

Efficiency of Alkaline Dissolution in Bio-based Hydrogel Fabrication: Critical Role of the Coagulation Step

Seyed Ali Nasehi¹, Seyed Majid Zabihzadeh^{2*}, Seyed Hasan Sharifi³,
Ghasem Asadpour⁴

1- PhD Student, Department of Wood and Cellulosic Products Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Mazandaran, Iran

2- Corresponding author, Associate Professor, Department of Wood and Cellulosic Products Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University, Mazandaran, Iran. Mail: m.zabihzadeh@sanru.ac.ir

3- Assistant Professor, Department of Wood and Cellulosic Products Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University, Mazandaran, Iran

4- Associate Professor, Department of Wood and Cellulosic Products Engineering, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University Sari, Iran

Received: December 2025

Accepted: Febreoury 2026

Abstract

Problem definition and objectives: Biobased hydrogels have attracted considerable attention in medical, agricultural, pharmaceutical, and environmental applications due to their unique properties such as biocompatibility, biodegradability, and high water absorption capacity. One of the main challenges in producing cellulose-based hydrogels is the difficulty of dissolving cellulose, arising from its highly crystalline structure and strong intermolecular hydrogen bonding. Alkaline systems such as sodium hydroxide/urea have been introduced as non-derivatizing solvents capable of effectively dissolving cellulose. However, the role of the coagulation step in determining the final properties of cellulose hydrogels has not been thoroughly investigated. The objective of this study was to evaluate the effect of the type of coagulant (water and sulfuric acid) on the structure and physicochemical properties of cellulose hydrogels prepared via alkaline dissolution.

Methodology: High-purity cotton linter fibers were subjected to chemical pretreatments and subsequently dissolved in an aqueous sodium hydroxide/urea system (7:12 weight ratio) at low temperature. Cellulose solutions with different concentrations were prepared and converted into hydrogels by injection into two coagulation media: deionized water and 5 wt% sulfuric acid solution. The resulting hydrogels were characterized using swelling tests, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and nitrogen adsorption analysis based on the multipoint Brunauer–Emmett–Teller (BET) method.

Results: The cotton linter fibers used in this study exhibited an α -cellulose content of 99.23% and a degree of polymerization of 4840, indicating high purity and excellent quality of the raw material. Swelling tests conducted at different cellulose concentrations revealed that a concentration of 3 wt% resulted in the highest swelling ratio for both types of hydrogels; therefore, this concentration was selected as the optimum for further analyses. At this optimal concentration, the swelling ratio of the cellulose hydrogel coagulated in water was approximately 70% lower than

that of the hydrogel coagulated in sulfuric acid, highlighting the significant influence of the coagulant on water absorption capacity and hydrogel structure. FT-IR results confirmed a reduction in the intensity of peaks associated with hydroxyl groups and glycosidic bonds, attributed to cellulose dissolution and structural regeneration. FE-SEM images showed that the water-coagulated cellulose hydrogel (CHW) possessed a loose, layered, and non-uniform surface morphology, whereas the sulfuric-acid-coagulated hydrogel (CHA) exhibited a more compact, homogeneous, and integrated structure. BET analysis indicated that both hydrogels belonged to the mesoporous material category. Nevertheless, the CHA sample demonstrated superior structural properties, with a specific surface area of $66.304 \text{ m}^2/\text{g}$, a total pore volume of $0.250664 \text{ cm}^3/\text{g}$, and an average pore diameter of 30.6 nm , which were significantly higher than those of the CHW sample.

Conclusion: The coagulation step plays a decisive role in determining the final quality of cellulose hydrogels. The use of sulfuric acid as a coagulating agent significantly enhances porosity, specific surface area, and swelling behavior, rendering the resulting hydrogels more suitable for biomedical and adsorption-related applications. These findings underscore the importance of careful selection of the coagulation agent in the processing and production of biobased materials.

Keywords: Cellulose hydrogel, Alkaline dissolution, Sodium hydroxide/urea, Coagulation.

کارایی روش انحلال قلیایی در ساخت هیدروژل زیست‌پایه: نقش کلیدی مرحله انعقاد

سید علی ناصحی^۱، سید مجید ذبیح‌زاده^۲، سید حسن شریفی^۳، قاسم اسدپور^۴

- ۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، مازندران، ایران
 ۲- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، مازندران، ایران. رایانامه: m.zabihzadeh@sanru.ac.ir
 ۳- استادیار، گروه مهندسی چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، مازندران، ایران
 ۴- دانشیار، گروه مهندسی چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، مازندران، ایران.

تاریخ دریافت: آذر ۱۴۰۴

تاریخ پذیرش: بهمن ۱۴۰۴

چکیده

بیان مساله و اهداف: هیدروژل‌های زیستی به‌عنوان یکی از مواد نوین با خواص منحصر به‌فرد مانند زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و توانایی بالای جذب آب، در حوزه‌های پزشکی، کشاورزی، داروسازی و محیط‌زیست مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی از چالش‌های اصلی در تولید این مواد، دشواری انحلال سلولز به‌دلیل ساختار بلوری و پیوندهای هیدروژنی قوی آن است. سامانه‌های قلیایی مانند سدیم هیدروکسید/اوره به‌عنوان حلال‌های غیرمشتق‌ساز با توانایی انحلال مؤثر سلولز معرفی شده‌اند. با این حال، نقش مرحله‌ای انعقاد در تعیین ویژگی‌های نهایی هیدروژل کمتر مورد بررسی دقیق قرار گرفته است. هدف این پژوهش، بررسی اثر نوع ماده‌ای منعقدکننده (آب و اسید سولفوریک) بر ساختار، خواص فیزیکی و شیمیایی هیدروژل‌های سلولزی حاصل از انحلال قلیایی است.

مواد و روشها: الیاف لینتر پنبه‌ای با خلوص بالا پس از تیمارهای شیمیایی در سامانه‌ی آبی سدیم هیدروکسید/اوره (نسبت وزنی ۷:۱۲) در دمای پایین حل شد. محلول سلولزی با غلظت‌های مختلف تهیه و به‌کمک تزریق در دو محیط منعقدکننده (آب دی‌یونیزه و محلول ۵ درصد اسید سولفوریک) به هیدروژل تبدیل شد. نمونه‌ها با آزمون‌های واکشیدگی، طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیرقرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) و آزمون جذب نیتروژن به روش چندنقطه‌ای (BET) مورد تحلیل ساختاری و عملکردی قرار گرفتند.

نتایج: الیاف لینتر مورد استفاده در این پژوهش دارای محتوای آلفاسلولز معادل ۹۹/۲۳ درصد و درجه پلیمری شدن برابر با ۴۸۴۰ بود که نشان‌دهنده کیفیت بالا و خلوص مناسب ماده اولیه است. بر اساس نتایج حاصل از آزمون واکشیدگی در غلظت‌های مختلف سلولز، غلظت ۳ درصد بیشترین میزان تورم را در هر دو نوع هیدروژل نشان داد و بنابراین به‌عنوان غلظت بهینه جهت ادامه آزمون‌ها انتخاب گردید. در همین غلظت بهینه، میزان واکشیدگی هیدروژل سلولزی منعقدشده در آب حدود ۷۰ درصد کمتر از نمونه منعقدشده در اسید سولفوریک بود که بیانگر تأثیر قابل توجه نوع ماده منعقدکننده بر توانایی جذب آب و ساختار هیدروژل است. یافته‌های حاصل از FT-IR کاهش شدت پیک‌های مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و پیوندهای گلیکوزیدی را تأیید کرد که به‌دلیل فرایند انحلال و بازسازی ساختار سلولز می‌باشد. تصاویر حاصل از FE-SEM نشان داد که ساختار سطحی هیدروژل سلولزی منعقدشده در آب (CHW) دارای بافتی غیرمنسجم و ورقه‌ای بوده، در حالی که هیدروژل منعقدشده در سولفوریک اسید (CHA) ساختاری یکپارچه، متراکم و منسجم‌تر دارد. بررسی ساختار متخلخل هیدروژل‌ها با استفاده از آزمون BET نشان داد که هر دو نمونه در دسته مواد مزومخلخل قرار می‌گیرند. با این حال، نمونه CHA دارای ویژگی‌های ساختاری بهتری بود؛ به‌طوری که سطح ویژه آن برابر با ۶۶/۳۰۴ مترمربع بر گرم، حجم کل منافذ ۰/۲۵۰۶۶۴ سانتی‌مترمکعب بر گرم و میانگین قطر منافذ ۳۰/۶ نانومتر گزارش شد که به‌طور معناداری بالاتر از مقادیر مربوط به نمونه CHW بود.

نتیجه گیری: مرحله‌ی انعقاد نقشی تعیین‌کننده در کیفیت نهایی هیدروژل سلولزی ایفا می‌کند. استفاده از اسید سولفوریک به‌عنوان عامل انعقاد باعث بهبود ویژگی‌های تخلخل، سطح ویژه، و واکنشیدگی ژل‌ها می‌شود که آن را برای کاربردهای زیستی و جذب سطحی مناسب‌تر می‌سازد. نتایج این پژوهش بیانگر اهمیت انتخاب دقیق عامل منعقدکننده در فرآیندهای تولید مواد زیست‌پایه است.

واژه های کلیدی: هیدروژل سلولزی، انحلال قلیایی، سدیم هیدروکسید/اوره، انعقاد.

مقدمه

هیدروژل‌ها شبکه‌هایی پلیمری هستند که عمدتاً از پلیمرهای زیستی یا پلی‌الکترولیت‌ها تشکیل شده و توانایی بالایی در جذب و نگهداری آب در ساختار خود دارند. این مواد به‌واسطه ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود، کاربردهای گسترده‌ای در حوزه‌های مختلف علوم زیستی و مهندسی یافته‌اند. هیدروژل‌ها را می‌توان بر اساس منشأ پلیمری به دو دسته کلی طبیعی و مصنوعی تقسیم کرد. واژه "هیدروژل" نخستین بار در سال ۱۹۶۰ توسط Wichterle و Lím معرفی شد [۱]. در سال‌های اخیر، توجه پژوهشگران به استفاده از منابع طبیعی در ساخت هیدروژل‌ها افزایش یافته است. هیدروژل‌های زیستی با استفاده از پلیمرهایی مانند آلژینات [۲]، نشاسته [۳]، ژلاتین [۴]، سلولز [۵ و ۶]، کیتوزان و مشتقات آن‌ها [۷-۱۰] تولید شده‌اند. این مواد به‌دلیل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، آب‌دوستی و ایمنی بیولوژیکی، گزینه‌هایی مناسب برای کاربرد در صنایع داروسازی، پزشکی، کشاورزی، باغبانی و فرآورده‌های زیستی به شمار می‌آیند. هیدروژل‌های پلیمری طبیعی به‌دلیل فراوانی، هزینه پایین، فرآیند تولید ساده و سازگاری مطلوب با محیط‌زیست نسبت به انواع مصنوعی برتری دارند. در مقابل، تولید هیدروژل‌های مصنوعی به دلیل نیاز به مواد شیمیایی خاص، فرآیندهای پیچیده‌تر و در برخی موارد سمیت زیستی، با محدودیت‌هایی همراه است. از این‌رو، توسعه و بهینه‌سازی هیدروژل‌های مبتنی بر پلیمرهای طبیعی، به‌ویژه با استفاده از منابع تجدیدپذیر و فرآورده‌های سبز، یکی از محورهای اصلی پژوهش‌های نوین در این حوزه محسوب می‌شود.

هیدروژل‌های سلولزی را می‌توان از محلول‌های سلولزی تهیه کرد. گروه‌های عاملی هیدروکسیل موجود

در ساختار سلولز قادرند به‌سهولت شبکه‌هایی از پیوندهای هیدروژنی تشکیل دهند؛ با این حال، انحلال کامل سلولز در اغلب حلال‌های معمول به دلیل ساختار پیچیده و پیوندهای هیدروژنی قوی درون و بین‌مولکولی، فرآیندی دشوار به شمار می‌آید. از این‌رو، یکی از چالش‌های اساسی در تهیه هیدروژل‌های سلولزی، نبود حلالی مؤثر و سازگار برای انحلال کامل سلولز است. سلولز در برخی حلال‌ها متورم می‌شود و میزان این تورم به نوع سلولز و نوع حلال وابسته است. سلولزی که پس از انحلال بازسازی می‌شود، تحت عنوان «سلولز بازسازی شده» شناخته می‌شود. به‌طور کلی، حلال‌های سلولز به دو دسته عمده تقسیم می‌شوند: حلال‌های مشتق‌ساز و غیرمشتق‌ساز. حلال‌های غیرمشتق‌ساز نیز به دو زیرگروه حلال‌های محیط آبی و غیرآبی تفکیک می‌شوند [۱۱]. سلولز در اغلب حلال‌های آلی مرسوم قابلیت انحلال ندارد؛ با این حال، از قرن نوزدهم میلادی مشخص شد که سلولز می‌تواند در ترکیباتی مانند نمک‌های مس-آمونیاک حل شود. این سیستم‌ها عمدتاً به‌منظور بررسی ساختار مولکولی سلولز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر، حلال‌هایی مانند دی‌متیل استامید/کلرید لیتیم ۱، 2NMMO مایعات یونی، و سامانه‌های آبی حاوی سدیم هیدروکسید به‌عنوان گزینه‌هایی جهت انحلال سلولز و تولید هیدروژل‌های سلولزی بررسی شده‌اند. در میان این حلال‌ها، سدیم هیدروکسید به‌عنوان مؤثرترین ماده متورم‌کننده سلولز شناخته می‌شود. در دهه ۱۹۳۰ میلادی مشخص شد که سلولز در غلظت‌های پایین سدیم هیدروکسید و در دمای پایین می‌تواند تا حدودی حل شود؛ با این حال، انحلال به‌صورت کامل رخ نمی‌دهد و اغلب جزئی است. اخیراً افزودن موادی مانند اوره (Urea)، تیوره (Thiourea) و

¹. DMAC/LiCl

². N-methylmorpholine-N-oxide

پژوهشگران را به‌طور فزاینده‌ای به خود معطوف کرده است. در این راستا، Allahhdadi و همکاران (۲۰۲۱) گزارش کردند که ایجاد اتصالات عرضی میان سلولز اکسیدشده و لیگنین آمین‌دارشده، به تشکیل هیدروژل‌هایی با تخلخل پایدار و ویژگی‌های فیزیکی مطلوب منجر می‌شود [۱۵].

نتایج مطالعه‌ی مقایسه‌ای Zhang و همکاران (۲۰۲۵) درباره اثر نوع حلال سلولزی بر ساختار و خواص هیدروژل‌های سلولزی نشان داد که به‌کارگیری حلال‌های متفاوت می‌تواند شاخص‌هایی نظیر انقباض حجمی، محتوای جامد، شفافیت و خواص مکانیکی هیدروژل‌ها را به‌طور معناداری تحت تأثیر قرار دهد. به‌طور مشخص، هیدروژل‌های تهیه‌شده در حلال‌های LiCl/DMAc و سدیم هیدروکسید/اوره به‌دلیل انقباض حجمی بیشتر و در نتیجه افزایش محتوای جامد، از استحکام و خواص مکانیکی بالاتری برخوردار بودند. در مقابل، برخی سامانه‌های حلالی، با وجود محتوای جامد کمتر، به واسطه تشکیل شبکه سبک‌ساختی نانوالیافی، استحکام قابل‌توجهی از خود نشان دادند. مجموعه این نتایج بیانگر آن است که انتخاب حلال نقش تعیین‌کننده‌ای در مهندسی ویژگی‌های ساختاری و مکانیکی هیدروژل‌های سلولزی ایفا می‌کند [۱۶].

علاوه بر این، ویژگی‌های نهایی ژل سلولزی به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر غلظت سلولز در محلول حلال قرار دارد. در غلظت‌های پایین (حدود ۲ تا ۲/۵ درصد وزنی)، ژل تشکیل‌شده دارای حالت نسبتاً روان و سیال است، در حالی که با افزایش غلظت به بازه ۴ تا ۵ درصد، ژل به ساختاری ویسکوز، چسبنده و با رفتار رئولوژیکی شبه‌پلاستیک تبدیل می‌شود [۱۷]. این رفتار، بیانگر آن است که تنظیم دقیق غلظت سلولز در مرحله انحلال، نقش کلیدی در کنترل ساختار، پایداری و عملکرد نهایی هیدروژل‌های سلولزی ایفا می‌کند. از این‌رو، بهینه‌سازی شرایط فرآیند انحلال برای دستیابی به خواص مطلوب در محصول نهایی، ضرورتی اساسی به‌شمار می‌آید.

پس از شکسته‌شدن پیوندهای هیدروژنی درون و بین‌مولکولی زنجیره‌های سلولز توسط سامانه حلال سدیم هیدروکسید /اوره، فرآیند بازسازی سلولز از طریق مرحله انعقاد تکمیل می‌گردد. انعقاد، فرآیندی کلیدی در شکل‌گیری سلولز بازسازی‌شده است و در واقع به‌منزله

روی اکسید (ZnO) به محیط‌های قلیایی (مبتنی بر سدیم هیدروکسید) برای افزایش قابلیت انحلال سلولز و بهبود پایداری محلول پیشنهاد شده است [۱۲]. سامانه‌ی حلال سدیم هیدروکسید /اوره، یک حلال غیرمشتق‌ساز در محیط آبی است که قادر است سلولز را در مدت‌زمان کوتاه و در دمای پایین به‌طور مؤثر حل کند [۱۳]. هیدروژل‌های سلولزی حاصل از این فرآیند نه‌تنها از نظر اقتصادی مقرون‌به‌صرفه‌اند، بلکه از نظر عملکرد نیز توانایی بالایی در جذب آب، مواد زیستی و آلاینده‌ها از محیط دارند. در سال‌های اخیر، استفاده از هیدروژل‌های سلولزی در حوزه‌های متنوعی نظیر بسته‌بندی مواد غذایی، صنایع دارویی، پزشکی، کشاورزی و همچنین حذف رنگ‌ها و آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی مورد توجه قرار گرفته است و به‌عنوان یک کاربرد نوظهور معرفی شده‌اند.

Cai و Zhang (۲۰۰۵) انحلال سریع سلولز را در سامانه‌های حاوی سدیم هیدروکسید، لیتیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید در حضور اوره مورد بررسی قرار دادند. هدف اصلی این پژوهش، معرفی روشی سریع و مؤثر برای انحلال سلولز در حلال‌های قلیایی بود. ترکیب‌هایی مشخص با مقدار ثابت ۱۲ درصد اوره به‌همراه ۴/۲ درصد لیتیم هیدروکسید (LiOH)، ۷ درصد سدیم هیدروکسید (NaOH) و ۹/۸ درصد پتاسیم هیدروکسید (KOH) به الیاف لینتر با وزن مولکولی متفاوت افزوده شد. نتایج نشان داد که سامانه KOH/urea در دمای پایین قادر به حل کامل سلولز نبوده و در نتیجه، تبدیل ساختار سلولز نوع I به نوع II در این حلال مشاهده نگردید. تمامی سامانه‌های مورد‌استفاده در این تحقیق در دسته حلال‌های غیرمشتق‌ساز سلولزی طبقه‌بندی می‌شوند. اثربخشی انحلال سلولز در این سامانه‌ها وابسته به نوع قلیا، غلظت هیدروکسید قلیایی، حضور اوره و دمای فرآیند انحلال است. نقش اوره در این ترکیب‌ها حائز اهمیت است؛ چرا که با اتصال به زنجیره‌های سلولزی، از تجمع و توده‌شدگی آن‌ها جلوگیری کرده و در نتیجه توزیع یکنواخت مولکول‌های سلولز در محیط حلال را تسهیل می‌کند. این ویژگی، اوره را به‌عنوان عاملی کلیدی در بهبود کیفیت محلول سلولزی مطرح می‌سازد [۱۴].

در سال‌های اخیر، مهندسی ریزساختار و کنترل خواص عملکردی هیدروژل‌ها و ژل‌های سلولزی به‌عنوان رویکردی مؤثر برای توسعه مواد زیست‌پایه، توجه

منعقدکننده آب دی‌یونیزه و محلول ۵٪ سولفوریک اسید به‌صورت مستقیم و مقایسه‌ای ارزیابی شود. نوآوری اصلی پژوهش حاضر در ارائه یک مقایسه نظام‌مند و کنترل‌شده از نقش مرحله انعقاد به‌عنوان متغیر طراحی است؛ به‌طوری‌که (۱) تغییرات عملکردی هیدروژل (به‌ویژه رفتار واکنش‌دهی و انتخاب غلظت بهینه سلولز) به‌صورت کمی گزارش و با شواهد ساختاری تفسیر می‌شود، (۲) ارتباط میان ماهیت منعقدکننده و بازآرایی شبکه سلولزی از طریق هم‌راستاسازی نتایج چند روش مشخصه‌یابی شامل طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و تحلیل جذب-واحد نیتروژن تبیین می‌گردد و (۳) نشان داده می‌شود که انتخاب منعقدکننده، بدون اتکا به اتصال‌دهنده‌های عرضی یا تقویت‌کننده‌های شیمیایی می‌تواند به‌صورت معنی‌دار معماری تخلخل، سطح ویژه و انسجام شبکه را تنظیم کند و در نتیجه مسیر بهینه‌سازی هیدروژل‌های سلولزی را برای کاربردهای هدفمند (مانند جذب سطحی و سامانه‌های زیستی) فراهم آورد.

مواد و روش‌ها

الیاف لینتر پنبه خام از شرکت لینتر پاک تهیه و با استفاده از فرآیندهای خالص‌سازی فیزیکی و شیمیایی شامل تیمار با آب داغ و محلول سدیم هیدروکسید، پالایش و تصفیه گردید [۲۱]. در این پژوهش، از مواد شیمیایی با درجه خلوص بالا استفاده شد. اوره $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$ با وزن مولکولی ۶۰/۰۶ گرم بر مول و دانسیته ۱/۳۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب، سدیم هیدروکسید با وزن مولکولی ۳۹/۹۹۷ گرم بر مول و دانسیته ۲/۱۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب، و اسید سولفوریک (H_2SO_4) با وزن مولکولی ۹۸/۰۷۹ گرم بر مول و دانسیته ۱/۸۳ گرم بر سانتی‌متر مکعب، همگی از شرکت مرک تهیه شدند. در کلیه مراحل آزمایش، از آب دی‌یونیزه (یون‌زدایی‌شده) برای آماده‌سازی نمونه‌ها و انجام عملیات شیمیایی استفاده گردید تا از تأثیر یون‌های ناخواسته بر نتایج جلوگیری شود.

تهیه هیدروژل سلولزی

خنثی‌سازی یا هیدروژن‌زدایی محلول سلولزی تلقی می‌شود. تاکنون از مواد مختلفی نظیر اسیدهای سولفات، آب و الک‌ها به‌عنوان عامل منعقدکننده جهت تولید سلولز بازسازی‌شده استفاده شده است [۲۰-۱۸]. در طی فرآیند انعقاد، جداسازی فازی بین محلول سلولز و منعقدکننده رخ می‌دهد. اختلاف غلظت میان محلول سلولزی و محیط منعقدکننده موجب انتقال حلال از درون ساختار ژل سلولزی به محیط بیرونی می‌شود. این تبادل تا رسیدن به تعادل بین دو فاز ادامه می‌یابد [۲۱] و در نهایت منجر به خنثی‌سازی محلول سلولزی و تشکیل ساختار پایدار هیدروژل می‌شود. انتخاب نوع منعقدکننده تأثیر بسزایی بر ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی سلولز بازسازی‌شده دارد. ساختار حاصل از این فرآیند به‌لحاظ بلورینگی و نظم زنجیره‌های پلیمری با سلولز طبیعی تفاوت دارد. از سوی دیگر، نحوه خروج حلال از ساختار ژل (اعم از سرعت و مدت‌زمان فرآیند) در مرحله انعقاد، نقش تعیین‌کننده‌ای در ویژگی‌های نهایی هیدروژل ایفا می‌کند؛ به‌گونه‌ای که تخلیه سریع یا تدریجی حلال می‌تواند منجر به ایجاد ساختارهایی با تخلخل، چگالی یا بلورینگی متفاوت شود.

با وجود پیشینه قابل‌توجه در زمینه انحلال سلولز در سامانه‌های قلیایی غیرمشتق‌ساز نظیر سدیم هیدروکسید/اوره و تولید سلولز بازسازی‌شده، بخش عمده مطالعات پیشین تمرکز خود را بر مرحله انحلال و عوامل مؤثر بر پایداری محلول سلولزی قرار داده‌اند؛ در حالی‌که مرحله انعقاد (بازسازی) که مستقیماً مسئول تشکیل شبکه سه‌بعدی، ریزساختار متخلخل و در نهایت عملکرد هیدروژل است، غالباً یا به‌صورت توصیفی گزارش شده یا تحت شرایط غیرقابل‌مقایسه (تفاوت در منبع سلولز، شرایط فرآیندی، حضور مواد افزودنی/اتصال‌دهنده عرضی و تغییر هم‌زمان چند متغیر) بررسی شده است. ازاین‌رو، هنوز یک تصویر روشن به‌صورت کنترل‌شده ارائه نشده است که نوع منعقدکننده چگونه ویژگی‌های کلیدی هیدروژل سلولزی را تنظیم می‌کند. بر این اساس، هدف این مطالعه بررسی اثر نوع محیط انعقاد بر ساختار و خواص فیزیکی-شیمیایی هیدروژل‌های سلولزی تولیدشده از محلول سلولز در سامانه NaOH/urea است؛ به‌گونه‌ای که با ثابت نگه داشتن سایر پارامترهای ساخت (ماده اولیه، سامانه انحلال، روش آماده‌سازی و شکل‌دهی)، اثر دو

محاسبه درصد آلفاسلولز مطابق با استاندارد TAPPI OM-93 صورت پذیرفت.

محاسبه میزان واكشیدگی هیدروژل

درصد واكشیدگی (Swelling Ratio, SR) هیدروژل‌های سلولزی منعقدشده در آب و اسید بر اساس معادله (۱) محاسبه گردید.

$$\% SR = \frac{W_s - W_d}{W_d} \quad (1)$$

که W_s جرم نمونه مرطوب (ژل متورم‌شده) و W_d جرم خشک اولیه نمونه است. بدین منظور، یک گرم از هیدروژل خشک‌شده (خشک‌شده در دمای $5 \pm 10.3^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت) به مدت ۲۴ ساعت در آب دی‌یونیزه قرار داده شد. پس از گذشت این مدت، آب اضافی سطحی ژل متورم‌شده با استفاده از کاغذ صافی حذف و سپس وزن نهایی آن اندازه‌گیری گردید [۲۳]. واكشیدگی برای هر دو نوع هیدروژل (منعقدشده در آب و اسید) در غلظت‌های مختلف سلولز (از ۱ تا ۴/۵ درصد وزنی) مورد ارزیابی قرار گرفت.

FT-IR³

به منظور بررسی گروه‌های عاملی و ارزیابی پیوندهای شیمیایی موجود در ساختار هیدروژل‌های سلولزی با دستگاه FT-IR مدل Cary 630 ساخت شرکت Agilent (ایالات متحده آمریکا) در محدوده عدد موج $4000\text{--}1\text{--}cm$ انجام شد.

FE-SEM⁴

به منظور بررسی مورفولوژی سطح و ریزساختار هیدروژل‌های سلولزی، از FE-SEM مدل Quantum 2000 ساخت شرکت FEI استفاده شد. پیش از تصویربرداری، نمونه‌ها به منظور افزایش رسانایی سطح، با لایه نازکی از طلا پوشش داده شدند. تصویربرداری از سطح نمونه‌ها در دو بزرگ‌نمایی مختلف، شامل ۵ میکرومتر و ۲۰۰ نانومتر،

برای تهیه محلول سلولزی، حلال ترکیبی سدیم هیدروکسید /اوره با نسبت وزنی ۷ به ۱۲ در محیط آبی آماده شد و به منظور دستیابی به انحلال مؤثر، در دمای 12°C درجه‌سانتی‌گراد تا زمان یخ‌زدگی کامل نگهداری گردید [۲۲]. نمونه‌های آلفاسلولز با خلوص بالا، در بازه غلظتی ۱، ۱/۵، ۲، ۳/۵، ۴ و ۵ درصد وزنی در این سامانه حلال حل شده و به مدت ۵ دقیقه تحت همزن دور بالا مخلوط شدند. به منظور یکنواخت‌سازی محلول و حذف حباب‌های هوا، مخلوط حاصل با سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه تیمار شد. فرآیند شکل‌دهی دانه‌های هیدروژل با استفاده از سرنگ ۱۰ سی‌سی با سوزن به قطر ۶۰۰ میکرومتر، در دو نوع منعقدکننده آب دی‌یونیزه و محلول ۵ درصد اسید سولفوریک انجام شد. فاصله بین نوک سرنگ و سطح منعقدکننده یک سانتی‌متر تعیین گردید و تزریق به صورت دستی و در شرایط زمانی یکنواخت صورت گرفت. عواملی نظیر حجم منعقدکننده، ارتفاع ظرف و زاویه تزریق بر شکل‌گیری و یکنواختی دانه‌های هیدروژل تأثیرگذار بودند. انعقاد هیدروژل سلولزی به صورت جداگانه در دو محیط مذکور، در دمای ثابت 25°C درجه‌سانتی‌گراد و به مدت ۵ دقیقه انجام شد. جهت حفظ دمای ثابت در طول فرآیند انعقاد، از حمام آب کنترل‌شده استفاده گردید. پس از تکمیل فرآیند انعقاد، ژل‌ها تا مرحله خنثی‌سازی کامل، به طور کامل شستشو داده شدند. دو نوع هیدروژل سلولزی حاصل، شامل نمونه منعقدشده در آب (CHW1) و نمونه منعقدشده در اسید (CHA2)، در آون آزمایشگاهی در دمای 90°C درجه‌سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت خشک و تا رسیدن به وزن ثابت نگهداری شدند. پس از آن، هر یک از نمونه‌های هیدروژل به صورت مجزا مورد آزمون‌های مشخصه‌یابی قرار گرفتند. تصاویر مربوط به دانه‌های هیدروژل سلولزی با استفاده از میکروسکوپ استریو مدل ZSM-1001 با بزرگ‌نمایی $\times 10$ تهیه شد. همچنین، تعیین میزان رطوبت الیاف بر اساس استاندارد TAPPI T412 om-94، اندازه‌گیری درجه پلیمری‌شدن و گرانیوی سلولز طبق استاندارد SCAN CM 15:88 و

³ Fourier-transform infrared spectroscopy

⁴ Field Emission Scanning Electron Microscopy

¹ Cellulose Hydrogel Coagulated in Water

² Cellulose Hydrogel Coagulated in Acid

مرطوب (سمت راست)، (د) تصویر میکروسکوپی دانه‌های هیدروژل نوع CHA در بزرگ‌نمایی ۱۰×، که مورفولوژی و یکنواختی دانه‌ها را نشان می‌دهد. این مشاهدات اولیه، صحت انجام موفق فرآیند انحلال و انعقاد را تأیید کرده و زمینه لازم برای بررسی‌های تکمیلی بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی هیدروژل‌های تولیدی را فراهم می‌سازد.

شکل ۲ (الف) و (ب) به ترتیب درصد واکشیدگی CHW و CHA را در غلظت‌های مختلف سلولز نمایش می‌دهد. نتایج نشان داد که در هر دو نوع هیدروژل، با افزایش غلظت سلولز در محلول حلال تا سطح ۳ درصد وزنی، میزان واکشیدگی به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. با این حال، در غلظت‌های بالاتر از ۳ درصد، روند واکشیدگی کاهش پیدا کرد. در غلظت ۳ درصد، واکشیدگی هیدروژل CHW حدود ۷۰ درصد کمتر از نمونه CHA بود که نشان‌دهنده نقش تعیین‌کننده نوع ماده منعقدکننده در ساختار نهایی هیدروژل و توان جذب آن است. کاهش انحلال‌پذیری سلولز در غلظت‌های بالاتر از ۳ درصد سبب افزایش پیوندهای متقاطع فیزیکی میان زنجیره‌های سلولز از طریق پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی و درهم‌تنیدگی‌های زنجیره‌ای شده و در نتیجه، منجر به کاهش ظرفیت تورم هیدروژل گردید [۶، ۲۲ و ۲۳]. با تعیین غلظت بهینه (۳ درصد سلولز)، سایر آزمون‌های فیزیکی، شیمیایی و ساختاری برای هر دو نوع هیدروژل در همین غلظت انجام شد تا شرایط مقایسه دقیق‌تری فراهم شود.

به‌منظور مشاهده ساختارهای میکرو و نانومقیاس انجام گرفت.

BET1

به‌منظور تعیین سطح ویژه نمونه‌های هیدروژل سلولزی، از آزمون BET استفاده شد. این آزمون با استفاده از دستگاه Mini2 BET ساخت شرکت Belsorp انجام گرفت. همچنین، تحلیل توزیع اندازه حفرات و حجم تخلخل با بهره‌گیری از روش BJH2 صورت پذیرفت. اندازه‌گیری‌ها در سیستم جذب حجمی خودکار و در دمای ۷۷ کلون (دمای مایع نیتروژن) انجام شد.

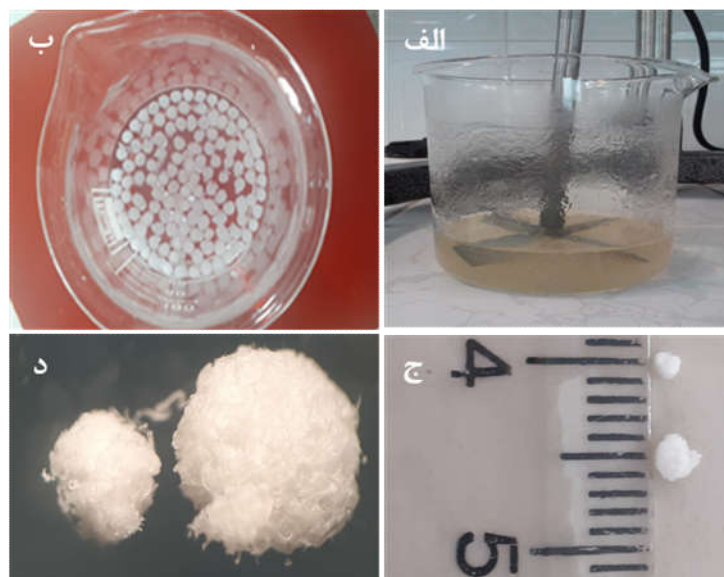
نتایج و بحث

واکشیدگی هیدروژل‌ها

با انجام فرآیندهای خالص‌سازی فیزیکی و شیمیایی بر روی الیاف لینتر پنبه، خلوصی معادل ۹۹/۲۳ درصد برای آلفا سلولز به‌دست آمد. همچنین، درجه پلیمری شدن نمونه‌ها برابر با ۴۸۴۰ اندازه‌گیری شد که نشان‌دهنده کیفیت بالای ماده اولیه مورد استفاده در این پژوهش است. دستیابی به چنین سطحی از خلوص، مطابق با نتایج گزارش‌شده در مطالعات پیشین تأیید شده است [۲۱]. شکل ۱ بخش‌های مختلف فرآیند آماده‌سازی و ساخت هیدروژل را نمایش می‌دهد: شکل ۱ (الف) شفافیت محلول سلولزی پس از انحلال در حلال سدیم هیدروکسید/اوره، (ب): دانه‌های هیدروژل سلولزی شکل‌گرفته، (ج): مقایسه ابعاد دانه‌های هیدروژل در حالت خشک (سمت چپ) و

¹ Brunauer–Emmett–Teller

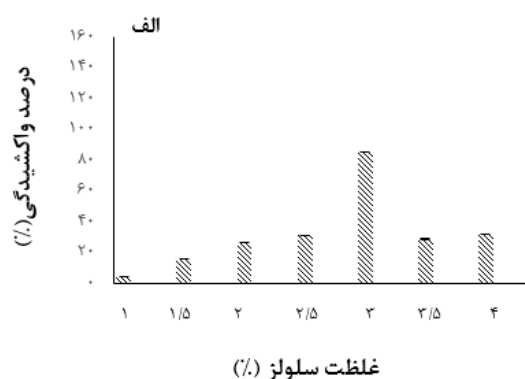
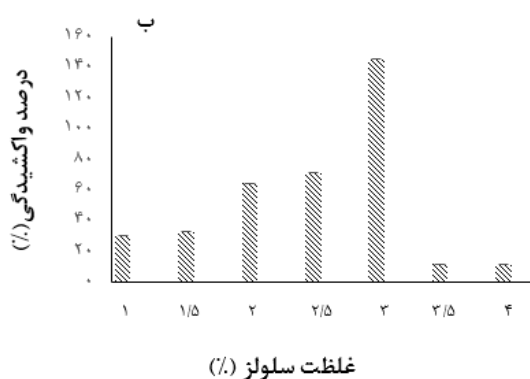
² Barrett–Joyner–Halenda



شکل ۱- شفافیت ژل پس از انحلال سلولز (الف)، دانه‌های هیدروژل (ب)، ابعاد دانه‌ها (ج، د)

انحلال پذیری سلولز در غلظت‌های بالاتر از ۳ درصد سبب افزایش پیوندهای متقاطع فیزیکی میان زنجیره‌های سلولز از طریق پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی و درهم تنیدگی‌های زنجیره‌ای شده و در نتیجه، منجر به کاهش ظرفیت تورم هیدروژل گردید [۶، ۲۲ و ۲۳]. با تعیین غلظت بهینه (۳ درصد سلولز)، سایر آزمون‌های فیزیکی، شیمیایی و ساختاری برای هر دو نوع هیدروژل در همین غلظت انجام شد تا شرایط مقایسه دقیق‌تری فراهم شود.

شکل ۲ (الف) و (ب) به ترتیب درصد واکنشیدگی CHW و CHA را در غلظت‌های مختلف سلولز نمایش می‌دهد. نتایج نشان داد که در هر دو نوع هیدروژل، با افزایش غلظت سلولز در محلول حلال تا سطح ۳ درصد وزنی، میزان واکنشیدگی به طور معنی‌داری افزایش یافت. با این حال، در غلظت‌های بالاتر از ۳ درصد، روند واکنشیدگی کاهش پیدا کرد. در غلظت ۳ درصد، واکنشیدگی هیدروژل CHW حدود ۷۰ درصد کمتر از نمونه CHA بود که نشان‌دهنده نقش تعیین‌کننده نوع ماده منعقدکننده در ساختار نهایی هیدروژل و توان جذب آن است. کاهش



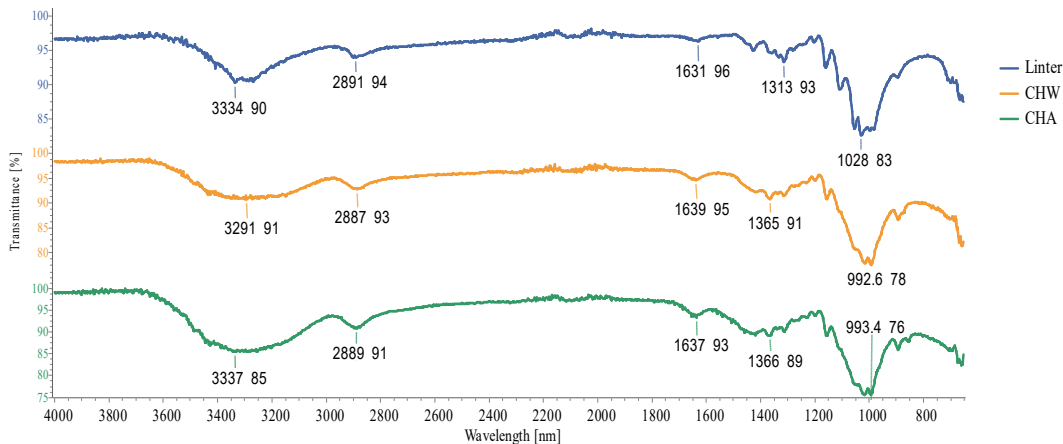
شکل ۲- واکنشیدگی در غلظت‌های مختلف هیدروژل CHW (الف)، هیدروژل CHA (ب)

1577 cm^{-1} به ترتیب در نمونه‌های CHW و CHA مشاهده شد که به ارتعاش خمشی شدید گروه آمینی (N-H) مربوط می‌شوند و احتمالاً ناشی از باقی‌ماندن اوره در ساختار هیدروژل هستند. پیک جذبی در ناحیه 1640 cm^{-1} نیز مربوط به جذب آب توسط سلولز است، در حالی که پیک مشخصه در 892 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوندهای گلیکوزیدی (1→4) β مربوط است که نشان‌دهنده حضور ساختار پایه سلولز می‌باشد. افزایش شدت این پیک در نمونه‌های هیدروژل نسبت به لینتر خام بیانگر افزایش ناحیه آمورف و کاهش نظم بلوری در ساختار سلولز بازسازی شده است [۲۶ و ۲۷].

به‌طور کلی، نتایج FT-IR نشان می‌دهد که حلال سدیم هیدروکسید /اوره و حضور آب، منجر به شکستن پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی زنجیره‌های سلولز شده و در نتیجه موجب تورم فیزیکی سلولز در محیط حلال می‌شوند. علاوه بر این، این فرآیند احتمالاً منجر به تغییر ساختار بلوری سلولز از نوع I به نوع II می‌گردد که پدیده‌ای شناخته شده در فرآیند بازسازی سلولز محسوب می‌شود.

ساختار شیمیایی هیدروژل‌های سلولزی

شکل ۳ طیف‌های FT-IR مربوط به الیاف لینتر خام و هیدروژل‌های سلولزی تهیه شده در دو محیط متفاوت آب و اسید را نشان می‌دهد. در این طیف‌ها، پیک‌های مشاهده شده در ناحیه 3290 cm^{-1} ، 3277 cm^{-1} و 3293 cm^{-1} به ترتیب مربوط به لینتر خام، هیدروژل CHW و هیدروژل CHA هستند. این ناحیه ($3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) سلولز است. کاهش شدت پیک در این ناحیه برای هیدروژل CHW نسبت به CHA بیانگر کاهش میزان پیوندهای هیدروژنی در ساختار ژل سلولزی و تضعیف برهم‌کنش‌های بین مولکولی است. در ناحیه $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ که به کشش پیوندهای C-H مربوط است، پیک‌هایی در 2900 ، 2889 cm^{-1} و 2885 cm^{-1} به ترتیب برای لینتر خام، CHW و CHA قابل شناسایی بودند. کاهش شدت این پیک‌ها در نمونه‌های هیدروژل نسبت به سلولز خام، حاکی از فشردگی بیشتر ساختار و کاهش بلورینگی در نمونه‌های بازسازی شده است [۲۴ و ۲۵]. پیک‌های 1554 و



شکل ۳- طیف FTIR مربوط به الیاف لینتر خام، هیدروژل CHW و هیدروژل CHA

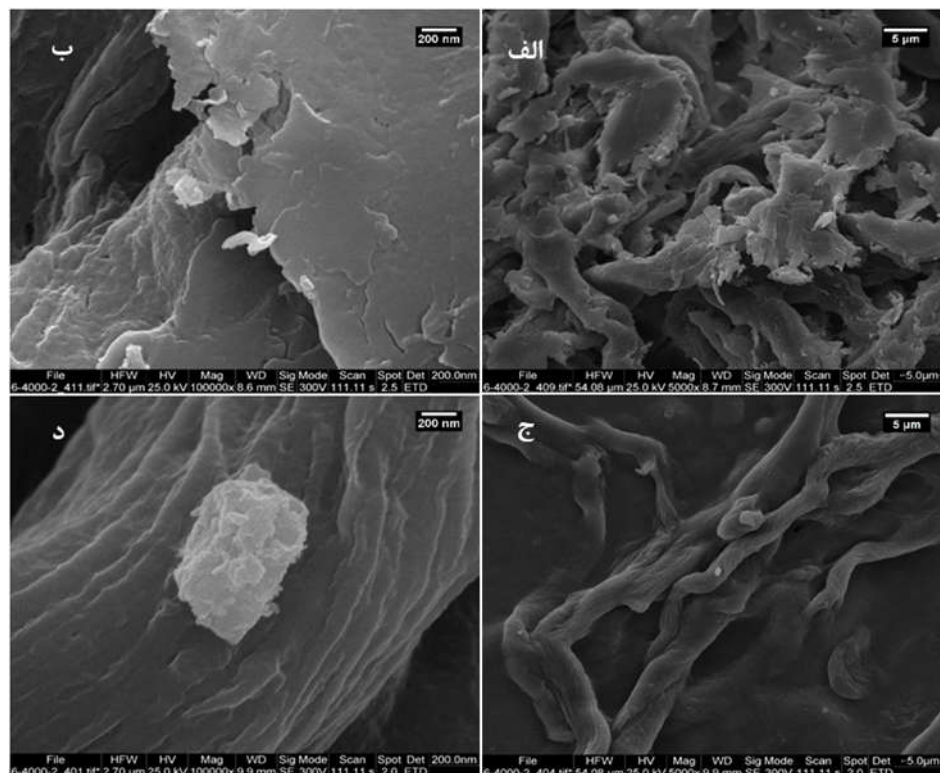
هیدروژل‌ها مشهود است. همچنین، الیاف حل نشده درون ماتریس سلولزی در هر دو هیدروژل قابل شناسایی است که حاکی از انحلال ناقص سلولز در سامانه حلال است. در مقایسه بین دو نمونه، ساختار هیدروژل CHA نسبت به CHW از یکپارچگی و انسجام بیشتری برخوردار است. در مقابل، ساختار سطحی هیدروژل CHW حالتی ورقه‌ای،

ریخت‌شناسی سطحی هیدروژل‌ها

شکل ۴ (الف و ب) ریزنگارهای حاصل از FE-SEM برای بررسی ساختار سطحی هیدروژل CHW و شکل ۴ (ج و د) ساختار سطحی هیدروژل CHA را نمایش می‌دهد. بررسی تصاویر نشان می‌دهد که در هر دو نمونه، ناهمگنی و نایک‌نواختی بافتی در ساختار سطحی

به‌ویژه در نحوه خروج حلال و تثبیت زنجیره‌های سلولز در مرحله بازسازی نقش مهمی ایفا می‌کنند.

متخلخل و نسبتاً نامنسجم دارد که می‌تواند به دلیل سرعت پایین‌تر فرایند انعقاد در محیط آبی و زمان تماس طولانی‌تر ژل با حلال اولیه باشد. این اختلافات ساختاری

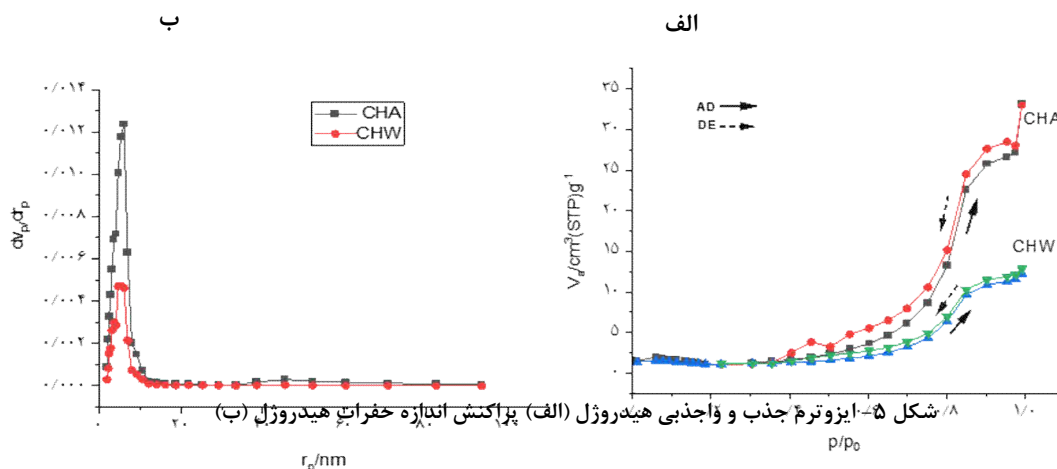


شکل ۴- تصویر FESEM تصویر سطح دانه هیدروژل CHW (الف و ب)، تصویر سطح دانه هیدروژل CHA (ج و د)

سطح ویژه و ساختار تخلخل هیدروژل‌ها

به‌منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری هیدروژل‌های سلولزی، از آزمون جذب گاز نیتروژن جهت اندازه‌گیری سطح ویژه و تحلیل تخلخل استفاده شد. مطابق با شکل ۵-الف، ایزوترم‌های جذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین برای هر دو نمونه هیدروژل (CHA و CHW) شباهت زیادی به ایزوترم نوع V طبق طبقه‌بندی IUPAC دارند که معرف وجود ساختار مزوپروس ضعیف در این مواد است. همچنین، وجود حلقه پسماند از نوع H2 در هر دو ایزوترم بیانگر حضور نواحی مزوپروس با ساختار نسبتاً پیچیده و غیر یکنواخت است. نقطه اتصال نمودارهای جذب و واجذب در حدود فشار نسبی $p/p_0 \approx 0.4$ برای هر دو هیدروژل قرار دارد که نشان‌دهنده باز بودن دهانه حفرات و دسترسی آسان به سطح داخلی ماده جاذب است

[۲۸]. بر اساس مقایسه ظرفیت جذب، مشخص گردید که هیدروژل CHA دارای ظرفیت جذب بالاتری نسبت به CHW است، که این موضوع به سطح ویژه بیشتر نمونه CHA نسبت داده می‌شود. ساختارهای مزوپروس در هیدروژل‌ها موجب تسهیل نفوذ یون‌ها و ماکرومولکول‌ها به درون شبکه پلیمری شده و در نتیجه، موجب افزایش کارایی جذب سطحی این مواد می‌گردد [۲۹]. همچنین، نمودار توزیع اندازه حفرات (شکل ۵-ب) نشان می‌دهد که اندازه حفرات در هر دو نمونه عمدتاً در محدوده ۲ تا ۱۰ نانومتر قرار دارد، که در بازه مزوپروس (۵۰-۲ نانومتر) قرار می‌گیرد. بررسی‌های بیشتر نشان داد که حجم حفرات در نمونه CHA بیشتر از CHW است که این موضوع نیز در راستای یافته‌های سطح ویژه و ظرفیت جذب، مؤید ساختار متخلخل‌تر و کارآمدتر CHA می‌باشد.



اطلاعات به دست آمده از آزمون جذب نیتروژن شامل سطح ویژه (SBET)، حجم کل منافذ (VT) و میانگین قطر منافذ (DP) برای هیدروژل‌های سلولزی در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان داد که هر سه پارامتر مذکور در نمونه CHA به طور معناداری بالاتر از نمونه CHW است. میانگین قطر منافذ برای هیدروژل CHA در حدود ۳۰/۶ نانومتر و برای CHW حدود ۲۱ نانومتر اندازه گیری شد، که هر دو در محدوده ساختارهای مزوپروس قرار دارند. همچنین، سهم نواحی ماکروپروس (منافذ بزرگتر از ۵۰ نانومتر) از سطح کل، برای CHA حدود ۴۴ درصد و برای CHW حدود ۳۶ درصد به دست آمد. این افزایش نسبت مساحت ماکروپروس در نمونه CHA بیانگر ساختاری بازتر و نفوذپذیرتر است که بهبود ظرفیت جذب

و انتقال جرم را به دنبال دارد. در مطالعه‌ای مشابه توسط Qin و همکاران (۲۰۱۷)، هیدروژل سلولزی تهیه شده با حضور روی اکسید، دارای قطر حفراتی در بازه ۱۰-۳۰ نانومتر، سطح ویژه‌ای برابر با ۳۹/۱۸ مترمربع بر گرم و حجم منافذ ۰/۲۱۰۹ سانتی متر مکعب بر گرم گزارش شد [۳۰]؛ مقداری که به محدوده مشخصات نمونه CHW در این مطالعه نزدیک هستند.

به طور کلی، می توان نتیجه گرفت که استفاده از اسید سولفوریک به عنوان منعقدکننده، بدون نیاز به افزودن عوامل پیونددهنده عرضی یا مواد تقویت کننده، به خوبی موجب ایجاد ویژگی‌های ساختاری مطلوب در هیدروژل سلولزی شده و ظرفیت تخلخل و سطح ویژه را به طور قابل توجهی افزایش داده است.

جدول ۲- مقایسه مشخصات منافذ ساختاری هیدروژل

نمونه	SBET (مترمربع بر گرم)	VT (سانتی متر مکعب بر گرم)	DP (نانومتر)
CHW	۳۶/۳۶۱	۰/۱۸۸۳۹	۲۱
CHA	۶۶/۳۰۴	۰/۲۵۰۶۶۴	۳۰/۶

غلظت‌های مختلف سلولز نشان داد که در هر دو سامانه انعقاد، افزایش غلظت سلولز تا حدود ۳٪ وزنی باعث افزایش ظرفیت تورم می‌شود، اما در غلظت‌های بالاتر به دلیل افزایش درهم تنیدگی زنجیره‌ها و تقویت پیوندهای هیدروژنی/اتصالات فیزیکی، واکنشیدگی کاهش می‌یابد. بر این اساس، غلظت ۳٪ به عنوان شرایط بهینه برای مقایسه‌ی ساختاری و تخلخل انتخاب شد. مقایسه دو منعقدکننده آب دی‌یونیزه و محلول ۵٪ سولفوریک اسید

نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که سامانه‌ی انحلال قلیایی سدیم هیدروکسید/اوره در دمای پایین، بستر مناسبی برای تهیه هیدروژل‌های سلولزی بازسازی شده فراهم می‌کند؛ با این حال، مرحله انعقاد به عنوان گام تعیین کننده در بازآرایی زنجیره‌های سلولز و شکل گیری شبکه سه بعدی، نقشی کلیدی در کنترل ریزساختار و عملکرد نهایی هیدروژل دارد. بررسی واکنشیدگی در دامنه

منابع

- [1] Wichterle, O. and Lim, D. (1960) 'Hydrophilic gels for biological use', *Nature*, 185(4706), pp. 117–118. <https://doi.org/10.1038/185117a0>.
- [2] Chan, A.W., Whitney, R.A. and Neufeld, R.J. (2009) 'Semisynthesis of a controlled stimuli-responsive alginate hydrogel', *Biomacromolecules*, 10(3), pp. 609–616. <https://doi.org/10.1021/bm801316z>.
- [3] Li, X., Xu, S., Pen, Y. and Wang, J. (2008) 'The swelling behaviors and network parameters of cationic starch-g-acrylic acid/poly(dimethyldiallylammonium chloride) semi-interpenetrating polymer networks hydrogels', *Journal of Applied Polymer Science*, 110(3), pp. 1828–1836. <https://doi.org/10.1002/app.28581>.
- [4] Gattás-Asfura, K.M., Weisman, E., Andreopoulos, F.M., Micic, M., Muller, B., Sirpal, S., Pham, S.M. and Leblanc, R.M. (2005) 'Nitrocinnamate-functionalized gelatin: Synthesis and "smart" hydrogel formation via photo-cross-linking', *Biomacromolecules*, 6(3), pp. 1503–1509. <https://doi.org/10.1021/bm049238w>.
- [5] Chang, C., Duan, B., Cai, J. and Zhang, L. (2010) 'Superabsorbent hydrogels based on cellulose for smart swelling and controllable delivery', *European Polymer Journal*, 46(1), pp. 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.04.033>.
- [6] Zhou, J., Chang, C., Zhang, R. and Zhang, L. (2007) 'Hydrogels prepared from unsubstituted cellulose in NaOH/urea aqueous solution', *Macromolecular Bioscience*, 7(6), pp. 804–809. <https://doi.org/10.1002/mabi.200700007>.
- [7] Vrana, N.E., Liu, Y., McGuinness, G.B. and Cahill, P.A. (2008) 'Characterization of poly(vinyl alcohol)/chitosan hydrogels as vascular tissue engineering scaffolds', *Macromolecular Symposia*, 269(1), pp. 106–110. <https://doi.org/10.1002/masy.200850913>.
- [8] Qu, X., Wirsén, A. and Albertsson, A.-C. (2000) 'Novel pH-sensitive chitosan hydrogels: Swelling behavior and states of water', *Polymer*, 41(12), pp. 4589–4598. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00685-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00685-0).
- [9] Moura, M.J., Figueiredo, M.M. and Gil, M.H. (2007) 'Rheological study of genipin cross-linked chitosan hydrogels', *Biomacromolecules*, 8(12), pp. 3823–3829. <https://doi.org/10.1021/bm700762w>.
- [10] Yamazaki, S., Takegawa, A., Kaneko, Y., Kadokawa, J.-I., Yamagata, M. and Ishikawa, M. (2009) 'An acidic cellulose-chitin hybrid gel as novel electrolyte for an electric double layer capacitor', *Electrochemistry Communications*, 11(1), pp. 68–70. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.10.039>.
- [11] Lue, A. and Zhang, L. (2010) 'Advances in aqueous cellulose solvents', in Liebert, T.F., Heinze, T. and

در شرایط یکسان فرآیندی نشان داد که نوع منعقدکننده می‌تواند به‌طور معنی‌داری ویژگی‌های کلیدی هیدروژل را تغییر دهد. از منظر عملکردی، هیدروژل منعقدشده در آب (CHW) در غلظت بهینه، واکنش‌پذیری به‌مراتب کمتری نسبت به نمونه منعقدشده در اسید (CHA) نشان داد که بیانگر اثر مستقیم منعقدکننده بر میزان بازشدگی شبکه و دسترسی‌پذیری حفرات برای نفوذ آب است. نتایج FTIR نیز تغییرات ناشی از فرایند انحلال و بازسازی ساختار سلولز را تأیید کرد و بیانگر دگرگونی در برهم‌کنش‌های هیدروژنی و افزایش سهم نواحی آمورف در سلولز بازسازی‌شده بود. علاوه بر این، تصاویر FE-SEM اختلاف آشکار در مورفولوژی سطحی دو نمونه را نشان داد؛ به‌طوری که ساختار CHA منسجم‌تر و یکپارچه‌تر بوده، در حالی که CHW بافتی ورقه‌ای‌تر و کم‌انسجام‌تر از خود بروز داد که می‌تواند با تفاوت در سرعت خنثی‌سازی/خروج حلال و مسیر بازآرایی زنجیره‌ها در دو محیط انعقاد مرتبط باشد. تحلیل تخلخل با روش‌های BET/BJH نیز نشان داد که هر دو هیدروژل در محدوده مزومتخلخل قرار می‌گیرند، اما نمونه CHA دارای سطح ویژه بالاتر، حجم کل منافذ بیشتر و میانگین قطر منافذ بزرگ‌تر نسبت به CHW است. این یافته‌ها نشان می‌دهد انعقاد اسیدی می‌تواند منجر به توسعه شبکه‌ای بازتر و کارآمدتر از منظر انتقال جرم و دسترسی به سطح داخلی شود؛ ویژگی‌ای که برای کاربردهایی نظیر جذب سطحی آلاینده‌ها و نیز سامانه‌های زیستی/رهایش کنترل‌شده مزیت محسوب می‌گردد. در مجموع، این مطالعه تأکید می‌کند که انتخاب آگاهانه منعقدکننده، حتی بدون استفاده از عوامل اتصال-دهنده عرضی یا افزودنی‌های تقویت‌کننده، یک ابزار مؤثر برای مهندسی ریزساختار و تنظیم عملکرد هیدروژل‌های سلولزی است.

در پایان، پیشنهاد می‌شود در مطالعات آتی، اثر عوامل فرآیندی مرتبط با انعقاد (مانند دما، نرخ تزریق، زمان ماند و غلظت/نوع اسید) به‌صورت طراحی آزمایش چندعاملی بررسی شود و علاوه بر آزمون‌های حاضر، خواص مکانیکی و پایداری چرخه‌ای تورم-خشک‌شدن نیز برای ارزیابی دقیق‌تر قابلیت کاربردی این هیدروژل‌ها گزارش گردد.

- Kermaniyan, H. (2017) 'Production and evaluation of nanopaper from cotton linter by partial dissolution method', *Wood and Forest Science and Technology*, 24(2), pp. 129–142. [In Persian].
- [22] Li, R., Zhang, L. and Xu, M. (2012) 'Novel regenerated cellulose films prepared by coagulating with water: Structure and properties', *Carbohydrate Polymers*, 87(1), pp. 95–100. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.023>.
- [23] Chang, C., Zhang, L., Zhou, J., Zhang, L. and Kennedy, J.F. (2010) 'Structure and properties of hydrogels prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solutions', *Carbohydrate Polymers*, 82(1), pp. 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.033>.
- [24] Sun, X., Lu, C., Zhang, W., Tian, D. and Zhang, X. (2013) 'Acetone-soluble cellulose acetate extracted from waste blended fabrics via ionic liquid catalyzed acetylation', *Carbohydrate Polymers*, 98(1), pp. 405–411. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.089>.
- [25] Cai, J., Wang, L. and Zhang, L. (2007) 'Influence of coagulation temperature on pore size and properties of cellulose membranes prepared from NaOH–urea aqueous solution', *Cellulose*, 14(3), pp. 205–215. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9106-3>.
- [26] Mahmoud, A.A., Osman, O., Eid, K., Al Ashkar, E., Okasha, A., Atta, D., Eid, M., Abdel Aziz, Z. and Fakhry, A. (2014) 'FTIR spectroscopy of natural biopolymers blends', *Middle East Journal of Applied Sciences*, 4(4), pp. 816–824.
- [27] Liu, S., Zeng, J., Tao, D. and Zhang, L. (2010) 'Microfiltration performance of regenerated cellulose membrane prepared at low temperature for wastewater treatment', *Cellulose*, 17(6), pp. 1159–1169. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9450-6>.
- [28] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. and Sing, K.S.W. (2015) 'Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)', *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [29] Hu, Z., Guo, H., Srinivasan, M.P. and Ni, Y. (2003) 'A simple method for developing mesoporosity in activated carbon', *Separation and Purification Technology*, 31(1), pp. 47–52. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00148-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00148-X).
- [30] Qin, C., Li, S., Jiang, G., Cao, J., Guo, Y., Li, J., Zhang, B. and Han, S. (2017) 'Preparation of flower-like ZnO nanoparticles in a cellulose hydrogel microreactor', *BioResources*, 12(2), pp. 3182–3191. <https://doi.org/10.15376/BIORES.12.2.3182-3191>.
- Edgar, K.J. (eds.) *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification*. ACS Symposium Series, Vol. 1033. American Chemical Society, pp. 67–89. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1033.ch003>.
- [12] Xiong, B., Zhao, P., Hu, K., Zhang, L. and Cheng, G. (2014) 'Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution: Role of urea', *Cellulose*, 21(3), pp. 1183–1192. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0221-7>.
- [13] Qi, H., Chang, C. and Zhang, L. (2009) 'Properties and applications of biodegradable transparent and photoluminescent cellulose films prepared via a green process', *Green Chemistry*, 11, pp. 177–184. <https://doi.org/10.1039/B814721C>.
- [14] Cai, J. and Zhang, L. (2005) 'Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions', *Macromolecular Bioscience*, 5(6), pp. 539–548. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400222>.
- [15] Allahhdadi, M., Abdolkhani, A. and Hejazi, S. (2021) 'Preparation and investigation of properties of amine-functionalized lignin-based hydrogel', *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 12(4), pp. 551–560. [In Persian].
- [16] Zhang, Y., Kobayashi, K. and Wada, M. (2025) 'Comparative analysis of the structures and properties of cellulose hydrogels prepared using different solvent systems', *Cellulose*, 32(5), pp. 2337–2351. <https://doi.org/10.1007/s10570-025-06437-7>.
- [17] Cai, J. and Zhang, L. (2006) 'Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution', *Biomacromolecules*, 7(1), pp. 183–189. <https://doi.org/10.1021/bm0505585>.
- [18] Blachechen, L.S., Fardim, P. and Petri, D.F.S. (2014) 'Multifunctional cellulose beads and their interaction with Gram positive bacteria', *Biomacromolecules*, 15(9), pp. 3440–3448. <https://doi.org/10.1021/bm5009876>.
- [19] Azahari, N.A., Zakaria, S., Kaco, H., Gan, S.Y., Chia, C.H., Syed Jaafar, S.N. and Sajab, M.S. (2017) 'Regenerated kenaf cellulose membrane from NaOH/urea aqueous solution by coagulating with sulphuric acid', *Sains Malaysiana*, 46(5), pp. 795–801. <https://doi.org/10.17576/jsm-2017-4605-14>.
- [20] Wang, W., Li, F., Yu, J., Zhou, J. and Wang, H. (2017) 'Effects of coagulation conditions on structure and properties of cellulose-based fibers from aqueous NaOH solvent', *Carbohydrate Polymers*, 164, pp. 118–126. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.054>.
- [21] Nasehi, S.A., Zabihzadeh, S.M., Yousefi, H. and