسان، سمی‌نبودن، داشتن قابلیت اصلاح شیمیایی، زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری به‌شکل‌های مختلف مانند بسترهای پلیمری [۱۷]، فیلم‌ها [۱۸]، میکروذرات و نانوذرات [۱۹،۲۰] و در کاربردهای گوناگونی نظیر پروتز [۲۱]، محمل‌ها (binders) در رهایش دارو (سامانه‌های تنفسی [۱۹،۲۰] و تزریقی [۲۲])، غلیظ‌کننده یا بهبوددهنده گران‌روی [۲۳]، تجزیه‌کننده‌ها (disintegrants) [۲۴]، حلال و عامل امولسیون‌ساز [۲۵]، عامل ژل‌کننده [۲۶] و زیست‌چسب‌ها (bioadhesives) [۲۷] نقش ایفا می‌کنند. به‌طور کلی از برتری‌های پلیمرهای طبیعی می‌توان به زیست‌سازگاری، ایمنی و نداشتن عوارض جانبی، دسترسی آسان، مقرون‌به‌صرفه‌بودن، زیست‌تجزیه‌پذیری و از معایب آن‌ها می‌توان به خواص مکانیکی ضعیف، امکان آلوده‌بودن به میکروب و فلزات



شکل ۱- برخی از پلیمرهای طبیعی با منشأ گیاهی و حیوانی.

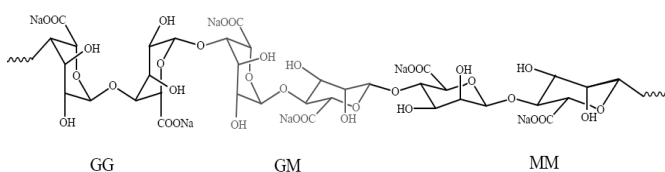
Fig. 1. Some plant and animal-based natural polymers.

تا هم‌پولی‌ساکاریدهای خنثی حذف یا تجزیه شوند. در این مرحله کاتیون‌های قلیایی خاکی با H^+ مبادله می‌شوند. پس از آن، با افزودن سدیم کربنات به آلژینات در pH کمتر از ۱۰، آلژینات از حالت پروتون‌دار نامحلول به نمک محلول سدیم آلژینات (SA) تبدیل می‌شود. پس از استخراج، با خالص‌سازی بیشتر می‌توان آلژینات را به نمک یا اسید تبدیل کرد [۳۱].

ساختار آلژینات از توالی دو مونومر گوکورونیک اسید (G) و مانورونیک اسید (M) تشکیل شده است (شکل ۲) [۳۲]. تعداد توالی‌های GG، MM و GM در آلژینات‌ها به منبع آن‌ها وابسته است. در جدول ۲ چند نمونه آلژینات از منابع مختلف با توالی ساختاری متفاوت آمده است [۳۲]. معمولاً برای تعیین طول و تعداد توالی‌های GG، MM و GM از روش جزء به جزء کردن با سوانگاری اندازه‌ای طردی، H-NMR و HPAEC-PAD، SEC-MALLS استفاده می‌شود [۳۳].

از ویژگی‌های این پلیمر طبیعی می‌توان به زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری زیاد و قابلیت تشکیل ژل در محدوده pH ۴ تا ۱۰ و غیرایمنی‌زایی بودن اشاره کرد. آلژینات بسیار آب‌دوست است و می‌تواند آب و مایعات را تا ۲۰ برابر وزن خود جذب کند و ژل آب‌دوست تشکیل دهد. با وجود این، ژل‌های حاصل از آن از نظر استحکام مکانیکی ضعیف هستند [۳۴].

همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است، ساختار آلژینات از سه توالی GG، MM و GM تشکیل شده است که دو ساختار اول همگن و ساختار GM ناهمگن است، مقدار و توالی این قطعه‌ها خواص پلیمر را تعیین می‌کند. غنی‌سازی آلژینات با واحدهای M، ساختار مولکولی انعطاف‌پذیر ایجاد می‌کند. همچنین با غنی‌سازی زنجیر این پلیمر به کمک قطعه‌های G، تراکم پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی بیشتر شده و در نتیجه پلیمر مستحکم‌تر و خاصیت آب‌دوستی آن کمتر می‌شود. قطعه‌های G را می‌توان با کاتیون‌های دو ظرفیتی Ba^{2+} ، Ca^{2+} و Sr^{2+} به یکدیگر متصل کرد و موجب تشکیل ساختار شبکه‌ای و ژل شدن آن شد. بنابراین نمک‌های دو ظرفیتی آلژینات نامحلول‌اند، در حالی که نمک‌های تک‌ظرفیتی آلژینات در آب حل‌پذیری خوبی دارند [۳۵، ۳۶]. آزمایش‌های انجام‌شده درباره سدیم آلژینات نشان داده است، این ماده هیچ نوع سمیت یاخته‌ای، خاصیت تحریک چشم یا پوست و



شکل ۲- ساختار کلی آلژینات.

Fig. 2. General structure of alginate.

منبع دیواره یاخته‌ای جلبک قهوه‌ای (*Pheophyta*) و باکتری‌ها (مانند *Pseudomonas aeruginosa*) به دست می‌آید. داروساز بریتانیایی، با نام Stanford، آلژینات را کشف کرد و تولید تجاری آن در ۱۹۲۹ میلادی آغاز شد. تولید سالانه آلژینات در جهان حدود ۳۰۰۰۰ تن است. ۳۰٪ آلژینات در صنایع غذایی و بقیه در مصارف صنعتی، دارویی و دندان‌پزشکی استفاده می‌شود. آلژینات که در دیواره یاخته‌ای جلبک‌های قهوه‌ای در سواحل دریاها به وفور یافت می‌شود، ماده‌ای در دسترس بوده و نسبت به سایر پلیمرهای طبیعی مانند کیتین و کیتوسان ارزان‌تر است [۷، ۳۱].

آلژینیک اسید و نمک‌های آن (کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم) به وفور در جلبک‌های قهوه‌ای از جنس‌های ماکروسیستیس (*Macrocystis*)، لامیناریا (*Laminaria*)، آسکوفیلوم (*Ascophyllum*)، آلاریو (*Alario*)، اکلونیا (*Ecklonia*)، ایسینا (*Eisenia*)، نرکوسیسیتیس (*Nercocystis*)، سارگاسوم (*Sargassum*)، سیستوسریا (*Cystoseira*) و فوکوس (*Fucus*) وجود دارند. مهم‌ترین آن‌ها گونه‌های لامیناریا معروف به کله‌ها (*Kelps*) یا گره‌های دریایی و نمونه‌های فوکوس معروف به راک‌ها (*Wracks*) هستند. با وجود این، دو گونه کتانجک غول (*Macrocystis porifera*) و جلبک سنگی (*Ascophyllum nodosum*) وجود دارند که بخش عمده‌ای از آلژینات‌ها را در جهان تولید می‌کنند. فیکوکولئوئیدها (*Phycocolloids*) (دیواره‌های بسیاری از جلبک‌های دریایی دارای فیکوکولئوئیدها (کلئوئیدهای جلبکی) بوده که سه فیکوکولئوئید اصلی آلژینات‌ها، آگارها و کاراژین‌ها هستند، اجزای اصلی دیواره یاخته‌ای و ماتریس برون‌یاخته‌ای در جلبک‌ها هستند. عملکرد آن‌ها به‌عنوان یک اسکلت افزایش مقاومت مکانیکی و انعطاف‌پذیری بافت است که توجیه این موضوع احتمالاً به دلیل قابلیت آن‌ها در انباشتن یون‌های فلزی دو ظرفیتی و تشکیل ژل‌هایی با مقاومت مکانیکی زیاد با این یون‌هاست. آلژینات‌های استیل‌دار شده نیز از برخی باکتری‌های گونه *Pseudomonas* و *Acetobacter* استخراج می‌شوند. همچنین، جلبک‌های قرمز متعلق به خانواده *Coralenaceae* نیز دارای آلژینات استیل‌دار شده هستند [۳۱].

از آنجا که آلژینات‌ها به شکل نمک‌های نامحلول کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم موجود در دیواره یاخته‌ای جلبک و ماتریس برون‌یاخته‌ای وجود دارند، استخراج و خالص‌سازی آن‌ها به‌طور کلی شامل روش‌های تبادل یون است. به‌طور کلی، به‌منظور تهیه آلژینات‌ها برای استفاده تجاری، جلبک‌ها ابتدا به شکل مکانیکی برداشت و پیش از فرایند بیشتر خشک می‌شوند، به‌جز *M. Pyrifera* که در حالت مرطوب فرآوری می‌شود. سپس، آلژینات‌ها از مواد جلبکی خشک و آسیاب‌شده پس از تصفیه با اسیدهای معدنی رقیق استخراج می‌شوند

جدول ۲- داده‌های ترکیبی آلژینات‌های استخراج‌شده از بخش‌های کامل و منفرد *Sargassum spp.*

Table 2. Compositional data of alginates extracted from whole and individual parts of *Sargassum spp.*

Source	Composition, fraction		Doublet frequencies				M/G
	F _M	F _G	F _{MM}	F _{MG}	F _{GM}	F _{GG}	
<i>S. fluitans, frond</i>	0.13	0.87	0.02	0.11	0.11	0.76	0.15
<i>S. fluitans, whole</i>	0.16	0.84	0.13	0.03	0.03	0.81	0.19
<i>S. fluitans, stipe</i>	0.37	0.63	0.34	0.03	0.03	0.60	0.60
<i>S. fluitans, bladder</i>	0.41	0.59	0.37	0.03	0.03	0.56	0.69
<i>S. siliquosum, frond</i>	0.41	0.59	0.38	0.03	0.03	0.56	0.70
<i>S. siliquosum, whole</i>	0.42	0.58	0.41	0.01	0.01	0.57	0.72
<i>S. siliquosum, stipe</i>	0.48	0.52	0.46	0.03	0.03	0.49	0.94
<i>S. siliquosum, bladder</i>	0.42	0.58	0.41	0.01	0.01	0.57	0.72

داده‌اند که مانع از ایجاد گره‌خوردگی لازم بین زنجیرهای آلژینات برای تشکیل لیاف یک‌دست و پیوسته می‌شود [۴۲-۴۰]. نانوالیاف آلژینات به دلیل ساختار متخلخل کنترل‌پذیر می‌توانند به عنوان زخم‌پوش استفاده شوند. این نانوالیاف می‌توانند شرایط مناسبی را برای تبادل اکسیژن و رطوبت در سطح زخم و جلوگیری از ورود ریزاندامگان (microorganism) فراهم کنند [۴۳]. برای غلبه بر ضعف قابلیت الکتروروسی محلول سدیم آلژینات، پلیمرهای سنتزی مانند محلول‌های پلی (اتیلن اکسید) و پلی (وینیل الکل) را با محلول سدیم آلژینات مخلوط می‌کنند تا قابلیت ریسندگی آن بهبود یابد [۴۴].

برخی از پژوهش‌های انجام‌شده درباره کاربرد آلژینات‌ها به شرح زیر است:

- تصفیه آب (مانند حذف یون کروم از محلول‌های آبی یا هیدروژل پلیمری سدیم آلژینات-ژئولیت [۴۵])، حذف کادمیم از محلول آبی با نانوپودر سیلیکای تثبیت‌شده در آلژینات [۴۶]، حذف یون Zn^{2+} از محلول آبی به وسیله دانه‌های مغناطیسی گرافن اکسید-آلژینات [۴۷]، حذف رنگینه آبی متیلن از محلول‌های آبی به وسیله هیدروژل نانوکامپوزیت سدیم آلژینات [۴۸]؛
- جداسازی داروها (مانند حذف ایوپروفن از محلول‌های آبی به وسیله مخمر *Saccharomyces cerevisiae* تثبیت‌شده بر بستر آلژینات [۴۹])؛
- استفاده از خواص ضداکسایشی آلژینات برای کاهش یون آهن [۵۰]؛
- بسته‌بندی مواد غذایی (به دلیل قابلیت حفظ رطوبت و کنترل نفوذ اکسیژن و بخار آب) [۵۱، ۵۲]؛

حساسیت‌زایی ندارد و به عنوان ماده‌ای کاملاً زیست‌سازگار معرفی می‌شود. از همین‌رو، کاربردهای زیادی در زمینه‌های صنایع غذایی، پزشکی (در تهیه زخم‌پوش و مواد دندان‌پزشکی)، دارویی (رهاش کنترل‌شده دارو و عامل تجزیه‌کننده قرص‌ها)، مهندسی بافت و کپسول‌دار کردن یاخته‌های درمانی دارد. همچنین، آلژینات‌ها در صنایع نساجی به عنوان غلیظ‌کننده (thickener)، تثبیت‌کننده در امولسیون‌ها، عوامل تعلیق‌کننده و در تهیه ژل، می‌توانند کاربرد داشته باشند [۳۹-۳۷].

آلژینات‌ها چون از منبع طبیعی به دست می‌آیند، احتمالاً ناخالصی‌های مختلفی دارند و ممکن است، دارای فلزات سنگین، اندوتوکسین، پروتئین‌ها، پلی‌فنول‌ها و سایر کربوهیدرات‌ها باشند. برای استفاده در صنایع غذایی، مقادیر کم این ناخالصی‌ها مشکلی ایجاد نمی‌کند، اما برای کاربردهای دارویی به‌ویژه هنگامی که آلژینات‌ها به روش تزریقی تجویز می‌شوند، این ناخالصی‌ها باید حذف شوند [۳۱].

آلژینات دارای مراکز فعال حاوی گروه عاملی کربوکسیلیک اسید و هیدروکسیل است که از واکنش‌های شیمیایی می‌توان خواص این پلیمر از جمله خواص فیزیکی مانند آب‌دوستی و حل‌پذیری، خواص شیمیایی و زیست‌شناختی آن را تنظیم کرد. به عنوان مثال، از برهم‌کنش آلژینات با یون کلسیم ژلی مستحکم به وجود می‌آید که برای انتقال یاخته و دارو کاربرد دارد [۳۸].

از معایب آلژینات می‌توان به چسبندگی یاخته‌ای کم و خواص مکانیکی کم و نداشتن قابلیت الکتروروسی محلول آن اشاره کرد. گزارش‌ها علت نبود قابلیت الکتروروسی در آلژینات را به تشکیل پیوندهای هیدروژنی گسترده درون مولکولی در ساختار پلیمر نسبت

پلی‌اتر پلی‌ال دسته‌بندی می‌شوند. پلی‌استر پلی‌ال‌ها در مقایسه با پلی‌اتر پلی‌ال‌ها خواص مکانیکی و پایداری گرمایی بیشتری دارند. پلی‌اتر پلی‌ال‌ها پایداری بیشتری در برابر آب برای پلی‌یورتان ایجاد می‌کنند [۶۵،۶۶].

یکی از پلی‌اتر پلی‌ال‌های پرکاربرد پلی‌تترامتیلن‌اتر گلیکول (PTMG) است که در کاربردهای الاستومری استفاده می‌شود [۵۶]. اخیراً از روغن‌های گیاهی مانند روغن کرچک و سویا به جای پلی‌ال‌های نفتی در تهیه پلی‌یورتان‌ها استفاده می‌شود [۶۷،۶۸]. به‌طور عمده در تهیه اسفنج‌های نرم پلی‌یورتان از پلی‌ال‌های با وزن مولکولی زیاد استفاده می‌شود [۶۹]. زنجیرافزاها مولکول‌های کوچک چندعاملی دارای گروه‌های هیدروکسیل یا آمین هستند که به‌کمک واکنش شیمیایی با بخش‌های سخت پلیمر موجب گسترش زنجیر و افزایش جرم مولکولی پلی‌یورتان‌ها می‌شوند. سرعت واکنش زنجیرافزای آمینی به‌شدت بیشتر از زنجیرافزای هیدروکسیلی است. از جمله زنجیرافزای آمینی هگزامتیلن دی‌آمین (HMDA) و از جمله زنجیرافزای هیدروکسیلی می‌توان بوتان دی‌ال (BDO) را نام برد. زنجیرافزاها نیز به دو گروه آلیفاتیک و آروماتیک تقسیم‌بندی می‌شوند که پلی‌یورتان‌های حاصل از زنجیرافزای آلیفاتیک نرم‌تر هستند [۷۰،۷۱].

افزون بر مواد اولیه نام‌برده، به‌منظور اصلاح خواص پلی‌یورتان‌ها و دستیابی به ویژگی‌های خاص، افزودنی‌ها به پلیمر اضافه می‌شوند. رایج‌ترین افزودنی‌ها در پلی‌یورتان‌ها شامل پرکننده‌ها، رنگ‌دانه‌ها، تأخیراندازهای شعله، ضد اکسندرها، عوامل ضدباکتری، نرم‌کننده‌ها، پایدارکننده‌های نور فرابنفش و عوامل ضدالکتریسته ساکن هستند [۷۲]. پلی‌یورتان‌ها را می‌توان به‌شکل‌های مختلف مانند اسفنج‌های سخت و نرم، الاستومرها، پوشش‌ها، الیاف و پلی‌یورتان‌های پایه‌حلال و آب‌پایه سنتز کرد. پلی‌یورتان‌های حلال‌پایه، دارای ترکیبات آلی فرار هستند که سبب به‌وجود آمدن مشکلات جدی در محیط‌زیست و سلامتی انسان می‌شوند و برای کاربردهای پزشکی و دارویی مناسب نیستند. از این‌رو، پلی‌یورتان‌های آب‌پایه برای رفع این مشکلات مورد توجه قرار گرفته‌اند [۷۳].

۴- مروری بر آمیخته‌های پلی‌یورتان-آلژینات

همان‌طور که بیان شد، آلژینات ضعیف‌هایی همچون استحکام مکانیکی ضعیف و پایداری گرمایی کم و برتری‌هایی مانند زیست‌سازگاری و آب‌دوستی دارد [۴۰]. ترکیب این پلیمر طبیعی با پلی‌یورتان سبب ایجاد آمیخته‌هایی با استحکام مکانیکی، پایداری گرمایی، زیست‌سازگاری و مقاومت در برابر تخریب در محیط آبی می‌شود. از این آمیخته می‌توان در کاربردهای متنوعی مانند کاشتینه‌های پزشکی، زخم‌پوش‌ها،

کمک به بهبود زخم (به‌دلیل شباهت ساختاری آن‌ها با ماتریس‌های برون‌یاخته‌ای بافت‌های زنده) [۵۳]؛
کپسول‌دار کردن مواد (با تشکیل هیدروژل از راه پیوندهای عرضی یونی با کاتیون‌های دو ظرفیتی) [۵۴] و
تحویل عوامل زیست‌فعال مانند داروهای شیمیایی و پروتئین‌های کوچک [۵۵].

۳- پلی‌یورتان

پلی‌یورتان‌ها (PU) پلیمرهای سنتزی هستند که از واکنش پلی‌ال‌ها، زنجیرافزاها و دی‌ایزوسیانات‌ها به‌دست می‌آیند. استفاده از مواد اولیه گوناگون با نسبت‌های استوکیومتری متفاوت در ساخت این دسته از پلیمرها سبب دستیابی به محصولات با خواص متنوع برای کاربردهای گسترده می‌شود. پلی‌یورتان‌ها به‌دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فرد و تنظیم‌پذیر نظیر انعطاف‌پذیری، سختی، مقاومت به ضربه و مقاومت به رطوبت در صنایع گوناگونی مانند صنایع خودروسازی، الکترونیک و پوشاک و در قطعات پزشکی و روکش‌ها کاربردهای گسترده‌ای دارند. به‌عنوان مثال، این مواد قابلیت داشتن گستره‌ای از خواص مکانیکی از سفتی فلزات تا خاصیت انعطاف‌پذیری لاستیک‌ها را دارند [۵۶،۵۷]. همچنین به‌دلیل خواص منحصربه‌فردی از جمله مقاومت در برابر سایش و خوردگی، مقاومت شیمیایی، مقاومت مکانیکی عالی و انعطاف‌پذیری در دمای کم در زمینه‌های مختلف از جمله رنگ، پوشش مایع، الاستومر، عایق، الیاف کشسان، اسفنج و پوشش‌های یکپارچه استفاده می‌شوند [۵۸].

ایزوسیانات‌های مصرفی در تهیه پلی‌یورتان‌ها به دو دسته آروماتیک و آلیفاتیک تقسیم‌بندی می‌شوند. ایزوسیانات‌های آروماتیک فعال‌تر از آلیفاتیک‌ها هستند و پلی‌یورتان‌های ساخته‌شده از ایزوسیانات‌های آروماتیک خواص مکانیکی بهتری دارند. پلی‌یورتان‌های دارای ایزوسیانات‌های آروماتیک، به‌دلیل سمی بودن محصولات حاصل از تخریب آب‌کافتی در مصارف پزشکی و نیز به‌دلیل حساسیت به نور فرابنفش در پوشش‌هایی کاربرد ندارد که در مجاورت نور آفتاب قرار می‌گیرند [۵۹-۶۱]. برای افزایش سرعت واکنش ایزوسیانات‌ها با گروه‌های هیدروکسیل و آمینی می‌توان از کاتالیزگر استفاده کرد. کاتالیزگرهای استفاده‌شده در تهیه پلی‌یورتان‌ها دو گونه هسته‌دوست (مانند آمین‌های نوع سوم، نمک‌ها و اسیدهای ضعیف) و الکترون‌دوست (مانند ترکیبات آلی فلزی) هستند. ۴،۱-دی‌آزوبی‌سیکلو [۲،۲،۲]کتان (DABCO) یکی از معروف‌ترین کاتالیزگرهای مصرفی در سنتز پلی‌یورتان‌هاست [۶۲-۶۴].

پلی‌ال‌های مصرفی در ساخت پلی‌یورتان به دو گروه پلی‌استر پلی‌ال و

بین این دو پلیمر و در نتیجه بهبود امتزاج‌پذیری آن‌ها می‌شود. اما، با افزایش سهم آلژینات، امتزاج‌پذیری آن‌ها به دلیل کاهش سهم بخش سخت پلی‌یورتان و در نتیجه کاهش پیوند هیدروژنی بین بخش‌های سخت پلی‌یورتان و آلژینات کاهش می‌یابد [۸۵-۸۱].

دائمی و همکاران [۳۶] از واکنش پلی(تترامیلن گلیکول) و ایزوفورون دی‌ایزوسیانات، با دی‌متیلول پروپیونیک اسید مجموعه‌ای از پراکنه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه آنیونی تهیه و با محلول سدیم آلژینات با غلظت‌های مختلف ترکیب کردند. نتایج میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان داد، با افزایش سدیم آلژینات، این پلیمر طبیعی در بستر پلی‌یورتان تجمع می‌کند. دلیل اصلی این تجمع به دافعه حاصل از بار منفی یون‌های کربوکسیلات در آلژینات و پلی‌یورتان آنیونی نسبت داده شد. تغییرات مدول ذخیره و $\tan\delta$ نسبت به دما نیز بررسی شد. نتایج نشان‌دهنده دمای گذار شیشه‌ای (T_g) برای هر دو نمونه به دلیل امتزاج‌پذیری عالی این دو پلیمر با یکدیگر بود.

در پژوهش دیگری نیز امتزاج‌پذیری پلی‌یورتان آب‌پایه آنیونی و کاتیونی با سدیم آلژینات به‌طور مقایسه‌ای بررسی شد (شکل ۳(a) و (b)). نتایج نشان داد، مخلوط پلی‌یورتان کاتیونی و سدیم آلژینات، امتزاج‌پذیری و خواص کششی زیادی دارد، در حالی که مخلوط پلی‌یورتان آنیونی و سدیم آلژینات، سازگاری و امتزاج‌پذیری خوبی نشان نداد. از لحاظ شکل‌شناسی، ذرات مخلوط کاتیونی در مقیاس نانوذره و آنیونی به‌شکل میکروذره بودند. افزایش محتوای آلژینات برای هر دو ترکیب باعث افزایش پایداری گرمایی شد. مخلوط پلی‌یورتان کاتیونی و آلژینات خواص مکانیکی بهتری نسبت به مخلوط پلی‌یورتان آنیونی و آلژینات داشت. آب‌دوستی در هر دو مخلوط به دلیل وجود گروه‌های عاملی آب‌دوست در زنجیر اصلی آلژینات (گروه‌های کربوکسیلات و هیدروکسیل)، بیشتر از یونومرهای خالص پلی‌یورتان بود. برای تهیه پلی‌یورتان کاتیونی از n -متیل دی‌اتانول آمین (MDEA) و برای نوع آنیونی از دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) به همراه پیش‌پلیمر خاتمه‌یافته با NCO- سنتز شده از واکنش ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI) و PTMG، استفاده شد [۳۷].

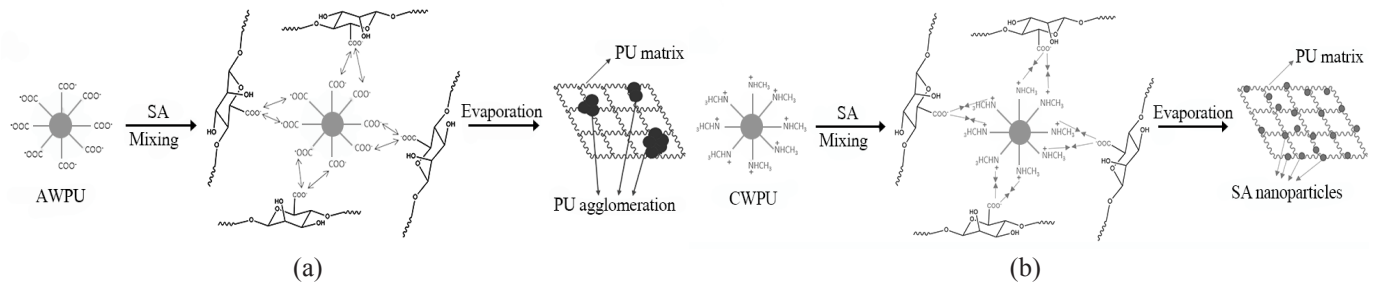
Wang و همکاران [۸۶] از روغن کرچک، IPDI و ۲،۲-دی‌متیلول بوتانوئیک اسید برای تهیه فیلم‌های پلی‌یورتان-آلژینات با نسبت‌های متفاوت استفاده کردند. پلی‌یورتان آب‌پایه تهیه‌شده با محلول آبی سدیم آلژینات به مقدار ۵٪ تا ۲۰٪ وزنی مخلوط شد. برخلاف ازدیاد طول تا پارگی، با افزایش مقدار سدیم آلژینات، استحکام کششی، مدول یانگ، آب‌دوستی و پایداری گرمایی بهبود یافت. این مشاهده به افزایش پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آلژینات و پلی‌یورتان آب‌پایه،

سامانه‌های دارورسانی و مهندسی بافت استفاده کرد [۱۹-۲۲]. آمیختن این دو پلیمر راه‌حل امیدوارکننده‌ای برای رفع محدودیت‌های آلژینات و افزایش کاربرد آن در زمینه‌های مختلف صنعتی و زیست‌پزشکی ارائه می‌دهد. همچنین، فرصت‌های جدیدی را برای توسعه مواد پیشرفته با ویژگی‌های مناسب در برآوردن نیازهای ویژه و کاربردهای مختلف ایجاد می‌کند. در ادامه، پژوهش‌های انجام‌شده درباره روش‌های آمیختن این ماده با پلی‌یورتان، کاربردهای آن در صنایع مختلف و بررسی خواص آمیخته‌های تهیه‌شده بررسی می‌شود.

۴-۱ آمیخته‌های پلی‌یورتان آب‌پایه-آلژینات

امروزه، با توجه به محدود بودن منابع نفت خام، کاهش تدریجی سوخت‌های فسیلی، افزایش قیمت حلال‌های آلی، ممنوعیت استفاده از حلال‌های سمی، برای کاهش خطر اشتعال مواد نهایی و کاهش انتشار کربن، استفاده از پلی‌یورتان‌های پایه‌حلالی با محدودیت‌هایی مواجه شده است. آب به‌عنوان حلال بی‌ضرر بهترین انتخاب برای تولید فرمول‌بندی پوشش‌های پلی‌یورتانی بوده و تبخیر آب برای تشکیل فیلم‌های پلیمری بهترین گزینه برای کاهش یا حذف مواد آلی فرار در جو است [۷۳]. به همین دلیل اخیراً سامانه‌های پراکنه‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه (waterborne polyurethane dispersion, WPUD) در کارهای پژوهشی و نیز کاربردهای صنعتی مورد توجه واقع شده‌اند. WPUD موادی هستند که در آن‌ها آب جایگزین حلال‌های آلی شده است. با توجه به گرانی حلال‌های آلی، یکی از برتری‌های پلی‌یورتان‌های آب‌پایه استفاده از آب بوده که باعث شده است، سهم چشمگیری را در صنعت پلی‌یورتان به خود اختصاص دهند. همچنین حذف یا کاهش حلال‌های آلی موجب خشک‌شدن سریع‌تر و پاک‌شدن آسان پلیمر از سطوح به‌وسیله آب می‌شود و کیفیت بهتری برای پلی‌یورتان‌ها در کاربردهای مختلف به‌دست می‌آید [۷۴، ۷۵]. از دیگر خواص مهم پلی‌یورتان‌های آب‌پایه می‌توان به سمی‌نبودن، چسبندگی به سطوح مختلف، مقاومت خوب در برابر مواد شیمیایی و حلال‌ها، اشتعال‌ناپذیری، مقاومت سایشی خوب، انعطاف‌پذیری و چقرمگی مناسب اشاره کرد [۷۶، ۷۸]. وجود گروه‌های یونی در زنجیر اصلی پلی‌یورتان برتری‌های زیادی را به‌همراه دارد. به‌عنوان مثال، افزایش آب‌دوستی زنجیرهای پلی‌یورتان موجب افزایش پراکندگی بهتر در حلال‌های قطبی و نیز بهبود خواص گرمایی و مکانیکی پلیمر می‌شود [۷۹، ۵۶]. افزون بر این، وجود گروه‌های کاتیونی در زنجیر پلیمر باعث ایجاد خاصیت ضدباکتریایی در پوشش‌های پلی‌یورتان می‌شود [۸۰].

وجود گروه‌های عاملی آب‌دوست و یونی در پلی‌یورتان‌ها و آلژینات‌ها سبب ایجاد پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های کلمبی



شکل ۳- طرح کلی اثر فرایند امولسیون بر خواص پلی‌یورتان-آلژینات: (a) برهم‌کنش‌های پلی‌یورتان-آلژینات و سدیم آلژینات و انبوهش ذرات آلژینات و (b) تشکیل ذرات نانوآلژینات در ماتریس پلی‌یورتان کاتیونی.

Fig. 3. Overview of the effects of emulsion on polyurethane/alginate properties: (a) interactions of anionic polyurethane and sodium alginate and aggregation of alginate particles, and (b) formation of nanoalginate particles in cationic polyurethane matrix.

اما خواص ضدباکتریایی این زخم‌پوش‌ها تأیید شد. گروه‌های هیدروکسیل آلژینات سبب از بین رفتن باکتری‌های می‌شوند و حداکثر نابودی باکتری‌ها زمانی است که غلظت آلژینات به ۰/۲۵ مولار رسیده باشد. روش احتمالی اثر ضدباکتریایی این محصول چسبیدن باکتری‌ها به پلی‌یورتان-آلژینات و به عبارتی غرق‌شدن در آن و نرسیدن مواد مغذی به باکتری است. بنابراین، پلی‌یورتان-آلژینات سنتز شده گزینه مناسبی به‌عنوان پوشش ضدباکتریایی است [۹].

حسینی و همکاران [۸۸] نوعی زخم‌پوش شفاف پلی‌یورتان کاتیونی اصلاح‌شده با تری‌بوتیل آمونیوم آلژینات را برای زخم‌های عمیق تهیه کردند. در این پژوهش، ابتدا آلژینات با تری‌بوتیل آمونیوم اصلاح شد. سپس، با برهم‌کنش‌های یونی ابرمولکولی روی سطح فیلم پلی‌یورتانی تهیه‌شده رسوب داده شد (با روش غوطه‌وری فیلم پلی‌یورتان در محلول آبی آلژینات اصلاح‌شده) (شکل ۴). آب‌دوستی و مدول یانگ این زخم‌پوش‌ها شبیه پوست طبیعی است. پلی‌یورتان اصلاح‌شده حاصل به‌ترتیب مدول کشسانی و استحکام کششی ۱/۸ و ۲/۶ MPa نشان دادند که به مقادیر پوست طبیعی (۱-۳ MPa) و ۲۰-۱۰۰ MPa به‌ترتیب برای مدول کشسانی و استحکام کششی) نزدیک است. این موضوع نشان‌دهنده مناسب بودن آن برای استفاده به‌عنوان زخم‌پوش است. نتایج فعالیت ضدباکتریایی نشان داد، سطح اصلاح‌شده پلی‌یورتان آب‌پایه کاتیونی تا ۱۰۰٪ فعالیت ضدباکتریایی در برابر *Staphylococcus aureus* و *Escherichia coli* نشان می‌دهد. زنده‌مانی یاخته و بسته‌شدن زخم در شرایط آزمایشگاهی که با آزمون MTS و روش خراش اندازه‌گیری شد، تأیید کرد، زخم‌پوش حاصل سازگاری خوبی با یاخته دارد و مهاجرت‌پذیری فیبروبلاست را افزایش می‌دهد. آزمون‌های درون‌تنی برای هر دو نوع زخم عفونی و غیرعفونی حاکی از این بود که زخم‌پوش حاصل باعث تسریع فرایند بهبود به‌دلیل کاهش مرحله التهاب، افزایش رسوب کلاژن و شکل‌گیری بهتر

چگالی پیوند عرضی و تشکیل شبکه‌های درهم‌تنیده نسبت داده شد. فرایند ترمیم زخم در شرایط مرطوب ۳٪ تا ۵٪ سریع‌تر از شرایط خشک است [۸۷]. زخم‌پوش‌های آب‌دوست آلژینات افزون بر حفظ رطوبت زخم و جذب ترشح‌ها، امکان نفوذ اکسیژن و کربن دی‌اکسید را به محیط زخم فراهم می‌کنند. استفاده از این نوع زخم‌پوش در فاز التهابی ترمیم زخم مفید است. Misbah و همکاران [۹] زخم‌پوش‌هایی طراحی کردند که شامل پارچه‌های ویژه زخم‌پوش پوشش‌یافته با پلی‌یورتان-آلژینات بود. پلی‌یورتان آب‌پایه ساخته‌شده از IPDI، پلی‌(اتیلن گلیکول) (PEG 300)، DMPA و آلژینات به‌عنوان زنجیرافزا با روش تثبیت با پد خشک (pad dry cure) در دو غلظت ۵٪ و ۱۰٪ وزن جامد روی پارچه زخم‌پوش اعمال شد. ظاهر نمونه‌ها بسته به افزایش مقدار سدیم آلژینات که از غلظت ۰/۰۵ مولار تا ۰/۲۵ مولار متغیر بود، کدر و تیره شدند. پایداری پراکنه‌ها حداکثر ۱۲ ماه بود که دلیل این پایداری وجود واحدهای یونی در زنجیر اصلی پلیمر است. برای بررسی قابلیت استفاده از این زخم‌پوش در داخل بریدگی‌های بدن انسان، سنجش خون‌کافتی و آزمون ضدباکتریایی انجام شد. سنجش فعالیت خون‌کافتی خون به‌معنای بررسی پایداری خون در تماس با مواد مورد آزمایش است و مقدار از هم‌گسستگی مواد تشکیل‌دهنده خون پس از انجام این آزمون بررسی می‌شود. نمونه‌های ۵٪ و ۱۰۰٪ در تماس با خون انسان قرار گرفتند، بررسی‌ها نشان داد، عامل مؤثر در مقدار پایداری خون غلظت آلژینات است و افزایش مقدار آلژینات در هر دو غلظت پراکنه آبی (۵٪ و ۱۰٪) سبب افزایش سازگاری می‌شود. به‌عنوان مثال، در نمونه دارای ۰/۲۵ مولار آلژینات، فعالیت خون‌کافتی به کمترین مقدار یعنی ۱۰/۵۹٪ رسید، در حالی که در غلظت‌های کمتر آلژینات این مقدار به ۲۳٪ نیز رسیده بود. مقادیر مجاز فعالیت خون‌کافتی برای استفاده در بدن انسان باید ۰ تا ۲٪ باشد، بنابراین استفاده از این زخم‌پوش توصیه نمی‌شود.

کربوکسیلات آلژینات متراکم شده و پیوندهای آمیدی بین‌پلیمری ایجاد می‌شود. این برهم‌کنش شیمیایی سبب نفوذ پلیمرهای طبیعی و سنتزی در یکدیگر می‌شود و می‌تواند بدون تغییر در ماهیت زیست‌سازگاری آلژینات، رفتار تورم، ظرفیت جذب، تخریب و خواص مکانیکی هیدروژل آن را کنترل کند. در این پژوهش، رابطه غلظت پلی‌یورتان بر خواص هیدروژل‌های IPN بررسی شد.

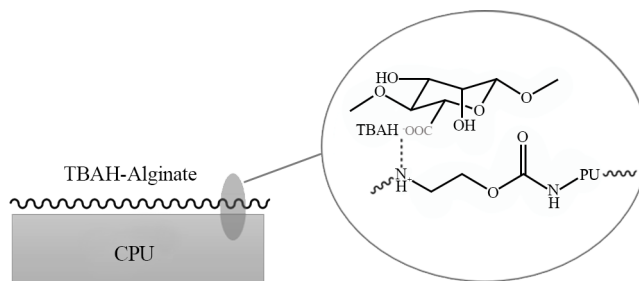
برای تهیه هیدروژل IPN پلی‌یورتان-آلژینات، نسبت‌های وزنی مختلف پیش‌پلیمر پلی‌یورتان به محلول آبی ۱٪ وزنی آلژینات در دمای ۶۰ °C اضافه شد. در این شرایط پلی‌یورتان آب‌پایه ایجاد می‌شود که می‌تواند به‌صورت شیمیایی در شبکه آلژینات نفوذ کرده باشد. نسبت‌های وزنی بیش از ۳۵٪ از پلی‌یورتان، شبکه‌های بسیار نامحلولی را ایجاد کردند. مقادیر کمتر از ۲۰٪ وزنی نیز افزایش شایان توجهی در مقدار گرانروی نشان نمی‌دادند [۹۱].

هیدروژل‌های IPN که شامل ۲۰٪ وزنی پلی‌یورتان بودند، شاخص شبکه‌سازی ۴۶٪، ظرفیت تورم ۵۴۵٪ طی ۷ روز گرم‌خانه‌گذاری در pH فیزیولوژیکی، مقاومت به تخریب هیدرولیتیکی اسیدی و خنثی و بهبود مکانیکی ۹۱٪ نسبت به حالت خالص نشان دادند. همچنین سمیت یاخته‌ای برای مونوسیت‌ها و فیروبلاست‌هایی ایجاد نکردند که تا ۷۲ h با گرم‌خانه‌گذاری رشد می‌کنند [۹۱]. این نتایج نشان می‌دهد، این هیدروژل‌های جدید می‌توانند در کاربردهای زیست‌پزشکی، همچون طراحی زخم‌پوش‌ها برای بهبود زخم، استفاده شوند.

از سایر کاربردهای این آمیخته، بارگذاری Indoxacarb (نوعی آفت‌کش) در نانوامولسیون‌های آلژینات-پلی‌یورتان آب‌پایه است که Wang و همکاران [۹۲] چنین امولسیون‌های دوستدار محیط‌زیست را سنتز کردند تا ضمن کنترل مقدار استفاده از آفت‌کش‌های مضر، فقط برگ‌گونه هدف اثر کند. این نانوامولسیون‌ها هنگام افشاندن روی گیاهان، به‌راحتی به سطح برگ و ساقه گیاهان چسبیده و به‌سرعت فیلم تشکیل می‌دهند. این ساختار دارای خواصی از جمله قابلیت تشکیل فیلم، رهایش در برابر محرک‌های قلیایی و کاهش سمیت حاد تماسی برای موجودات غیرهدف است. رهایش مداوم Indoxacarb از نانوامولسیون‌های آلژینات-پلی‌یورتان آب‌پایه باعث کنترل مداوم آفت‌ها و در نتیجه کاهش دفعات استفاده از آفت‌کش می‌شود.

۴-۲ آمیخته‌های الاستومر پلی‌یورتان-آلژینات

الاستومرهای پلی‌یورتان پلیمرهایی با قابلیت تغییر شکل برگشت‌پذیر، در صورتی که پیوند کووالانسی برگشت‌پذیر داشته باشند و شبکه‌ای نباشند، قابلیت بازیافت و باز مصرف دارند. وجود زنجیرهای پلیمری با انعطاف‌پذیری زیاد (به‌عنوان مثال، دمای گذار شیشه‌ای کمتر از محدوده



شکل ۴- طرحی از اصلاح سطح پلی‌یورتان کاتیونی با تری‌بوتیل آمونیوم آلژینات (TBAH-Alg).

Fig. 4. Scheme of CPU surface modification with tributyl ammonium alginate (TBAH-Alg).

عروق خونی می‌شود (در مقایسه با زخم‌پوش‌های تجاری Tegaderm). امولسیون‌کننده‌های کاتیونی در زنجیر اصلی پلی‌یورتان می‌توانند ماهیت آب‌دوستی و فعالیت ضدباکتریایی پلیمر را بهبود بخشند. برخی از مونومرهای دی‌ال یا دی‌ایزوسیانات که به‌عنوان زنجیرافزا در سنتز پلی‌یورتان‌های کاتیونی استفاده می‌شوند، گروه‌های عاملی آمونیوم در ساختار شیمیایی خود دارند که به‌عنوان ضدعفونی‌کننده استفاده می‌شوند. تعادل آب‌گریزی-آب‌دوستی، که به آن تعادل دو محیط‌دوست (amphiphatic) نیز گفته می‌شود، عامل کلیدی در فعالیت ضدباکتری نمک‌های آمونیوم پلیمری است که به شباهت‌هایی بین پلی‌کاتیون‌ها و غشاهای باکتریایی منجر می‌شود [۸۹،۹۰]. پلی‌یورتان‌های کاتیونی اصلاح‌شده با گروه‌های آلکیل که دارای اتم‌های کربن هستند، در مقایسه با نمونه خالص خود خواص ضدباکتری بهتری نشان می‌دهند. همچنین، ممانعت فضایی و ساختار شیمیایی ترکیبات آمونیوم در مقایسه با ترکیبات آن‌ها نقش مهمی در فعالیت ضدباکتریایی ایفا می‌کند. از این‌رو، به‌منظور مقابله با چالش‌های مرتبط با فعالیت ضدباکتریایی و تعادل دو محیط‌دوست پلی‌یورتان، از روش پوشش‌دهی عمیق ساده برای اصلاح سطوح پلی‌یورتان‌های کاتیونی با نمک تری‌بوتیل آمونیوم آلژینات آنیونی به‌کمک برهم‌کنش‌های یونی ابرمولکولی استفاده شد که این اصلاح دسترسی بیشتر گروه‌های کاتیونی موجود در سطوح را فراهم می‌کند. این روش ساده، پرکاربرد و زیست‌سازگار به‌شکل فیزیکی برای تهیه بستری اصلاح‌شده با موقعیت‌های یونی به‌کار می‌رود.

Jesús و همکاران [۹۱] شبکه‌های درهم‌نفوذ کرده (IPN) آلژینات-پلی‌یورتان آب‌پایه را طراحی کردند که مناسب برای استفاده در زمینه‌های زیست‌پزشکی بود. با برهم‌کنش پلی‌یورتان آب‌پایه و آلژینات، گروه‌های ایزوسیانات پلی‌یورتان با گروه‌های

دارای مقدار بیشتر کیتوسان برمی‌گردد. به‌طور کلی، نمونه‌های دارای مقدار کیتوسان بیشتر خواص گرمایی بهتری نسبت به نمونه‌های دارای مقدار آلژینات بیشتر دارند. اما همان‌طور که اشاره شد، خواص آب‌دوستی بسیار زیاد آلژینات قابل چشم‌پوشی نیست و تهیه آمیخته پلی‌یورتان-آلژینات/کیتوسان این امکان را می‌دهد تا پوششی پایدار در برابر گرما به‌دست آورد که قابل استفاده در کاربردهای زیست‌پزشکی مانند کاشتینه‌های زیست‌پزشکی، داربست‌ها و زخم‌پوش‌ها باشد.

از آنجا که بیماری‌های عروقی به‌عنوان عامل اصلی مرگ‌ومیر در سراسر جهان در نظر گرفته می‌شوند، مصطفوی و همکاران [۹۸] با استفاده از الاستومر پلی‌یورتان دارای آلژینات، توانستند الاستومرهای زیست‌تقلیدی (biomimetic) مهندسی‌شده با خواص فیزیکی، شیمیایی و زیست‌شناختی شبیه به بافت طبیعی عروقی، برای بافت عروقی بدن انسان سنتز کنند. این الاستومر از دو شبکه فیزیکی با استحکام متفاوت تشکیل شده است: یک شبکه یونی قوی دارای آمونیوم نوع سوم نرم-سولفات نرم و یک شبکه ضعیف شامل آمونیوم نوع سوم نرم-کربوکسیلات سخت. وجود گروه‌های سولفات به مدول یانگ کم، چقرمگی و کشسانی زیاد، اتلاف انرژی مناسب، خودترمیمی بسیار سریع و بازده التیام کامل عروق منجر شد. مطالعات آزمایشگاهی نشان داد، اتصال یاخته‌های پوششی (endothelia) بیشتر می‌شود، قابلیت ضدانعقاد افزایش می‌یابد و چسبندگی پلاکتی به‌مقدار شایان توجهی برای این الاستومر در مقایسه با پروتز عروقی تجاری کمتر است. وجود آلژینات سولفات‌دار شده نیز اکثر ویژگی‌های حیاتی لازم برای پیوندهای عروقی مهندسی‌شده بافت (tissue-engineered vascular grafts, TEVG) مطلوب مانند زیست‌تجزیه مناسب، اتصال یاخته‌های پوششی و نیز خواص ضدانعقادی مدنظر را فراهم می‌کند.

Mojerlou و همکاران [۱۰] به‌منظور تهیه غشای نمک‌زدایی آب‌دوست، ارزان‌قیمت، زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر، با خواص مکانیکی و پایداری گرمایی زیاد مجموعه‌ای از فیلم پلی‌یورتانی بر پایه سه نوع زنجیرافزای گلیسرول (Gly)، سدیم آلژینات (SA) و سدیم آلژینات اصلاح‌شده با تتراسدیم تیاکلیکس [۴] آر ن تتراسولفونات (TSTC[4]A) را سنتز کردند. تجزیه گرمایی و مکانیکی نمونه‌ها نشان داد، غشای پلی‌یورتانی دارای سدیم آلژینات اصلاح‌شده با (PU/TS-SA)TSTC[4]A بهترین خواص گرمایی و مکانیکی را در مقایسه با نمونه‌های دارای سدیم آلژینات و گلیسرول دارد. افزون بر این، آب‌دوستی نمونه PU/TS-SA نیز بیشتر از دو نمونه دیگر بود. زبری سطح، شار و خاصیت ضدجرم‌گرفتگی نمونه‌های دارای SA و TS-SA افزایش یافته و مقادیر نمک‌زدایی

کاربرد) و اتصال‌های عرضی فیزیکی یا شیمیایی دو ویژگی ساختاری اصلی هر الاستومر است [۹۳]. انعطاف‌پذیری زنجیرها باعث بازشدن زنجیرهای مارپیچ می‌شود، در حالی که وجود اتصال‌های عرضی از لغزش زنجیرها و تغییر شکل دائمی جلوگیری می‌کند [۵۶، ۶۱]. به‌دلیل شباهت پیوندهای یورتان به پیوندهای پپتیدی پروتئین‌ها، این دسته از پلیمرها سازگاری و قابلیت زیادی برای استفاده در بدن انسان دارند. همچنین، با استفاده از مواد طبیعی مانند آلژینات، کیتوسان [۹۴] و نشاسته به‌عنوان بخشی از اجزای ساخت الاستومرهای پلی‌یورتان می‌توان افزون بر ایجاد سازگاری لازم، موادی با خواص و ویژگی‌های جدید ساخت [۹۵].

Zafar و همکاران [۹۶] آمیخته‌های پلی‌یورتان-آلژینات را از پلیمر شدن رشد مرحله‌ای طی واکنش پلی‌بوتادی‌ان خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (HTPB) و HDI سنتز کردند. سپس این زنجیرهای پلیمری با مخلوط‌های ۴،۱-بوتان‌دی‌ال (BDO) و آلژینات با نسبت‌های مولی متفاوت به‌عنوان زنجیرافزا واکنش دادند. افزایش مقدار آلژینات سبب افزایش بلورینگی به‌دلیل برقراری پیوندهای هیدروژنی بین پلی‌یورتان و آلژینات و در نتیجه افزایش پایداری گرمایی این آمیخته می‌شود. همچنین، نمونه‌های دارای آلژینات زیست‌سازگاری بیشتر و فعالیت خون‌کافتی کمتری را نشان دادند.

همچنین، Rizwan و همکاران [۹۷] آمیخته‌های زیستی پلی‌یورتان با نسبت‌های مولی متفاوت از آلژینات و کیتوسان را به‌عنوان زنجیرافزا، تهیه و خواص ساختاری آن را بررسی کردند. برای سنتز این آمیخته در مرحله اول پیش‌پلیمر خاتمه‌یافته با ایزوسیانات (NCO-) از واکنش هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HMDI) و پلی‌بوتادی‌ان خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (HTPB) سنتز شد. در مرحله دوم، پیش‌پلیمر با ۴،۱-بوتان‌دی‌ال (BDO)، کیتوسان و آلژینات گسترش داده شد. نسبت مواد اولیه آلژینات: کیتوسان برای پنج نمونه به‌ترتیب ۰ : ۱، ۰/۷۵ : ۰/۲۵، ۰/۵ : ۰/۵، ۰/۲۵ : ۰/۷۵ و ۰ : ۱ بود است. نتایج آزمون‌ها نشان داد، تمام پارامترهای فیزیکی مانند بلورینگی، دمای گذار شیشه‌ای و دمای ذوب به نسبت زنجیرافزا بسیار وابسته است. بلورینگی نمونه ۱، ۲۵/۵ درجه و نمونه ۵، ۲۳/۵ درجه اندازه‌گیری شد. افزایش بلورش نمونه‌ها با افزایش غلظت کیتوسان به‌دلیل ماهیت بلوری کیتوسان و نه ایجاد نظم ساختاری جدید است. خواص گرمایی نمونه‌ها با گرماوزن‌سنجی (TGA) و گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC) بررسی شد. نتایج TGA نشان داد، پایداری گرمایی نمونه ۵، ۲۰ °C بیشتر از نمونه ۱ در هر دمای تخریب معین بود. همچنین آزمون DSC نشان داد، دمای T_g نمونه‌ها با افزایش مقدار کیتوسان بیشتر می‌شود که دلیل آن به بلورینگی بیشتر نمونه‌های

کلرید ایجاد شده بود.

سه نمونه انسولین خوراکی با دُز IU50 (نانوذرات آلژینات دارای انسولین با دُز IU50، نانوذرات آلژینات-پلی‌یورتان دارای انسولین با دُز IU50 و نانوذرات آلژینات-پلی‌یورتان دارای انسولین با دُز IU100 تهیه شدند) و با نمونه انسولین تزریقی با دُز IU5 مقایسه شدند. تزریق زیرپوستی انسولین باعث کاهش قند خون موش‌های دیابتی در 60 min و حداکثر کاهش سطح قند خون (سطح قند خون 102 mg/dL) به مدت 2 h پس از تزریق انسولین شد. سپس، سطح گلوکوز خون با گذشت زمان افزایش یافت و تقریباً به مدت 7-6 h پس از تزریق، به سطح پایه خود بازگشت. محلول انسولین خوراکی هیچ اثر شایان توجهی در موش‌های دیابتی نشان نداد. انسولین کپسول‌دار شده در نانوذرات PU-Alg در دُزهای IU50 و IU100، سطح گلوکوز خون را پس از مدت 8 h، به ترتیب به 101 و 121 mg/dL کاهش داد و این اثر حداقل تا مدت 13 h پایدار ماند. همچنین آثار کاهش قند خون موش‌های دیابتی هنگام استفاده از نانوذرات PU-Alg، 75٪، بیشتر از زمانی بود که از نانوذرات آلژینات به تنهایی استفاده شده بود [11].

همچنین، برای دستیابی به کیفیت بیشتر در کپسول‌دار کردن، رهایش پایدارتر و زیست‌فراهمی بیشتر انسولین در سامانه دارورسانی خوراکی، ساختار نانوذره هسته-پوسته طراحی شد که از آمیخته پلی‌یورتان-آلژینات به عنوان هسته و کیتوسان (CS) به عنوان پوسته استفاده شده بود [102]. از مزایای مدل‌های مختلف هسته-پوسته می‌توان به پایداری گرمایی و شیمیایی زیاد، سمیت یاخته‌ای کمتر، زیست‌سازگاری بهتر، پخش و پراکندگی بهتر و ترکیب بهتر با سایر مواد زیست‌فعال اشاره کرد [101]. رهایش انسولین از سه نمونه PU-Alg، PU-Alg/CS و PU-Alg/CS در pHهای متفاوت (1/2، 6/8 و 7/4) بررسی شد. رهایش انسولین از نانوذرات PU-Alg/CS با افزایش pH و گذشت زمان (طی مدت 20 h)، به طور یکنواخت افزایش یافت، در حالی که دو نمونه دیگر در pH=7/4، پس از گذشت 10 h، به طور ناگهانی مقدار ثابتی دارو آزاد کردند. زیست‌فراهمی نانوذرات PU-Alg/CS دارای انسولین، در بدن حیوان در مقایسه با کار قبلی گزارش شده 36٪/10 بهبود یافته بود. نانوذرات هسته-پوسته PU-Alg/CS به عنوان سامانه رهایش انسولین خوراکی در مطالعات بافت‌شناسی سمیتی از خود نشان ندادند. بازده بیش از 90٪ کپسول انسولین، تورم پایدار و رهایش کنترل‌شده انسولین باعث اثر بلندمدت کاهش قند خون موش‌های دیابتی شده بود [102]. Bhattacharyya و همکاران [101] ساختار هسته-پوسته دیگری نیز تهیه کردند که هسته از PU-CS و پوسته آن از PU-Alg تشکیل شده بود. زیست‌فراهمی

برای غشاهای PU/SA، PU/Gly، PU/TS-SA و به ترتیب 20، 69/1 و 88/2٪ به دست آمد. در نتیجه، نمونه PU/TS-SA به دلیل تخلخل مطلوب و آب‌دوستی زیاد می‌تواند گزینه مناسبی به عنوان غشایی با پایداری گرمایی مطلوب، خواص مکانیکی زیاد، پس‌زنی نمک زیاد و نفوذپذیری زیاد باشد.

۳-۴ نانو ساختارهای پلی‌یورتان-آلژینات

نانوذرات پلیمری، ذراتی هستند که به دلیل اندازه بسیار کوچک خود، نفوذپذیری بسیار زیاد با سرعت زیاد را در یاخته‌ها و بافت‌های زنده دارند. این ویژگی‌ها باعث می‌شود، نانوذرات پلیمری به عنوان حامل دارو، مواد آب‌گریز و مواد تابش‌دهنده استفاده شوند. همچنین، نانوذرات پلیمری در تولید نانوکامپوزیت‌ها، پوشش‌های نانو ساختار و مصنوعات پلیمری پیشرفته نقش مهمی دارند [99].

کاهش قند خون (hypoglycemia) ناشی از کمبود هورمون‌های انسولین ترشح‌شده از سلول‌های بتا-پانکراس یا مقاومت یاخته‌ها در برابر انسولین ترشح‌شده از بدن است که به عنوان دیابت شناخته می‌شود. مصرف انسولین خوراکی محدودیت‌هایی از جمله تخریب سریع انسولین به وسیله آنزیم‌های معده و لومن روده، نفوذپذیری ضعیف در روده و عدم وجود چربی‌دوستی (lipophilicity) دارد. بنابراین، سامانه سازگار با محیط معده و روده برای محافظت از انسولین به صورت داروی خوراکی ضروری است [100]. فرمول‌بندی‌های دارای نانوذرات به دلیل تماس نزدیک نانوکپسول‌های انسولینی با لایه مخاطی روده جذب زیادی دارند [101]. از مزایای نانوذرات پلیمری، نسبت سطح به حجم زیاد است که باعث حل‌پذیری سریع‌تر و ظرفیت جذب بیشتر برای بارگذاری سطحی، محافظت در برابر آنزیم‌های پروتئاز، افزایش چسبندگی مخاطی، افزایش احتباس در دستگاه گوارش، افزایش زیست‌فراهمی و تناسب مقدار دارو با سمیت کمتر می‌شود [102].

Bhattacharyya و همکاران [11] به منظور تهیه سامانه رهایش کنترل‌شده داروی انسولین به صورت خوراکی، از نانوذرات پلی‌یورتان-آلژینات کروی بارگذاری‌شده با انسولین استفاده کردند. این نانوذرات به عنوان حامل انسولین افزون بر حساسیت به pH محیط، دارای چسبندگی مخاطی زیاد، سمیت کم و ایمنی زیاد بودند. پلی‌یورتان با استفاده از بیس (2-هیدروکسی اتیل) ترفتالات (BHET)، پلی (اتیلن گلیکول) (PEG) و هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) سنتز شده بود. همچنین، BHET با گلیکول‌کافت ضایعات پلی (اتیلن ترفتالات) (PET) تهیه و کپسول‌دار کردن انسولین با نانوذرات پلی‌یورتان-آلژینات از تشکیل شبکه آلژینات با کلسیم

کربوکسیل در ساختار آلژینات از ۳/۴ تا ۴/۴ است، بدین معنی که شبکه با اتصال‌های عرضی فیزیکی در شرایط اسیدی باقی می‌ماند و با افزایش pH محیط تجزیه می‌شود. همچنین آزمون MTT نشان داد، هیدروژل‌های تهیه‌شده تکثیر یاخته‌ای بیشتری نسبت به نمونه کنترل دارند. این هیدروژل‌ها می‌توانند در زخم‌پوش و مهندسی بافت به کار گرفته شوند.

Paraskevopoulou و همکاران نیز [۱۲] ژل‌های مرطوب پلی‌یورتان-آلژینات تهیه کردند. در این پژوهش از تری‌ایزوسیانات آلیفاتیک برای سنتز پلی‌یورتان استفاده شد. تری‌ایزوسیانات با گروه‌های OH سطحی در ساختار آلژینات واکنش داده و گروه یورتانی را تشکیل دادند که لایه بسیار نازک نانومتری اما منسجم از پلی‌یورتان در سطح ساختار شبکه‌ای آلژینات تشکیل شد. پس از آن ژل مرطوب حاصل خشک شد و ایروژل پلی‌یورتان-آلژینات با نام X-آلژینات به دست آمد. در این پژوهش از دو نوع آلژینات استفاده شد، یکی با محتوای کم گلوکورونیک اسید (۳۵-۳۰٪) و دیگری با محتوای زیاد گلوکورونیک اسید (۶۵-۷۵٪). غلظت آلژینات و تری‌ایزوسیانات نیز به‌عنوان متغیرهای مستقل انتخاب شد. خواص مکانیکی ایروژل‌های حاصل زیر فشار بررسی شد. همه ایروژل‌ها یک ناحیه کشسان کوتاه (کرنش کمتر از ۵-۶٪) و سپس ناحیه تغییر شکل پلاستیک (بسته به ماهیت آلژینات ۳۵٪ و ۷۵٪ گلوکورونیک اسید) و غلظت تری‌ایزوسیانات، کشش فشاری تا ۸۰٪ برای ایروژل‌های آلژینات خالص و ۶۰٪ تا ۸۰٪ برای ایروژل‌های X-آلژینات) و به دنبال آن تراکم و سخت‌شدن غیرکشسان را نشان دادند. مدول یانگ برای ایروژل‌های X-آلژینات بیش از آلژینات خالص بود. مدول یانگ ایروژل‌های با چگالی ۳۵٪ گلوکورونیک اسید در مقایسه با ایروژل‌های آلی با چگالی مشابه ۲ تا ۳ برابر بیشتر بود و ایروژل‌های با چگالی ۷۵٪ گلوکورونیک اسید به‌همان اندازه یا بیشتر از ایروژل‌های آلی با چگالی مشابه هستند. براساس مقادیر مدول یانگ، تخمین سرعت صوت در ایروژل‌های X-آلژینات نشان می‌دهد، این مواد را می‌توان برای کاربردهای عایق صدا در نظر گرفت. همچنین X-آلژینات به‌عنوان عایق‌های گرمایی یا مواد مقاوم به شعله نیز قابل استفاده است.

همان‌طور که گفته شد، خواص مکانیکی ضعیف و نیز تبادل یونی کنترل‌ناپذیر هیدروژل‌های آلژینات، کاربردهای این نوع از پلیمرها را محدود می‌کند. ترابی و همکاران [۱۰۴] سامانه هیدروژل‌شونده درجا طراحی کردند که در آن آلژینات دی‌آلدئید (ADA) به مشتق یورتان بدون ایزوسیانات به‌کمک واکنش شیف باز جفت شده است (شکل ۵). پلی‌یورتان‌های بدون ایزوسیانات در توسعه مسیر حفاظت از محیط‌زیست مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است.

انسولین بارگذاری‌شده در این نانوذرات ۱۱/۶٪ بود که نسبت به ساختارهای قبلی بهبود شایان توجهی داشت.

۴-۴ هیدروژل پلی‌یورتان-آلژینات

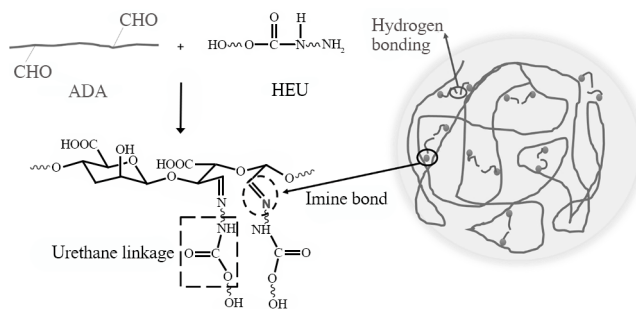
هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی آب‌دوست انبساط‌پذیر هستند که می‌توانند مقادیر زیادی آب را جذب کنند. آن‌ها از پلیمرهایی با پیوندهای عرضی شیمیایی یا فیزیکی تولید می‌شوند و می‌توانند در زمینه‌های مختلفی مانند دارورسانی، مهندسی بافت، جذب فلزات سنگین، زخم‌پوش و تهیه کاشتنه‌ها و عدسی‌های تماسی کاربرد داشته باشند. تعداد زیادی از پلیمرهای مختلف و راهکارهای ایجاد پیوند عرضی برای تهیه هیدروژل‌هایی با خواص و کاربردهای متنوع توسعه یافته‌اند. برای تهیه آن‌ها می‌توان از پلیمرهای طبیعی، سنتزی و مخلوطی از آن‌ها استفاده کرد. در بین پلیمرهای طبیعی، از سدیم آلژینات (SA) به‌طور گسترده‌تری نسبت به سایر پلیمرهای طبیعی استفاده شده است [۱۰۳].

Díez-García و همکاران [۱۰۳] با افزودن نانوذرات معدنی به آمیخته پلی‌یورتان-آلژینات خواص جدیدی را بررسی کردند. در این پژوهش، ابتدا TiO_2 به‌عنوان نانوذره معدنی در پلی‌یورتان بدون حلال آلی (پلی‌یورتان آب پایه) به‌طور مستقیم پراکنده شد. سپس، سدیم آلژینات و Ca^{2+} به محلول واکنش اضافه شد. مقادیر آلژینات استفاده‌شده ۲۰٪ و ۳۰٪ وزنی و مقدار TiO_2 ، ۸٪ وزنی بوده است. آزمون رئولوژیکی دینامیکی نشان داد، مدول ذخیره بیشتری نسبت به مدول اتلاف وجود دارد که حاکی از موفقیت‌آمیز بودن اتصال عرضی فیزیکی ژل‌های ساخته‌شده و ایجاد شبکه است. اما مقدار G' و G'' با افزایش مقدار SA و نیز با ادغام نانوذرات TiO_2 کاهش یافت. از طرفی پیوند عرضی با $\tan\delta$ مرتبط است و مقدار کمتر $\tan\delta$ نشان‌دهنده چگالی بیشتر پیوند عرضی است. در هیدروژل‌های بررسی‌شده، مقادیر $\tan\delta$ برای نمونه‌های دارای ۲۰٪ و ۳۰٪ وزنی آلژینات به ترتیب 0.07 ± 0.063 و 0.04 ± 0.055 بوده است. افزودن نانوذره TiO_2 باعث کاهش $\tan\delta$ به مقدار 0.033 ± 0.05 شد. دلیل کاهش مقدار $\tan\delta$ که حاکی از افزایش اتصال‌های عرضی پس از افزودن TiO_2 بوده این است که در سطح نانوذرات اکسیدی گروه‌های OH وجود دارند و پس از واکنش با آب و تجزیه شیمیایی آب تشکیل شده است، بدین معنی که نانوذرات TiO_2 که پیش از افزودن SA در پلی‌یورتان آب پایه پراکنده شده‌اند، می‌توانند پیوندهای هیدروژنی ایجاد کنند. هیدروژل‌های تهیه‌شده قابلیت تورم در محیط اسیدی را نشان دادند، اما زمانی که در محیط‌های خنثی و بازی غوطه‌ور شدند، یکپارچگی ساختاری خود را از دست دادند، زیرا pKa گروه‌های

زنجیره‌های پلی‌یورتان برای تشخیص دقیق‌تر پروتئین‌های خاص مفید بود و گزینش‌پذیری را بهبود داد. سازوکار تهیه هیدروژل شیمیایی پلی‌یورتان با کلسیم آلژینات (PU-g-CaA) در شکل ۶ نشان داده شده است. PU-g-CaA از رادیکال آزاد پلیمری شده است (شکل ۶). ابتدا آلژینات با آغازگر فعال شده و سپس درشت‌رادیکال‌ها روی گروه‌های هیدروکسیل ایجاد شدند. هنگامی که درجه پیوند افزایش می‌یابد، مکان‌های قابل دسترس‌تر و پایدارتر برای قرارگیری پروتئین‌ها در MIP ایجاد می‌شود که تشخیص دقیق‌تر و بهتری را ارائه می‌دهد. زنجیره‌های جانبی پیوندی باعث انتقال پروتئین در دانه‌های هیدروژل می‌شود. در نتیجه جذب غیراختصاصی کاهش می‌یابد که می‌تواند با کاهش ظرفیت جذب پلیمرهای غیرقابل مولکولی (NIP) تأیید شود [۱۰۵].

۴-۵ اسفنج پلی‌یورتان-آلژینات

اسفنج‌های پلی‌یورتانی (PUF) یکی از پرمصرف‌ترین حالت پلی‌یورتان‌ها هستند که به صورت اسفنج سخت و نرم وجود دارد. از جمله کاربرد اسفنج‌های سخت می‌توان به عایق‌بندی گرمایی در یخچال‌ها و ساختمان‌سازی و تا حدودی در صنعت خودروسازی اشاره کرد. اسفنج‌های نرم در صنایع مبلمان، خودرو، زخم‌پوش و بسته‌بندی کاربرد دارند [۵۸]. در تولید اسفنج از دو واکنش ژل‌شدن و اسفنجی‌شدن استفاده می‌شود. طی واکنش ژل‌شدن جرم مولکولی پلیمر افزایش می‌یابد و طی واکنش اسفنجی‌شدن، اسفنج انبساط می‌یابد. با تنظیم سرعت این دو واکنش می‌توان به خواص مدنظر در اسفنج دست یافت [۵۹]. Oh و همکاران [۳۹] در تهیه زخم‌پوش حساس به pH برای سامانه دارورسانی، اسفنج پلی‌یورتان را با

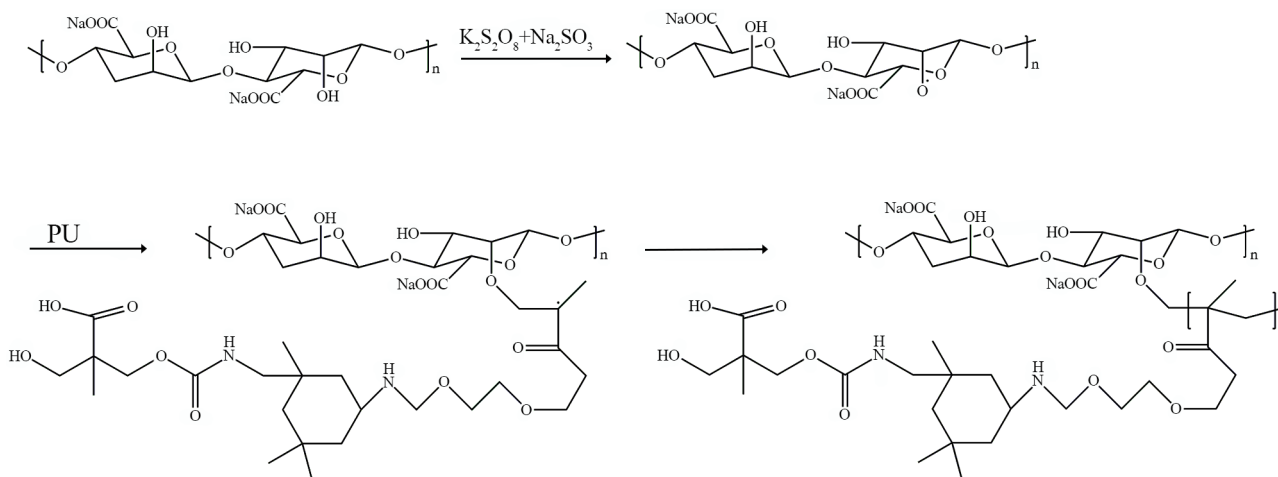


شکل ۵- سازوکار سنتز و ساختار میکروژل.

Fig. 5. Synthesis mechanism and microgel structure.

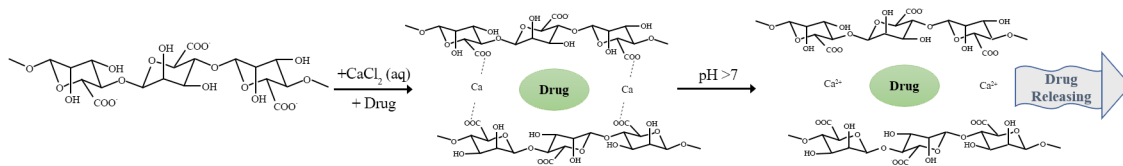
میکروژل‌های حاصل دارای قطر $4 \mu\text{m}$ ، زمان ژل‌شدن مناسب و زیست‌سازگاری بوده و در محیط آبی به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی اضافی پایدار هستند که از گروه‌های انتهایی هیدروکسیل و یورتان نشئت می‌گیرد.

پلیمرهای قالب مولکولی (MIP)، پلیمرهای شبکه‌ای هستند که برای شناسایی مولکول‌های کوچک مانند قندها، یون‌های فلزی و آمینواسیدها استفاده می‌شوند. تهیه MIP برای شناسایی پروتئین‌ها دشوار است، به دلیل حل‌پذیری کم و ساختار بزرگ و پیچیده‌ای که دارند. اما، هیدروژل‌های پلی‌یورتان-آلژینات مواد مناسبی هستند که این مشکل را حل کرده و امکان قرارگیری پروتئین‌ها در محیط آبی را فراهم می‌کند. Li و همکاران [۱۰۵] مجموعه‌ای از هیدروژل‌ها را از اتصال شیمیایی پلی‌یورتان با کلسیم آلژینات (PU-g-CaA) تهیه کردند که وجود پلی‌یورتان سبب بهبود پایداری مکانیکی و شیمیایی هیدروژل‌ها شد و سطحی نسبتاً ناهموارتر و متراکم‌تر از هیدروژل کلسیم آلژینات خالص ایجاد کرد.



شکل ۶- سازوکار سنتز هیدروژل PU-g-CaA.

Fig. 6. Synthesis mechanism of PU-g-CaA hydrogel.



شکل ۷- سازوکار حساسیت به pH هیدروژل آلژینات.

Fig. 7. pH sensitivity mechanism of alginate hydrogel.

ایجاد اتصال عرضی برای هیدروژل آلژینات CaCl_2 با غلظت ۱٪ بود. هنگامی که از الیاف کنفی، به‌عنوان تقویت‌کننده هیدروژل آلژینات استفاده شد، چسبندگی سطحی خوبی با ماتریس هیدروژل ایجاد کرد و خواص مکانیکی را بهبود بخشید. مقدار بهینه الیاف کنف ۱٪ وزنی هیدروژل آلژینات بود. با افزایش محتوای الیاف کنف تجمع افزایش یافت، در نتیجه موجب کاهش خواص مکانیکی هیدروژل آلژینات-کنف شد، زیرا درجه پراکندگی نقش مهمی در خواص مکانیکی دارد. اسفنج پلی‌یورتان تهیه‌شده آب‌دوست است و آب و محیط کشت را تا ۱۵ برابر وزن خود جذب می‌کند (جذب آب و محیط کشت اسفنج پلی‌یورتان به ترتیب ۱۵/۴ و ۱۴/۷ برابر وزن آن بود). در نتیجه، برای حفظ رطوبت محیط مناسب است و می‌تواند ترشح‌های اضافی را از محیط زخم خارج کند. نتایج آزمون کشش نشان داد، مقاومت کششی اسفنج‌های پلی‌یورتان که با آلژینات پیوند خورده‌اند، افزایش ۱۰۰٪ داشت. زیرا، هنگامی که تنش کششی به اسفنج پلی‌یورتان اعمال می‌شود، پیچ‌خوردگی‌های زنجیر آلژینات در اسفنج پلی‌یورتان می‌توانند باز و پلیمر کشیده شوند.

آلژینات به‌دلیل داشتن دو گروه هیدروکسیل در یک واحد و یک هیدروکسیل انتهایی زنجیر، قابلیت واکنش با اسفنج پلی‌یورتان به‌عنوان پلی‌ال و ایجاد اتصال‌های عرضی را دارد، این در حالی است که PEG فقط دارای دو گروه -OH در دو انتهای زنجیر است. بنابراین، با واکنش بین گروه -NCO- ایزوسیانات و گروه -OH- آلژینات پیوند یورتان تشکیل می‌شود. در نتیجه زمانی که آلژینات در واکنش یورتان به‌عنوان عامل ایجاد اتصال عرضی شرکت می‌کند، خواص مکانیکی اسفنج پلی‌یورتان را بهبود می‌دهد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویسی مشاهده شد، شکل منافذ اسفنج براساس مقدار آلژینات تغییر می‌کند. وقتی محتوای آلژینات افزایش یافت، شکل منافذ تقریباً کروی و یکنواخت بود. در حالی که با کاهش محتوای آلژینات، منافذ تغییر شکل پیدا کردند و به‌شکل کشیده‌تر درآمدند و وقتی آلژینات در فرمول‌بندی وجود نداشت، منافذ تقریباً تشکیل نشدند. این نتایج نشان داد، غلظت آلژینات برای پایداری ابعادی اسفنج مهم است [۱۰۷].

هیدروژل آلژینات-بتونیت (PABH) که دارای داروهای پروتئینی بود، اصلاح کردند. از آنجا که محیط اسیدی برای رهایش دارو از داخل این اسفنج لازم است و pH پوست انسان نیز اسیدی است، از همین‌رو دارو به‌طور مداوم رهایش می‌یابد و از رهایش ناگهانی دارو جلوگیری می‌شود. مقدار رهایش دارو از این حامل را نیز می‌توان با کنترل مقدار بتونیت تغییر داد.

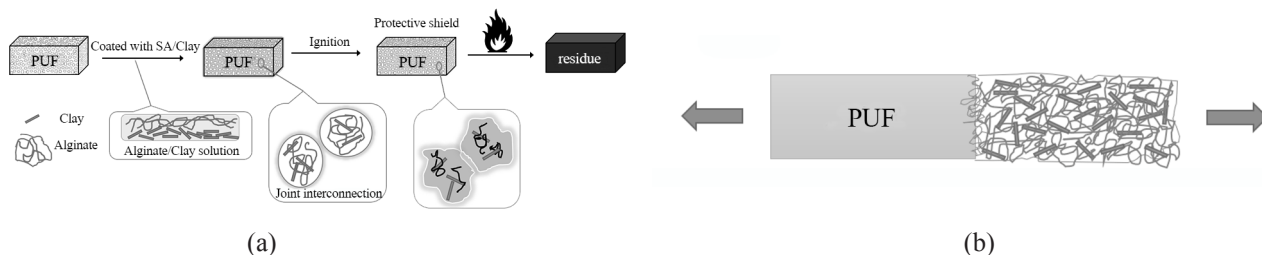
بتونیت پلیمر معدنی طبیعی است که خواص زیست‌شناختی مانند سمی‌نبودن، واکنش‌ناپذیری، جذب زیاد، قابلیت تورم و ویژگی‌های تشکیل کمپلکس را دارد. این ماده به‌دلیل قدرت جذب زیاد ماندگاری هیدروژل‌های دارویی را در بافت بدن انسان افزایش می‌دهد و هنگام پخش‌شدن در آب دارای بار الکتریکی می‌شود. همچنین به‌دلیل قابلیت جذب زیاد، دارو به‌خوبی جذب آن می‌شود و در نتیجه سرعت رهایش دارو را کاهش می‌دهد [۱۰۶].

سدیم آلژینات را می‌توان با پیوند عرضی با کاتیون‌های دو ظرفیتی (مانند Ca^{2+}) به هیدروژل تبدیل کرد (واکنش ۳).



در شرایط اسیدی (pH=۳-۴)، اتصال‌های عرضی آلژینات حفظ شده، در حالی که در شرایط خنثی یا بازی (pH ≤ ۷)، پیوند عرضی (به‌دلیل $\text{pKa} = 4/4$ تا $3/4$ گروه کربوکسیل) شکسته می‌شود و موجب گسستن هیدروژل و به‌دنبال آن آزادشدن دارو می‌شود. سازوکار حساسیت به pH هیدروژل آلژینات در شکل ۷ نشان داده شده است.

همکاران [۱۰۷] نیز در تهیه زخم‌پوش هوشمند برای رهایش گزینشی داروها در محدوده pH پوست آسیب‌دیده از آمیخته اسفنج پلی‌یورتان آب‌دوست و هیدروژل آلژینات حساس به pH استفاده کردند. در این پژوهش، از PEG با وزن مولکولی زیاد ($M_w = 2000$) به‌عنوان پلی‌ال، ۰ تا ۳۰٪ وزنی سدیم CaCl_2 ، $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ و CaH_2 با مقادیر ۰/۲۵ تا ۵٪ وزنی به‌عنوان عوامل ایجاد اتصال عرضی در تهیه هیدروژل آلژینات استفاده شد. از ۰/۲۵٪ تا ۴٪ وزنی الیاف کنفی نیز در هیدروژل آلژینات استفاده شد. براساس نتایج مناسب‌ترین عامل



شکل ۸- (a) طرحی از اسفنج پلی‌یورتان پوشش‌یافته با محلول آلژینات-رس مقاوم در برابر آتش با بازده زغالی زیاد و (b) نمونه نصف اسفنج پلی‌یورتان و نیمه ایروژل.

Fig. 8. (a) Alginate/clay solution-coated polyurethane foam structure that is fire resistant and has high char yield and (b) a sample of half PUF and half aerogel.

به همین دلیل از آن به‌عنوان پوشش استفاده می‌کنند. همچنین ایروژل آلژینات-رس حتی در اکسیژن خالص به‌طور خودبه‌خود خاموش می‌شود. افزایش ضخامت پوشش و محتوای رس LOI را افزایش می‌دهد و با سوختن پوشش‌های ژل آن‌ها شکل خود را حفظ کرده و از سوختن بخش داخلی اسفنج جلوگیری می‌کنند [۱۰۸].

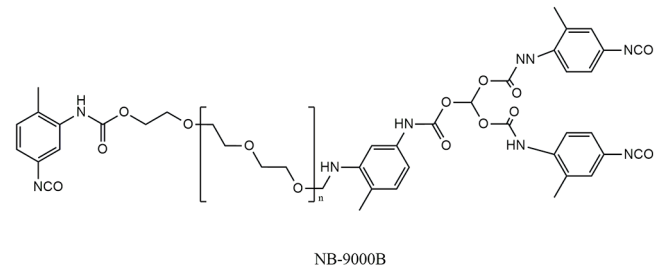
ساخت و استفاده از اسفنج‌های جاذب آلودگی‌های شیمیایی و نفتی روش مؤثری برای تصفیه آب‌ها و کمک به محیط‌زیست است. Sone و همکاران [۱۳] به دنبال یافتن روشی برای حذف سرب (II) از آب و پساب‌ها، اسفنج‌های آمیخته‌ای آلژینات-پلی‌یورتان (Alg/PUCF) را تهیه کردند. این اسفنج آب‌دوست و انعطاف‌پذیر بوده و ذرات آلژینات در دیواره‌های سلولی اسفنج به‌طور شیمیایی تثبیت شده‌اند. برای تعیین کمیت غلظت گروه‌های کربوکسیل از تیتر کردن اسید-باز استفاده شد، زیرا گروه‌های کربوکسیل که روی مولکول‌های آلژینات تثبیت شده در این اسفنج قرار دارند، موقعیت‌های اصلی برای اتصال Pb^{2+} هستند. برای وزن خشک Alg/PUCF بهینه‌شده، غلظت گروه‌های کربوکسیل $38.2 \pm 1.2 \mu g$ و وزن خشک Alg/PUCF بهینه‌سازی‌شده، ظرفیت جذب یون‌های Pb^{2+} در $1.0 g$ بود که نشان می‌دهد، سازوکار اساسی برای جذب یون‌های Pb^{2+} ، تبادل یونی بوده است. ظرفیت جذب این اسفنج به pH محلول نمونه بسیار حساس بود، به‌طوری که pHهای اسیدی ($3 >$) به‌طور شایان توجهی جذب را کاهش می‌داد. همچنین یون‌های مزاحم مانند Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Cd^{2+} نیز باعث کاهش گزینش‌پذیری و ظرفیت جذب Pb^{2+} می‌شدند؛ اما اثر pH بر مقدار ظرفیت جذب بیشتر از اثر یون‌های مزاحم بود. ساختار شیمیایی پیش‌پلیمر پلی‌یورتان در شکل ۹ نشان داده شده است. Nuthalapati و همکاران [۱۰۹] روشی ساده و مقرون‌به‌صرفه را برای تولید ماده نانوکامپوزیت سازگار با محیط‌زیست به‌منظور حذف کارآمد یون‌های فلزات سنگین ایجاد کردند. آن‌ها با

Chen و همکاران [۱۰۸] به‌منظور ساخت اسفنج‌های پلی‌یورتان مقاوم در برابر شعله از پوشش ایروژل آلژینات-رس با روش خشک‌کردن انجمادی استفاده کردند (شکل ۸ (a)). اسفنج پلی‌یورتان دارای ساختار متخلخل با اندازه منفذهای چند صد میکرون و ساختار ایروژل بین $10 \mu m$ تا $30 \mu m$ بود. ماتریس اسفنج پلی‌یورتان و پوشش‌های ایروژل به‌دلیل تزریق ایروژل به ساختار متخلخل اسفنج و ایجاد کشش طی فرایند خشک‌کردن انجمادی، برهم‌کنش‌های قوی دارند. اسفنج پلی‌یورتان و ایروژل هر دو پایداری گرمایی خوبی را نشان می‌دهند. آزمون سوختن نشان داد، مقدار شاخص اکسیژن حدی (LOI) و نشانگر دما-زمان (TTI) در اسفنج‌های پوشش‌یافته با ایروژل به‌مقدار شایان توجهی افزایش یافت (به‌ترتیب از ۱۷ تا ۶۰ و از ۱ تا ۱۰) و تولید HRR (Hardy-Rand-Rittler) (از ۳۲۳ تا ۱۱۰)، بازیابی شبیه‌سازی‌شده گرمایی (TSR) (از ۱۵۲۷ تا ۵۸۱)، CO_2 و CO نیز به‌طور شایان توجهی کاهش یافت. با توجه به اینکه کل رهایش گرمایی (THR) نمونه‌ها با پوشش ایروژل تغییر نکرده بود، می‌توان گفت، سازوکار ضدشعله به احتمال زیاد به‌دلیل کاهش سرعت انتشار شعله با ایجاد موانع گرمایی، عدم نفوذ اکسیژن و بهره‌خاکستری (پوشش سوخته ایروژل) است. در این پژوهش، به‌منظور اثبات برهم‌کنش قوی اسفنج پلی‌یورتان با ایروژل، آزمایشی طراحی شد که نیمه از نمونه از ایروژل ساخته شده بود و نیمه از اسفنج پلی‌یورتان خالص بود (شکل ۸ (b)). این نمونه زیر کشش قرار گرفت و مشاهده شد، محل اتصال این دو نمونه دچار گسستگی نمی‌شود که این موضوع بیان‌کننده برهم‌کنش قوی این دو ماده با یکدیگر است. اسفنج پلی‌یورتان و ایروژل هر دو دچار پارگی و شکستگی می‌شوند، اما نه در نقطه اتصال. طبق نتایج مقدار شاخص اکسیژن حدی (LOI) آلژینات زیاد است و

درشت مولکول‌های شبکه‌ای هستند که با پیوندهای غیرکوالانسی و گذرا به هم متصل شده‌اند. این گروه از پلیمرها دسته جالبی از مواد نرم هستند که دارای خواصی مانند پاسخگوبودن به محرک‌ها، خودترمیمی و حافظه‌دار شکلی هستند. پلی‌یورتان‌ها دسته مهمی از پلیمرهای ابرمولکولی هستند که در دهه‌های اخیر توسعه یافته‌اند. پلی‌یورتان‌های ابرمولکولی (SPU) از واکنش دی‌ال‌ها یا پلی‌ال‌ها با پلی‌ایزوسیانات‌ها و الکل‌ها یا آمین‌ها سنتز می‌شوند. مشخص شده است، خواص فیزیکی SPU به‌طور مستقیم با ماهیت گیرنده‌های پیوند هیدروژنی مرتبط است که از واکنش گروه‌های انتهایی ایزوسیانات و الکل‌ها یا آمین‌ها ایجاد می‌شوند [۱۱۱]. آلژینات نه تنها دارای دو گروه هیدروکسیل به‌ازای هر واحد است و می‌تواند به‌عنوان پلی‌ال مناسب در تولید پلی‌یورتان در نظر گرفته شود، بلکه گروه‌های کربوکسیلیک در ساختار شیمیایی آن وجود دارد که از آن برای ایجاد برهم‌کنش‌های یونی قوی استفاده می‌شود. بنابراین، پلی‌یورتان دارای آلژینات نه تنها محصول طبیعی خواهد بود، بلکه خواص گرمایی بهتری را در شرایط سنتز عاری از فلز واسطه نشان می‌دهد. پژوهشگران شبکه‌های پلی‌یورتانی ابرمولکولی دارای آلژینات آنیونی با وزن مولکولی زیاد از واکنش پلی‌آنیونی اصلاح‌شده شیمیایی و پیش‌پلیمر یورتان‌های کاتیونی خاتمه‌یافته در شرایط عاری از فلز واسطه تهیه کردند (شکل ۱۰). آلژینات که دارای گروه‌های کربوکسیلات است، به‌عنوان زنجیرافزا و بخش آنیونی شبکه SPU در نظر گرفته می‌شود. SPU‌های خطی دارای آلژینات خطی که اتصال عرضی با برهم‌کنش‌های یونی دارند، پایداری گرمایی بسیار زیاد را با دمای تجزیه (T_{10}) در حدود 500°C با کاهش وزن ۱۰٪ نشان می‌دهند [۱۴].

گفتنی است، آلژینات خالص در دمای کمتر از 100°C شروع به تجزیه شدن می‌کند و مقدار T_{10} آن در $122/3^{\circ}\text{C}$ رخ می‌دهد، در این مطالعه مقدار T_{10} آلژینات متصل‌شده به قطعات پلی‌یورتان کاتیونی تنها از واکنش گروه‌های هیدروکسیل و ایجاد پیوند کوالانسی بیش از 300°C بهبود یافته است. در حالی که پایداری گرمایی (T_{10}) برای پلی‌یورتان دارای نسبت مولی ۵۰:۵۰ آلژینات سولفات‌دار شده و پلی‌یورتان کاتیونی، تا 487°C افزایش یافت که نشان‌دهنده اثر شبکه‌ای شدن یونی ابرمولکولی بدون استفاده از پیوند عرضی شیمیایی، بر پایداری گرمایی پلی‌یورتان‌های خطی است [۱۴].

جدایی فازی آمیخته‌های پلی‌یورتان-آلژینات یکی از چالش‌هایی است که در این آمیخته‌ها مورد توجه است. بنابراین، پژوهشگران برای تهیه پلی‌یورتان‌های محلول دارای آلژینات در حلال‌های آلی بی‌پروتون، از واکنش پیش‌پلیمرهای خاتمه‌یافته با NCO- و دارای



شکل ۹- ساختارهای پیش‌پلیمر پلی‌یورتان NB-9000B.

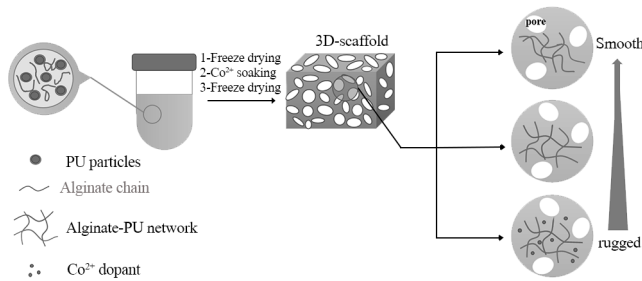
Fig 9. Structures of the polyurethane prepolymer NB-9000B.

اصلاح نانوذرات نقره با آلژینات و پوشش‌دهی آن روی اسفنج پلی‌یورتان، این ماده نانوکامپوزیت جدید (Alg@Ag/PU) را برای حذف یون‌های فلزات سنگین تهیه کردند. اسفنج تهیه‌شده به مدت ۲۴ h در معرض امواج فراصوت قرار گرفت و مشاهده شد، فقط ۱٪ از نقره‌های درون اسفنج از آن خارج شده است که این موضوع اتصال شیمیایی قوی نانوذرات آلژینات-نقره را با پلی‌یورتان تأیید کرد. بازده حذف یون‌های فلزات سنگین شامل کروم(III)، کادمیم(II)، آهن(II)، منگنز(II) و نیکل(II) با غلظت تقریبی ۱۰۰ mg/L با استفاده از نانوکامپوزیت‌های Alg@Ag/PU به‌کمک طیف‌سنجی UV-Vis و ICP-AES اندازه‌گیری شد. حداکثر مقدار جذب این جاذب طی مدت ۶ h به‌دست آمد و برای تمام یون‌ها مقادیر حذف بین ۸۰٪ تا ۹۰٪ بود. آزمایش‌ها نشان داد، pH بین ۶ و ۷ بهترین شرایط برای حذف یون‌هاست. از دیگر عوامل مؤثر بر مقدار حذف یون‌ها غلظت اولیه آن‌ها بود، غلظت‌های زیاد (۱۵۰ mg/L) باعث کاهش درصد بازده حذف یون‌ها شد. افزون بر این، نانوکامپوزیت Alg@Ag/PU قابلیت بازیافت عالی را برای حذف یون‌های فلزی حتی پس از پنج دوره نشان داد.

Maurya و همکاران [۱۱۰] برای تصفیه زیست‌شناختی فاضلاب‌های دارای رنگینه قرمز کنگو (CR) (رنگینه دی‌آزو که باعث آلودگی محیط‌زیست، کاهش نفوذ اکسیژن و نور خورشید به آب و اثر منفی بر زندگی آبزیان می‌شود) با استفاده از حامل‌های زیستی، اسفنج‌های پلی‌یورتان-آلژینات-کربن فعال طراحی کردند و ریزندامگان را روی این اسفنج تثبیت کردند. دلیل استفاده از اسفنج پلی‌یورتان در این پژوهش مقاومت شیمیایی عالی، تخلخل زیاد و پایداری، یک حامل با کیفیت برای تثبیت سلولی بوده است. قابلیت ژل‌شدن سدیم آلژینات به تثبیت سلول‌ها کمک می‌کند.

۴-۶ شبکه‌های ابرمولکولی پلی‌یورتان-آلژینات

شبکه‌های پلیمری ابرمولکولی، ساختارهای سه‌بعدی

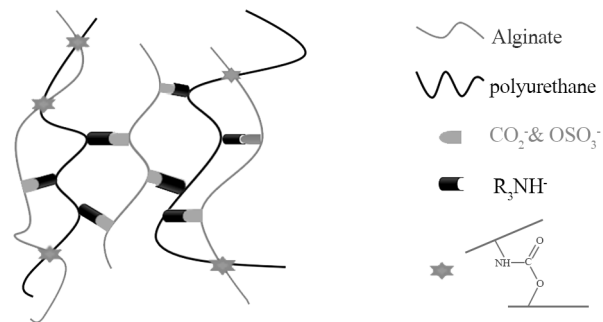


شکل ۱۱- تهیه داربست سه‌بعدی متخلخل آلژینات-پلی‌یورتان آب‌پایه دوپه‌شده با کبالت با سطح ناهموار.

Fig. 11. Preparation of 3D porous scaffold water-based cobalt/polyurethane doped alginate with rough surface.

می‌شوند، بلکه می‌توانند به‌عنوان ریزحامل‌ها برای انتشار سیگنال‌های شیمیایی یا زیست‌شناختی مانند یاخته‌ها، داروها، ژن‌ها و سایر عوامل فعال عمل کنند. در حال حاضر از پلیمرهای طبیعی (مانند، کلاژن، کیتوسان، فیبروئین ابریشم، هیالورونیک اسید و سدیم آلژینات) و پلیمرهای سنتزی (مانند، پلی‌کاپرولاکتون (PCL)، پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)، پلی‌لاکتیک-co-گلیکولیک اسید) (PLGA) و پلی‌یورتان (PU)) به‌عنوان جایگزین‌های زیست‌شناختی بسیار استفاده می‌شود که دو جنبه پیکربندی و زیست‌فعالی زیاد این مواد (پلی‌یورتان آب‌پایه) بر رفتار یاخته‌ها و ترمیم بافت بسیار مؤثر است [۱۱۳].

از جمله این داربست‌ها، داربست آمیخته‌ای آلژینات-پلی‌یورتان آب‌پایه دوپه‌شده با کبالت سه‌بعدی متخلخل است (شکل ۱۱) که Chen و همکاران [۱۵] طراحی کردند. این داربست‌ها در مقیاس نانو، ساختاری شبیه به صخره‌های مرجانی (coral reef) دارند. سدیم آلژینات که غنی از گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل است، از راه پیوندهای هیدروژنی برهم‌کنش قوی با پلی‌یورتان آب‌پایه ایجاد می‌کند. طی فرایند خشک‌کردن انجمادی سازگاری مخلوط کاهش یافته و جدایی فاز دو جزء در مخلوط افزایش می‌یابد و از تجمع آلژینات موج‌هایی روی سطح پلی‌یورتان ایجاد می‌شود که به تشکیل پیکربندی سطح موج‌دار (rugged surface topology) روی دیواره‌های داربست آمیخته‌ای پس از خشک‌کردن انجمادی منجر می‌شود. گروه‌های کربوکسیل فراوان روی داربست آمیخته‌ای، موقعیت‌های کوئوردیناسیون برای یون‌های کبالت را فراهم می‌کند. پس از دوپه‌شدن کبالت و خشک‌کردن انجمادی ثانویه، زبری سطح بیشتر تقویت شده و موجب تشکیل برخی از نانو‌ساختارها مانند گویچه‌ها (spherulites) و رشته‌ها، شبیه به سطح صخره‌های مرجانی ناهموار می‌شود. زبری سطح با افزایش محتوای آلژینات روند افزایشی نشان



شکل ۱۰- طرحی از برهم‌کنش زنجیرهای پلی‌یورتان با زنجیرهای آلژینات و آلژینات سولفات‌دارشده.

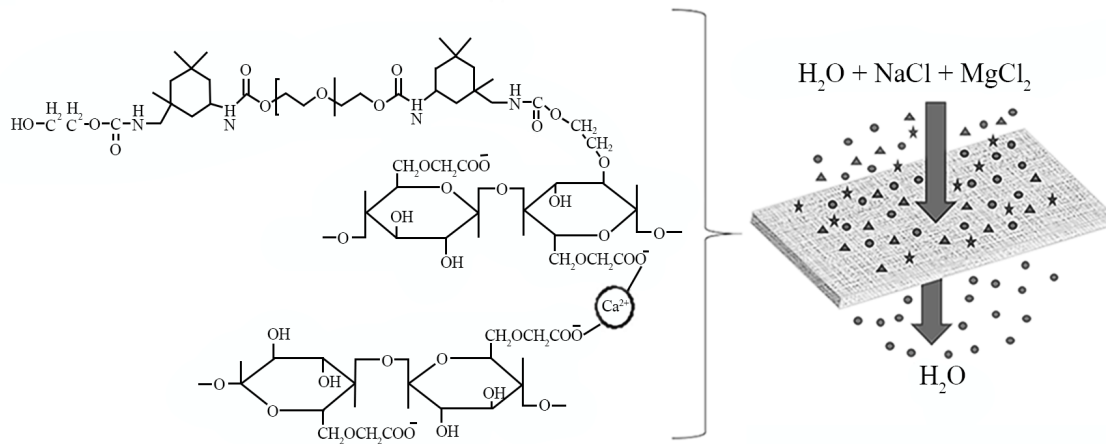
Fig. 10. Interactions of polyurethane chains with alginate and sulfated alginate chains.

گروه‌های آنیونی و تری‌بوتیل آمونیوم آلژینات (TBA-Alg) کاتیونی استفاده کردند. در این کار پژوهشگران در نمونه اول مقادیر مناسب ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (IPDI) و پلی‌(تترامتلین اتر گلیگول) (PTMEG) را در جو N_2 واکنش دادند تا پیش‌پلیمر خاتمه‌یافته با NCO- به‌دست آید. سپس، محلولی از دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) در N-متیل پیرولیدون (NMP) به واکنشگاه اضافه و گروه‌های کربوکسیلیک اسید DMPA را با افزودن تری‌اتیل آمین (TEA) خنثی کردند تا پلی‌یورتان آنیونی به‌دست آوردند. اما، در نمونه دوم پیش‌پلیمر را مانند نمونه اول سنتز کردند و با زنجیرافزای DMPA بدون خنثی‌سازی و TBA-Alg گسترش دادند [۱۱۲].

گفتنی است، وجود گروه عاملی آنیونی زنجیر اصلی پلی‌یورتان بر خواص گرمایی و شکل‌شناسی نمونه‌ها اثر می‌گذارد. پلی‌یورتان آنیونی که زنجیرهای آن‌ها با آلژینات کاتیونی گسترش یافته‌اند، شکل‌شناسی یکپارچه‌ای را حتی در مقیاس نانو نشان می‌دهند، در حالی که نمونه‌های غیریونی که زنجیرهای آن با TBA-Alg گسترش یافته‌اند، دارای ساختارهای تجمع‌یافته آلژینات در ماتریس پلی‌یورتانی هستند [۱۱۲].

۴-۷- داربست‌های متخلخل پلی‌یورتان-آلژینات

به‌کمک علم مهندسی بافت می‌توان جایگزین‌های زیست‌شناختی برای حفظ، بهبود یا بازسازی بافت‌ها یا اندام‌های آسیب‌دیده در داخل بدن ایجاد کرد. داربست‌ها به‌طور کلی به‌عنوان سازه سه‌بعدی با شبکه متخلخل سلسله‌مراتبی (hierarchical) شبیه به ماتریس برون‌یاخته‌ای (ECM) در نظر گرفته می‌شوند. این داربست‌ها نه تنها با داشتن استحکام مکانیکی مناسب، باعث نفوذ یاخته‌ها و رشد بافت‌ها



شکل ۱۲- ساختار غشاهای نانولیفی پلی‌یورتان-آلژینات.

Fig. 12. The structure of polyurethane/alginate nanofibrous membranes.

درون مولکولی قابلیت رسیدن به تنهایی را ندارند. Lu و همکاران [۱۱۴] با ترکیب سدیم آلژینات، پلی‌یورتان و کلسیم کلرید توانستند بر محدودیت‌های آلژینات در زمینه تولید نانوالیاف، از جمله نداشتن قابلیت ریسندگی و استحکام مکانیکی ضعیف غلبه کنند. در این پژوهش، با افزودن ۱۰٪ وزنی کلسیم کلرید به آلژینات (۳۰٪)-پلی‌یورتان استحکام مناسب برای تولید زخم‌پوش‌های الکترورسی شده متخلخل نامحلول در آب به دست آمد. هرچقدر کلسیم کلرید اضافه شده کمتر و مقدار سدیم در سدیم آلژینات بیشتر باشد، زخم‌پوش سختی کمتری دارد و در آب بیشتر حل می‌شود. در نتیجه به از دست دادن قابلیت محافظت از زخم و تخریب زخم‌پوش منجر می‌شود.

Khan و همکاران [۱۶] مجموعه‌ای از غشاهای نمک‌زدا نانولیفی پلی‌یورتان-آلژینات را با غلظت‌های ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱٪ وزنی آلژینات تهیه کردند. برای سنتز این غشا ابتدا پلی‌یورتان با انتهای ایزوسیاناتی تهیه و سپس آلژینات از راه گروه هیدروکسیل به ایزوسیانات انتهایی پیش‌پلیمر متصل شد (شکل ۱۲). قابلیت پس‌زنی نمک‌های NaCl و MgCl₂ تا ۰/۸٪ آلژینات بهبود یافت (به ترتیب از ۷۷٪ به ۹۴٪ و از ۸۲٪ به ۹۸٪ رسید). با توجه به مقادیر گفته شده، پس‌زنی یون‌های دوظرفیتی بهتر از یون‌های تک‌ظرفیتی بود. غشاهای مقاومت مؤثر در برابر کلر نشان دادند که ممکن است، پاسخی از پیوند هیدروژنی گسترده در میان قطعات پلی‌یورتان و آلژینات باشد. با افزایش مقدار آلژینات خاصیت ضدباکتریایی غشاهای نیز افزایش یافت که علت این موضوع را افزایش خاصیت آب‌دوستی بیان کردند.

این داربست‌ها می‌توانند رفتارهای زیست‌فیزیکی و زیست‌شیمیایی برای هدایت رفتار یاخته‌ای و رشد بافت ایجاد کنند. پیکربندی سطحی ناهموار شبیه به صخره‌های مرجانی و اثر زیست‌فعال کبات با یکدیگر هم‌افزایی کرده و موجب افزایش رشد عصب و کاهش پاسخ التهابی یاخته‌های عصبی می‌شود. کاهش بلورش و افزایش عملکرد جذب آب، داربستی با مقاومت مکانیکی مناسب، برای مطابقت با بافت‌های عصبی نرم حاصل می‌کند. نتایج آزمایش‌های یاخته‌های کشت شده در آزمایشگاه نشان داد، رشد یاخته‌های عصبی و سطوح انتقال پیام عصبی افزایش و پاسخ التهابی یاخته‌های عصبی کاهش یافته است. بنابراین، ساختار سطح و دوپه کردن کبات به صورت هم‌افزایی داربست متخلخل سه‌بعدی را برای بازسازی مسیر عصبی و مهار التهاب عصبی مفیدتر می‌کند. این یافته‌ها برای طراحی داربست‌های مهندسی بافت عصبی مفید است و قابلیت کاربرد را در ترمیم عصب دارد.

۴-۸ نانوالیاف پلی‌یورتان-آلژینات

برای کاربردهای زیست‌پزشکی و دارویی، نانوالیاف خالص پلی‌یورتان-آلژینات با روش الکترورسی بسیار مورد پژوهش قرار گرفته است. این روش به دلیل قابلیت تولید لیاف در مقیاس نانو که سطح زیادی دارند و سبب ایجاد ساختارهایی با قابلیت جذب استثنایی می‌شود، اجازه می‌دهد، مواد فعال زیست‌شناختی، دارویی (مانند ناپروکسن و سولفامورازول) و اسانس‌های ضدباکتریایی (مانند توکوفرول و اوژنول) روی نانوالیاف پلیمری قرار گیرند و کپسول‌دار شوند [۱۱۳]. زل آلژینات به دلیل داشتن پیوندهای هیدروژنی گسترده

۵- نتیجه گیری

دستیابی به خواص مطلوب در کاربردهای مختلف می‌شود. این زمینه پژوهشی می‌تواند در آینده‌ای نزدیک در صناعی چون بسته‌بندی، حمل‌ونقل و الکترونیک توسعه یابد. پس از آمیختن این دو پلیمر می‌توان به خواص بهینه‌ای از جمله کنترل ضعیف مکانیکی آلژینات یا کنترل زیست‌سازگاری پلی‌یورتان سنتزی از راه افزایش غلظت آلژینات دست یافت. زیست‌سازگاری این آمیخته‌ها موجب می‌شود، بتوان انواع گوناگونی از زخم‌پوش‌ها با قابلیت افزایش سرعت بهبود زخم به‌دلیل کاهش مرحله التهاب، افزایش رسوب کلاژن و شکل‌گیری بهتر عروق خونی ساخت. همچنین، در دارورسانی مانند رهایش کنترل‌شده داروی انسولین، این آمیخته نتایج به‌مراتب بهتری از انسولین تزریقی و اثر ماندگارتری را برای بیمار نشان می‌دهد. کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی به‌ویژه آلودگی آب‌ها نیز از جمله مواردی هستند که این آمیخته‌ها می‌توانند در آن مؤثر واقع شوند. ساخت اسفنج‌های جاذب یون‌ها، رنگ‌ها و روغن‌ها از ترکیب اسفنج پلی‌یورتان و ذرات آلژیناتی که در این بستر قرار گرفته‌اند، می‌تواند بخش عمده‌ای از مشکلات زیست‌محیطی را حل کند. همچنین، راه‌حل مشکلاتی که در زمینه تأمین آب شیرین برای آینده پیش‌بینی می‌شود، ساخت غشاهای نمک‌زدا خواهد بود. عایق‌ها و پوشش‌های نسوزی که از ترکیب آلژینات با پلی‌یورتان به‌دست خواهد آمد، نیز از پیشرفت‌های مهمی است که می‌تواند با جلوگیری از آتش‌سوزی، افزون بر کاهش خسارت‌های مالی، تلفات انسانی را به‌دلیل کاهش دود و گازهای سمی طی سوختن پلی‌یورتان‌ها کاهش دهد. به‌طور کلی، این آمیخته‌ها که موجب دستیابی به مواد با خواص بهینه می‌شوند، می‌توانند بخش زیادی از مشکلات انسان و محیط‌زیست را کاهش دهند. در راستای بازیافت یا استفاده دوباره از این آمیخته‌های پلیمری پژوهشگران و دانشمندان باید پژوهش‌های بیشتری را نیز مدنظر قرار دهند.

علائم اختصاری

Alg	Alginate	DMPA	Dimethylolpropionic acid
ASPU	Anionic supramolecular polyurethane	DMSO	Dimethyl sulfoxide
AWPU	Anionic waterborne polyurethane	ECM	Extracellular matrix
BDO	Butanediol	G	Guluronicacid
BHET	Bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate	Gly	Glycerol
CR	Congo red	HDI	Hexamethylene diisocyanate
CS	Chitosan	HPAEC-PAD	High-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection
CWPU	Cationic waterborne polyurethane	HMDA	Hexamethylene diamine
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane		

HRR	Hardy-Rand-Rittler	PTMEG	Poly(tetramethylene ether glycol)
HTPB	Hydroxyl-terminated polybutadiene	PTMG	Poly(tetramethylene glycol)
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry	PU	Polyurethane
IPN	Interpenetrating polymer network	PUD	Polyurethane dispersion
IU	International unit	PUF	Polyurethane foam
KDa	Kilo dalton	SA	Sodium alginate
LOI	Limiting oxygen index	SEC-MALS	Size exclusion chromatography with multi-angle static light scattering
M	Mannuronic acid	SPU	Supramolecular polyurethane
MDI	Methylene diphenyl diisocyanate	Tan δ	Tangent δ
MDEA	Methyldiethanolamine	TBAH	Tetrabutylammonium hydroxide
MIP	Molecularly imprinted polymer	TDI	Toluene diisocyanate
MTS	3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-5-(3-carboxymethoxyphenyl)-2-(4-sulfophenyl)-2h-tetrazolium	T _g	Glass transition temperature
NIP	Non-imprinted polymers	THR	Total heat release
PABH	pH-sensitive alginate/bentonite hydrogel	TSR	Thermally stimulated recovery
PCL	Polycaprolactone	TSTC[4]A	Tetrasodium thiacalix[4]arene tetrasulfonate
PEG	Poly(ethylene glycol)	TTI	Time temperature indicator
PET	Poly(ethylene terephthalate)	VOC	Volatile organic compounds
PLGA	Poly(lactic-co-glycolic acid)	WPU	Waterborne polyurethane
PPG	poly(propylene glycol)	WPUD	Waterborne polyurethane dispersion

۶- مراجع

1. Remya V., Patil D., Abitha V., Rane A.V., and Mishra R.K., Biobased Materials for Polyurethane Dispersions, *Chem. Int.*, **2**, 158-167, 2016.
2. Sionkowska A., Current Research on the Blends of Natural and Synthetic Polymers as New Biomaterials, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1254-1276, 2011.
3. Howard G.T., Biodegradation of Polyurethane: A Review, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **49**, 245-252, 2002.
4. Kulkarni Vishakha S., Butte Kishor D., and Rathod Sudha S., Natural Polymers—A Comprehensive Review, *Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci.*, **3**, 1597-1613, 2012.
5. Alves T.F., Morsink M., Batain F., Chaud N.V., Almeida T., Fernandes D.A., Silva C., Souto E.B., and Severino P., Applications of Natural, Semi-Synthetic, and Synthetic Polymers in Cosmetic Formulations, *Cosmetics*, **7**, 75, 2020.
6. Kucińska-Lipka J., Gubańska I., and Janik H., Polyurethanes Modified with Natural Polymers for Medical Application. Part 1. Polyurethane/Chitosan and Polyurethane/Collagen, *Polimery*, **58**, 678-684, 2013.
7. Ching S.H., Bansal N., and Bhandari B., Alginate Gel Particles—A Review of Production Techniques and Physical Properties, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **57**, 1133-1152, 2017.
8. Das A. and Mahanwar P., A Brief Discussion on Advances in Polyurethane Applications, *Adv. Indust. Eng. Polym. Res.*, **3**, 93-101, 2020.
9. Misbah Bhatti I.A., Zia K.M., Bhatti H.N., and Shahid M., Synthesis, Biological Efficiency Evaluation and Application of Sodium Alginate-Based Polyurethane Dispersions Using Cycloaliphatic Isocyanate, as Antibacterial Textile Coating, *J. Ind. Text.*, **50**, 1625-1642, 2021.
10. Mojerlou F., Lakouraj M.M., Barikani M., and Mohammadi A., Highly Efficient Polyurethane Membrane Based on Nanocomposite of Sulfonated Thiocalix[4]arene-Sodium Alginate for Desalination, *Carbohydr. Polym.*, **205**, 353-361,

- 2019.
11. Bhattacharyya A., Mukherjee D., Mishra R., and Kundu P.P., Development of pH Sensitive Polyurethane-Alginate Nanoparticles for Safe and Efficient Oral Insulin Delivery in Animal Models, *RSC Adv.*, **6**, 41835-41846, 2016.
 12. Paraskevopoulou P., Smirnova I., Athamneh T., Papastergiou M., Chriti D., Mali G., Cendak T., Chatzichristidi M., Raptopoulos G., and Gurikov P., Mechanically Strong Polyurea/Polyurethane-Cross-Linked Alginate Aerogels, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**, 1974-1988, 2020.
 13. Sone H., Fugetsu B., and Tanaka S., Selective Elimination of Lead (II) Ions by Alginate/Polyurethane Composite Foams, *J. Hazardous Mater.*, **162**, 423-429, 2009.
 14. Daemi H., Barikani M., and Sardon H., Transition-Metal-Free Synthesis of Supramolecular Ionic Alginate-Based Polyurethanes, *Carbohydr. Polym.*, **157**, 1949-1954, 2017.
 15. Chen Y., Long X., Lin W., Du B., Yin H., Lan W., Zhao D., Li Z., Li J., Luo F., and Tan H., Bioactive 3D Porous Cobalt-Doped Alginate/Waterborne Polyurethane Scaffolds with a Coral Reef-Like Rough Surface for Nerve Tissue Engineering Application, *J. Mater. Chem. B*, **9**, 322-335, 2021.
 16. Khan S.U., Sultan M., Islam A., Sabir A., Hafeez S., Bibi I., Ahmed M.N., Khan S.M., Khan R.U., and Iqbal M., Sodium Alginate Blended Membrane with Polyurethane: Desalination Performance and Antimicrobial Activity Evaluation, *Int. J. Biol. Macromol.*, **182**, 72-81, 2021.
 17. Guo L., Liang Z., Yang L., Du W., and Yu T., The Role of Natural Polymers in Bone Tissue Engineering, *J. Control. Release*, **338**, 571-82, 2021.
 18. Ganesan P., Natural and Biopolymer Curative Films for Wound Dressing Medical Applications, *Wound Medicine.*, **18**, 33-40, 2017.
 19. Rodrigues S., Cordeiro C., Seijo B., Remuñán-López C., and Grenha A., Hybrid Nanosystems Based on Natural Polymers as Protein Carriers for Respiratory Delivery: Stability and Toxicological Evaluation, *Carbohydr. Polym.*, **123**, 369-80, 2015.
 20. Balde A., Kim S-K., Benjakul S., and Nazeer RA., Pulmonary Drug Delivery Applications of Natural Polysaccharide Polymer Derived Nano/Micro-Carrier Systems: A Review, *Int. J. Biol. Macromol.*, **220**, 1464-79, 2022.
 21. Ornaghi Jr. H.L., Monticeli F.M., and Agnol LD., A Review on Polymers for Biomedical Applications on Hard and Soft Tissues and Prosthetic Limbs, *Polymers*, **15**, 4034, 2023.
 22. Lin X., Tsao C.T., Kyomoto M., and Zhang M., Injectable Natural Polymer Hydrogels for Treatment of Knee Osteoarthritis, *Adv. Healthc. Mater.*, **11**, 2101479, 2022.
 23. Gaggero G., Delucchi M., Allegretta G., Vicini S., and Botter R., Interaction of Sodium Alginate Thickener with Components of Architectural Water-Based Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **151**, 106016, 2021.
 24. Berardi A., Bauhuber S., Sawafta O., and Warnke G., Alginates as Tablet Disintegrants: Understanding Disintegration Mechanisms and Defining ranges of Applications, *Int. J. Pharm.*, **601**, 120512, 2021.
 25. Yang J.S., Jiang B., He W., and Xia Y.M., Hydrophobically Modified Alginate for Emulsion of Oil in Water, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 1503-1506, 2012.
 26. Aoyagi M. and Hiraguri T., Ultrasound Phantom Using Sodium Alginate as a Gelling Agent, *J. Ultrasound Med.*, **36**, 2345-53, 2017.
 27. Jeon O., Samorezov J.E., and Alsberg E., Single and Dual Crosslinked Oxidized Methacrylated Alginate/PEG Hydrogels for Bioadhesive Applications, *Acta Biomater.*, **10**, 47-55, 2014.
 28. Charlet K., Natural Fibres as Composite Reinforcement Materials: Description and New Sources, *Nat. Polym.*, **1**, 37-62, 2012.
 29. Thomas S., Visakh P., and Mathew A., *Advances in Natural Polymers*, 18th ed., Springer, Germany, **18**, 337-359, 2013.
 30. Shirwaikar A., Shirwaikar A., Prabu S.L., and Kumar G.A., Herbal Excipients in Novel Drug Delivery Systems, *Indian J. Pharm. Sci.*, **70**, 415-422, 2008.
 31. Sachan N.K., Pushkar S., Jha A., and Bhattacharya A., Sodium Alginate: The Wonder Polymer for Controlled Drug Delivery, *J. Pharm. Res.*, **2**, 1191-1199, 2009.
 32. Davis T.A., Llanes F., Volesky B., Diaz-Pulido G., McCook L., and Mucci A., ¹H-NMR Study of Na-Alginates Extracted from *Sargassum spp.* in Relation to Metal Biosorption, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **110**, 75-90, 2003.
 33. Aarstad O.A., Tøndervik A., Sletta H.V., and Skjåk-Bræk G., Alginate Sequencing: An Analysis of Block Distribution in Alginates Using Specific Alginate Degrading Enzymes, *Biomacromolecules*, **13**, 106-16, 2012.
 34. Liew C.V., Chan L.W., Ching A.L., and Heng P.W.S., Evaluation of Sodium Alginate as Drug Release Modifier in Matrix Tablets, *Int. J. Pharm.*, **309**, 25-37, 2006.
 35. Tønnesen H.H. and Karlsen J., Alginate in Drug Delivery Systems, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **28**, 621-630, 2002.

36. Daemi H., Barikani M., and Barmar M., Compatible Compositions Based on Aqueous Polyurethane Dispersions and Sodium Alginate, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 490-496, 2013.
37. Daemi H., Barikani M., and Barmar M., A Simple Approach for Morphology Tailoring of Alginate Particles by Manipulation Ionic Nature of Polyurethanes, *Int. J. Biol. Macromol.*, **66**, 212-220, 2014.
38. Zia K.M., Zia F., Zuber M., Rehman S., and Ahmad M.N., Alginate Based Polyurethanes: A Review of Recent Advances and Perspective, *Int. J. Biol. Macromol.*, **79**, 377-387, 2015.
39. Oh S.T., Kim W.R., Kim S.H., Chung Y.C., and Park J.S., The Preparation of Polyurethane Foam Combined with pH-Sensitive Alginate/Bentonite Hydrogel for Wound Dressings, *Fibers Polym.*, **12**, 159-165, 2011.
40. Daemi H., Mashayekhi M., and Modaress M.P., Facile Fabrication of Sulfated Alginate Electrospun Nanofibers, *Carbohydr. Polym.*, **198**, 481-485, 2018.
41. Fang D., Liu Y., Jiang S., Nie J., and Ma G., Effect of Intermolecular Interaction on Electrospinning of Sodium Alginate, *Carbohydr. Polym.*, **85**, 276-279, 2011.
42. Nie H., He A., Zheng J., Xu S., Li J., and Han C., Effects of Chain Conformation and Entanglement on the Electrospinning of Pure Alginate, *Biomacromolecules*, **9**, 1362-1365, 2008.
43. Huang Z.M., Zhang Y.Z., Kotaki M., and Ramakrishna S., A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 2223-2253, 2003.
44. Safi S., Morshed M., Hosseini Ravandi S., and Ghiaci M., Study of Electrospinning of Sodium Alginate, Blended Solutions of Sodium Alginate/Poly(vinyl alcohol) and Sodium Alginate/Poly(ethylene oxide), *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3245-3255, 2007.
45. Mohammadi H. and Mirzaei-Qalee-Qobadi M., Removal of Chromium Ion from Aqueous Solutions by Sodium Alginate/Zeolite Polymer Hydrogel, *4th Int. Conf. Recent Innov. Chem. Chem. Eng.*, 2016.
46. Darvishi-Cheshmeh-Soltani R., Godini H., Ghanadzadeh M.J., Rajaei M.S., and Safari M., Application of Stabilized Silica Nanopowder in Alginate for Cadmium Absorption from Aqueous Solutions, *J. Water Wastwater (in Persian)*, **26**, 2-10, 2014.
47. Hosseini F., Rashidzadeh B., Rahman Panah A., and Razmian Gh., Using Alginate-Graphene Oxide Magnetic Beads to Remove Zn²⁺ Cations in Aqueous Solutions, *2nd Nat. Cong. Chem. Nanochem. Res. Technol.*, 2018.
48. Hosseinzadeh H. and Ahmadi A., Synthesis of Nanocomposite Hydrogel Based on Sodium Alginate for Effective Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions and Antibacterial Applications, *J. Polym. Sci. Technol.*, **31**, 186-202, 2018.
49. Tahmasebi K., Rezaei Kalantari R., Esrafil A., and Mazlomi S., Immobilization of Saccharomyces Cerevisiae Yeast on Alginate Substrate to Remove Ibuprofen from Aqueous Solutions, *Environ. Health Eng.*, **7**, 477-494, 2019.
50. Rostami Z., Tabarsa M., and Rezaei M., Determining the Antioxidant Properties of Soluble Alginate Extracted from the Brown Alga Calpomenia Peregrina, 4th, *Int. Conf. New Idea. Ag. Envir. Tourism*, 2015.
51. de Oliveira Filho J.G., Rodrigues J.M., Valadares A.C.F., de Almeida A.B., de Lima T.M., Takeuchi K.P., and Egea M.B., Active Food Packaging: Alginate Films with Cottonseed Protein Hydrolysates, *Food Hydrocoll.*, **92**, 267-275, 2019.
52. Senturk Parreidt T., Müller K., and Schmid M., Alginate-Based Edible Films and Coatings for Food Packaging Applications, *Foods*, **7**, 170, 2018.
53. Lee K.Y. and Mooney D.J., Alginate: Properties and Biomedical Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 106-126, 2012.
54. Bennacef C., Desobry-Banon S., Probst L., and Desobry S., Advances on Alginate Use for Spherification to Encapsulate Biomolecules, *Food Hydrocoll.*, **118**, 106782, 2021.
55. Jain D. and Bar-Shalom D., Alginate Drug Delivery Systems: Application in Context of Pharmaceutical and Biomedical Research, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **40**, 1576-1584, 2014.
56. Akindoyo J.O., Beg M., Ghazali S., Islam M.R., Jeyaratnam N., and Yuvaraj A.R., Polyurethane Types, Synthesis and Applications—A Review, *Rsc. Adv.*, **6**, 114453-114482, 2016.
57. Suleman S., Khan S.M., Gull N., Aleem W., Shafiq M., and Jamil T., A Comprehensive Short Review on Polyurethane Foam, *Int. J. Innov. Sci. Res.*, **12**, 165-169, 2014.
58. Somarathna H., Raman S., Mohotti D., Mutalib A., and Badri K., The Use of Polyurethane for Structural and Infrastructural Engineering Applications: A State-of-the-Art Review, *Constr. Build. Mater.*, **190**, 995-1014, 2018.
59. Shokrolahi F., Yeganeh H., and Mirzadeh H., Simple and Versatile Method for the One-Pot Synthesis of Segmented Poly(urethane urea)s via in Situ-Formed AB-Type Macromonomers, *Polym. Int.*, **60**, 620-629, 2011.
60. Meier-Westhues U., *Polyurethane: Lacke, Kleb-und Dichtstoffe*, Vincentz Network GmbH and Co KG, 2007.
61. Petrović Z.S. and Ferguson J., Polyurethane Elastomers, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 695-836, 1991.

62. Gwon J.G., Kim S.K., and Kim J.H., Development of Cell Morphologies in Manufacturing Flexible Polyurethane Urea Foams as Sound Absorption Materials, *J. Porous Mater.*, **23**, 465-473, 2016.
63. Silva A.L. and Bordado J.C., Recent Developments in Polyurethane Catalysis: Catalytic Mechanisms Review, *Catal. Rev.*, **46**, 31-51, 2004.
64. Zia K.M., Bhatti H.N., and Bhatti I.A., Methods for Polyurethane and Polyurethane Composites, Recycling and Recovery: A Review, *React. Funct. Polym.*, **67**, 675-692, 2007.
65. Hepburn C., *Polyurethane Elastomers*, Springer Science and Business Media, 2012.
66. Meier-Westhues U., *Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants*, Vincentz Network GmbH, 2007.
67. Panda S.S., Panda B.P., Nayak S.K., and Mohanty S., A Review on Waterborne Thermosetting Polyurethane Coatings Based on Castor Oil: Synthesis, Characterization, and Application, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **57**, 500-522, 2018.
68. Mohammadi A., Barikani M., and Barmar M., Effect of Surface Modification of Fe₃O₄ Nanoparticles on Thermal and Mechanical Properties of Magnetic Polyurethane Elastomer Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **48**, 7493-7502, 2013.
69. Mohammadi A., Doctorsafaei A.H., and Zia K.M., Alginate/calix[4]arenes Modified Graphene Oxide Nanocomposite Beads: Preparation, Characterization, and Dye Adsorption Studies, *Int. J. Biol. Macromol.*, **120**, 1353-1361, 2018.
70. Mohammadi A., Barikani M., and Lakouraj M.M., Biocompatible Polyurethane/Thiacalix[4]arenes Functionalized Fe₃O₄ Magnetic Nanocomposites: Synthesis and Properties, *Mater. Sci. Eng., C*, **66**, 106-118, 2016.
71. Mohammadi A., Barikani M., and Barmar M., Effect of Polyol Structure on the Properties of the Resultant Magnetic Polyurethane Elastomer Nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.*, **24**, 978-985, 2013.
72. Defonseka C., *Practical Guide to Flexible Polyurethane Foams*, Smithers Rapra, 2013.
73. Mohammadi A., Lakouraj M.M., and Barikani M., Waterborne Polyurethanes Based on Macrocyclic Thiacalix[4]arenes as Novel Emulsifiers: Synthesis, Characterization and Anti-Corrosion Properties, *RSC Adv.*, **6**, 87539-87554, 2016.
74. Tabasum S., Noreen A., Maqsood M.F., Umar H., Akram N., Chatha S.A., and Zia K.M., A Review on Versatile Applications of Blends and Composites of Pullulan with Natural and Synthetic Polymers, *Int. J. Biol. Macromol.*, **120**, 603-632, 2018.
75. Honarkar H., Waterborne Polyurethanes: A Review, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **39**, 507-516, 2018.
76. Honarkar H., Barmar M., Barikani M., and Shokrollahi P., Synthesis and Characterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Based Waterborne Polyurethane Nanocomposites, *KR. J. Chem. Eng.*, **33**, 319-329, 2016.
77. Mohammadi A., Doctorsafaei A.H., Burujeny S.B., Rudbari H.A., Kordestani N., and Najafabadi S.A., Silver (I) Complex with a Schiff Base Ligand Extended Waterborne Polyurethane: A Developed Strategy to Obtain a Highly Stable Antibacterial Dispersion Impregnated with In Situ Formed Silver Nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, **381**, 122776, 2020.
78. Mohammadi A., Hosseini D., Isfahani A. P., Dehghani Z., and Shams E., Waterborne Polyurethane Nanocomposite Incorporated with Phytic Acid Intercalated Layered Double Hydroxides: A Highly Stable Aqueous Dispersion with Desired Corrosion Protection Capability, *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 4014-4028, 2021.
79. Honarkar H., Barmar M., and Barikani M., Synthesis, Characterization and Properties of Waterborne Polyurethanes Based on Two Different Ionic Centers, *Fibers Polym.*, **16**, 718-725, 2015.
80. Ding Y., Sun Z., Shi R., Cui H., Liu Y., Mao H., Wang B., Zhu D., and Yan F., Integrated Endotoxin Adsorption and Antibacterial Properties of Cationic Polyurethane Foams for Wound Healing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 2860-2869, 2018.
81. Bankoti K., Rameshbabu A.P., Datta S., Maity P.P., Goswami P., Datta P., Ghosh S.K., Mitra A., and Dhara S., Accelerated Healing of Full Thickness Dermal Wounds by Macroporous Waterborne Polyurethane-Chitosan Hydrogel Scaffolds, *Mater. Sci. Eng., C*, **81**, 133-143, 2017.
82. Liu N., Zhao Y., Kang M., Wang J., Wang X., Feng Y., Yin N., and Li Q., The Effects of the Molecular Weight and Structure of Polycarbonatediols on the Properties of Waterborne Polyurethanes, *Prog. Org. Coat.*, **82**, 46-56, 2015.
83. Tripathi S., Mehrotra G., and Dutta P., Physicochemical and Bioactivity of Cross-Linked Chitosan-PVA Film for Food Packaging Applications, *Int. J. Biol. Macromol.*, **45**, 372-376, 2009.
84. Kim B., Aqueous Polyurethane Dispersions, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 599-611, 1996.
85. Barni A. and Levi M., Aqueous Polyurethane Dispersions: A Comparative Study of Polymerization Processes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 716-723, 2003.

86. Wang X., Zhang Y., Liang H., Zhou X., Fang C., Zhang C., and Luo Y., Synthesis and Properties of Castor Oil-Based Waterborne Polyurethane/Sodium Alginate Composites with Tunable Properties, *Carbohydr. Polym.*, **208**, 391-397, 2019.
87. Varaprasad K., Jayaramudu T., Kanikireddy V., Toro C., and Sadiku ER., Alginate-Based Composite Materials for Wound Dressing Application: A Mini Review, *Carbohydr. Polym.*, **236**, 116025, 2020.
88. Hosseini Salekdeh S.S., Daemi H., Zare-Gachi M., Rajabi S., Bazgir F., Aghdami N., Nourbakhsh M.S., and Baharvand H., Assessment of the Efficacy of Tributylammonium Alginate Surface-Modified Polyurethane as an Antibacterial Elastomeric Wound Dressing for Both Noninfected and Infected Full-Thickness Wounds, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 3393-3406, 2019.
89. Colak S., Nelson C.F., Nüsslein K., and Tew G.N., Hydrophilic Modifications of an Amphiphilic Polynorbornene and the Effects on Its Hemolytic and Antibacterial Activity, *Biomacromolecules*, **10**, 353-359, 2009.
90. Xue Y., Xiao H., and Zhang Y., Antimicrobial Polymeric Materials with Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts, *Int. J. Mol. Sci.*, **16**, 3626-3655, 2015.
91. Claudio-Rizo J.A., Escobedo-Estrada N., Carrillo-Cortes S.L., Cabrera-Munguía D.A., Flores-Guía T.E., and Becerra-Rodriguez J.J., Highly Absorbent Hydrogels Comprised from Interpenetrated Networks of Alginate-Polyurethane for Biomedical Applications, *J. Mater. Sci., Mater. Med.*, **32**, 70, 2021.
92. Wang S., Zhang Y., Yang L., Zhu Q., Ma Q., Wang R., Zhang C., and Zhang Z., Indoxacarb-Loaded Anionic Polyurethane Blend with Sodium Alginate Improves pH Sensitivity and Ecological Security for Potential Application in Agriculture, *Polymers*, **12**, 1135, 2020.
93. Lee D. W., Kim H.N., and Lee D.S., Introduction of Reversible Urethane Bonds Based on Vanillyl Alcohol for Efficient Self-Healing of Polyurethane Elastomers, *Molecules*, **24**, 2201, 2019.
94. Honarkar H. and Barikani M., Applications of Biopolymers I: Chitosan, *Monatsh. Chem.*, **140**, 1403-1420, 2009.
95. Zia K.M., Anjum S., Zuber M., Mujahid M., and Jamil T., Synthesis and Molecular Characterization of Chitosan Based Polyurethane Elastomers Using Aromatic Diisocyanate, *Int. J. Biol. Macromol.*, **66**, 26-32, 2014.
96. Zafar K., Zia K.M., Alzhrani R.M., Almalki A.H., and Alshehri S., Biocompatibility and Hemolytic Activity Studies of Synthesized Alginate-Based Polyurethanes, *Polymers*, **14**, 2091, 2022.
97. Rizwan M., Zia K.M., Javaid M.A., Zuber M., Aftab W., and Rehman S., Synthesis and Molecular Characterization of Chitosan/Alginate Blends Based Polyurethanes Biocomposites, *Int. J. Biol. Macromol.*, **180**, 324-331, 2021.
98. Mostafavi A., Daemi H., Rajabi S., and Baharvand H., Highly Tough and Ultrafast Self-Healable Dual Physically Crosslinked Sulfated Alginate-Based Polyurethane Elastomers for Vascular Tissue Engineering, *Carbohydr. Polym.*, **257**, 117632, 2021.
99. Mohammadi A., Daemi H., and Barikani M., Fast Removal of Malachite Green Dye Using Novel Superparamagnetic Sodium Alginate-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles, *Int. J. Biol. Macromol.*, **69**, 447-455, 2014.
100. Najafzadeh H., Kooshapur H., and Kianidehkordi F., Evaluation of an Oral Insulin Formulation in Normal and Diabetic Rats, *Indian J. pharmacol.*, **44**, 103, 2012.
101. Bhattacharyya A., Nasim F., Mishra R., Bharti R.P., and Kundu P.P., Polyurethane-Incorporated Chitosan/Alginate Core-Shell Nanoparticles for Controlled Oral Insulin Delivery, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46365, 2018.
102. Bhattacharyya A., Mukherjee D., Mishra R., and Kundu P.P., Preparation of Polyurethane-Alginate/Chitosan Core Shell Nanoparticles for the Purpose of Oral Insulin Delivery, *Eur. Polym. J.*, **92**, 294-313, 2017.
103. Diez-García I., de Costa Lemma M. R., Barud H. S., Eceiza A., and Tercjak A., Hydrogels Based on Waterborne Poly(urethane-urea)s by Physically Cross-Linking with Sodium Alginate and Calcium Chloride, *Carbohydr. Polym.*, **250**, 116940, 2020.
104. Torabi A., Sahraro M., Barikani M., and Daemi H., Green Synthesis of In Situ Forming Alginate-Urethane Hydrogel through Schiff Base Reaction, *Mater. Lett.*, **254**, 194-197, 2019.
105. Li L., Ying X., Liu J., Li X., and Zhang W., Molecularly Imprinted Polyurethane Grafted Calcium Alginate Hydrogel with Specific Recognition for Proteins, *Mater. Lett.*, **143**, 248-251, 2015.
106. Oh S.T., Kwon O.J., Chun B.C., Cho J.W., and Park J.S., The Effect of Bentonite Concentration on the Drug Delivery Efficacy of a pH-Sensitive Alginate/Bentonite Hydrogel, *Fibers Polym.*, **10**, 21-26, 2009.
107. Oh S.T., Kim S.H., Jeong H.Y., Lee J.M., Cho J.W., and Park J.S., The Mechanical Properties of Polyurethane Foam Wound Dressing Hybridized with Alginate Hydrogel and Jute Fiber, *Fibers Polym.*, **14**, 173-181, 2013.

108. Chen H.B., Shen P., Chen M.J., Zhao H.B., and Schiraldi D.A., Highly Efficient Flame Retardant Polyurethane Foam with Alginate/Clay Aerogel Coating, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 32557-32564, 2016.
109. Nuthalapati K., Sheng Y.J., and Tsao H.K., Ag NPs-Coated Polyurethane Sponge as a Water Filter for Removal of Toxic Metal Ions at High Concentrations, *Chemosphere*, **343**, 140266, 2023.
110. Maurya K.L., Swain G., Sonwani R.K., Verma A., and Singh R.S., Biodegradation of Congo Red Dye Using Polyurethane Foam-Based Biocarrier Combined with Activated Carbon and Sodium Alginate: Batch and Continuous Study, *Bioresour. Technol.*, **351**, 126999, 2022.
111. Feula A., Tang X., Giannakopoulos I., Chippindale A.M., Hamley I.W., Greco F., Buckley C.P., Siviour C.R., and Hayes W., An Adhesive Elastomeric Supramolecular Polyurethane Healable at Body Temperature, *Chem. Sci.*, **7**, 4291-4300, 2016.
112. Daemi H. and Barikani M., Molecular Engineering of Manipulated Alginate-Based Polyurethanes, *Carbohydr. Polym.*, **112**, 638-647, 2014.
113. Wróblewska-Krepsztul J., Rydzkowski T., Michalska-Požoga I., and Thakur V.K., Biopolymers for Biomedical and Pharmaceutical Applications: Recent Advances and Overview of Alginate Electrospinning, *Nanomaterials*, **9**, 404, 2019.
114. Lu W.C., Chuang F.S., Venkatesan M., Cho C.J., Chen P.Y., Tzeng Y.R., Yu Y.Y., Rwei S.P., and Kuo C.C., Synthesis of Water Resistance and Moisture-Permeable Nanofiber Using Sodium Alginate-Functionalized Waterborne Polyurethane, *Polymers*, **12**, 2882, 2020.