Journal of Textiles and Polymers

Vol. 12, No. 2, 50-57, April 2024
https://www.itast.ir
DOI: https://doi.org/10.48302/jtp.2025.539898.1317

Investigation of the Effect of Polyamidoamine on the Final Properties of Polyvinyl Alcohol-Based Hydrogels

Mohadeseh Abbasi Teshnizi [1], Somaye Akbari [1*], Mohammad Haghighat kish [1]

[1] Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

Article Information

Article history:

Received: 2025-08-07
Accepted: 2025-11-15

***Keywords*:**

Hydrogel, Cross-Linking, Polyvinyl Alcohol, Dendrimer, Polyamidoamone.

Abstract

Biocompatible hydrogels with high stability and performance have attracted growing interest due to their unique properties and wide applicability in fields such as medicine, drug delivery systems, and tissue engineering. In this study, poly vinyl alcohol, borax and poly amidoamone dendrimer-incorporated hydrogels were designed with the aim of enhancing their structural and functional properties. Water retention capacity, assessed through weight loss measurements over time, indicated that the addition of dendrimers led to an approximately 20% increase in moisture retention. Rheological analysis under frequency sweep conditions showed a significant increase in the storage modulus of dendrimer-containing samples—up to 25,000 Pa compared to samples without dendrimers—and a shift in the crossover point to lower frequencies, suggesting the formation of a more densely cross-linked network. These results were further supported by FTIR spectroscopy, which confirmed an increase in cross-linking density due to the presence of dendrimers. Overall, the findings demonstrate that dendrimer incorporation can significantly enhance the performance of hydrogels, making them more suitable for biomedical applications. This study effectively highlights the synergistic role of dendrimers in the development of advanced functional materials.

[*] Coresponding author: akbari_s@aut.ac.ir

نشریه نساجی و پلیمر

سال ۱۲، شماره ۲، ۵۷-۵۰، بهار ۱۴۰۳

https://www.itast.ir

DOI: https://doi.org/10.48302/jtp.2024.415172.1273

بررسی درختسان پلی آمیدوآمین بر خواص نهایی هیدروژل بر پایه پلی‌وینیل الکل

محدثه عباسی تشنیزی[۱]، سمیه اکبری[۱*]، محمد حقیقت کیش[۱]

۱- دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۱۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۲۴

واژه‌های کلیدی:

هیدروژل، اتصالات عرضی، پلی وینیل الکل، دندریمر، پلی آمیدوآمین.

چکیده

هیدروژل‌های زیست‌سازگار با پایداری و کارایی بالا، به‌دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود، به‌طور فزاینده‌ای در حوزه‌هایی همچون پزشکی، سامانه‌های دارورسانی و مهندسی بافت مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، با هدف بهبود خواص عملکردی و ساختاری، هیدروژل پلی‌وینیل‌الکل حاوی براکس و درختسان (دندریمر) پلی‌آمیدوآمین (پامام) طراحی شدند. نتایج حاصل از بررسی ظرفیت نگهداری آب، بر پایه اندازه‌گیری کاهش وزن نمونه‌ها در بازه‌های زمانی مختلف، نشان داد که افزودن دندریمر موجب افزایش حدود ۲۰ درصدی در توانایی حفظ رطوبت می‌شود. آزمون رئومتری نیز بیانگر افزایش مدول ذخیره نمونه‌های دارای دندریمر تا حدود ۲۵۰۰۰ پاسکال نسبت به نمونه‌های فاقد آن بود، همچنین نقطه تغییر حالت را به فرکانس‌های پایین‌تر انتقال می‌دهد که بیانگر اتصالات عرضی بیشتر است. تحلیل‌های طیف‌سنجی FTIR تأیید کرد که حضور دندریمر موجب افزایش اتصالات عرضی در ساختار شبکه‌ای هیدروژل می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که با افزودن دندریمر، می‌توان هیدروژل‌هایی با عملکرد ارتقاءیافته برای کاربردهای زیستی طراحی و تولید کرد. این مطالعه به‌خوبی نقش هم‌افزایی دندریمر را در توسعه مواد پیشرفته به نمایش می‌گذارد.

۱ مقدمه

پیشرفت‌های علمی و فناوری در دهه‌های اخیر به توسعه موادی منجر شده است که ویژگی‌های منحصربه‌فردی دارند و امکان کاربردهای متنوعی را در زمینه‌های مختلف فراهم می‌کنند. یکی از این مواد هیدروژل‌ها هستند [۱]. هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی با پیوندهای عرضی فیزیکی یا شیمیایی هستند که به دلیل ساختار آبدوست خود قابلیت جذب آب بالا و زیست‌سازگاری مناسبی دارند [۲]. هیدروژل‌های فیزیکی با پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های آبگریز، ساختار برگشت‌پذیر و پایداری کمتری دارند اما ایمن‌تر و ارزان‌ترند، در حالی که هیدروژل‌های شیمیایی با پیوندهای کووالانسی پایدارتر بوده و در محیط‌های متنوع مقاوم‌تر هستند [۳, ۴]. خواص ویسکوالاستیک این مواد با تنظیم چگالی و نوع پیوندها قابل کنترل است و بهینه‌سازی این ویژگی‌ها امکان تولید هیدرژل‌های چند منظوره با کابردهای گسترده را فراهم می‌کند [۵].

هیدروژل‌ها توسط اتصالات عرضی ایجاد می‌شوند. اتصالات عرضی در شیمی پلیمرها با ایجاد پیوندهای کوالانسی، یونی یا هیدروژنی بین زنجیره‌های پلیمری، منجر به تشکیل ساختارهای شبکه‌ای می‌شود و خواصی مانند افزایش استحکام مکانیکی، چقرمگی، دمای انتقال شیشه‌ای و کاهش حلالیت پلیمرها را فراهم می‌کند [۶, ۷]. دانسیته اتصالات عرضی و طول زنجیره‌های بین آن‌ها تأثیر بسزایی در خواص تورمی و مکانیکی پلیمر دارد. هدف اصلی این فرآیند بهبود یا دستیابی به ویژگی‌های جدید مانند مدول الاستیک، جذب و تورم تعادلی است [۸, ۹].

پلی‌وینیل‌الکل یک پلیمر محلول در آب، ترموپلاستیک، نیمه‌کریستالی، زیست‌سازگار و غیرسمی است که از هیدرولیز پلی وینیل استات تولید می‌شود. حلالیت بالای آن به دلیل وجود پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های آب‌گریز است [۱۰, ۱۱]. به دلیل خواص مکانیکی و حرارتی محدود، پلی وینیل الکل به‌تنهایی رقابت‌پذیر نیست و خواص آن با افزودن مواد دیگر یا فرآیندهایی نظیر اتصال عرضی بهبود می‌یابد. که می‌توان به روش‌های انجماد-ذوب، افزودن اسید و نمک‌های معدنی اشاره کرد [۱۲]. درجه اتصال عرضی بر خواص نهایی تأثیر دارد و با روش‌هایی نظیر طیف‌سنجی یا آزمون‌های تورم اندازه‌گیری می‌شود. ترکیب روش‌های حرارتی، شیمیایی و یونی معمولاً بهترین نتایج را در بهبود خواص حاصل می‌کند [۳, ۱۳, ۱۴]. در این میان براکس (سدیم تترابورات) یک ترکیب معدنی با کاربردهای متنوع است که به دلیل خواص شیمیایی خاص خود در بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. در هیدروژل‌ها، براکس نقش عامل اتصال‌دهنده و شبکه‌ساز را ایفا می‌کند و باعث بهبود خواص مکانیکی و تغییر رفتار جذب آب هیدروژل می‌شود [۱۵]. اتصال عرضی با استفاده از براکس منجر به تشکیل پیوندهای بورات و پیوندهای هیدروژنی می‌گردد و قابلیت خودترمیمی را در ساختار فراهم می‌کند [۱۶]. پیوندهای هیدروژنی و دینامیکی، ساختار سه‌بعدی پایدارتر و انعطاف‌پذیرتری به هیدروژل‌ها

*نویسنده مسئول و عهده‌دار مکاتبات: akbari_s@aut.ac.ir

می‌بخشد. علاوه بر این، حضور براکس می‌تواند سرعت پاسخ‌دهی هیدروژل به محرک‌ها، همچون pH و دما، را بهبود دهد. با این وجود هیدروژل پلی وینیل الکل با براکس ثبات بالایی ندارد [۱۷, ۱۸]. بنابراین در این پژوهش از ماده سوم به نام دندریمر برای رفع این عیب استفاده شده است.

هیدروژل‌های مبتنی بر مخلوط پلی‌وینیل‌الکل و دندریمر پلی آمیدوآمین (پامام) با گروه انتهایی آمین از طریق روش‌های اتصالات عرضی فیزیکی (مانند چرخه انجماد-ذوب) ساخته می‌شوند. این فرایند باعث تشکیل مناطق بلوری و شبکه‌های سه‌بعدی تقویت‌شده می‌شود که استحکام و پایداری حرارتی را افزایش می‌دهند[۱۱, ۱۹]. پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل پلی وینیل الکل و آمین‌های پامام نقش کلیدی در تشکیل این ساختارها دارند. افزایش چرخه‌های انجماد-ذوب، بلورینگی را بهبود داده و نقاط اتصالات عرضی بیشتری ایجاد می‌کند[۲۰, ۲۱]. استفاده از دندریمر پامام در ترکیبات پلی وینیل الکل با لیتیوم نیترات خواص مکانیکی، حرارتی و ساختاری هیدروژل‌ها را به‌طور قابل توجهی بهبود می‌بخشد که این ترکیب در تغییر فازدهنده‌ها استفاده می‌شود [۲۲].

بنابراین افزودن دندریمر به هیدروژل تهیه شده باعث افزایش اتصالات عرضی و هم افزایی خواص دیگر می‌شود [۱۱]. در این کار پژوهشی، به طراحی هیدروژلی بر پایه پلی وینیل الکل/ براکس/ دندریمر پلی آمیدوآمین (پامام) پرداخته و خواص مکانیکی، شیمیایی، تورمی و زیست‌سازگاری این هیدروژل بهینه شده و تأثیر دندریمر را در ایجاد پیوندهای عرضی، خودترمیمی و سازگاری زیستی بررسی خواهد شد. عوامل کلیدی نظیر pH، دما، غلظت پلیمر و نقش دندریمر پامام در پایداری و عملکرد هیدروژل تحلیل شده است.

۲ مواد و روش‌ها

۲-۱ مواد

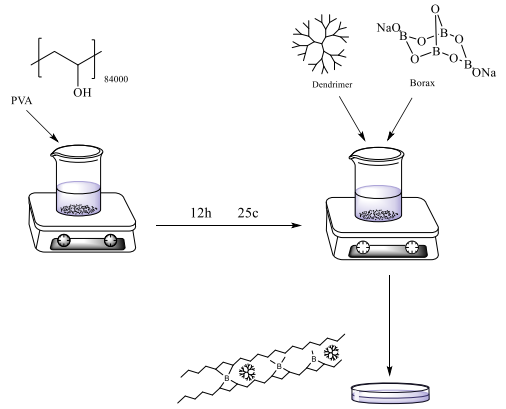
پلی وینیل الکل با جرم ملکولی۷۲ کیلودالتون و براکس از شرکت Merck ، دندریمر پامام نسل دو از Delta-Dolsk شرکت لهستان تهیه شد.

۲-۲ تهیه هیدروژل

در این پژوهش، ابتدا یک محلول پلیمری با غلظت ده درصد وزنی-حجمی از پلی وینیل الکل همانند شکل۱ تهیه شد. ابتدا پلیمر در آب حل شد سپس دندریمر و براکس به طور جداگانه در آب حل شدند و به محلول پلیمری افزوده شدند. دندریمر به آرامی به محلول پلیمری اضافه شد و مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد تا یکنواختی حاصل شود. سپس براکس به محلول اضافه شد و فرآیند تبدیل محلول به ژل آغاز شد. هیدروژل‌ها به مدت یک تا دو ساعت در شرایط محیطی قرار گرفتند تا پیوندهای عرضی تشکیل شوند و ساختار نهایی به تعادل برسد. مخفف نمونه‌ها و اطلاعات هیدروژل‌ها در جدول ۱ قرار داده شده است.

جدول ۱ نام مخفف و اطلاعات هیدروژل تهیه شده

نمونه	پلی وینیل الکل(%)	براکس(%)	دندریمر(%)
$PB_{1.5}D_8$	۱۰	۱/۵	۸
$PB_{1.5}D_0$	۱۰	۱/۵	۰



شکل ۱ شماتیک روش تهیه هیدروژل

۲-۳ مشخصه‌یابی هیدروژل

۲-۳-۱ کاهش وزن

برای ارزیابی ظرفیت نگهداری آب و سرعت از دست دادن آب در هیدروژل، آزمون کاهش وزن انجام شد. نمونه‌هایی با ابعاد ۳در۴سانتی‌متر و ضخامت ۱میلی‌متر تهیه و در پتری‌دیش‌های از پیش وزن‌شده قرار گرفتند. پس از نیم ساعت نگهداری در شرایط آزمایشگاهی، وزن نمونه‌ها به‌صورت دوره‌ای و هر یک ساعت یک‌بار اندازه‌گیری شد. این آزمون تأثیر پیوندها و اجزای هیدروژل بر حفظ آب در ساختار آن را بررسی می‌کند.

۲-۳-۲ تست حرارت

برای بررسی مقاومت حرارتی هیدروژل، نمونه‌ها در ظرف شیشه‌ای مک‌کارتی قرار داده شده و در آب گرم روی استیرر حرارتی قرار گرفتند. دما به تدریج تا ۹۰°C افزایش یافت. این آزمون پایداری پیوندهای مولکولی و شبکه‌های عرضی هیدروژل را در برابر حرارت ارزیابی می‌کند و تغییرات پیوندها را با افزایش دما نشان می‌دهد.

۲-۳-۳ آزمون طیف سنجی مادون‌قرمز

برای بررسی پیوندهای شیمیایی بین پلی وینیل الکل و ترکیبات اتصالات عرضی، طیف‌سنجی FTIR با دستگاه Nicolet iS10 (Thermoscientific) در بازه $4000-400\,cm^{-1}$ انجام شد. پیک‌ها نسبت به C-H کششی نرمال شدند و تحلیل‌ها با نرم‌افزار OMNIC و رسم نمودارها با ORIGIN صورت گرفت.

۲-۳-۴ آزمون رئومتری طیف سنجی مکانیکی

برای بررسی خواص ویسکوالاستیک و رفتار مکانیکی هیدروژل‌ها، آزمون رئومتری در حالت جاروب فرکانس انجام شد. از صفحات موازی با قطر ۲۵میلی‌متر استفاده و نمونه‌ها با قطر۲۵میلی‌متر و ارتفاع یک میلی‌متر در ۴ گروه آماده شدند. آزمایش در محدوده فرکانسی ۰,۱ Hz تا ۱۰۰ Hz و کرنش ۰,۵٪ صورت گرفت. پارامترهای مدول ذخیره، مدول اتلاف، و نسبت آن‌ها رفتار ویسکوالاستیک نمونه‌ها را مشخص می‌کند. محدوده ۱ Hz برای شبیه‌سازی رفتار ماده در محیط بدن بررسی شد.

۲-۳-۵ محاسبه کسر ژل

برای بررسی کسر ژل، آزمایش جذب آب انجام شد. در این روش، نمونه‌ها ابتدا وزن شدند سپس در میزان آب مقطر مشابه جذب آب قرار گرفتند. پس از گذشت ۲۴ ساعت وزنشان اندازه‌گیری شد. این مدت زمان به‌طور کامل زنجیرها و اجزای متصل‌نشده را از هیدروژل خارج می‌کند و در نتیجه تنها درصد برقراری اتصالات در ساختار هیدروژل را مشخص می‌کند. کسر ژل به صورت زیر محاسبه می‌شود:

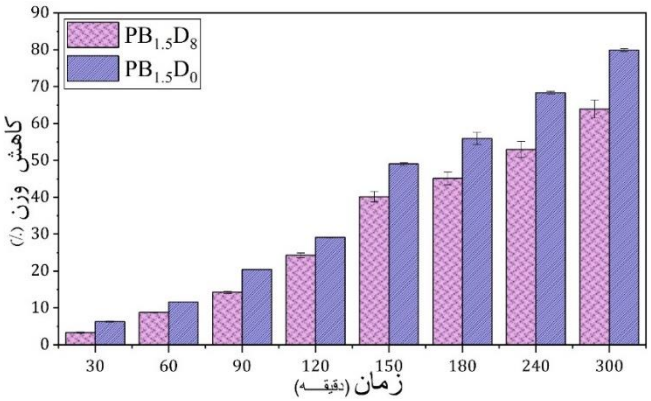
$$Gel\ Fraction = \frac{w_d}{w_0} \quad (۱)$$

که در آن w_d و w_0 به ترتیب جرم نمونه خشک‌شده پس از جذب آب و قبل از جذب آب هستند.

۳ بحث و نتیجه

۳-۱ ظرفیت نگهداری آب

مکانیزم از دست دادن آب ابتدا به علت وجود آب آزاد در سیستم رخ می‌دهد و سپس به خروج آب پیوندی مرتبط می‌شود. به بیان دیگر، کاهش نرخ نگهداری آب به نوع و شدت تعاملات شبکه ژل با مولکول‌های آب بستگی دارد. افزایش مقدار پلیمر به دلیل درهم‌رفتگی بیشتر زنجیره‌ها و افزایش پیوندهای هیدروژنی، باعث حبس بیشتر آب در ساختار پلیمری شده و مانع از دست دادن آب و کاهش وزن می‌شود. این درهم‌رفتگی و پیوندهای هیدروژنی در دماهای بالا نیز اثرات خود را حفظ کرده و از خروج سریع آب جلوگیری می‌کنند [۱۰, ۲۳]. شکل ۲ نمودار کاهش وزن با گذشت زمان نومنه های مختلف را نشان مدهد. نمونه $PB_{1.5}D_0$ که فاقد دندریمر است، توانایی کمتری در حفظ آب نسبت به نمونه $PB_{1.5}D_8$ دارد. زیرا دندریمر به دلیل خاصیت آب‌دوستی بالا و افزایش pH، تسهیل در برقراری پیوندهای عرضی را امکان‌پذیر می‌کند. این ویژگی‌ها باعث می‌شوند که نمونه‌های دارای دندریمر در نگهداری آب مؤثرتر باشند [۲۴].

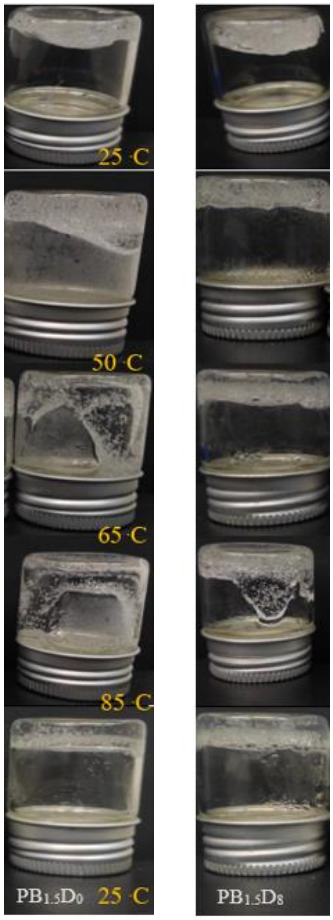


شکل ۲ کاهش وزن هیدروژل‌ها در دمای ۳۴°C در حضور و عدم حضور دندریمر

توانایی نگهداری آب در هیدروژل‌ها برای کاربردهایی که به حفظ رطوبت مداوم نیاز دارند، مانند مواد ترمیم‌کننده زخم یا سیستم‌های رهایش دارو، اهمیت زیادی دارد. مولکول‌های آب با جذب گرما، افزایش دما را کاهش داده و ساختار ژل را پایدارتر می‌کنند. از سوی دیگر، عواملی مانند جرم مولکولی پلیمر، وجود یا عدم وجود دندریمر، میزان درهم‌رفتگی زنجیره‌ها، و دمای محیط، نقش کلیدی در تعیین میزان نگهداری آب و کاهش وزن هیدروژل‌ها دارند. بنابراین، طراحی دقیق ساختار هیدروژل با توجه به این پارامترها می‌تواند در بهینه‌سازی عملکرد آن در کاربردهای مختلف بسیار مؤثر باشد.

۳-۲ تاثیر حرارت

هیدروژل‌ها به دلیل ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی و توانایی آن‌ها در نگهداری مقادیر زیادی آب، در برابر حرارت رفتاری پیچیده از خود نشان می‌دهند. افزودن دندریمر به ساختار هیدروژل منجر به پیوندهای اضافی می‌شود که شبکه پلیمری را تقویت کرده و باعث بالا رفتن دمای لازم برای روان شدن ژل می‌شود. به عبارت دیگر، دندریمرها با ایجاد پیوندهای هیدروژنی بیشتر و برقراری اتصالات عرضی اضافی، دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) هیدروژل را افزایش می‌دهند، که نشان‌دهنده مقاومت بیشتر هیدروژل در برابر حرارت است [۲۵, ۲۶].



شکل ۳ تاثیر حرارت بر ثبات هیدروژل‌ها

بر اساس آزمایش انجام‌شده و تصویر مربوطه، مشخص شد که رفتار حرارتی هیدروژل‌ها به ترکیب شیمیایی وابسته است. در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، نمونه بدون دندریمر ($PB_{1.5}D_0$) روان شد. این موضوع نشان می‌دهد که فقدان دندریمر و وجود پیوندهای عرضی ناکافی، مقاومت حرارتی این نمونه را کاهش داده است که این امر به دلیل ضعف در درهم‌رفتگی زنجیره‌ها و کاهش استحکام شبکه پلیمری می‌باشد. در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد، نمونه‌های دارای دندریمر نیز روان شدند. این امر نشان‌دهنده این است که هرچند این نمونه‌ها در برابر دماهای پایین‌تر مقاوم‌تر هستند، اما در دماهای

بسیار بالا به دلیل شکست پیوندهای هیدروژنی و پیوندهای عرضی، ساختار خود را از دست می‌دهند.

در دماهای بالا، هیدروژل‌ها شروع به از دست دادن آب آزاد موجود در ساختار خود می‌کنند که این فرآیند با افزایش دما شدت می‌گیرد. با این حال، آب پیوندی که به طور قوی‌تری به ساختار پلیمری متصل است، در دماهای بالاتر از دست می‌رود. این آب پیوندی نقش مهمی در پایداری شبکه پلیمری دارد و خروج آن باعث شکننده شدن شبکه و کاهش مقاومت هیدروژل به حرارت می‌شود. به عبارت دیگر، تعاملات بین زنجیره‌های پلیمری و مولکول‌های آب در حفظ ساختار ژل و مقاومت آن در برابر حرارت نقش حیاتی دارند.در فرآیند شکستن زنجیره‌های پلیمری، دمای بالا باعث افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها و تضعیف پیوندهای هیدروژنی و عرضی می‌شود. این فرآیند منجر به تجزیه شبکه پلیمری و از دست دادن ویژگی‌های مکانیکی و ساختاری هیدروژل می‌شود. با این حال، حضور دندریمر می‌تواند این فرآیند را به تأخیر بیندازد[۲۵]. افزودن ترکیبات خاص، مانند نانوذرات یا پلیمرهای مقاوم به حرارت، می‌تواند پایداری حرارتی هیدروژل‌ها را افزایش دهد. این ترکیبات به دو روش عمل می‌کنند: یا با تقویت پیوندهای موجود در شبکه پلیمری و یا با ایجاد موانع فیزیکی که از انتقال حرارت و تخریب زنجیره‌ها جلوگیری می‌کنند [۲۶].

به طور کلی، مقاومت حرارتی هیدروژل‌ها به ترکیبی از عوامل ساختاری، میزان و نوع اتصالات عرضی، وجود یا عدم وجود تقویت‌کننده‌هایی مانند دندریمر، و همچنین محتوای آب آزاد و پیوندی وابسته است. این ویژگی‌ها می‌توانند در طراحی هیدروژل‌هایی با کاربردهای مختلف، مانند مواد ترمیمی یا سیستم‌های رهایش دارو، بهینه شوند تا در شرایط حرارتی مختلف عملکرد مناسبی ارائه دهند.

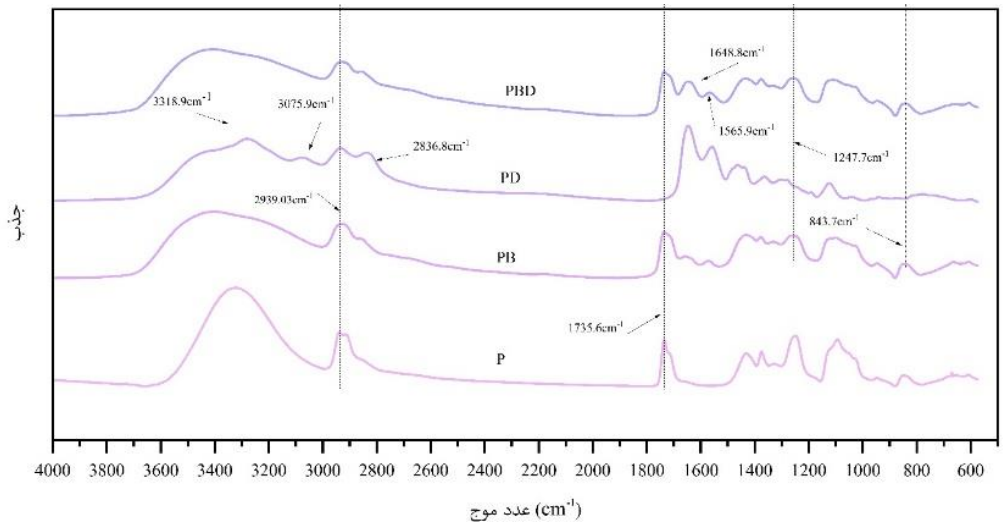
۳-۳ طیف سنجی مادون قرمز

طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) برای بررسی تعاملات و تغییرات ساختاری هیدروژل‌ها استفاده شد. نتایج نشان داد که افزودن دندریمر و براکس به ساختار پلیمر تأثیرات قابل توجهی بر موقعیت و شدت پیک‌های جذب دارد، که این تغییرات ناشی از ایجاد پیوندهای جدید و تقویت ساختار شبکه پلیمری است.

در طیف هیدروژل پلی‌وینیل الکل حاوی دندریمر (PD)، یک پیک گسترده و قوی در ناحیه $3200\text{-}3400\ cm^{-1}$ مشاهده شد که نشان‌دهنده پیوندهای هیدروژنی قوی بین زنجیره‌های پلیمری و گروه‌های عاملی دندریمر است. همچنین، پیک‌هایی در محدوده $2900\text{-}3000 cm^{-1}$ مربوط به گروه‌های CH_2 مشاهده شدند. علاوه بر این، حضور پیک‌های جدید در ناحیه cm^{-1} ۱۶۰۰-۱۸۰۰ نشان‌دهنده گروه‌های کربونیل و آمین مرتبط با دندریمر است، که بیانگر نقش آن در تقویت شبکه پلیمری می‌باشد [۱۷, ۲۷].

در طیف مربوط به هیدروژل پلی‌وینیل الکل با براکس (PB)، با افزودن براکس پیک هیدروکسیل پلی وینیل الکل به چپ شیفت پیدا کرد که علت آن تجزیه پیوند هیدروژنی درون ملکولی که منجر به تشکیل پیوند پلی وینیل الکل-بورات می‌شود[۱۷]. در پیوند پلیمر با براکس، از پیک های مهم می‌توان به پیک ۱۱۰۱اشاره کرد که مربوط به کشش پیوند B-O و نشانگر یون مونوبورات آزاد باقی‌مانده در سیستم است. پیک ۱۳۷۶و۱۴۳۲ مربوط به پیوند کشش غیرمتقارن B-O-C است که وجود دو نوع کمپلکس را آشکار می‌سازد. این دو پیک به ترتیب برای ساختار ترا و کمپلکس سه ضلعی مسطح می‌باشد [۲۷]. با افزودن دندریمر میزان هر دو پیک مربوط به تشکیل کمپلکس شدت بیشتری پیدا می‌کنند اما با وجود اینکه توقع داشتیم پیک ۱۳۷۶شدت بیشتری یابد به دلیل تبدیل بوریک اسید به تتراهیدرال یا همان بورات که منجربه برقراری پیوند چهارگانه شود ولی شدت پیک ۱۴۳۲بیشتر شد که نشان می‌دهد کمپلکس‌های صفحه‌ای مقدار بیشتری در هیدروژل وجود دارد [۲۷].

نتایج حاصل نشان داد که افزودن دندریمر و براکس به ساختار هیدروژل، از طریق افزایش پیوندهای عرضی و کاهش آب آزاد، منجر به ایجاد شبکه‌ای مقاوم‌تر و پایدارتر می‌شود. به‌ویژه، دندریمر با فراهم کردن گروه‌های عاملی فعال و براکس با تشکیل پیوندهای بورات، اثرات مکملی در تقویت ساختار هیدروژل دارند. این تغییرات در طیف FTIR به وضوح با کاهش شدت پیک‌های هیدروکسیل و ظهور پیک‌های جدید در ناحیه‌های ذکرشده قابل مشاهده است. این رفتارها نقش مهمی در بهبود ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی هیدروژل و پایداری آن در برابر شرایط محیطی مختلف دارند [۲۷].

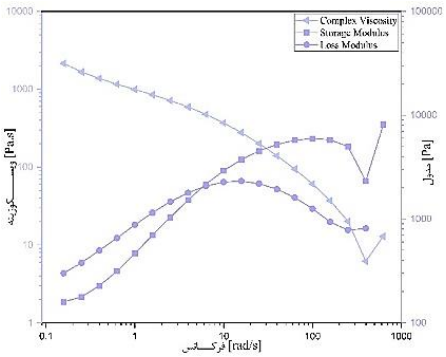


شکل ۴ نتایج طیف‌سنجی تبدیل فوریه-مادون قرمز مربوط به تاثیر براکس و دندریمر بر پلی وینیل الکل

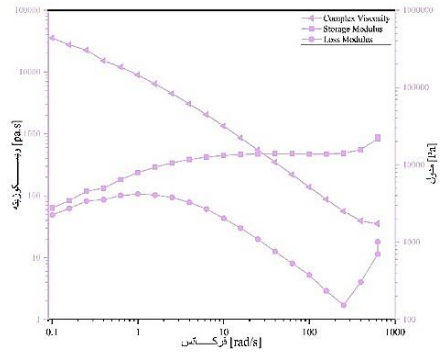
۳-۴ آزمون رئومتری طیف سنجی مکانیکی

۳-۴-۱ اثر دندریمر بر ویسکوزیته و مدول نمونه‌ها

افزودن دندریمر به محلول پلی‌وینیل الکل تأثیر قابل‌توجهی بر ویژگی‌های رئولوژیکی این سامانه دارد. یکی از نتایج کلیدی مشاهده‌شده، جابه‌جایی نقطه کراس‌اور (محل تلاقی مدول ذخیره و مدول اتلاف) به سمت فرکانس‌های پایین‌تر است، که نشان‌دهنده افزایش تعداد پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی و استحکام بیشتر ساختار شبکه‌ای است. دندریمر با افزایش pH ، موجب تبدیل پیوندهای مونودیول بوریک‌اسید به پیوندهای پایدارتر دی‌دیول می‌شود که در نتیجه، پایداری ساختار و ویسکوزیته محلول افزایش می‌یابد[۴, ۹, ۲۸]. شکل۶ بررسی ویسکوزیته هیدروژل بدون دندریمر و نمونه با دندریمر را نشان می‌دهد.



(الف)هیدروژل بدون دندریمر



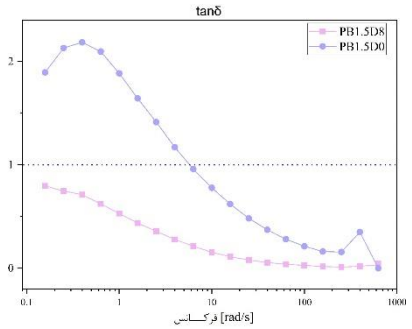
(ب) هیدروژل با دندریمر

شکل ۵ بررسی ویسکوزیته هیدروژل بدون دندریمر و نمونه با دندریمر

مدول ذخیره که نمایانگر خاصیت الاستیک ماده است، به پیوندهای هیدروژنی وابسته بوده و با حضور دندریمر ۲۵۰۰۰پاسکال افزایش یافته است. این نشان‌دهنده تقویت اتصالات است که منجر به افزایش توانایی اتلاف انرژی و چقرمگی بالای هیدروژل می‌گردد [۲۹]. مدول اتلاف بیانگر میزان انرژی تلف‌شده در فرایندهای ویسکوالاستیک است و به حرکت زنجیره‌های پلیمری و تغییر حالت نمونه وابسته است. در فرکانس‌های پایین، مدول اتلاف افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش مقاومت در برابر حرکت مولکولی و تغییرات ویسکوالاستیک است. افزودن دندریمر باعث کاهش اتلاف انرژی و بهبود عملکرد مکانیکی سیستم می‌شود زیرا این ترکیب می‌تواند شبکه‌های پلیمری را تقویت کرده و پیوندهای هیدروژنی جدیدی ایجاد کند. همچنین دندریمر با جذب آب و کاهش محتوای آب آزاد در ماتریس پلی‌وینیل الکل، منجر به تقویت و سفت‌تر شدن ساختار هیدروژل می‌شود. این عامل باعث افزایش مدول ذخیره، که نشان‌دهنده خاصیت الاستیک و ظرفیت بازگشت‌پذیری ماده است، و کاهش مدول اتلاف، که معرف اتلاف انرژی در رفتار ویسکوالاستیک است، می‌شود. بنابراین، افزودن دندریمر علاوه بر تقویت پیوندهای هیدروژنی، منجر به کاهش اتلاف انرژی، افزایش رفتار الاستیک و بهبود عملکرد مکانیکی سیستم می‌شود[۴].

درنتیجه، نمونه‌هایی که دارای دندریمر هستند، در مقایسه با نمونه‌های بدون آن، رفتار الاستیک بهتری دارند و به سرعت به حالت اولیه خود باز می‌گردند که این نشان‌دهنده افزایش پایداری و مقاومتی بالاتر در برابر کشش و تغییر شکل است. دندریمر باعث افزایش تعداد پیوندهای هیدروژنی و بهبود استحکام شبکه پلیمری، افزایش ویسکوزیته و بهبود مدول ذخیره و کاهش مدول اتلاف می‌شود. درکل دندریمر موجب تقویت شبکه پلیمری و بهبود خواص مکانیکی نمونه‌ها می‌شود.

۳-٤-۲ TANδ



شکل ۶ TANδ نمونه بدون دندریمر و نمونه با دندریمر

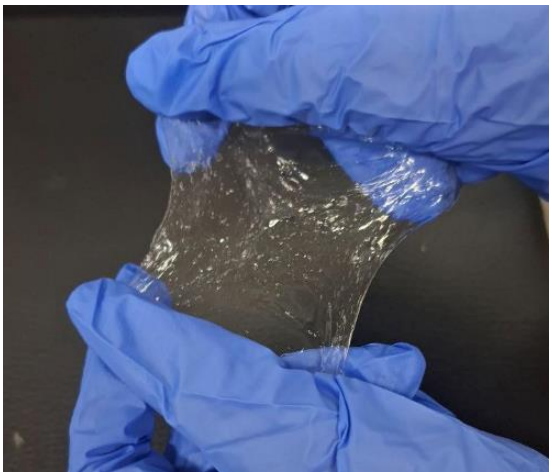
تن‌دلتا $\tan(\delta)$ شاخصی برای تمایز بین رفتار جامد و مایع یک نمونه است و همچنین به عنوان معیاری از چسبندگی مواد عمل می‌کند. بر اساس نتایج، نمونه حاوی دندریمر به دلیل وجود پیوندهای قوی‌تر و جهت‌گیری جزئی مولکول‌های هیدروژل که تأثیری مثبت بر تعاملات قطبی دارد در تمام بازه‌های فرکانس به صورت جامد باقی می‌ماند. این امر نشان‌دهنده اثر قابل‌توجه دندریمر بر تقویت شبکه است. در مقابل، نمونه بدون دندریمر در فرکانس‌های پایین رفتار سیال دارد که نشان می‌دهد پیوندهای ایجادشده در این نمونه بسیار ضعیف هستند. [۳۰].

جدول ۲ بررسی کسر زنجیرهای موثر الاستیکی در حضور و عدم حضور دندریمر

نمونه	$PB_{1.5}D_2$	$PB_{1.5}D_0$
کسر ژل	۰/۶۳	۰/۰۸

کسر زنجیرهای مؤثر الاستیکی، بیانگر میزان انعطاف‌پذیری و سختی نمونه‌ها است. افزایش کسر ژل در هیدروژل‌ها منجر به افزایش سختی آن‌ها می‌شود، که این امر به معنای مقاومت بیشتر در برابر تغییر شکل است. این ویژگی باعث افزایش ظرفیت نگهداری مایعات در هیدروژل می‌شود، هرچند که انتشار مولکول‌ها در شبکه هیدروژل کاهش می‌یابد. به‌طور کلی، این تغییرات منجر به بهبود پایداری و ثبات ساختاری هیدروژل می‌گردد و آن را برای کاربردهای متنوع‌تر و طولانی‌مدت مناسب‌تر می‌سازد [۳۰].

کسر زنجیرهای موثر الاستیکی تاییدی بر تمامی تست‌ها از جمله کاهش وزن، FTIR و تست حرارت است.



شکل ۷ شماتیکی از خاصیت الاستیکی بودن نمونه $PB_{1.5}D_8$.

۴ نتیجه گیری

هیدروژل‌های مبتنی بر پلی‌وینیل الکل و براکس به‌دلیل استحکام مکانیکی پایین و ناپایداری ابعادی، با محدودیت‌هایی در کاربردهای زیست‌پزشکی و مهندسی مواجه هستند. در پژوهش حاضر، به‌منظور ارتقاء عملکرد مکانیکی و فیزیکی این نوع هیدروژل‌ها، از دندریمر به‌عنوان عامل تقویت‌کننده استفاده شد. افزودن دندریمر به ماتریس هیدروژلی منجر به بهبود چشمگیر در پارامترهای کلیدی از جمله مدول الاستیک، استحکام ساختاری و پایداری ابعادی شد؛ به‌طوری‌که مدول الاستیک در نمونه حاوی دندریمر به حدود ۲۵،۰۰۰ پاسکال افزایش یافت. این بهبود عملکرد را می‌توان به نقش دندریمر در افزایش تراکم پیوندهای هیدروژنی و پیوندهای عرضی در ساختار هیدروژل نسبت داد که منجر به تقویت خواص مکانیکی و مقاومت حرارتی شد. نتایج حاکی از آن است که حضور دندریمر، نقش کلیدی در بهبود کسر ژل(حدود۶۹۰ برابر نمونه بدون دندریمر)، بهبود توانایی نگهداری آب تا حدود ۲۰درصد می‌شود. این هیدروژل‌ها، کاربردهای گسترده آن‌ها را در حوزه‌هایی مانند مهندسی بافت، ترمیم زخم، و سامانه‌های دارورسانی تضمین می‌کند. تنظیم دقیق پارامتر غلظت دندریمر می‌تواند به تولید هیدروژل‌هایی با عملکرد بهینه و سازگار با نیازهای متنوع در صنایع مختلف منجر شود.

مراجع

[1] Ho, T.-C., et al., *Hydrogels: properties and applications in biomedicine.* Molecules, 2022. 27(9): p. 2902.

[2] Liu, C., et al., *A review on preparations, properties, and applications of cis-ortho-hydroxyl polysaccharides hydrogels crosslinked with borax* .International Journal of Biological Macromolecules, 2021. 182: p. 1179-1191.

[3] Maitra, J. and V.K. Shukla, *Cross-linking in hydrogels-a review.* Am. J. Polym. Sci, 2014. 4(2): p. 25-31.

[4] Mahjoub, H.F., et al., *Microrheological study of PVA/borax physical gels: Effect of chain length and elastic reinforcement by sodium hydroxide addition.* Journal of Molecular Liquids, 2019. 291: p. 111272.

[5] Qing, X., et al., *Self-healing and transparent ionic conductive PVA/pullulan/borax hydrogels with multi-sensing capabilities for wearable sensors.* International Journal of Biological Macromolecules, 2025. 284: p. 137841.

[6] شاهین, ر.م.ا.م.و.ب., کاربرد پلیمرها در پزشکی. ۱۳۸۷, تهران: انتشارات دانشگاه امیرکبیر.

[7] Yu, Y., et al., *Highly Conductive, Stable, and Self-Healing MXene-Based Hydrogel Sensor via a Controlled Assembly of Polydopamine and Cellulose Nanocrystal.* Energy & Environmental Materials: p. e70105.

[8] Ren, Y. and X. Dong, *Dynamic polymeric materials via hydrogen-bond cross-linking: Effect of multiple network topologies.* Progress in Polymer Science, 2024. 158: p. 101890.

[9] Stojkov, G., et al., *Relationship between structure and rheology of hydrogels for various applications.* Gels, 2021. 7(4): p. 255.

[10] Gohil, J., A. Bhattacharya, and P. Ray, *Studies on the crosslinking of poly (vinyl alcohol).* Journal of polymer research, 2006. 13: p. 161-169.

[11] Wu, X.Y., et al., *Preparation and characterization of novel physically cross-linked hydrogels composed of poly (vinyl alcohol) and amine-terminated polyamidoamine dendrimer.* Macromolecular bioscience, 2004. 4(2): p. 71-75.

[12] Sayar Dogahe, K., S. Akbari, and M. Haghighat Kish, *Physico-mechanical properties of poly (vinyl alcohol), poly (vinyl alcohol)/boric acid, and poly (vinyl alcohol) nanocomposites incorporated with amino-functionalized and pristine halloysite nanotubes films.* Journal of Applied Polymer Science, 2022. 139(1): p. 51424.

[13] Ju, Y.-X., et al., *Strong silk fibroin/PVA/chitosan hydrogels with high water content inspired by straw rammed earth brick structures.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022. 10(39): p. 13070-13080.

[14] Zhou, J., et al., *Preparation and characterization of surface crosslinked TPS/PVA blend films.* Carbohydrate polymers, 2009. 76(4): p. 632-638.

[15] Ai, J., et al ,.*Super flexible, fatigue resistant, self-healing PVA/xylan/borax hydrogel with dual-crosslinked network.* International Journal of Biological Macromolecules, 2021. 172: p. 66-73.

[16] Zhu, H., et al., *Poly (vinyl alcohol)/borax/modified silver nanowire composite hydrogel with self-healing, high conductivity, and electromagnetic interference shielding properties.* Journal of Alloys and Compounds, 2025. 1011: p. 178437.

[17] Jain, M., et al., *PVA/guanidinium oleate transdermal patch as a pH-responsive drug delivery system for the localized and targeted delivery of anticancer drugs.* Materials Advances, 2024. 5(5): p. 1998-2011.

[18] Li, Z., F. Lu, and Y. Liu, *A review of the mechanism, properties, and applications of hydrogels prepared by enzymatic cross-linking.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2023. 71(27): p. 10238-10249.

[19] Zhang, J.T., S.W. Huang, and R.X. Zhuo, *Temperature-sensitive polyamidoamine dendrimer/poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels with improved responsive properties.* Macromolecular bioscience, 2004. 4(6): p. 575-578.

[20] Dlamini, D.S., et al., *Effect of cross-linking agent chemistry and coating conditions on physical, chemical, and separation properties of PVA-Psf composite membranes.* Separation Science and Technology, 2014. 49(:)۱ p. 22-29.

[21] Wu, F., et al., *Enhanced Mechanical Properties of PVA Hydrogel by Low-Temperature Segment Self-Assembly vs. Freeze–Thaw Cycles.* Polymers, 2023. 15(18): p. 3782.

[22] Karimineghlani, P., A. Palanisamy, and S.A. Sukhishvili, *Self-healing phase change salogels with tunable gelation temperature.* ACS applied materials & interfaces, 2018. 10(17): p. 14786-14795.

[23] Han, J., T. Lei, and Q. Wu, *High-water-content mouldable polyvinyl alcohol-borax hydrogels reinforced by well-dispersed cellulose nanoparticles: Dynamic rheological properties and hydrogel formation mechanism.* Carbohydrate polymers, 2014. 102: p. 306-316.

[24] Jain, N., V.K. Singh, and S. Chauhan, *A review on mechanical and water absorption properties of polyvinyl alcohol based composites/films.* Journal of the Mechanical Behavior of Materials, 2017. 26(5-6): p. 213-222.

[25] Zhang, K., K. Xue, and X.J. Loh, *Thermo-responsive hydrogels: from recent progress to biomedical applications.* Gels, 2021. 7(3): p. 77.

[26] Klouda, L. and A.G. Mikos, *Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications.* European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics, 2008. 68(1): p. 34-45.

[27] Spoljaric, S., et al., *Stable, self-healing hydrogels from nanofibrillated cellulose, poly (vinyl alcohol) and borax via reversible crosslinking.* European Polymer Journal, 2014. 56: p. 105-117.

[28] Ni, Q., et al., *Effect of hydrogen bonding on dynamic rheological behavior of PVA aqueous solution.* Gels, 2022. 8(8): p. 518.

[29] Meng, M., et al., *Triple-network conductive hydrogel with high strength and toughness for visual flexible strain sensor.* Chemical Engineering Journal, 2025: p. 165709.

[30] Gaikwad, A., et al., *Hydrogen-bonded, mechanically strong nanofibers with tunable antioxidant activity.* ACS applied materials & interfaces, 2020. 12(9): p. 11026-11035.