

Synthesis and Characterization of Self-Healing, Dual-Network Hydrogels Based on Poly(vinyl alcohol): Structure-Property Relationships in a Viscoelastic System

Homa Etemadi Moghaddam, Mahsa Baghban Salehi*

Department of Petroleum and Chemical Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Research
Center of Iran, Postal Code: 1497716320, Tehran, Iran

Received: 30 December 2024, accepted: 15 March 2025

ABSTRACT

Keywords:

self-healing,
hydrogel,
dual-network,
viscoelastic,
rheology

Hypothesis: Dual-network hydrogels, created by combining two interpenetrating polymer networks, demonstrate improved mechanical stability and self-healing properties due to the presence of reversible dynamic bonds. These bonds allow the hydrogel to regain its original structure after suffering damage or stress. The distinctive characteristics of this type of hydrogel offer significant potential for a variety of applications in fields such as medicine, materials engineering, and developed technology.

Methods: This study developed and investigated a self-healing hydrogel with a reversible dual-network structure made from polyvinyl alcohol (PVA) and varying amounts of acrylamide (AM). The hydrogel was synthesized using PVA, AM, borax as a crosslinker, and iron (III) ions, with ammonium persulfate (APS) serving as a radical polymerization initiator. To evaluate the structure, morphology, and performance of the synthesized hydrogel, several tests were conducted, including Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) for microscopic surface morphology analysis, thermogravimetric analysis (TGA), swelling behavior (in distilled water and 0.9% by wt saline solution), rheological measurements, and assessments of the hydrogel's self-healing capability.

Findings: The results of the FTIR analysis confirmed the formation of the hydrogel structure and the presence of functional groups. SEM images showed that as the concentration of acrylamide (AM) increased, the hydrogel's structure changed from a smooth, non-porous surface to a mesoporous and homogeneous structure. At even higher concentrations of AM, a more compact and dense structure was observed due to increased crosslinking density. Swelling behavior tests indicated that the PVA/PAM_{0.5} sample exhibited the highest equilibrium swelling. TGA results confirmed that the thermal stability of the hydrogels improved with higher concentrations of AM. Rheological evaluations revealed that the PVA/PAM_{0.5} hydrogel maintained its viscoelastic properties and fully recovered its structure after mechanical degradation. Additionally, it demonstrated self-healing capabilities within 2 h at ambient temperature, without external stimulation.

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.bsalehi@ccerci.ac.ir

Please cite this article using:

Etemadi Moghaddam H., Baghban Salehi M., Synthesis and Characterization of Self-Healing, Dual-Network Hydrogels Based on Poly(vinyl alcohol): Structure-Property Relationships in a Viscoelastic System, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 37, 377-390, 2024.

ساخت و شناسایی هیدروژل‌های شبکه دوگانه خودترمیم بر پایه پلی(وینیل الکل):

ارتباط ساختار-خواص در سامانه گرانروکشسان

هما اعتمادی مقدم، مهسا باغبان صالحی*

تهران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، پژوهشکده مهندسی شیمی و نفت، کد پستی ۱۴۹۷۷۱۶۳۲۰

دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۰، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۲۵

چکیده

فرضیه: هیدروژل‌های شبکه دوگانه با ترکیب دو شبکه پلیمری درهم‌نقوذی، نه تنها از نظر مکانیکی پایدار هستند، بلکه قابلیت خودترمیمی را نیز با استفاده از پیوندهای دینامیکی برگشت پذیر فراهم می‌کنند. این پیوندها به هیدروژل‌ها امکان می‌دهند، پس از آسیب یا تنش به حالت اولیه خود برگردند و ساختار خود را بازسازی کنند. ویژگی‌های خاص این نوع هیدروژل‌ها می‌تواند کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های پزشکی، مهندسی مواد و فناوری‌های پیشرفته داشته باشد.

روش‌ها: در این مطالعه، هیدروژل‌های خودترمیم با ساختار شبکه دوگانه برگشت پذیر بر پایه (پلی وینیل الکل) (PVA) و با استفاده از مقادیر متفاوت آکریل آمید (AM) بررسی شد. هیدروژل خودترمیم از PVA، مونومر AM، شبکه‌ای کننده بوراکس و یون‌های Fe^{3+} در مجاورت آمونیوم پرسولفات (APS) به عنوان آغازگر پلیمر شدن رادیکال آزاد، تهیه شد. به منظور ارزیابی ساختار، شکل‌شناسی و عملکرد هیدروژل‌های سنتز شده، آزمون‌های طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، تحلیل شکل‌شناسی سطح در مقیاس میکروسکوپی (SEM و EDX)، گراموزن‌سنجی (TGA)، آزمون تورم تعادلی (آب مقطر و محلول آب نمک ۰/۹٪ وزنی) و آزمایش‌های رئولوژیکی و قابلیت هیدروژل در خودترمیمی پس از اعمال تنش انجام شد.

یافته‌ها: نتایج آزمون FTIR تشکیل ساختار هیدروژل و تشکیل گروه‌های عاملی را تأیید کرد. تصاویر SEM نشان داد، با افزایش غلظت AM، ساختار هیدروژل از حالت صاف و بدون تخلخل به ساختار مزوحفره و همگن تبدیل می‌شود. همچنین، با افزایش غلظت AM، ساختاری فشرده و متراکم به دلیل افزایش چگالی شبکه اتصال عرضی ایجاد می‌شود. بررسی رفتار تورمی نشان داد، نمونه $PVA/PAM_{0.5}$ بیشترین مقدار تورم تعادلی را دارد. نتایج TGA افزایش پایداری گرمایی هیدروژل‌ها را با افزایش غلظت AM تأیید کرد. ارزیابی‌های رئولوژیکی نشان داد، هیدروژل $PVA/PAM_{0.5}$ قابلیت حفظ خواص گرانروکشسان و بازیابی کامل ساختار را پس از تخریب مکانیکی دارد و می‌تواند در دمای محیط بدون نیاز به محرک خارجی، به مدت ۲ h خود را ترمیم کند.

واژه‌های کلیدی

خودترمیمی،
هیدروژل،
شبکه دوگانه،
گرانروکشسان،
رئولوژی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.bsalehi@ccerci.ac.ir

مقدمه

هیدروژل‌ها موادی زیست‌سازگار با ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی هستند که قابلیت جذب مقادیر شایان توجهی آب را بدون انحلال در آن دارند [۱، ۲]. در شرایط غوطه‌وری در آب، این مواد قابلیت حفظ یکپارچگی ساختاری و شکل خود را دارند. این ویژگی سبب می‌شود، هیدروژل‌ها به عنوان موادی کارآمد با قابلیت کاربرد در زمینه‌های مختلف مانند مهندسی بافت [۳]، انتقال دارو [۴]، پوشش‌ها و حسگرهای هوشمند [۵، ۶]، کشاورزی [۷] و حتی در ازدیاد برداشت نفت [۸] شناخته شوند. قابلیت جذب آب در هیدروژل‌ها تحت تأثیر گروه‌های عاملی آب‌دوست و چگالی اتصال‌های عرضی قرار دارد. اتصال‌های عرضی ممکن است، به صورت پیوندهای فیزیکی، پیوندهای کووالانسی یا شبکه‌های درهم‌نفوذی شکل گیرند [۹]. نحوه تشکیل این پیوندها بر ساختار کلی هیدروژل‌ها و ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها مانند پایداری گرمایی، خواص گران‌روکشسانی، مقاومت مکانیکی و اندازه منافذ درون شبکه اثرگذار است [۲، ۱۰].

با وجود قابلیت‌های امیدوارکننده هیدروژل‌ها، ساختار شبکه سه‌بعدی آن‌ها معمولاً در برابر تنش‌های داخلی یا خارجی تخریب می‌شود. این موضوع می‌تواند به کاهش یا حتی ازدست‌رفتن کامل ویژگی‌های مکانیکی، کاربردی و عمر مفید آن‌ها منجر شود [۱۱]. با الهام از طبیعت، جایی که بافت‌های زنده قابلیت ترمیم خودبه‌خودی پس از آسیب را دارند، هیدروژل‌های هوشمند با قابلیت خودترمیمی توسعه یافته‌اند که می‌توانند پس از آسیب‌های خارجی مانند پارگی، خراش یا سوراخ‌شدن، به‌طور خودکار ساختار اصلی خود را بازسازی کنند [۱۲]. طراحی هیدروژل‌های خودترمیم به‌طور عمده بر دو رویکرد اصلی بر پایه پیوندهای کووالانسی دینامیکی و پیوندهای غیرکووالانسی تمرکز دارد [۱۳]. در مقایسه با پیوندهای غیرکووالانسی، پیوندهای کووالانسی دینامیکی از جمله پیوندهای بورات [۱۴]، پیوندهای دینامیک ایمین [۱۵]، پیوندهای دی‌سولفیدی [۱۶]، پیوندهای آسیل هیدرازون [۱۷] و واکنش‌های دیلز-آلدل [۱۸] قابلیت برقراری تعادل ذاتی میان تشکیل و شکستن پیوندها را در شبکه‌های پلیمری هیدروژل دارند و عملکرد خودترمیمی پایدارتری را فراهم می‌کنند. این پیوندها معمولاً به محرک‌های خارجی نظیر دما، نور، تابش و pH واکنش نشان می‌دهند و فرایند خودترمیمی را آغاز می‌کنند [۱۹]. اگرچه این محرک‌ها به‌طور مؤثر فرایند ترمیم را آسان می‌کنند، در برخی موارد ممکن است، به تغییرات برگشت‌ناپذیر یا انتقال فاز در خواص هیدروژل منجر شوند [۲۰]. برای ایجاد پیوندهای کووالانسی دینامیکی در زنجیرهای پلیمری، معمولاً گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر به ساختار هیدروژل افزوده می‌شود. این روش‌ها

می‌توانند خواص مکانیکی هیدروژل را تقویت کنند و ویژگی‌های جدیدی به آن بیفزایند [۱۹]. با وجود این، هیدروژل‌های حاصل از این راهکارها معمولاً با چالش‌هایی همچون پیچیدگی در فرایند سنتز، زمان طولانی‌تر ترمیم، محدودیت در قابلیت خودترمیمی و نگرانی‌های زیست‌سازگاری مواجه هستند [۲۱] از سوی دیگر، پیوندهای غیرکووالانسی شامل برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های آب‌گریز، برهم‌کنش‌های میزبان-مهمان و پیوندهای فلزی کوئوردیناسیونی با ایجاد امکان خودترمیمی مستقل بدون نیاز به محرک‌های خارجی، رویکرد زیست‌سازگارتری ارائه می‌دهند، اما انرژی پیوند کمتر آن‌ها اغلب به خواص مکانیکی ضعیف‌تر منجر می‌شود و حساسیت به تغییر شکل و شکست ساختاری در شرایط فشار و کشش را افزایش می‌دهد [۱۱-۱۳].

چندین رویکرد به منظور تعادل بین قدرت مکانیکی و خواص خودترمیمی گزارش شده است که می‌توان به هیدروژل‌های شبکه دوگانه، هیدروژل‌های توپولوژیکی، هیدروژل‌های هیبریدی و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی اشاره کرد [۱۹، ۲۲]. در این میان هیدروژل‌های شبکه دوگانه متشکل از دو شبکه دینامیکی برگشت‌پذیر هستند و به عنوان رویکرد نوآورانه در این زمینه استفاده می‌شوند [۲۳]. شبکه اول با پیوندهای دینامیکی برگشت‌پذیر ضعیف مانند پیوندهای هیدروژنی، پیوندهای بورات، برهم‌کنش‌های یونی یا میزبان-مهمان طراحی می‌شود که به عنوان پیوندهای قربانی عمل کرده و انرژی تنش را جذب می‌کند، به‌طوری که از تخریب ساختاری جلوگیری می‌کند [۲۴]. شبکه دوم از زنجیرهای پلیمری فشرده تشکیل می‌شود که نقش پشتیبانی ساختاری را ایفا کرده و پایداری مکانیکی و قابلیت تغییر شکل شبکه را تضمین می‌کند [۲۵].

یکی از مواد پلیمری مهمی که در ساختار هیدروژل‌های شبکه دوگانه استفاده می‌شود، پلی(وینیل الکل) (PVA) است. این پلیمر سنتزی زیست‌تخریب‌پذیر از پلیمرشدن وینیل استات (PVAc) به‌دست می‌آید که در آن گروه استات با گروه هیدروکسیل ($-OH$) جایگزین می‌شود [۲۶]. ویژگی بارز PVA، قابلیت پذیرش آب و تشکیل پیوندهای هیدروژنی بوده که به دلیل وجود گروه‌های $-OH$ در ساختار آن است. این گروه‌ها به برقراری پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درون‌مولکولی تمایل زیادی دارند که برای طراحی هیدروژل‌های شبکه دوگانه با خواص مکانیکی و ترمیم‌پذیری مناسب ایده‌آل است [۲۷]. PVA می‌تواند با گروه‌های عاملی مختلف واکنش دهد و هیدروژل‌های شبکه‌ای شده شیمیایی یا فیزیکی ایجاد کند. در شبکه‌های دوگانه، استفاده از PVA در کنار مواد دیگری مانند بوراکس می‌تواند ترکیب‌هایی با استحکام مکانیکی قابل قبول با قابلیت

(Borax) با خلوص ۹۹٪ محصول شرکت Sigmal-Aldrich استفاده شد. فریک کلرید ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده یونی از شرکت Merck آلمان تهیه شد. همچنین، آمونیوم پرسولفات (APS) با خلوص ۹۸٪ به عنوان آغازگر واکنش پلیمرشدن به صورت پودر جامد از شرکت Fisher آلمان خریداری شد. در فرایند سنتز هیدروژل و فرایند تورم، از آب دوبار تقطیرشده استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتز هیدروژل‌های دوگانه بر پایه PVA

ابتدا مقدار ۱ g از PVA در فلاسک ته‌گرد دارای ۲۰ mL آب مقطر در دمای محیط تحت هم‌زدن مغناطیسی با سرعت ۱۲۰ rpm به مدت ۶ h مخلوط شد تا محلولی یکنواخت و همگن تشکیل شود. سپس، مقادیر متفاوتی از مونومر AM همراه با ۵ mL آب مقطر به محلول اضافه شد و فرایند اختلاط به مدت ۲۵ min ادامه یافت. پس از آن دما به تدریج تا 56°C افزایش یافت و اتصال‌دهنده‌های عرضی به ترتیب با مقادیر $300\text{ }\mu\text{L}$ از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و 0.2 g از بوراکس حل‌شده در آب مقطر به محلول افزوده شد و اختلاط به مدت ۲ h ادامه یافت. در مرحله بعد، دما به 72°C افزایش یافت و محلولی از APS، به عنوان آغازگر پلیمرشدن، تحت جریان گاز نیتروژن، با هدف خروج اکسیژن از محیط واکنش، به محلول اصلی اضافه شد [۱۱]. گفتنی است، به منظور انجام آزمایش‌های مقایسه‌ای، هیدروژل‌هایی با مقادیر مختلف AM مطابق با روش گفته‌شده سنتز شدند. ترکیب درصد نمونه‌ها در جدول ۱ آمده است. پس از اتمام فرایند پلیمرشدن، هیدروژل‌های سنتزی به مدت ۲۴ h در دمای محیط نگهداری شده و سپس، به منظور اطمینان از حذف مونومرهای واکنش‌نداده، نمونه‌ها به مدت ۱ h درون استون و سپس ۳ h درون آب مقطر غوطه‌ور شدند. در ادامه، هر یک از نمونه‌ها با چاقوی جراحی به قطعات مساوی برش داده شده و بخشی از آن‌ها درون خشک‌کن انجمادی مدل Zirbus به مدت ۲۴ h در دمای -85°C و بخش دیگری درون آون خلأ مدل Memmert به مدت ۴۸ h در دمای 50°C قرار داده شدند.

روش‌شناسی آزمایش‌ها

به منظور بررسی برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در هیدروژل‌های سنتزشده، آزمون طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج Nicolet-470 FTIR ساخت شرکت Thermo Fisher Scientific آمریکا در محدوده طول‌موج $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ انجام شد [۳۱]. برای ارزیابی شکل‌شناسی

خودترمیمی ارائه دهد [۲۸]. به عنوان مثال، در پژوهشی هیدروژل دوگانه‌ای از ترکیب مواد PVA-بوراکس در کنار پلی‌ساکارید ژلاتین استفاده شده است که قابلیت خودترمیمی و کشسانی قابل قبول این هیدروژل از راه برهم‌کنش‌های گروه‌های عاملی موجود در زنجیرهای مولکولی ژلاتین با گروه‌های OH- موجود در PVA به همراه پیوندهای بورات تأیید شده است [۲۹] در پژوهش دیگری، هیدروژل دوگانه‌ای از شبکه دورشته‌ای PVA-بوراکس و شبکه دیگری از کوپلیمر شبکه‌ای‌شده AM و ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) سنتز شده است. دلیل انتخاب شبکه دوم نیز به گونه‌ای انجام شده است که گروه‌های قطبی در ساختار این مواد امکان ایجاد پیوند هیدروژنی را فراهم آورد. در نهایت، براساس نتایج پژوهش این نکته حاصل شد که شبکه دوم اضافه‌شده می‌تواند خاصیت کشسانی و خودترمیمی هیدروژل را بهبود بخشد [۳۰].

در این پژوهش، هیدروژل‌های دوگانه بر پایه PVA با استفاده از پلیمرشدن رادیکال آزاد و مقادیر مختلف آکریل‌امید (AM) با هدف بهبود معنادار رفتار رئولوژی و کاهش زمان خودترمیمی بدون نیاز به محرک خارجی، ساخته و بررسی شده است. این هیدروژل‌ها دارای شبکه‌های پیوندی دینامیکی از اتصال‌های فیزیکی (از جمله برهم‌کنش‌های هیدروژنی و یونی) و کووالانسی هستند. برای ارزیابی ساختار، شکل‌شناسی، قابلیت تورم و نگهداشت آب و پایداری گرمایی هیدروژل‌ها از آزمون‌های SEM، FTIR و EDX، آزمون‌های تورم تعادلی (در آب مقطر و محلول نمکی) و TGA استفاده شد. ارزیابی عملکرد هیدروژل‌ها در برابر اعمال تنش و برش و توانمندی آن‌ها در خودترمیمی با آزمون‌های رئولوژی بررسی شد. نتایج حاکی از بهبود ویژگی‌های هیدروژل‌ها و تثبیت ساختار ارائه شده است. نتایج این پژوهش می‌تواند اطلاعات ارزشمندی برای طراحی هیدروژل‌های هوشمند با قابلیت تنظیم خواص مکانیکی و خودترمیمی فراهم کند. بهبود این ویژگی‌ها می‌تواند عملکرد این مواد را در کاربردهای پیشرفته زیست‌پزشکی و پوشش‌های هوشمند افزایش دهد.

تجربی

مواد

به منظور سنتز هیدروژل‌های دوگانه بر پایه PVA، از پودر پلی(وینیل الکل) (PVA) با وزن مولکولی متوسط 74800 g/mol و درجه آب‌کافت ۹۸-۹۹٪، مونومر آکریل‌امید (AM) با خلوص ۹۹٪ محصول شرکت Merck آلمان و دی‌سدیم تترابورات یا بوراکس

جدول ۱- ترکیب درصد اجزا در هیدروژل‌های سنتز شده.

Table 1. Component ratios of the synthesized hydrogel samples.

Sample	PVA (g)	AM (g)	Borax (g)	FeCl ₃ ·6H ₂ O (μL)	APS (g)	DI (mL)
PVA	1	0	0.2	300	0.1	28
PVA/PAM _{0.25}	1	0.25	0.2	300	0.1	28
PVA/PAM _{0.5}	1	0.5	0.2	300	0.1	28
PVA/PAM	1	1	0.2	300	0.1	28

تأیید و ارزیابی کیفی خاصیت خودترمیمی هیدروژل بهینه، دو قطعه با ابعاد مساوی به وسیله تیغ جراحی برش داده شدند. یکی از قطعات به رنگ طبیعی هیدروژل و قطعه دیگر به رنگ سبز رنگ آمیزی شد. پس از برقراری تماس میان دو قطعه، زمان لازم برای تکمیل فرایند خودترمیمی نمونه ثبت شد و سپس در معرض کشسانی قرار گرفت [۱۱].

نتایج و بحث

شناسایی ساختار

برهم‌کنش‌های بین مولکولی در پلیمر PVA، مونومر AM، هیدروژل PVA و هیدروژل دوگانه PVA/PAM با آزمون FTIR بررسی شد. مطابق شکل ۱ (a)، پیک‌های جذبی در محدوده $3900-3200\text{ cm}^{-1}$ به دلیل وجود گروه‌های OH- موجود در ساختار PVA ظاهر شدند [۲۲]. پیک جذبی 1525 cm^{-1} به ارتعاش‌های گروه عاملی C=C در ساختار شیمیایی PVA نسبت داده شد [۳۵]. ارتعاش‌های خمشی در 1429 و 1440 cm^{-1} به ترتیب به گروه‌های OH- و CH موجود در PVA تعلق دارند [۳۶] در طیف مونومر AM، پیک‌های جذبی 3249 و 3609 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی NH- نسبت داده شدند [۱۰، ۳۳]. افزون بر این، ارتعاش‌های کششی گروه C=O در ساختار AM در محدوده 1655 cm^{-1} ظاهر شده و پیک موجود در 1622 cm^{-1} به گروه‌های آمیدی موجود در AM اختصاص داده شد [۳۷]. با مقایسه شدت پیک‌های جذبی هیدروژل PVA با پلیمر PVA، وجود مواد بوراکس و فریک کلرید در ساختار هیدروژل سنتزی تأیید شد. به‌طور خاص، افزایش شدت پیک و پهنای نوار در محدوده $2996-3693\text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده افزایش برهم‌کنش‌های هیدروژنی، تشکیل پیوندهای B(OH)₂- و برهم‌کنش فریک کلرید با گروه‌های OH- است. پیوند عرضی بین PVA و بوراکس از پیک‌های جذبی در ناحیه 828 ، 650 و 1423 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ترتیب به

نمونه‌های سنتزی و بررسی وجود یا نبود ساختار متخلخل، آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) با دستگاه Tescan-VEGA ساخت جمهوری چک انجام شد. میانگین توزیع اندازه قطر حفره‌های حاصل از این تصاویر نیز با نرم‌افزار Origin رسم شد. همچنین، وجود عناصر در نمونه‌ها با طیف‌سنج پاشنده انرژی پرتو X (EDX) به کمک دستگاه Tescan-VEGA در جو نیتروژن ارزیابی شد [۳۲]. پایداری گرمایی هیدروژل‌ها با آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) به کمک گرماوزن‌سنج Netzsch-TGA 209 F1 ساخت آلمان ارزیابی شد. بدین منظور، تغییرات وزن نمونه خشک‌شده نسبت به افزایش دما از 25°C تا 400°C با سرعت افزایش دما 10°C/min تحت گاز نیتروژن ثبت شد [۳۳].

قابلیت تورم هیدروژل‌های سنتزی با وزن اولیه (W_0) با استفاده از وزن‌سنجی در دو محیط آب مقطر و محلول آب‌نمک (۰/۹٪ وزنی) در دمای محیط اندازه‌گیری شد. نمونه‌های سنتزی درون کیسه چای (tea-bag) با اندازه مش $100\text{ }\mu\text{m}$ قرار داده شدند و پس از غوطه‌وری در آب مقطر و آب نمک، وزن هر نمونه طی فواصل زمانی مشخص (W_s) تا زمان رسیدن به تورم تعادلی به مدت 140 h ثبت شد. نسبت تورم تعادلی هیدروژل‌ها از معادله (۱) قابل محاسبه است [۳۴]:

$$ESR = \frac{W_s - W_0}{W_0} \quad (1)$$

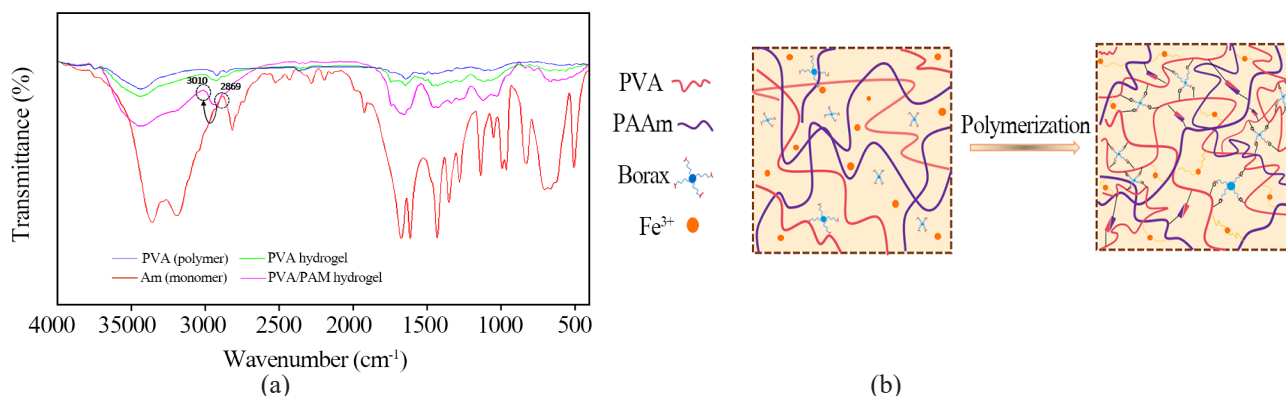
همچنین با هدف بررسی، تعیین استحکام مکانیکی و رفتار خودترمیمی نمونه‌های سنتز شده از رئومتر Anton Paar MCR30 ساخت اتریش با هندسه صفحه‌های موازی با قطر صفحه 25 mm و فاصله بین صفحه‌های 2 mm در دمای 25°C استفاده شد. این آزمون با بسامد ثابت 1 Hz و تحت کرنش‌های متناوب (۰/۱ و ۲۰۰٪) به ترتیب در زمان‌های 120 s و 40 s در هر مرحله به‌طور متناوب انجام شد. تغییرات مدول‌های کشسانی (G') و اتلاف (G'') طی کرنش به‌طور متناوب با آزمون رئولوژیکی چرخه دینامیکی ثبت شد. برای

دوگانه با موفقیت از تشکیل شبکه‌های پیوندی برگشت‌پذیر دینامیکی سنتز شده‌اند. بر این اساس، سازوکار احتمالی هیدروژل‌های دوگانه سنتزی در شکل ۱ (b) نشان داده شده است.

شکل‌شناسی

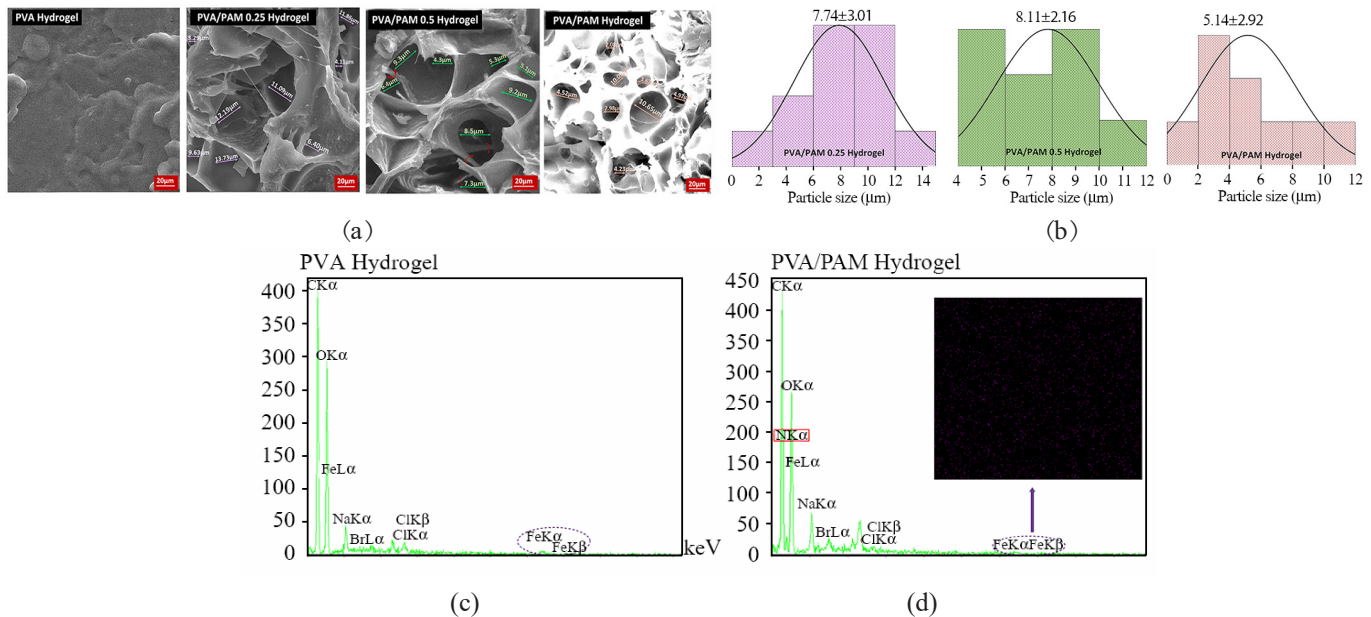
به‌منظور بررسی شکل‌شناسی، تخلخل و ساختار سطحی هیدروژل‌ها ($PVA/PAM_{0.5}$, $PVA/PAM_{0.25}$, PVA و PVA/PAM)، از آزمون SEM استفاده شد. در شکل ۲ (a)، تصاویر هیدروژل‌های سنتزی در مقیاس $20\text{ }\mu\text{m}$ نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که تغییر نسبت آکریل‌آمید (AM) اثر شایان توجهی بر ساختار میکروسکوپی شبکه پلیمری هیدروژل‌ها دارد. در نمونه PVA ، شبکه حاصل از برهم‌کنش‌های هیدروژنی و یونی بین PVA ، بوراکس و فریک کلرید تشکیل شده و به‌واسطه نبود AM، ساختاری صاف، ناهمگن و بدون تخلخل دارد. افزودن 0.25 g از AM در نمونه $PVA/PAM_{0.25}$ به تشکیل ساختاری ناهمگن با توزیع نایک‌نواخت حفره‌ها با میانگین قطر $7.74\text{ }\mu\text{m}$ منجر شد. با افزایش نسبت AM در نمونه هیدروژل دوگانه $PVA/PAM_{0.5}$ ساختاری همگن و مزوحفره در هیدروژل پدید آمد. میانگین قطر حفره‌ها در این نمونه به $8.11\text{ }\mu\text{m}$ افزایش یافت. براساس شکل ۲ (a) در این نمونه ارتباط میان حفره‌ها به‌وضوح مشاهده می‌شود که فضای کافی برای جابه‌جایی و بازآرایی پیوندهای فیزیکی برگشت‌پذیر فراهم می‌آورد [۲] این ویژگی، همراه با خواص گرانروکشسانی این امکان را می‌دهد تا هیدروژل در برابر فشارهای مکانیکی مکرر تغییر شکل دهد و پس از اعمال تنش، به‌طور مؤثر به وضعیت اولیه خود برگردد، در حالی که این فرضیه تأیید شود،

ارتعاش کششی نامتقارن B-O-C، ارتعاش B-O و ارتعاش خمشی پیوندهای B-O-B در شبکه بورات مربوط هستند [۳۸] کاهش شدت پیک در محدوده $1876-2656\text{ cm}^{-1}$ که شامل ارتعاش‌های پیوندهای C-H می‌شود، نشانگر تغییرات ساختاری در مولکول‌های PVA پس از واکنش با بوراکس و فریک کلرید است. نکته شایان توجه اینکه یافته‌ها با داده‌های گزارش شده در مطالعات پیشین مطابقت دارد [۳۰]. پس از افزودن مونومر AM به ساختار هیدروژل، شدت پیک‌های جذبی نسبت به هیدروژل خالص PVA افزایش یافته است که احتمال می‌رود، ناشی از افزایش برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی، به‌ویژه پیوندهای هیدروژنی باشد. جابه‌جایی پیک از 2869 cm^{-1} به 3010 cm^{-1} نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای هیدروژنی میان زنجیرهای PVA و PAM است [۳۹] در این صورت می‌توان انتظار داشت، این برهم‌کنش‌ها می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و رئولوژیکی هیدروژل‌های متشکل از مونومر AM منجر شود که در ادامه این فرضیه بررسی شده است. براساس پژوهش‌های پیشین، پیک‌های جذبی در نواحی 1297 و 1451 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی گروه‌های C-C آلکان نسبت داده شدند که نشان‌دهنده وجود برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی قوی است. این برهم‌کنش‌ها به‌طور عمده شامل پیوندهای هیدروژنی قوی بین گروه‌های آمیدی AM و گروه‌های OH در PVA هستند که در تشکیل شبکه سه‌بعدی هیدروژل نقش اساسی ایفا می‌کنند [۴۰]. افزون بر این، یک شبکه پیوندی فیزیکی دیگر میان یون‌های Fe^{3+} و گروه آمید در AM و گروه‌های OH در PVA شکل می‌گیرد که پیک‌های جذبی در نواحی 619 و 800 cm^{-1} به آن نسبت داده می‌شود [۴۱]. این نتایج نشان می‌دهد، هیدروژل‌های



شکل ۱- (a) نتایج FTIR از نمونه‌های پلیمر PVA، مونومر AM، هیدروژل PVA و هیدروژل دوگانه PVA/PAM در محدوده عدد موجی $4000-500\text{ cm}^{-1}$ و (b) سازوکار احتمالی هیدروژل‌های دوگانه سنتز شده بر پایه PVA.

Fig. 1. (a) FTIR results of PVA polymer samples, AM monomer, PVA hydrogel, and PVA/PAM dual hydrogel in the wavenumber range of $500-4000\text{ cm}^{-1}$, and (b) proposed mechanism of the synthesized PVA-based dual hydrogels.



شکل ۲- (a) SEM از هیدروژل‌های سنتز شده (PVA/PAM و PVA, PVA/PAM_{0.25}, PVA/PAM_{0.5}) با بزرگ‌نمایی ۲۰ μm، (b) توزیع اندازه قطر حفره‌های هیدروژل‌های دوگانه (PVA/PAM_{0.25}, PVA/PAM_{0.5} و PVA/PAM)، (c) تجزیه عنصری نمونه با و بدون AM با EDX و (d) نقشه عنصری EDX منحصر به‌طور برای عنصر Fe.

Fig. 2. (a) SEM images of the synthesized hydrogels (PVA, PVA/PAM_{0.25}, PVA/PAM_{0.5}, and PVA/PAM) at 20 μm magnification, (b) pore size distribution of the dual-network hydrogels (PVA/PAM_{0.25}, PVA/PAM_{0.5}, and PVA/PAM), and (c) elemental analysis of the samples with and without AM using EDX, and (d) EDX mapping specifically for the Fe element.

مشخص‌شده در این نمودارها به عنصر ویژه‌ای اختصاص دارد. پیک‌هایی با ارتفاع بیشتر نشان‌دهنده غلظت زیادتر عناصر مدنظر در نمونه هستند. بر این اساس، وجود تمام عناصر کربن، اکسیژن، بور و نیتروژن (نمونه دارای AM) تأیید شد. افزون بر این، شکل ۲ (d) تصویر نقشه عنصری EDX برای شناسایی عنصر آهن روی سطح هیدروژل‌ها را نشان می‌دهد. نقاط صورتی‌رنگ بیانگر وجود و توزیع عنصر آهن روی سطح هیدروژل‌ها هستند. مقدار آهن موجود براساس آزمون ۶۷٪/۰ وزنی اندازه‌گیری شده است که وجود و توزیع مناسب این عنصر را در ساختار اولیه هیدروژل‌ها تأیید می‌کند.

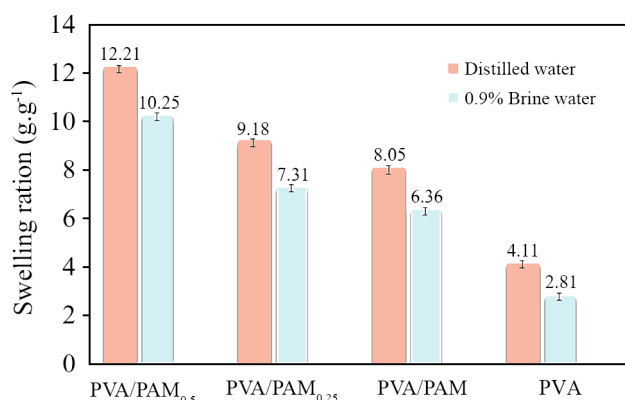
گرمایزن سنجی

نمودار تجزیه گرمایی و کاهش وزن هیدروژل‌های سنتز شده با نسبت‌های متفاوت از آمید (AM) تحت تأثیر افزایش دما با استفاده از آزمون TGA بررسی شد. منحنی‌های TGA و DTG هیدروژل‌های سنتز شده در شکل ۳ آمده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، هیدروژل‌ها کاهش وزن ۴۸/۳، ۴۶/۶۳، ۴۴/۱۲ و ۳۶/۶۸٪ را به ترتیب برای نمونه‌های PVA/PAM_{0.5}، PVA/PAM_{0.25}، PVA/PAM و PVA در محدوده دمایی ۲۵ °C تا ۴۰۰ °C نشان داده‌اند. فرایند

بازآرایی پیوندها می‌تواند موجب تقویت قابلیت هیدروژل در تحمل فشارهای مکانیکی و بازیابی شکل در برابر تنش‌های اعمالی شود. بنابراین انتظار می‌رود، هیدروژل دوگانه PVA/PAM_{0.5} قابلیت حفظ عملکرد پایدار و بازیابی شکل را در برابر اعمال تنش‌های مکرر متعدد داشته باشد.

در نمونه PVA/PAM مقدار AM موجب افزایش چگالی شبکه اتصال عرضی شد که به تشکیل شبکه‌ای متراکم و فشرده با میانگین قطر حفره ۵/۱۴ μm منجر شد. افزایش تراکم شبکه در این حالت هر چند می‌تواند بهبود خواص مکانیکی و پایداری گرمایی را به همراه داشته باشد، اما انتظار می‌رود، حرکت زنجیرهای پلیمری و قابلیت بازآرایی اتصال‌های دینامیکی را محدود کند. همچنین دور از انتظار نیست، رفتار تورمی هیدروژل‌ها نیز تحت تأثیر قرار گیرد، زیرا فضای خالی ناشی از حفره‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای در توانمندی هیدروژل در احتباس آب دارد. میانگین اندازه قطر حفره‌های هیدروژل‌های دوگانه (PVA/PAM_{0.5}، PVA/PAM_{0.25} و PVA/PAM) در شکل ۲ (b) نشان داده شده است.

طیف تجزیه عنصری هیدروژل‌های سنتزی با و بدون AM به کمک EDX در شکل ۲ (c) نشان داده شده است. انرژی هر یک از پیک‌های

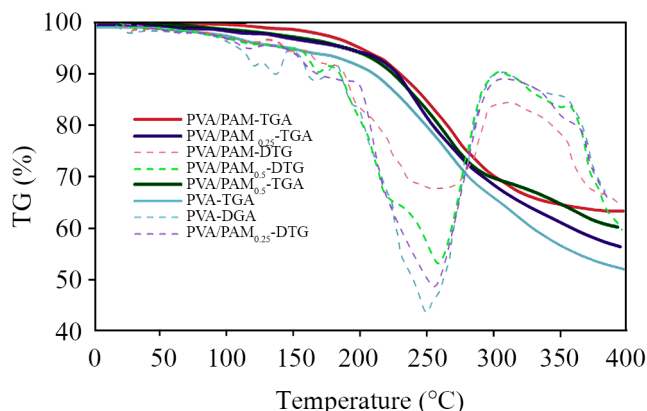


شکل ۴- مقدار تورم تعادلی هیدروژل‌های سنتز شده با نسبت‌های متفاوت از AM در دو محیط آب مقطر و آب نمک ۰/۹٪ وزنی.
Fig. 4. Equilibrium swelling ratio of hydrogels synthesized with different acrylamide ratios in two different environments: distilled water and 0.9% saline solution.

گروه‌های عاملی آب دوست در ساختار هیدروژل‌های سنتز شده است که امکان جذب و توزیع سریع آب را در سراسر ماتریس هیدروژل فراهم می‌آورد. بر این اساس، فرایند تورم به صورت پیوسته ادامه نمی‌یابد، زیرا براساس نظریه فلوری، نیروی بین زنجیرهای پلیمری با فشار اسمزی ناشی از مولکول‌های آب مقابله می‌کند و در نتیجه تعادل دینامیکی بین این دو نیرو برقرار می‌شود. این پدیده موجب می‌شود، هیدروژل‌ها در حالت تعادل، جایی که نیروهای داخلی شبکه و فشار اسمزی به تعادل می‌رسند، دیگر قابلیت تورم اضافی نداشته باشند [۴۴].

افزون بر این، تخلخل هیدروژل‌ها نیز اثر مستقیمی بر سرعت تورم آن‌ها دارد. حفره‌های درون ساختار هیدروژل فضای خالی را برای نفوذ و حفظ مولکول‌های آب فراهم می‌کند. طبیعی است، هر چقدر تخلخل بیشتر باشد، حفره‌های موجود در ساختار هیدروژل بیشتر می‌شود و در نتیجه فضای بیشتری برای جذب آب وجود دارد.

نتایج تورم تعادلی هیدروژل‌های دوگانه سنتز شده نشان می‌دهد، مقدار AM در ساختار شبکه پلیمری، مقدار جذب آب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مقدار تورم تعادلی در هیدروژل PVA که بدون AM است، با وجود آب مقطر، ۴/۱۱ g/g است که این مقدار تورم را می‌توان به گروه‌های عاملی OH موجود در PVA نسبت داد. با افزایش غلظت AM در هیدروژل‌های دوگانه PVA/PAM_{0.25} و PVA/PAM_{0.5} مقادیر تورم تعادلی به ترتیب به ۹/۱۸ و ۱۲/۲۱ g/g افزایش یافت. این تغییرات ناشی از وجود مونومر با گروه‌های آمیدی (-CONH-) در ساختار هیدروژل و ایجاد پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب است. به بیان دیگر، با افزایش مقدار AM، تعداد گروه‌های عاملی



شکل ۳- تغییرات وزن نمونه‌های سنتز شده براساس گرماورن‌سنجی.
Fig. 3. The thermogravimetric analysis (TGA) of weight changes in the synthesized samples.

تخریب هیدروژل‌ها در چهار مرحله رخ داده است. مراحل اول و دوم تخریب تادمای ۱۸۳ °C مشاهده شد که کاهش وزنی معادل ۱۰/۲۳٪ برای هیدروژل PVA، ۶/۷۳٪ برای هیدروژل دوگانه PVA/PAM_{0.25}، ۵/۱۷٪ برای نمونه PVA/PAM_{0.5} و ۳/۱۵٪ برای هیدروژل دوگانه PVA/PAM را نشان می‌دهد. این کاهش وزن ناشی از تبخیر رطوبت حبس شده در ساختار سه بعدی هیدروژل‌هاست [۴۲]. مرحله بعدی تخریب در محدوده دمایی ۱۹۰ °C تا ۲۹۳ °C ناشی از تخریب گروه‌های آمید موجود در زنجیرهای PAM است [۴۳]. در نهایت، مرحله چهارم کاهش وزن در بازه دمایی ۳۰۰ °C تا ۳۸۳ °C مربوط به تجزیه گروه‌های کربوکسیل در زنجیر اصلی پیکره ژل نسبت داد [۱۱]. بررسی کاهش وزن کلی نشان می‌دهد، با افزایش غلظت AM، تخریب گرمایی به طور شایان توجهی کاهش یافته به طوری که هیدروژل دوگانه PVA/PA (با بیشترین مقدار AM) کمترین کاهش وزن را طی آزمون داشته است. این افزایش مقاومت گرمایی را می‌توان به تشکیل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی میان زنجیرهای PVA و گروه‌های عاملی PAM نسبت داد. شایان ذکر است، این یافته‌ها با نتایج مطالعات پیشین همخوانی دارد [۳۹].

ارزیابی رفتار تورمی هیدروژل‌های سنتز شده

رفتار تورمی هیدروژل‌های دوگانه سنتز شده با استفاده از روش آزمون وزن‌سنجی، مطابق با معادله (۱)، در دو محیط مختلف آب مقطر و محلول آب نمک (با غلظت ۰/۹٪ وزنی) در دمای محیط و به مدت ۱۴۴ h بررسی شد (شکل ۴). در ساعت‌های اولیه آزمایش، مقدار تورم نمونه‌ها به سرعت افزایش یافته و پس از حدود ۲۶ h به وضعیت پایدار رسیده است. این افزایش سریع در جذب آب ابتدا به دلیل وجود

هیدروژل بار دیگر تشکیل شده و مدول کشسانی آن برای نمونه‌های $PVA/PAM_{0.5}$ و PVA/PAM بدون کاهش معناداری به حالت اولیه برگشته است. ($G' > G''$) اما به‌طور کلی مقدار کاهش مدول کشسان در نمونه‌های مختلف ناشی از تفاوت در وجود و مقدار آکریل‌آمید متفاوت است. کاهش مدول کشسانی و سپس افزایش و برتری آن نسبت به مدول اتلاف حاکی از قابلیت هیدروژل در بازیابی شکل و حالت اولیه پیش از اعمال کرنش و کشیدگی است و تا زمانی که این رفتار (چرخه) ادامه دارد، خاصیت خودترمیمی هیدروژل تضمین شده است. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، این رفتار برای هیدروژل‌های $PVA/PAM_{0.25}$ ، $PVA/PAM_{0.5}$ و PVA/PAM به ترتیب برابر ۲، ۳، ۴ و ۴ چرخه بود.

اگرچه نمونه PVA/PAM و $PVA/PAM_{0.5}$ قابلیت بازیابی شکل طی چهار چرخه را دارند و نمونه PVA/PAM بیشترین مدول کشسان را در کرنش ۰/۱٪ داشته است، اما مقدار این مدول در کرنش ۲۰۰٪ ($G' = 120 \text{ Pa}$) در مقایسه با نمونه $PVA/PAM_{0.5}$ ($G' = 760 \text{ Pa}$) کمتر است. این موضوع می‌تواند به دلیل چگالی زیاد اتصال‌های عرضی باشد که تحرک زنجیرهای پلیمری را محدود کرده است. بنابراین، پس از اعمال تنش به‌سختی می‌تواند خود را بازیابی کند. از سوی دیگر، نمونه $PVA/PAM_{0.5}$ بیشترین G' را در کرنش ۲۰۰٪ نشان داد و قابلیت بازیابی کامل ساختار خود را پس از کاهش کرنش دارد. براساس این نتایج، شبکه هیدروژل پس از تخریب به‌طور کامل بهبود یافته و ظرفیت خودترمیمی آن تأیید شده است. این موضوع به ارتباط بین حفره‌های ساختاری نسبت داده می‌شود که در نتایج SEM به آن اشاره شد. این ویژگی‌ها نشان می‌دهد، نمونه قابلیت جابه‌جایی و بازآرایی پیوندهای فیزیکی برگشت‌پذیر را دارد. براساس این یافته‌ها، نمونه $PVA/PAM_{0.5}$ به‌عنوان نمونه بهینه انتخاب و قابلیت خودترمیمی این هیدروژل از راه برش نمونه و مشاهده خاصیت خودترمیمی در شکل ۵ (b) به‌صورت دیداری نیز بررسی شده است. قطعات برش‌خورده نمونه $PVA/PAM_{0.5}$ در تماس با یکدیگر بدون هیچ‌گونه اعمال نیرو یا محرک خارجی و در دمای محیط، پس از گذشت ۲ h توانست به‌طور کامل خود را ترمیم کند و در برابر کشیدگی تا چهار برابر طول اولیه خود استحکام کافی داشته باشد. این قابلیت خودترمیمی با وجود برهم‌کنش‌های پیوند فیزیکی متعدد در ساختار هیدروژل توجیه‌پذیر است. پس از آسیب و ایجاد برش در شبکه هیدروژل، زنجیرهای پلیمری PVA و PAM تمایل به سازماندهی دوباره در سطح مشترک از راه پیوندهای هیدروژنی برگشت‌پذیر و پیوندهای بورات میان زنجیرهای PVA و بوراکس را دارند [۲۹، ۴۶]. این فرایند، بازسازی پیوندهای فیزیکی بین زنجیرهای پلیمری را آسان

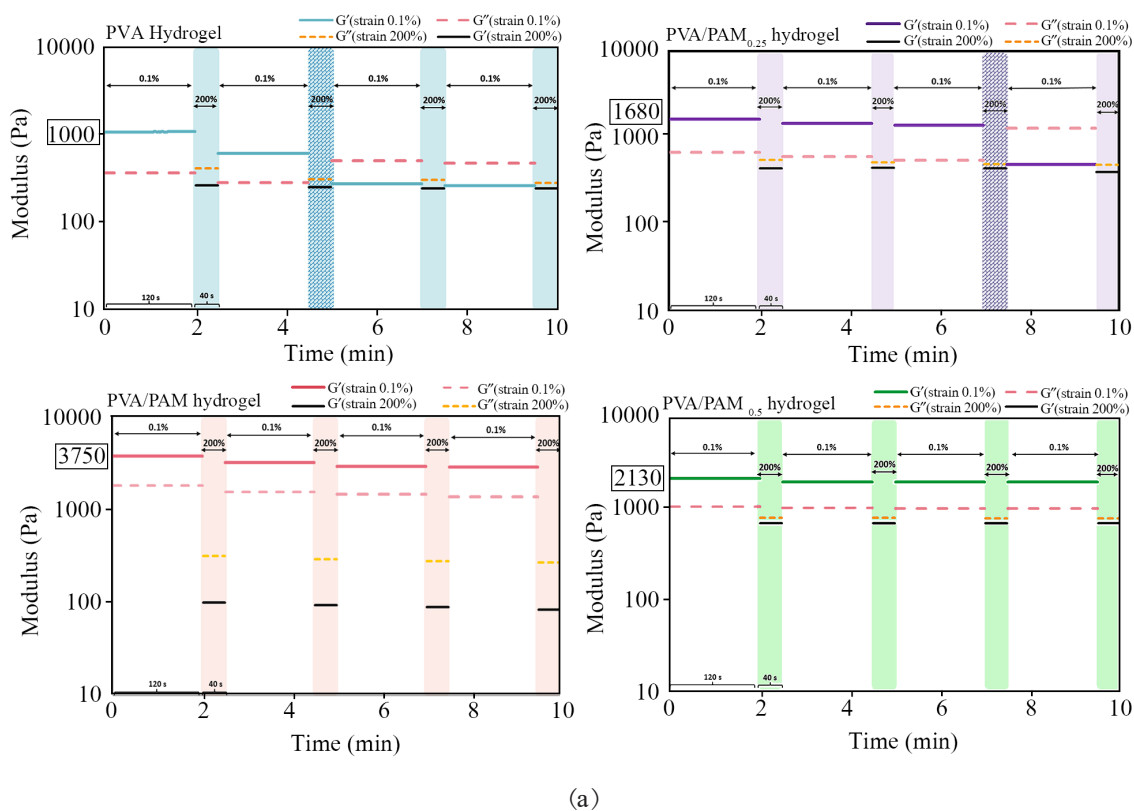
آمیدی افزایش یافته که بهبود قابلیت هیدروژل در جذب و نگهداری مولکول‌های آب را به دنبال دارد. با وجود این، در هیدروژل دوگانه PVA/PAM کاهش شایان توجهی در تورم تعادلی دیده شد، به‌طوری که مقدار تورم تعادلی به $8/05 \text{ g/g}$ کاهش یافت. این رفتار غیرخطی را می‌توان به افزایش چگالی شبکه اتصال‌های عرضی هیدروژل و کاهش فضای آزاد میان زنجیرهای پلیمری نسبت داد. شایان توجه است، یافته‌های تورم، نتایج SEM را به‌خوبی توجیه و تأیید می‌کند.

همچنین نتایج تورم تعادلی در محلول آب نمک ۰/۹٪ وزنی نشان داد، در محلول‌های نمکی، غلظت یون‌های متحرک در محلول افزایش یافته است و از انتشار مولکول‌های حلال در هیدروژل جلوگیری می‌کند که در نتیجه اختلاف فشار اسمزی و مقدار تورم تعادلی کاهش می‌یابد [۴۵]. این فرایند به تضعیف پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های عاملی $-OH$ و NH_2 در هیدروژل و مولکول‌های آب منجر می‌شود. در این شرایط مشاهده شد، تورم تعادلی در نمونه بدون AM در محلول آب‌نمک به $2/81 \text{ g/g}$ کاهش یافته و با افزایش مقدار AM به ترتیب به $7/31$ و $10/25 \text{ g/g}$ و برای نمونه PVA/PAM به $6/36 \text{ g/g}$ رسیده است.

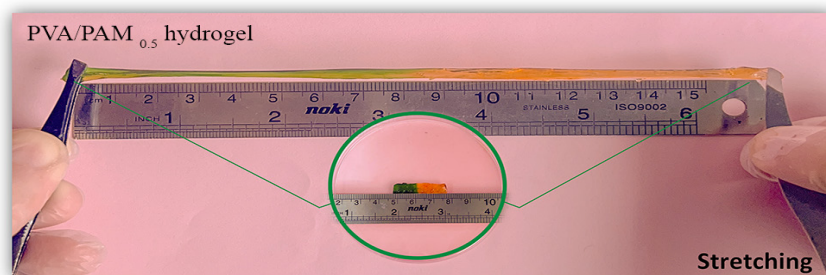
ارزیابی خاصیت خودترمیمی هیدروژل‌های سنتز شده

قابلیت خودترمیمی هیدروژل‌های سنتز شده با آزمون رئولوژیکی چرخه دینامیکی ارزیابی شد. این آزمون در کرنش‌های متفاوت ۰/۱ و ۲۰۰٪ با زمان‌های ۱۲۰ s و ۴۰ s در دمای محیط انجام شد. نتایج این آزمون در شکل ۵ (a) آورده شده است. در کرنش ۰/۱٪ مقدار مدول کشسانی (G') در تمام زمان‌ها بیشتر از مدول اتلاف (G'') است. به عبارتی یافته‌ها نشان می‌دهد، ژل‌های تشکیل‌شده دارای ویژگی‌های مشابه با مواد جامد با خاصیت کشسانی هستند. گفتنی است، در کرنش ۰/۱٪ تمام نمونه‌ها در محدوده گران‌روکشسان خطی خود قرار دارند و برتری مدول کشسانی (G') نسبت به اتلاف (G'') دور از انتظار نیست. با وجود این، براساس شکل ۵ (a) می‌توان دریافت، مقدار مدول کشسان با افزایش محتوای AM افزایش یافته است به‌طوری که برای نمونه‌های $PVA/PAM_{0.25}$ ، $PVA/PAM_{0.5}$ و PVA/PAM مقدار مدول کشسانی به ترتیب ۱۰۰۰، ۱۶۸۰، ۲۱۳۰ و 3750 Pa بوده است. این روند نشان‌دهنده افزایش چگالی اتصال‌های عرضی و در نتیجه بهبود خاصیت کشسانی شبکه هیدروژل در مجاورت AM است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، مدول اتلاف نسبت به مدول کشسانی در کرنش ۲۰۰٪ افزایش داشته است که حاکی از عدم حفظ خاصیت کشسان در کرنش نام‌برده است، اما با کاهش کرنش به ۰/۱٪، ساختار



(a)



(b)

شکل ۵- (a) تغییرات مدول‌های کشسانی و اتلاف در کرنش‌های متناوب (۰/۱ و ۲۰۰٪) به ترتیب به مدت ۱۲۰ s و ۴۰ s در دمای محیط برای هیدروژل‌های PVA، PVA/PAM_{0.25}، PVA/PAM_{0.5} و PVA/PAM و (ب) هیدروژل خودترمیمی PVA/PAM_{0.5} که چهار برابر طول اولیه خود بدون هیچ‌گونه پارگی کشیده شده است.

Fig. 5. (a) Changes in elastic and viscous moduli at alternating strains (0/1% and 200%) with durations of 120 and 40 seconds at room temperature for hydrogels PVA, PVA/PAM_{0.25}, PVA/PAM_{0.5}, and PVA/PAM, and (b) The self-healing PVA/PAM_{0.5} hydrogel being stretched to four times its original length without any tearing.

دوگانه سنتز شده PVA/PAM_{0.5} که در این پژوهش بررسی شده قابلیت خودترمیمی قابل قبولی دارد و خواص مکانیکی آن نسبت به سایر نمونه‌های مشابه افزایش یافته است. با توجه به خواص ساختاری و عملکرد هیدروژل مطالعه شده در زمینه ظرفیت جذب آب، خواص مکانیکی و خودترمیمی، این محصول قابلیت کاربرد در زمینه‌های زیست‌پزشکی، پوشش‌های هوشمند و فناوری‌های پیشرفته را دارد.

می‌کند و در نتیجه فرایند خودترمیمی به طور کامل انجام می‌شود. با توجه به اهمیت دو پارامتر کلیدی، یعنی قابلیت خودترمیمی و خواص مکانیکی در تعیین عملکرد هیدروژل‌ها، جدولی بر پایه مطالعات کتابخانه‌ای تهیه شده است. در جدول ۲ هیدروژل‌های مختلف بر پایه PVA براساس پاسخ آن‌ها به این دو پارامتر بررسی و مقایسه شده است. همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود، هیدروژل

جدول ۲- مقایسه‌ای از پژوهش حاضر با سایر مقالات براساس هیدروژل‌های بر پایه PVA با تأکید بر مدت زمان خودترمیمی و مقایسه مقدار مدول کشسانی.

Table 2. A comparison of the research conducted with other articles based on PVA-based hydrogels with emphasis on self-healing and comparison of elastic modulus values.

Hydrogel structure	Self-healing behavior (h)	G' (Pa)	Application	Ref.
PVAA-Fe	6	300	Various applications such as smart devices, logic gates, and sensors	[47]
Europium chloride (EuCl ₃)-PVA	3	-	Biomedical applications	[48]
PVA/Starch/TP/Borax /MWCNTs/EG	3	-	Flexible strain sensor	[49]
PVA-based	12	-	Biomedical applications	[50]
(PVA)/CNCs@PDDA/PA (PCP) nanocomposite	4	-	Flexible sensors	[51]
PVA-based	4	-	Wearable	[52]
PVA/PAM _{0.5}	2	2130	Various applications	This research

نتیجه‌گیری

عرضی افزایش یافته و در نتیجه، شبکه‌ای متراکم و فشرده حاصل شده است. نتایج EDX وجود و توزیع مناسب عنصر آهن را در ساختار تأیید کرد. بررسی رفتار تورمی نشان داد، نمونه PVA/PAM_{0.5} به دلیل تعادل بین تخلخل و اتصال‌های عرضی، بیشترین مقدار تورم تعادلی را در آب مقطر و محلول نمکی ۰/۹٪ وزنی داشت، در حالی که نمونه‌های با غلظت بیشتر AM به دلیل تراکم شبکه، تورم کمتری نشان دادند. نتایج تجزیه گرمایی کاهش مقدار تخریب گرمایی و افزایش پایداری گرمایی هیدروژل‌ها را با افزایش غلظت AM تأیید کرد.

نتایج آزمون‌های رئولوژیکی نشان داد، نمونه PVA/PAM_{0.5} قابلیت حفظ خواص گرانروکشسان خود را تحت کرنش‌های مختلف دارد و می‌تواند ساختار خود را پس از تخریب مکانیکی به‌طور کامل بازیابی کند. این نمونه طی چهار چرخه متوالی قابلیت بازیابی شکل خود را داشته و توانست به مدت ۲ h در دمای محیط، بدون نیاز به محرک خارجی، ساختار برش‌یافته خود را ترمیم کند و نیز ویژگی‌های کشسانی زیادی را بدون پارگی نشان دهد. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فردی مانند خودترمیمی، کشسانی زیاد، تورم کنترل‌شده و پایداری گرمایی، هیدروژل PVA/PAM_{0.5} برای کاربردهای زیست‌پزشکی (مانند دارورسانی و مهندسی بافت)، پوشش‌های هوشمند و فناوری‌های پیشرفته معرفی می‌شود.

در این پژوهش، هیدروژل‌های دوگانه بر پایه PVA با پلیمرشدن رادیکال آزاد و به‌کارگیری غلظت‌های متفاوت از مونومر AM تهیه شدند. این هیدروژل‌ها از ترکیب شبکه‌های پیوندی برگشت‌پذیر دینامیکی شامل اتصال‌های فیزیکی و کووالانسی تشکیل می‌شوند. شبکه‌های فیزیکی با برهم‌کنش‌های هیدروژنی و یونی میان PVA، بوراکس و فریک کلرید شکل گرفته‌اند، در حالی که شبکه‌های کووالانسی حاصل از پلیمرشدن AM نقش اساسی را در تثبیت ساختار و بهبود ویژگی‌های هیدروژل‌ها ایفا کرده‌اند. با به‌کارگیری طیف‌سنجی FTIR، تصویربرداری میکروسکوپی SEM و تجزیه عنصری EDX، همچنین آزمون‌های تورم تعادلی، گرماوزن‌سنجی (TGA) و ارزیابی‌های رئولوژیکی با تأکید بر خاصیت خودترمیمی، ساختار، شکل‌شناسی و عملکرد هیدروژل‌ها بررسی شده است. نتایج FTIR وجود پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های OH موجود در PVA و پیوندهای آمیدی و نیز پیوندهای بورات در بوراکس را تأیید کرد. براساس مطالعات شکل‌شناسی، افزایش غلظت AM موجب تغییر ساختار هیدروژل از حالت صاف و بدون تخلخل (هیدروژل PVA) به ساختاری همگن، متخلخل و مزوحفره (PVA/PAM_{0.5}) می‌شود. همچنین، با افزایش غلظت AM، چگالی شبکه اتصال

مراجع

1. Qiao Y., Xu S., Zhu T., Tang N., Bai X., and Zheng C., Preparation of Printable Double-Network Hydrogels with Rapid Self-Healing and High Elasticity Based on Hyaluronic Acid for Controlled Drug Release, *Polymer*, **186**, 121994, 2020.
2. Salehi M.B. and Moghadam A.M., Sustainable Production of Hydrogels, In *Sustainable Hydrogels*, Elsevier, 23-46, 2023.
3. Vedadghavami A., Minooei F., Mohammadi M.H., Khetani S., Kolahchi A.R., Mashayekhan S., and Sanati-Nezhad A., Manufacturing of Hydrogel Biomaterials with Controlled Mechanical Properties for Tissue Engineering Applications, *Acta Biomater.*, **62**, 42-63, 2017.
4. Jung H., Kim M.K., Lee J.Y., Choi S.W., and Kim J., Adhesive Hydrogel Patch with Enhanced Strength and Adhesiveness to Skin for Transdermal Drug Delivery, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 42, 2020.
5. Chen Z., Gong B., Li X., Zhao D., Ying H., and Yang W., Intelligent Self-Healing Anti-Corrosive Coatings with Cross-Linked Conducting Polypyrrole Hydrogel Network, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **675**, 132078, 2023.
6. Sun X., Agate S., Salem K.S., Lucia L., and Pal L., Hydrogel-Based Sensor Networks: Compositions, Properties, and Applications-A Review, *ACS Appl. Bio Mater.*, **4**, 140-162, 2021.
7. Qin C., Wang H., Zhao Y., Qi Y., Wu N., Zhang S., and Xu W., Recent Advances of Hydrogel in Agriculture: Synthesis, Mechanism, Properties and Applications, *Eur. Polym. J.*, **219**, 113376, 2024.
8. Saghandali F., Salehi M.B., and Taghikhani V., Synthesis of Cobalt Nanocomposite Hydrogel Based on Acrylamide as an Efficient Chemical for Sand Control in the Oil Reservoir, *J. Sci. Technol. Polym.*, **35**, 529-540, 2023.
9. Mohafezatkar Gohari R., Safarnia M., Dadvand Koohi A., and Salehi M.B., Adsorptive Removal of Cationic Dye by Synthesized Sustainable Xanthan Gum-g-P(AMPS-co-AAm) Hydrogel from Aqueous Media: Optimization by RSM-CCD Model, *Chem. Eng. Res. Des.*, **188**, 714-728, 2022.
10. Saghandali F., Salehi M.B., and Taghikhani V., Hydrogel Nano-composite Network Elasticity Parameters as a Function of Swelling Ratio: From Micro to Macro Flooding, *J. Ind. Eng. Chem.*, **125**, 163-177, 2023.
11. Moghaddam H.E. and Salehi M.B., Efficient Synthesis and Characterization of Antibacterial Xanthan Gum-Based Self-Healing Hydrogels: Conventional versus Microwave Treated, *Polym. Adv. Technol.*, **35**, 2024.
12. Yang Y., Xu L., Wang J., Meng Q., Zhong S., Gao Y., and Cui X., Recent Advances in Polysaccharide-Based Self-Healing Hydrogels for Biomedical Applications, *Carbohydr. Polym.*, **283**, 119161, 2022.
13. Hong H., Liao H., Chen S., and Zhang H., Facile Method to Prepare Self-Healable PVA Hydrogels with High Water Stability, *Mater. Lett.*, **122**, 227-229, 2014.
14. Lu B., Lin F., Jiang X., Cheng J., Lu Q., Song J., Chen C., and Huang B., One-Pot Assembly of Microfibrillated Cellulose Reinforced PVA-Borax Hydrogels with Self-Healing and pH-Responsive Properties, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 948-956, 2017.
15. Yang Y., Liu X., Li Y., Wang Y., Bao C., Chen Y., Lin Q., and Zhu L., A Postoperative Anti-Adhesion Barrier Based on Photoinduced Imine-Crosslinking Hydrogel with Tissue-Adhesive Ability, *Acta Biomater.*, **62**, 199-209, 2017.
16. Wang Y., Chen Q., Chen M., Guan Y., and Zhang Y., PHEMA Hydrogel Films Crosslinked with Dynamic Disulfide Bonds: Synthesis, Swelling-Induced Mechanical Instability and Self-Healing, *Polym. Chem.*, **10**, 4844-4851, 2019.
17. Jiang X., Zeng F., Yang X., Jian C., Zhang L., Yu A., and Lu A., Injectable Self-Healing Cellulose Hydrogel Based on Host-Guest Interactions and Acylhydrazone Bonds for Sustained Cancer Therapy, *Acta Biomater.*, **141**, 102-113, 2022.
18. Zhou Y.G., Li S.K., Xue Y., Fan B., Gao Q.M., Zhan L.W., Liu R.T., Li Y.F., Sun R.L., and Tian Y.Z., Diels-Alder Reaction in Hydrogel Synthesis: Mechanisms and Functional Aspects, *J. Biomater. Appl.*, **39**, 2024.
19. Yin H., Liu F., Abdiryim T., and Liu X., Self-Healing Hydrogels: From Synthesis to Multiple Applications, *ACS Mater. Lett.*, **5**, 1787-1830, 2023.
20. Gharakhloo M. and Karbarz M., Autonomous Self-Healing Hydrogels: Recent Development in Fabrication Strategies, *Eur. Polym. J.*, **165**, 111004, 2022.
21. Yan X., Chen Q., Zhu L., Chen H., Wei D., Chen F., Tang Z., Yang J., and Zheng J., High Strength and Self-Healable Gelatin/ Polyacrylamide Double Network Hydrogels, *J. Mater. Chem. B*, **5**, 7683-7691, 2017.
22. Dixit A., Bag D.S., and Kalra S.J.S., Synthesis of Strong and Stretchable Double Network (DN) Hydrogels of PVA-Borax and P(AM-co-HEMA) and Study of Their Swelling Kinetics and Mechanical Properties, *Polymer*, **119**, 263-273, 2017.
23. Li X., Yang Z., Hu G., Dong F., Xiong Y., and Yuan C., Tri-

- network, Physical Cross-Linked Sodium Alginate Hydrogel with Strongly Self-Healing Capacity and Highly Tough, for Wearable Flexible Devices, *Eur. Polym. J.*, **209**, 112823, 2024.
24. Yin Y., Gu Q., Liu X., Liu F., and McClements D.J., Double Network Hydrogels: Design, Fabrication, and Application in Biomedicines and Foods, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **320**, 102999, 2023.
 25. Zhang W., Chen S., Jiang W., Zhang Q., Liu N., Wang Z., Li Z., and Zhang D., Double-Network Hydrogels for Biomaterials: Structure-Property Relationships and Drug Delivery, *Eur. Polym. J.*, **185**, 111807, 2023.
 26. Ji J., Wu S., Su H., An S., Ruan J., and Zeng D., Research Progress of PVA Conductive Hydrogel-Based Wearable Biosensors in Sweat Detection, *Chem. Eng. Sci.*, **300**, 120620, 2024.
 27. Gu Y., Sun M., Liu Y., Fan Z., Jin H., and Li X., Preparation and Properties of Acrylate/Polyvinyl Alcohol Self-Healing Hydrogels Based on Hydrogen Bonds and Coordination Bonds, *J. Polym. Eng.*, **44**, 420-428, 2024.
 28. X Q., Liu Z., Vananroye A., Franceschini F., Bouropoulos N., Katsaounis A., Taurino I., and Fardim P., Self-Healing and Transparent Ionic Conductive PVA/Pullulan/Borax Hydrogels with Multi-Sensing Capabilities for Wearable Sensors, *Int. J. Biol. Macromol.*, **284**, 137841, 2025.
 29. Yu H., Zhao L., and Wang L., Double-Network PVA/Gelatin/Borax Hydrogels with Self-Healing, Strength, Stretchable, Stable, and Transparent Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **140**, 20, 2023.
 30. Dixit A., Bag D.S., and Kalra S.J.S., Synthesis of Strong and Stretchable Double Network (DN) Hydrogels of PVA-Borax and P(AM-co-HEMA) and Study of Their Swelling Kinetics and Mechanical Properties, *Polymer*, **119**, 263-273, 2017.
 31. Khademi F., Salehi M.B., Mortaheb H.R., Nozaeim A.A., and Ahmadi S.H., Design and Fabrication of Co([Chitosan-AMPS-AA]/PEI-MBA) Nanocomposite Hydrogel as an Effective Solution for Removing Tin and Platinum Ions in Wastewater Treatment Applications: Selective Recovery of Platinum, *J. Polym. Environ.*, **32**, 6011-6028, 2024.
 32. Jafarigol E., Afshar Ghotli R., Hajipour A., Pahlevani H., and Salehi M.B., Tough Dual-Network GAMAAX Hydrogel for the Efficient Removal of Cadmium and Nickel Ions in Wastewater Treatment Applications, *J. Ind. Eng. Chem.*, **94**, 352-360, 2021.
 33. Nezadi M., Shokrollahi P., Shokrollahi F., and Keshvari H., Physico-chemical Properties of Biocompatibility and Hydrogels Based on Laponite and Modified Chitosan through the Substitution of Its Amino Group, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 647-667, 2023.
 34. Salehi M.B., Moghadam A.M., and Marandi S.Z., Polyacrylamide Hydrogel Application in Sand Control with Compressive Strength Testing, *Pet. Sci.*, **16**, 94-104, 2019.
 35. Abouhaswa A.S. and Abomostafa H.M., Linear and Nonlinear Optical Properties of FeCl₃/PVA Composite Flexible Films for Optoelectronic Applications, *Polym. Bull.*, **81**, 3127-3147, 2024.
 36. Hanafy T.A., Zedan I.T., and Bekheet A.E., Investigation of Structural, Optical, and Dielectric Properties of PVA-KI for Temperature Sensor Applications, *Surf. Rev. Lett.*, **26**, 1950054, 2019.
 37. Saghandali F., Salehi M.B., Pahlevani H., Taghikhani V., Riahi S., Ebrahimi M., Saviz S., and Roomi A., Fabrication of a Hydrogel Reinforced with Titanium Nanoparticles to Reduce Fine Migration and Remediation of Formation Damage During Low-Salinity Waterflooding, *Geoenergy Sci. Eng.*, **241**, 213173, 2024.
 38. Spoljaric S., Salminen A., Luong N.D., and Seppälä J., Stable, Self-Healing Hydrogels from Nanofibrillated Cellulose, Poly(vinyl alcohol) and Borax via Reversible Crosslinking, *Eur. Polym. J.*, **56**, 105-117, 2014.
 39. Dong X., Chen W., Ge X., Li Sh., Xing Z., Zhang Q., and Wang Z.X., Stretchable, Self-Adhesion and Durable Polyacrylamide/Polyvinylalcohol Dual-Network Hydrogel for Flexible Supercapacitor and Wearable Sensor, *J. Energy Storage*, **89**, 111793, 2024.
 40. Tang Q., Sun X., Li Q., Wu J., and Lin J., A Simple Route to Interpenetrating Network Hydrogel with High Mechanical Strength, *J. Colloid Interface Sci.*, **339**, 45-52, 2009.
 41. Shen S., Wei H., Pan Y., Hu P., and Yang H., The Enhanced Dewaterability of Sludge by a Starch-Based Flocculant Combined with Attapulgit, *Sci. Rep.*, **13**, 402, 2023.
 42. Jaiswal M., Lale S., Ramesh N.G., and Koul V., Synthesis and Characterization of Positively Charged Interpenetrating Double-Network Hydrogel Matrices for Biomedical Applications, *React. Funct. Polym.*, **73**, 1493-1499, 2013.
 43. Aqcheli F., Salehi M.B., Taghikhani V., and Pahlevani H., Synthesis of a Custom-Made Suspension of Preformed Particle Gel with Improved Strength Properties and its Application in the Enhancement of Oil Recovery in a Micromodel Scale, *J. Pet. Sci. Eng.*, **207**, 109108, 2021.
 44. Baniasadi M., Baghban Salehi M., and Baniasadi H., Acrylamide/

- Alyssum Campestre Seed Gum Hydrogels Enhanced with Titanium Carbide: Rheological Insights for Cardiac Tissue Engineering, *Int. J. Biol. Macromol.*, **293**, 139240, 2025.
45. Najarbashi N., Baghban Salehi M., Saghandali F., Mokhtarani B., Mirzaei M., and Sharifi A., Evaluation of the Synergistic Effect of Nanocomposite Hydrogel Based on Imidazolium Nitrate Ionic Liquids for Enhanced Oil Recovery, *Fuel*, **377**, 132811, 2024.
 46. Tominaga T., Tirumala V.R., Lin E.K., Gong J.P., Furukawa H., Osada Y., and Wu W.L., The Molecular Origin of Enhanced Toughness in Double-Network Hydrogels: A Neutron Scattering Study, *Polymer*, **48**, 7449-7454, 2007.
 47. Tie J., Liu H., Lv J., and Wang B., Multi-Responsive, Self-Healing and Adhesive PVA Based Hydrogels Induced by the Ultrafast Complexation of Fe^{3+} Ions, *Soft Matter*, **15**, 7404-7411, 2019.
 48. Zhi H., Fei X., Tian J., Jing M., Xu L., Wang X., Liu D., Wang Y., and Liu J., A Novel Transparent Luminous Hydrogel with Self-Healing Property, *J. Mater. Chem. B*, **29**, 5738-5744, 2017.
 49. Ke T., Zhao L., Fan X., and Gu H., Rapid Self-Healing, Self-Adhesive, Anti-Freezing, Moisturizing, Antibacterial and Multi-Stimuli-Responsive PVA/Starch/Tea Polyphenol-Based Composite Conductive Organohydrogel as Flexible Strain Sensor, *J Mater. Sci. Technol.*, **135**, 199-212, 2023.
 50. Zhang H., Xia H., and Zhao Y., Poly(vinyl alcohol) Hydrogel Can Autonomously Self-Heal, *ACS Macro Lett.*, **11**, 1233-1236, 2012.
 51. Nie Y., Yue D., Xiao W., Wang W., Chen H., Bai L., Yang L., Yang H., and Wei D., Anti-Freezing and Self-Healing Nanocomposite Hydrogels Based on Poly(vinyl alcohol) for Highly Sensitive and Durable Flexible Sensors, *Chem. Eng. J.*, **436**, 135243, 2022,
 52. Zou Y., Chen C., Sun Y., Gan S., Dong L., Zhao J., and Rong J., Flexible, All-Hydrogel Supercapacitor with Self-Healing Ability, *Chem. Eng. J.*, **418**, 128616, 2021.