

## A Theoretical and Practical Study of the Influence of (Met)acrylation on the Solubility Behavior of Radiation Curing Oligomers for Environmentally Friendly Coatings

Sahar Abdollahi Baghban \*

Department of Environment and Color, ICST, Tehran, Iran.

### Abstract

Nowadays, the use of oligomers such as chitosan, gelatin, and epoxidized soybean oil (ESO) and their (meth)acrylated derivatives is expanding in medical and food industry applications. This study aims to investigate the change in solubility behavior of chitosan, gelatin, and ESO before and after (meth)acrylation, as this will affect the selection of solvents and other system components. Besides, the proper method to analyze the changes in solubility behavior will be illustrated. In this regard, chitosan methacrylate (ChMA) and gelatin methacrylate (GelMA), and acrylated ESO (AESO) were obtained by methacrylation of chitosan and gelatin, as well as acrylation of ESO, respectively. Then, Hillebrand ( $\delta H_{ild}$ ) and Hansen ( $\delta H_{ans}$ ) solubility parameters of these materials were calculated using molecular dynamics simulation and Hansen solubility spheres, respectively. The results signified that the  $\delta H_{ild}$  values of gelatin, ESO, and chitosan increased from 22.71, 13.52, and 29.54 MPa<sup>0.5</sup> to 25.80, 18.75, and 33.06 MPa<sup>0.5</sup>, respectively (increment: 38.68%, 13.60% and 11.91%). In contrast, their  $\delta H_{ans}$  values did not change due to (meth)acrylation. Consequently, the conventional method for calculating  $\delta H_{ans}$  is not highly sensitive to changes such as (meth)acrylation, but molecular dynamics simulation can observe the changes and has the necessary sensitivity for calculating  $\delta H_{ild}$ , and can be considered as a powerful method for optimizing intermolecular interactions and calculating  $\delta$ .

### Keywords

Hansen and Hildebrand solubility parameter, chitosan methacrylate, gelatin methacrylate, epoxidized acrylated soybean oil

### Article history:

Received: 23-10-2024

Accepted: 23-11-2024

### Corresponding author:

\*abdollahi-s@icrc.ac.ir

## بررسی عملی و نظری تاثیر (مت)اکریلاسیون بر تغییر رفتار حلالیت الیگومرهای تابش‌پز جهت رنگ‌های دوستدار محیط زیست

سحر عبدالهی باغبان \*

پژوهشگاه رنگ، گروه محیط زیست و رنگ، تهران، ایران.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۸/۰۲

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۳/۰۹/۰۳

امروزه حجم استفاده از الیگومرهایی مانند کیتوسان، ژلاتین و روغن سویای اپوکسیده (ESO) و مشتقات (مت)اکریله‌ی آنها در کاربردهای پزشکی و صنایع غذایی رو به گسترش است. هدف از این مطالعه، بررسی تغییر رفتار حلالیت کیتوسان، ژلاتین و ESO قبل و پس از (مت)اکریلاسیون است؛ چرا که این محث روی انتخاب حلال‌ها و دیگر اجزای سامانه موثر خواهد بود. بعلاوه، روش مناسب جهت بررسی تغییرات رفتار حلالیت ارائه خواهد شد. در این راستا، کیتوسان متاکریلات (ChMA)، ژلاتین متاکریلات (GelMA) و روغن سویای اپوکسیده‌ی اکریله‌شده (AESO) در اثر متاکریلاسیون کیتوسان و ژلاتین و اکریلاسیون ESO به‌دست آمدند. سپس پارامتر حلالیت هیلدبراند ( $\delta H_{ild}$ ) و هانسن ( $\delta H_{ans}$ ) این مواد به‌ترتیب با استفاده از شبیه‌سازی دینامیکی مولکولی و کره‌های حلالیت هانسن محاسبه شدند. نتایج نشان دادند که مقادیر  $\delta H_{ild}$  ژلاتین، ESO و کیتوسان در اثر اتصال گروه‌های (مت)اکریلات به زنجیره‌ی اصلی به‌ترتیب از ۲۲/۷۱، ۱۳/۵۲ و ۲۹/۵۴  $MPa^{0.5}$  به میزان ۳۸/۶۸٪، ۱۳/۶۰٪ و ۱۱/۹۱٪ افزایش داشتند و به ۲۵/۸۰، ۱۸/۷۵ و ۳۳/۰۶  $MPa^{0.5}$  رسیدند؛ درحالی‌که مقادیر  $\delta H_{ans}$  این مواد در اثر (مت)اکریله شدن هیچ تغییری نکرد. به این ترتیب میتوان نتیجه گرفت که روش مرسوم محاسبه‌ی حلالیت هانسن حساسیت بالایی نسبت به تغییراتی مشابه اتصال چند گروه (مت)اکریلات روی زنجیر الیگومر ندارد، اما روش شبیه‌سازی دینامیکی مولکولی توانایی رصد تغییرات ایجاد شده و حساسیت لازم برای محاسبه‌ی  $\delta H_{ild}$  را دارد و می‌توان از آن بعنوان یک روش قدرتمند برای بهینه‌سازی تعاملات بین‌مولکولی و محاسبه‌ی  $\delta$  استفاده کرد.

چکیده

پارامتر حلالیت هانسن و هیلدبراند، کیتوسان متاکریلات، ژلاتین متاکریلات، روغن سویای اپوکسیده اکریله.

واژگان کلیدی

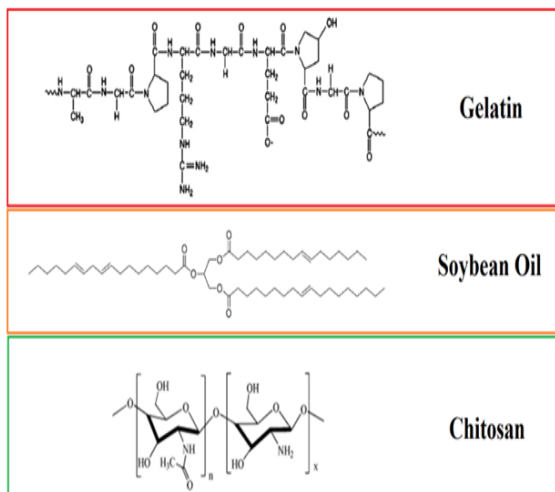
## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر تمایل به استفاده از مواد زیست‌سازگار<sup>۱</sup> و زیست‌تخریب‌پذیر<sup>۲</sup> مشتق شده از پلی‌ساکاریدها مانند کیتوسان<sup>۳</sup>، مواد پروتئینی مانند ژلاتین<sup>۴</sup> و مواد روغنی مانند روغن سویا<sup>۵</sup> و در زمینه پزشکی و دارویی، پوشش‌های سبز و بسته‌بندی مواد غذایی و نظایر آن افزایش یافته‌است. ژلاتین از طریق هیدرولیز کلاژن موجود در بافت‌های پیوندی، استخوان و پوست حیوانات تولید می‌شود و به دلایل زیادی از جمله تجدیدپذیری، زیست‌سازگاری، قابلیت تشکیل فیلم، فراوانی، قابلیت فراورش و اصلاح و شفافیت بسیار مورد توجه قرار گرفته‌است. ژلاتین از آمینواسیدهای مختلفی مانند سرین<sup>۶</sup>، هیدروکسی‌پرولین<sup>۷</sup> و ترئونین<sup>۸</sup>، تایروسین<sup>۹</sup>، آسپارتیک‌اسید<sup>۱۰</sup> و یا گلوتامیک‌اسید<sup>۱۱</sup>، لیزین<sup>۱۲</sup>، هیدروکسی‌لیزین<sup>۱۳</sup>، آرژنین<sup>۱۴</sup> تشکیل شده است که هر کدام از آنها گروه عاملی خاصی دارند (شکل ۱) [۱، ۱۰].

روغن‌های گیاهی هم به دلیل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، تجدیدپذیری، ارزانی و فراوانی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند و کاربردهای زیادی در زمینه کامپوزیت‌ها و پوشش‌های صنایع غذایی، پزشکی و نظایر آن دارند. روغن‌ها تری‌گلیسیرید<sup>۱۵</sup> اسید چرب‌های<sup>۱۶</sup> مختلف با طول زنجیر ۱۶-۱۸ اتم کربن هستند. از مطرح‌ترین انواع روغن گیاهی، روغن سویا است که از اسیدهای چرب لینولنیک<sup>۱۷</sup>، لینولئیک<sup>۱۸</sup>، اولئیک<sup>۱۹</sup>، استئاریک<sup>۲۰</sup> و پالمیتیک<sup>۲۱</sup> با ۳-۰ پیوند C=C تشکیل شده‌است (شکل ۱) [۱، ۲۱].

کیتوسان نیز پلی‌ساکاریدی کاتیونی و زیست‌تخریب‌پذیر است که از واحدهای سازنده N-استیل-D-گلوکزآمین و D-گلوکزآمین تشکیل شده‌است (شکل ۱). از این ماده به طور گسترده در

سامانه‌های ره‌ایش دارو و مهندسی بافت به دلیل ماهیت غیرسمی و خاصیت چسبندگی مخاطی عالی، استفاده می‌شود [۲۲، ۲۳].



شکل ۱. ساختار شیمیایی ژلاتین، روغن سویا و کیتوسان.

Figure 1. chemical structure of gelatin, soybean oil, and chitosan.

خواص فیزیکی، مکانیکی، حرارتی، و مقاومت هیدرولیکی پوشش‌های حاصل از این الیگومرها را می‌توان با (مت)اکریلاسیون آنها و ایجاد اتصالات عرضی شیمیایی ارتقا داد؛ به این ترتیب که الیگومرهای (مت)اکریله‌شده را تحت تابش یک منبع نوری و در حضور آغازگرهای نوری می‌توان پخت کرد.

در راستای ایجاد شبکه‌های ژلاتینی، ون‌دن بالکه<sup>۲۲</sup> و همکارانش برای اولین بار ژلاتین را از طریق یک واکنش متاکریلاسیون تک-مرحله‌ای<sup>۲۳</sup> به ژلاتین متاکریلات (GelMA) یا ژلاتین متاکریل‌آمید<sup>۲۴</sup> تبدیل کردند [۲۴]. محلول آبی GelMA را می‌توان در عرض چند ثانیه تا چند دقیقه تحت تابش پرتو فرابنفش (UV) و یا نور مرئی و در حضور آغازگر نوری به یک شبکه‌ی نامحلول تبدیل کرد [۱، ۳، ۸، ۱۰، ۲۴].

روغن‌های سویا نیز به تنهایی می‌توانند در سامانه‌های تابش‌پز استفاده شوند اما فعالیت پیوندهای غیر مزدوج C=C<sup>۲۵</sup> آنها جهت شرکت در واکنش‌های رادیکالی به اندازه‌ی کافی بالا نیست. متداول‌ترین روش اصلاح روغن سویا، اپوکسید کردن و سپس اکریله-کردن گروه اپوکسید جهت اتصال گروه‌های اکریلات<sup>۲۶</sup> و تولید روغن سویای اپوکسید‌ی اکریلات<sup>۲۷</sup> (AESO) است [۱۴، ۱۶، ۲۵]. این رزین اکریلاتی، در فرمولاسیون پوشش‌ها

- 1-Biocompatible hydrogels
- 2-Biodegradable
- 3-Chitosan
- 4-Gelatin
- 5-Soybean oil
- 6-Serine
- 7-Hydroxyproline
- 8-Threonine
- 9-Tyrosine
- 10-Aspartic acid
- 11-Glutamic acid
- 12-Lysine
- 13-Hydroxylysine
- 14-Arginine
- 15-Triglycerides
- 16-Fatty acids
- 17-Linolenic acid
- 18-Linoleic acid
- 19-Oleic acid
- 20-Stearic acid
- 21-Palmitic acids

- 22-Van Den Bulcke
- 23-One-step methacrylation reaction
- 24-Methacrylamide-modified gelatin
- 25-Non-conjugated
- 26-Acrylate
- 27-Acrylated epoxidized soybean oil

است. تئوری پارامتر حلالیت کلاسیک با معرفی انواع برهمکنش‌ها<sup>۲۱</sup> در سال ۱۹۶۶ توسط هانسن<sup>۲۲</sup> به پارامتری سه‌بعدی، تعمیم پیدا کرد که برای ترسیم آن به فضای سه‌بعدی نیاز بود. در مدل هانسن مطابق با معادله‌ی ۲-۱۳،  $\Delta E_v$  به سه نوع انرژی شامل انرژی قطبی<sup>۲۳</sup> ( $\Delta E_p$ )، پراکنشی<sup>۲۴</sup> ( $\Delta E_d$ ) و پیوند هیدروژنی<sup>۲۵</sup> ( $\Delta E_h$ ) تقسیم شد. با تقسیم معادله ۲ به  $V_m$ ، معادله‌ی ۲ و ۳ به دست آمد.

$$\Delta E_v = \Delta E_p + \Delta E_d + \Delta E_h \quad \text{رابطه ۲}$$

$$\delta^v = \frac{\Delta E_p}{V_m} + \frac{\Delta E_d}{V_m} + \frac{\Delta E_h}{V_m} = \delta_p^v + \delta_d^v + \delta_h^v \quad \text{رابطه ۳}$$

که  $\delta_p$ ،  $\delta_d$  و  $\delta_h$  به ترتیب بخش قطبی، پراکنشی و پیوند هیدروژنی پارامتر حلالیت هانسن ( $\delta_{Hans}$ ) را بیان می‌کنند. برای محاسبه‌ی  $\delta_{Hans}$ ، ماده در حلال‌هایی با  $\delta$  مشخص حل شده و توانایی این حلال‌ها در حل کردن آن به صورت بصری ارزیابی می‌گردد. با دو برابر کردن مقدار  $\delta_d$  حلال‌های استفاده شده و مشخص کردن هر کدام از حلال‌ها با استفاده از  $\delta_p$ ،  $\delta_h$  و  $\delta_d^2$  در فضای سه‌بعدی، حجمی کروی با نام کره‌ی حلالیت<sup>۲۶</sup> هانسن به دست می‌آید. در واقع کره‌ی حلالیت، کوچکترین کره‌ای است که تمام حلال‌های واقعی<sup>۲۷</sup> ماده‌ی مورد نظر را در بر می‌گیرد. متعاقباً مختصات مرکز<sup>۲۸</sup> و شعاع کره‌ی حلالیت در فضای سه بعدی  $\delta_{Hans}$  ( $\delta_p$ ،  $\delta_h$  و  $\delta_d^2$ ) و شعاع برهم‌کنش‌ها<sup>۲۹</sup> ( $R_o$ ) را نشان می‌دهد [۳۳، ۳۸].

در این مطالعه، تغییرات رفتار انحلال‌پذیری ژلاتین، روغن سویای اپوکسیده و کیتوسان قبل و پس از (مت)اکریلاسیون با استفاده از محاسبه‌ی پارامتر حلالیت هانسن و هیلدبراند بررسی خواهد شد. همچنین میزان حساسیت روش‌های مذکور در اندازه‌گیری پارامتر حلالیت نسبت به اتصال گروه‌های (مت)اکریلات روی زنجیر الیگومر، با هم مقایسه خواهند شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

کیتوسان و کیتوسان متاکریلات<sup>۳۰</sup> (ChMA) به صورت آماده خریداری شدند و مشخصات آنها در جدول ۱ گزارش شده است. شایان ذکر است که کلیه‌ی مواد به همان شکلی که خریداری شده بودند، مصرف شدند.

- 21-Interactions
- 22-Hansen
- 23-Polar
- 24-Dispersion
- 25-Hydrogen bonding
- 26-Solubility sphere
- 27-Real solvents
- 28-Center coordinate
- 29-Interaction radius
- 30-Methacrylated chitosan

(شفاف‌پوش‌ها، ورنی‌ها<sup>۱</sup>، لاک‌ها، پوشش‌های میانی و یا زیرین<sup>۲</sup>) و جوهر چاپ (فلکسوگرافی<sup>۳</sup>، لیتوگرافی<sup>۴</sup> و اسکرین<sup>۵</sup>) پخت‌شونده با نور و یا پرتو الکترونی<sup>۶</sup>، استریولیتوگرافی چندبعدی برای ساخت داربست‌ها<sup>۷</sup> و غیره استفاده می‌شوند [۲۴، ۲۵].

می‌توان کیتوسان را مشابه ژلاتین، (مت)اکریله یا مائینه کرد تا خواص مکانیکی و فیزیکی پوشش نهایی با آن را بهبود بخشید [۲۳، ۲۲]. به این ترتیب (مت)اکریله کردن یکی از بهترین روش‌ها جهت بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی ژلاتین، روغن سویا و کیتوسان به شمار می‌رود [۲۶، ۲۷].

قابلیت انحلال این مواد در محیط‌های مختلف و امتزاج‌پذیری<sup>۸</sup> و جدایش‌فازی<sup>۹</sup> آنها با رقیق‌کننده‌های فعال و ترکیبات دیگر موضوع حائز اهمیت است. همچنین بررسی تغییر رفتار حلالیت این مواد در اثر (مت)اکریلاسیون موضوع مهم و قابل بررسی است. رفتار حلالیت مواد را می‌توان با استفاده از روش‌های تجربی مانند محاسبه‌ی پارامتر حلالیت<sup>۱۰</sup> هانسن توسط کره‌های هانسن و روش‌های تئوری مانند محاسبه‌ی پارامتر حلالیت هیلدبراند<sup>۱۱</sup> با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی<sup>۱۲</sup> (MDS) بررسی کرد. پارامتر حلالیت کل<sup>۱۳</sup> ( $\delta$ ) یا همان پارامتر حلالیت کلاسیک هیلدبراند<sup>۱۴</sup> ( $\delta_{Hild}$ )، مطابق معادله‌ی ۱ برابر با ریشه‌ی دوم چگالی انرژی همجسیبی<sup>۱۵</sup> (CED)، یا همان انرژی تبخیر<sup>۱۶</sup> یک ماده‌ی خالص در فاز مایع تقسیم بر حجم مولی<sup>۱۷</sup> است [۲۷، ۳۲].

$$\delta = (CED)^{1/2} = \left[ \frac{\Delta E_v}{V_m} \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} \quad \text{رابطه ۱}$$

که  $\Delta E_v$  انرژی تبخیر،  $\Delta H_v$  آنالپی تبخیر<sup>۱۸</sup>،  $V_m$  حجم مولی در دمای تبخیر ماده،  $R$  ثابت گاز ایده‌آل<sup>۱۹</sup> و  $T$  دمای مطلق<sup>۲۰</sup> تبخیر

- 1-Clear varnishes
- 2-Undercoats
- 3-Flexographic
- 4-Lithographic
- 5-Screen
- 6-Photo/electron beam (EB)
- 7-Multidimensional stereolithography
- 8-Miscibility
- 9-Phase-separation
- 10-Solubility parameter
- 11-Hildebrand
- 12-Molecular dynamics simulation
- 13-Total solubility parameter
- 14-Hildebrand solubility parameter
- 15-Cohesive energy density (CED)
- 16-Vaporization energy
- 17-Molar volume
- 18-Vaporization enthalpy
- 19-Ideal gas constant
- 20-Absolute temperature

جدول ۱. مشخصات کیتوسان و کیتوسان متاکریلات.

Table 1. Properties of Chitosan and Methacrylated chitosan.

| Substance           | Methacrylated chitosan                       | Chitosan  |
|---------------------|--|---|
| Supplier            | Zharf andishan fanavar zist baspar Co.       | Bismoot   |
| Physical state      | Yellowish white powder                       | Yellowish white powder  |
| Chemical properties | Purity: > %۹۹<br>Deacetylation degree: > %۸۰ | Purity: > %۹۰<br>Molecular weight: ۳۷۰ kDa<br>Deacetylation degree: > %۹۰ |

منتقل شد. سپس GMA به میزان ۵ برابر مولی گروه‌های آمین اولیه<sup>۱۰</sup> موجود در آمینواسیدهای لیزین (LY) و هیدروکسی‌لیزین (HLY) به محلول ژلاتین در حال اختلاط اضافه گردید.

محلول به مدت ۵ دقیقه تحت تابش امواج مایکروویو با توان ۵۰۰ وات قرار گرفت. درانتها آب مقطر دو بار تقطیر شده به محلول اضافه شد و واکنش متاکریلاسیون به پایان رسید. محلول‌های دیالیز شده‌ی GelMA طی فرآیند خشک کردن انجمادی<sup>۱۱</sup> تحت فشار کاهش یافته به پودر تبدیل شدند. نمونه‌های GelMA پودری قبل از استفاده در دمای ۵ C°- و در محیط تاریک نگهداری شدند [۳، ۳۹، ۴۱].

مطابق شکل ۲ که سازوکار واکنش هسته‌دوستی گروه‌های آمین اولیه‌ی موجود روی ژلاتین با گروه اپوکسید مربوط به GMA را نشان می‌دهد، در اثر واکنش گروه اپوکسی و گروه آمین نوع اول، (۳-آمینو-۲-هیدروکسی) پروپیل متاکریلات<sup>۱۲</sup> تشکیل می‌شود.

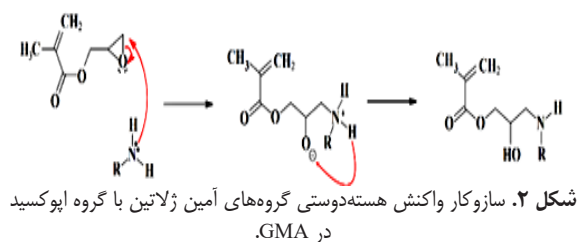


Figure 2.. Mechanism of nucleophilic reaction of amine groups of getatin with epoxide groups of GMA.

## ۲-۲-۲-۲- سنتز AESO

مطابق روش ذکر شده در مرجع [۴۲]، برای سنتز AESO، واکنش اکریلاسیون میان گروه‌های اپوکسید ESO و گروه کربوکسیلیک اسید AA در حضور کاتالیزور حلقه‌گشا تری‌فنیل فسفین اکسید<sup>۱۳</sup> (MEHQ) و بازدارنده‌ی مونومتیل اتر هیدروکینون<sup>۱۴</sup> (MEHQ)

- 10-Primary amine groups
- 11-Freeze-drying
- 12-3-amino-2 hydroxy) propyl methacrylate group
- 13-Triphenyl phosphine oxide (TPP)
- 14-Monomethyl ether hydroquinone (MEHQ)

از ژلاتین خوکی نوع A (مشتق شده از پوست خوک<sup>۱</sup>) (شرکت سازنده: سیگما-آلدریچ<sup>۲</sup>، حالت فیزیکی: پودر مایل به زرد، جرم مولکولی: ۱۳۰۰۰-۱۲۰۰۰ kDa)، گلیسیدیل متاکریلات<sup>۳</sup> (GMA) (شرکت سازنده: سیگما-آلدریچ، خلوص  $\leq 97\%$ ، حاوی ۱۰۰ ppm هیدروکینون مونومتیل اتر<sup>۴</sup> به عنوان بازدارنده‌ی پلیمریزاسیون رادیکالی) و قرص نمک بافر فسفات سالین جهت سنتز GelMA استفاده شد.

از ESO (شرکت سازنده: فن آوران شیمی سپاهان (ایران)، خلوص  $\leq 95\%$  و محتوای اکسیژن اکسیران<sup>۵</sup> (OOC%): ۶/۲۴)، اکریلیک اسید (AA) (خلوص  $\leq 97\%$ ) جهت اکریله کردن، تری فنیل فسفین اکسید (TPP) بعنوان کاتالیزور حلقه‌گشایی (خلوص ۹۸٪)، MEHQ جهت بازدارنده‌ی رادیکالی (خلوص ۹۷٪) و گلیسیدیل نتودکانوات<sup>۶</sup> (GN) بعنوان رقیق‌کننده‌ی فعال (شرکت سازنده: هگزبون<sup>۷</sup> و خلوص ۹۷٪) استفاده شد.

## ۲-۲-۲-۲- شرح فعالیت‌های تجربی

### ۱-۲-۲-۲- سنتز ژلاتین متاکریلات

جهت سنتز GelMA از تابش امواج مایکروویو<sup>۸</sup> که به طور کامل در مرجع [۳] توضیح داده شده است، استفاده شد. به طور خلاصه، ژلاتین در محلول بافر نمک فسفات سالین (PBS) (pH ~۷/۷-۴/۸ در ۵۰ C°) در ۵۰ C° حل و به مدت ۱ ساعت مخلوط شد تا محلول ۱۰٪ وزنی به دست آمد. در مرحله‌ی بعد این محلول به درون یک بالن ته‌گرد که در داخل دستگاه مایکروویو<sup>۹</sup> قرار داشت،

- 1-Porcine skin
- 2-Sigma-Aldrich
- 3-Glycidyl methacrylate
- 4-Hydroquinone monomethyl ether
- 5-Oxirane oxygen content (OOC%)
- 6-Glycidyl neodecanoate (GN)
- 7-Hexion chemical company (USA)
- 8-Irradiation of microwave (MW)
- 9-MW oven

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- محاسبه‌ی پارامتر حلالیت

ساختار مولکولی و سل آمورف ژلاتین، AESO، ESO، GelMA، کیتوسان و ChMA پس از شبیه‌سازی، در شکل ۳ نشان داده‌شد. مقادیر  $\delta_{Hans}$ ،  $\delta_{Hild}$ ،  $\delta_{VdW}$ ،  $\delta_{elec}$  و CED، CEDvdW، CEDelec برای ژلاتین، AESO، ESO، GelMA، کیتوسان و ChMA در جدول ۲ گردآوری شدند.

نتایج موجود در جدول ۲ نشان می‌دهد که پارامتر حلالیت ژلاتین، ESO و کیتوسان در اثر اتصال گروه‌های (مت)اکریلات به زنجیره‌ی اصلی به ترتیب به میزان  $38/68\%$ ،  $13/60\%$  و  $11/91\%$  افزایش داشت. علت افزایش پارامتر حلالیت این ترکیبات در اثر (مت)اکریله‌شدن آنها را می‌توان به ماهیت قطبی بودن این گروه‌ها و افزایش تعاملات بین مولکولی میان زنجیره‌ها مرتبط دانست. همانطور که گفته شد پارامتر حلالیت ریشه‌ی دوم CED است که این مقدار برابر است با انرژی تبخیر یک ماده‌ی خالص در فاز مایع تقسیم بر حجم مولی. از اینرو تعاملات بین مولکولی مستقیماً بر مقدار CED موثر است و برای کمی کردن این تعاملات می‌توان CED، CEDvdw و CEDelec را محاسبه و مقایسه کرد. به‌عنوان مثال در AESO، ایجاد تعاملات بین مولکولی قوی مانند پیوندهای هیدروژنی و یا نیروهای دو قطبی-دو قطبی<sup>۷</sup> میان گروه‌های هیدروکسیل تولیدشده و گروه‌های استری استخلاف اکریلاتی و یا استرهای تری‌گلیسیریدی علت اصلی افزایش CED و پارامتر حلالیت است. بعلاوه این افزایش تعاملات بین مولکولی به شکل افزایش گرانیروی نیز بروز کرد. گرانیروی AESO برابر با  $18000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  بود که این مقدار حدوداً ۳۶ برابر گرانیروی ESO ( $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) است.

نام و قدرت حلالیت حلال‌های مورد استفاده برای ترسیم کره‌های حلالیت هانسن ژلاتین، AESO، ESO، GelMA، کیتوسان، ChMA در جدول ۳ گردآوری شده‌اند. کره‌های حلالیت حلالیت هانسن ژلاتین، ESO، GelMA، AESO، کیتوسان و ChMA بر اساس مقادیر موجود در جدول ۳ ترسیم و در شکل ۴ (الف، ب و ج) نشان داده‌شدند. در این شکل مکعب‌های قرمز، غیرحلال‌ها و گوی‌های آبی، حلال‌های واقعی این مواد را نشان می‌دهند.

نمودار تیس<sup>۸</sup> مواد هم که پارامتر حلالیت کسری (f) است، برای نمایش  $\delta_{Hans}$  در شکل ۴ استفاده شد. از تقسیم مقادیر  $\delta_{Hans}$  جزئی بر  $\delta_{Hans}$  کل، مقادیر f به‌دست آمد (رابطه ۵). نمودارهای

انجام شد. مخلوط واکنش درون یک بالن با نرخ حرارتی:  $20 \text{ }^\circ\text{C/h}$  گرم شد و واکنش در محدوده‌ی  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  تا  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  عدد اسیدی  $55 \text{ mgKOH/g}$  صورت گرفت. در نهایت محصول با نرمال بوتانول<sup>۱</sup> و آب مقطر در یک کیف جداکننده<sup>۲</sup> شستشو داده، به تبخیرکننده‌ی دوار<sup>۳</sup> در دمای  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  منتقل و در یک آون با دمای  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا ناخالصی‌ها و مونومرهای واکنش‌ن داده حذف شوند. محصول در محیط تاریک با دمای  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  در بطری‌های تیره نگهداری شد [۳۹، ۴۲].

## ۳-۲-۲- محاسبه‌ی پارامتر حلالیت

پارامتر حلالیت هیلدبراند ( $\delta_{Hild}$ ) و پارامتر حلالیت هانسن ( $\delta_{Hans}$ ) هر کدام از ترکیبات مورد نظر به‌ترتیب با استفاده از نرم‌افزار Studio Material و HSPiP محاسبه شدند.

۳-۲-۲-۱- محاسبه‌ی  $\delta_{Hild}$  با استفاده از MDS

برای شبیه‌سازی ساختار مولکولی ژلاتین، AESO، ESO، GelMA، کیتوسان و ChMA و همچنین تخمین CED و  $\delta_{Hild}$  از نرم‌افزار BIOVIA Materials Studio استفاده شد. پس از ترسیم ساختارهای مولکولی مواد مذکور در محیط اتمستیک<sup>۴</sup>، محاسبات روی این ساختارها انجام شد. سرانجام CED کل، چگالی انرژی هم‌چسبی جزئی و اندروالسی ( $\text{CEDvdw}$ ) و چگالی انرژی هم‌چسبی جزئی الکتروستاتیک ( $\text{CEDelec}$ )،  $\delta_{Hild}$ ، پارامتر حلالیت جزئی و اندروالس<sup>۵</sup> ( $\delta_{vdw}$ ) و پارامتر حلالیت جزئی الکتروستاتیک<sup>۶</sup> ( $\delta_{elec}$ ) این مواد محاسبه شدند.

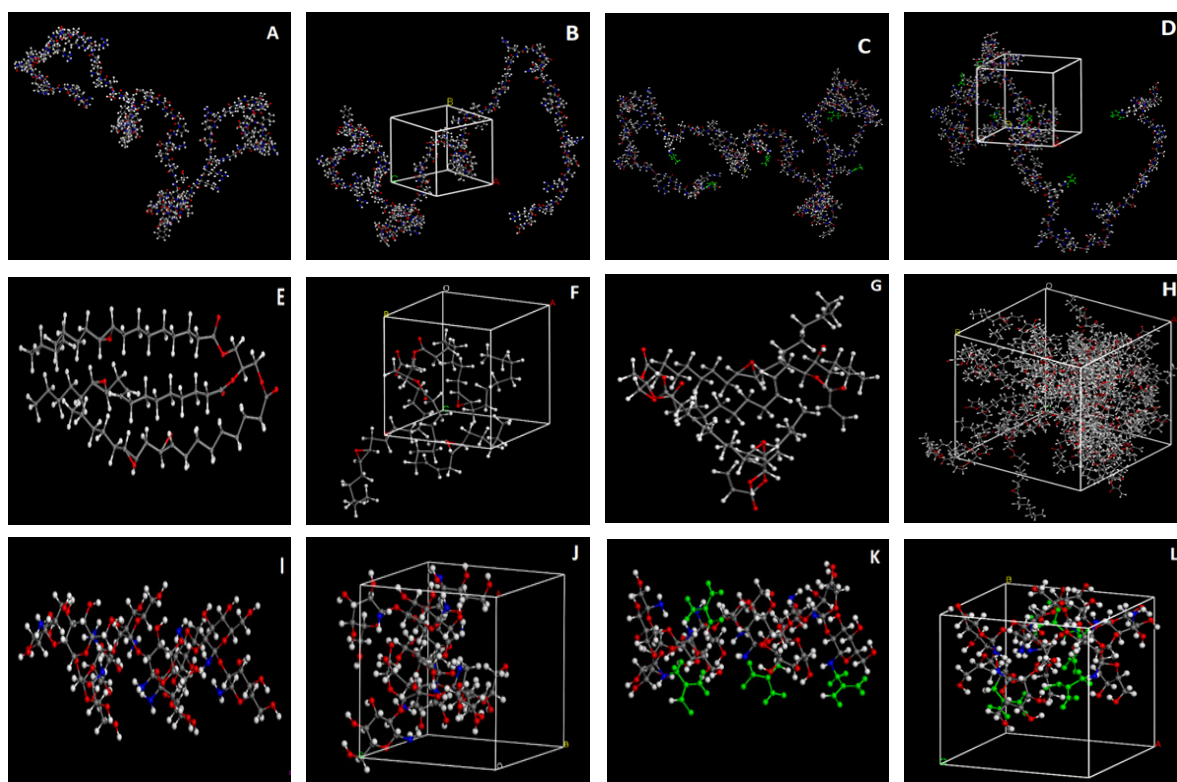
۳-۲-۲-۲- محاسبه‌ی  $\delta_{Hans}$  با استفاده از نرم‌افزار HSPiP

ژلاتین، AESO، ESO، GelMA، کیتوسان و ChMA به‌صورت جداگانه در  $50$  حلال آلی با پارامتر حلالیت مشخص در غلظت  $25\%$  وزنی مخلوط شدند. بر اساس شفافیت و یا کدورت بصری مخلوط‌های حاصل پس از ۲۴ ساعت در دمای  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ، قابلیت این حلال‌ها در حل کردن، مشخص شد. حلال‌های واقعی با درجه‌ی حلالیت (۱) و غیرحلال‌ها با درجه‌ی (۰) در نرم‌افزار HSPiP کدگذاری شدند. در نهایت کره‌های حلالیت این مواد برازش شد و  $\delta_{Hans}$  ( $\delta_d$  و  $\delta_h$ ) محاسبه گردید.

- 1-Normal butanol
- 2-Separating funnel
- 3-Rotary evaporator
- 4-Atomistic
- 5-Van der Waals
- 6-Electrostatic

7-Dipole-dipole interactions

8-Teas graph



شکل ۳. ساختار مولکولی (چپ) و سل آمورف (راست) A و B: ژلاتین، C و D: GelMA، E و F: ESO، G و H: AESO، I و J: کیتوسان و K و L: ChMA. **Figure 3.** Molecular structure (left) and amorphous cell (right). (A, B: Gelatin), (C, D: GelMA), (E, F: ESO), (G, H: AESO), (I, J: chitosan), (K, L: ChMA).

جدول ۲. مقادیر  $\delta VdW$ ،  $\delta Hild$ ،  $\delta elec$ ،  $CED$ ،  $CEDVdW$  و  $CEDelec$  برای ژلاتین، AESO، ESO، GelMA، کیتوسان و ChMA با استفاده از MDS. **Table 2.** CED, CEDVdW, CEDelec,  $\delta Hild$ ,  $\delta VdW$ , and  $\delta elec$  for Gelatin, GelMA, ESO, AESO, Chitosan, and ChMA derived by MDS.

| $\delta elec$<br>(MPa) <sup>0/5</sup> | $\delta VdW$<br>(MPa) <sup>0/5</sup> | $\delta Hild$<br>(MPa) <sup>0/5</sup> | CEDelec<br>(MPa) | CEDVdW<br>(MPa) | CED<br>(MPa) | Component |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------|-----------------|--------------|-----------|
| 3.88                                  | 12.95                                | 13.52                                 | 15.05            | 167.70          | 182.75       | ESO       |
| 4.21                                  | 18.27                                | 18.75                                 | 17.72            | 333.79          | 351.29       | AESO      |
| 11.01                                 | 19.85                                | 22.71                                 | 121.22           | 394.02          | 515.24       | Gelatin   |
| 12.08                                 | 22.80                                | 25.80                                 | 145.92           | 519.84          | 665.76       | GelMA     |
| 17.08                                 | 24.10                                | 29.54                                 | 291.72           | 580.81          | 872.53       | Chitosan  |
| 18.89                                 | 27.13                                | 33.06                                 | 356.83           | 736.07          | 1092.86      | ChMA      |

جدول ۳. نام و پارامتر حلالیت حلال‌های مورد استفاده برای تخمین پارامتر حلالیت ژلاتین، AESO، ESO، GelMA، کیتوسان، ChMA توسط نرم‌افزار HSPiP. **Table 3.** Name and solubility parameter of solvents used for estimation of solubility parameter of Gelatin, GelMA, ESO, AESO, Chitosan, and ChMA by HSPiP software.

| Ch<br>MA | Chi-<br>toso-<br>n | Gel<br>MA | Gela-<br>tin | AE<br>SO | ESO | $\delta d$<br>(MPa) <sup>0/5</sup> | $\delta p$<br>(MPa) <sup>0/5</sup> | $\delta h$<br>(MPa) <sup>0/5</sup> | $\delta$<br>(MPa) <sup>0/5</sup> | Solvents |
|----------|--------------------|-----------|--------------|----------|-----|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------|
| 0        | 0                  | 0         | 0            | 1        | 1   | 18                                 | 1.4                                | 2                                  | 18.16                            | Toluene  |

|   |   |   |   |   |   |      |      |      |       |                                     |
|---|---|---|---|---|---|------|------|------|-------|-------------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.3 | 7.5  | 6.8  | 18.34 | Ethylene glycol butyl ether acetate |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.6 | 6.3  | 11.6 | 20.43 | Propylene glycol monomethyl ether   |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 14.5 | 0    | 0    | 14.5  | Pentane                             |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 19.8 | 4.2  | 0    | 20.24 | Ozone                               |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.5 | 10.4 | 7    | 19.93 | Acetone                             |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.7 | 6.5  | 10.5 | 19.97 | Propylene glycol monoethyl ether    |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 16   | 6    | 10   | 19.79 | Diethylene glycol hexyl ether       |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 20   | 14.4 | 4.1  | 24.98 | Phthalic anhydride                  |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 19.3 | 7.9  | 6.1  | 21.72 | Tolylene diisocyanate               |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 18.6 | 1    | 4.1  | 19.07 | Styrene                             |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 13.1 | 0    | 0    | 13.1  | Propane                             |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.5 | 0    | 0    | 15.5  | Octane                              |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 18.4 | 0    | 2    | 18.50 | Benzene                             |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.4 | 5.4  | 5.2  | 17.12 | Ethylene glycol diethyl ether       |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 19   | 8.8  | 5.9  | 21.75 | Pyridine                            |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 19   | 9    | 13.7 | 25.09 | Salicylic acid                      |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 16.1 | 9.2  | 12.2 | 22.19 | Diethylene glycol monoethyl ether   |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.7 | 9.4  | 5.8  | 19.19 | Pentanal                            |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 17.8 | 1    | 3.1  | 18.09 | o-Xylene                            |

|   |   |   |   |   |   |      |     |      |       |   |
|---|---|---|---|---|---|------|-----|------|-------|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.9 | 5.1 | 9.3  | 19.11 | Ethylene glycol mono ethyl ether acrylate |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 16   | 5   | 11.2 | 20.16 | 1-Octanol                                 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 16   | 2.8 | 6.2  | 17.38 | Oleic acid                                |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 14.9 | 0   | 0    | 14.9  | Hexane                                    |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 16.3 | 4.2 | 11.5 | 20.38 | Hexanoic acid                             |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.8 | 3.7 | 6.3  | 17.40 | n-Butyl acetate                           |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.9 | 5.5 | 10.6 | 19.88 | 3-Butoxy butanol                          |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.8 | 8.2 | 10.8 | 20.82 | Diacetone alcohol                         |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 17.8 | 3.1 | 5.7  | 18.94 | Chloroform                                |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.3 | 0   | 0    | 15.3  | Heptane                                   |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 16   | 9   | 5.1  | 19.05 | Methyl ethyl ketone (MEK)                 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.6 | 6.2 | 4.9  | 17.48 | n-Butyl acrylate                          |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 16.3 | 3.3 | 5.5  | 17.51 | Stearic acid                              |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15   | 3.7 | 6    | 16.57 | t-Butyl acetate                           |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 16   | 5.7 | 15.8 | 23.19 | 1-Butanol                                 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 17.8 | 1   | 3.1  | 18.09 | p-Xylene                                  |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.7 | 3.3 | 8.2  | 18.01 | Octanoic acid                             |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.9 | 4.6 | 12   | 20.44 | Castor oil                                |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 16.2 | 4.7 | 9.8  | 19.50 | Ethylene glycol di-acetate                |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 15.8 | 5.3 | 7.2  | 18.15 | Ethyl acetate                             |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 16   | 8.2 | 15   | 23.41 | Ethylene glycol monomethyl ether          |

|   |   |   |   |   |   |      |      |      |       |                                  |
|---|---|---|---|---|---|------|------|------|-------|----------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 14.7 | 4.1  | 8.2  | 17.32 | Ethylene glycol Di-T-butyl ether |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 17.1 | 7.1  | 11.7 | 21.90 | Sebacic acid                     |
| 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 15.8 | 8.8  | 19.4 | 26.52 | Ethanol                          |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 17.4 | 11.3 | 27.2 | 34.20 | Glycerol                         |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 14.5 | 8    | 13.5 | 21.36 | Acetic Acid                      |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 15.5 | 16   | 42.3 | 47.80 | Water                            |
| 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 17.2 | 26.2 | 19   | 36.65 | Formamide                        |
| 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 15.4 | 8.3  | 16.4 | 23.97 | 2,2,2-Trifluoro Ethanol          |

می‌تواند مقادیر قابل قبولی را ارائه دهد. اختلاف بین  $\delta$ Hild و  $\delta$ Hans را می‌توان به تغییرات حجم آزاد مواد هنگام اختلاط با حلال‌های مختلف در مقایسه با فاز جامد آنها مرتبط دانست. همچنین وجود پیوندهای هیدروژنی و تعاملات پیچیده‌ی بین زنجیره‌ای که MDS توانایی رصد و تشخیص تمامی آنها را ندارد هم می‌تواند دلیل این تفاوت‌ها باشد. اما با وجود تمامی این نواقص در شبیه‌سازی با MDS، با توجه به اینکه  $\delta$ Hild حاصل از MDS در اثر (مت)اکریلاسیون تغییر کرد، می‌توان نتیجه گرفت که MDS توانایی رصد تغییرات ایجاد شده و حساسیت لازم برای محاسبه‌ی  $\delta$ Hild را دارد. از اینرو از آن می‌توان بعنوان یک روش قدرتمند برای بهینه‌سازی تعاملات بین‌مولکولی و محاسبه‌ی  $\delta$  مواد استفاده کرد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، تغییر رفتار حلالیت ژلاتین، ESO و کیتوسان در اثر (مت)اکریلاسیون بررسی شد. در این راستا  $\delta$ Hans و  $\delta$ Hild این مواد و ساختار (مت)اکریله‌ی آنها با استفاده از روش شبیه‌سازی و انحلال در حلال‌های گوناگون (کره‌های حلالیت هانسن) محاسبه شدند. مشاهده شد که  $\delta$ Hild ژلاتین، ESO و کیتوسان در اثر (مت)اکریلاسیون به میزان ۳۸/۶۸٪، ۱۳/۶۰٪ و ۱۱/۹۱٪ افزایش داشت؛ درحالی‌که مقادیر  $\delta$ Hans این مواد هیچ تغییری نکرد. به این ترتب می‌توان گفت که روش محاسبه‌ی  $\delta$ Hans حساسیت بالایی نسبت به اتصال چند گروه (مت)اکریلات روی زنجیر الیگومر ندارد، اما MDS می‌تواند تغییرات را به خوبی مشاهده کرده و  $\delta$ Hild را محاسبه کند.

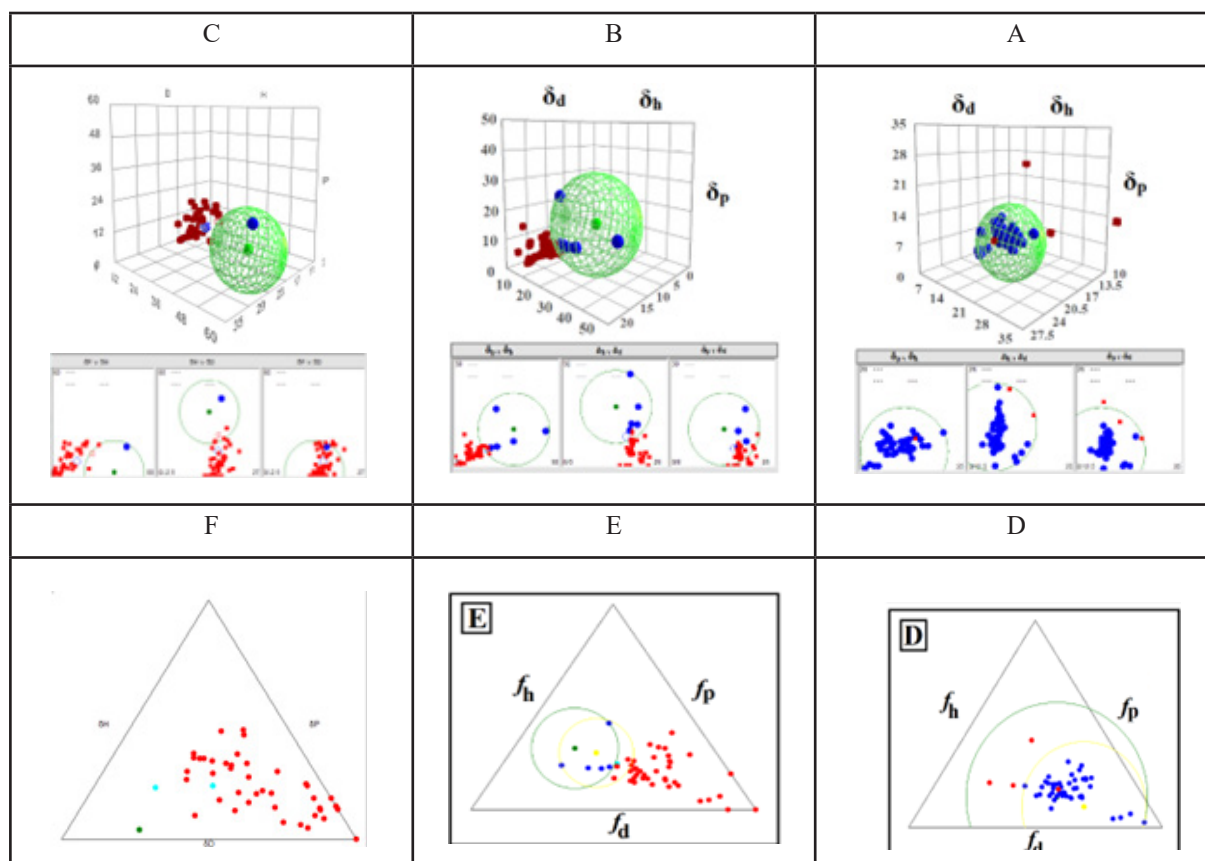
تیس ژلاتین، AESO، ESO، GelMA، کیتوسان و ChMA در شکل ۵ (دی‌وه) ترسیم شدند.

$$f_d = \frac{\delta_d}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}, f_p = \frac{\delta_p}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}, f_h = \frac{\delta_h}{\delta_d + \delta_p + \delta_h}, f_d + f_p + f_h = 1 \quad \text{رابطه ۴}$$

با استفاده از کره‌های حلالیت و نمودارهای تیس (شکل ۴)،  $\delta$ Hans،  $(\delta d, \delta h, \delta p)$  و  $R_o$  برای ژلاتین، AESO، ESO، GelMA، کیتوسان و ChMA محاسبه و در جدول ۴ گردآوری شدند.

با توجه به اینکه رفتار حلالیت ESO و ترکیب اکریله‌ی آن یعنی AESO در ۵۰ حلال مذکور در جدول ۷ یکسان است،  $\delta$ Hans یکسانی برای هر دوی آنها به دست آمد. این قضیه در رابطه با ژلاتین و GelMA و یا کیتوسان و ChMA نیز صادق است. این نتایج بیانگر این است که روش محاسبه‌ی  $\delta$ Hans با استفاده از یک تعدادی حلالی مشخص و محدود، حساسیت بالایی به تغییراتی مشابه اتصال چند گروه (مت)اکریلات بر روی زنجیر الیگومر ندارد. از اینرو باید تعداد و نوع حلال‌های مورد استفاده برای اندازه‌گیری  $\delta$ Hans را برای این جفت مواد تغییر داد، یا میزان انحلال‌پذیری را در نسبت‌های وزنی حل‌شونده/حلال متفاوتی بررسی کرد تا نتایج متفاوتی به دست آورد. از آنجایی که  $\delta$ Hans مواد اتصال چند گروه (مت)اکریلات تغییری نکرد و ثابت ماند، نمی‌توان در رابطه با تاثیر (مت)اکریلاسیون بر رفتار انحلال‌پذیری این ترکیبات با استفاده از  $\delta$ Hans نتیجه‌گیری کرد.

با مقایسه‌ی مقادیر پارامتر حلالیت موجود در جداول ۲ و ۴ می‌توان دریافت که  $\delta$ Hans و  $\delta$ Hild برای این ۶ ماده، بخصوص برای AESO تقریباً نزدیک به هم هستند. با وجود اینکه  $\delta$ Hild حاصل از MDS برای ماکرومولکول‌ها با پیوندهای هیدروژنی پیچیده با  $\delta$ Hans آنها کاملاً مطابقت ندارد، ولی واضح است که MDS



شکل ۵. نمودار سه‌بعدی کره‌های حلالیت هانسن رسم‌شده توسط نرم‌افزار HSPiP (A: AESO و ESO (تعداد کل حلال‌ها: ۵۰، تعداد حلال‌های داخل کره: ۴۶، تعداد حلال‌های خارج از کره: ۴، تعداد حلال‌های اشتباه داخل کره: ۰، تعداد حلال‌های اشتباه خارج کره: ۰، Fit: ۰/۱۰۰۰) و B) ژلاتین و GelMA (تعداد کل حلال‌ها: ۵۰، تعداد حلال‌های داخل کره: ۶، تعداد حلال‌های خارج از کره: ۴۴، تعداد حلال‌های اشتباه داخل کره: ۰، تعداد حلال‌های اشتباه خارج کره: ۱، Fit: ۰/۹۹۷) C) کیتوسان و ChMA (تعداد کل حلال‌ها: ۵۰، تعداد حلال‌های داخل کره: ۲، تعداد حلال‌های اشتباه خارج از کره: ۴۸، تعداد حلال‌های اشتباه داخل کره: ۰، تعداد حلال‌های اشتباه خارج کره: ۱، Fit: ۰/۹۸۷) D) نمودار تیس AESO و ESO، E) ژلاتین و GelMA و F) کیتوسان و ChMA (دوایر آبی: حلال‌های واقعی و دوایر قرمز: غیرحلال‌ها).

**Figure 5.** 3D diagram of Hansen spheres drawn by HSPiP software: (A: AESO and ESO), (B: Gelatin and GelMA) (C: Chitosan and ChMA), Teas graph of (D: AESO and ESO), (E: Gelatin and GelMA), (F: Chitosan and ChMA).

**جدول ۴.**  $\delta_{Hans}$  محاسبه‌شده برای ژلاتین، AESO، ESO، GelMA، کیتوسان، ChMA با استفاده از نرم‌افزار HSPiP.

**Table 4.**  $\delta_{Hans}$  calculated for Gelatin, GelMA, ESO, AESO, Chitosan, and ChMA by HSPiP software.

| RO (MPa)0/5 | $\delta_h$ (MPa)0/5 | $\delta_p$ (MPa)0/5 | $\delta_d$ (MPa)0/5 | $\delta_{Hans}$ (MPa)0/5 | Component |
|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------------|-----------|
| 10.30       | 7.37                | 4.31                | 16.14               | 18.26                    | ESO       |
| 10.30       | 7.37                | 4.31                | 16.14               | 18.26                    | AESO      |
| 17.90       | 20.05               | 11.08               | 21.18               | 31.19                    | Gelatin   |
| 17.90       | 20.05               | 11.08               | 21.18               | 31.19                    | GelMA     |
| 14.80       | 24.31               | 18.99               | 16.10               | 33.80                    | Chitosan  |
| 14.80       | 24.31               | 18.99               | 16.10               | 33.80                    | ChMA      |

## ۵- مراجع

- [1] Ying, G.; Jiang, N.; Yu, C.; "Three-dimensional bioprinting of gelatin methacryloyl (GelMA)", *Bio des. Manuf.*, 1, 215-224, 2018.
- [2] Sahraee, S.; Ghanbarzadeh, B.; Milani, J. M.; H. Hamishehkar; "Development of gelatin bio nan composite films containing chitin and ZnO nanoparticles", *Food Bioprocess. Technol.*, 10, 1441-1453, 2017.
- [3] Abdollahi Baghban, S.; Ebrahimi, M.; Bagheri-Khoulenjani, S.; Khorasani, M.; "A highly efficient microwave-assisted synthesis of an LED-curable methacrylated gelatin for bio applications", *RSC Adv.*, 11, 25, 14996-15009, 2021.
- [4] Kim, E. H.; Han, G. D.; Noh, S. H.; Kim, J. W.; Lee, J. G.; Son, Y. I. T. I.; "Photo-reactive natural polymer derivatives for medical application", *J. Indust. Eng. Chem.*, 54 1-13, 2017.
- [5] Yue, K.; Trujillo-de Santiago, G.; Moises Alvarez, M.; Tamayol, A.; Annabi, N.; Khademhosseini, A.; "Synthesis, properties, and biomedical applications of gelatin methacryloyl (GelMA) hydrogels", *Biomater.*, 73, 254-271, 2015.
- [6] Enamul, H. M.; Tamrin, N.; Tshai Kim, Y.; Nor-shariza, N.; Prasad, R.G.S.V.; "Gelatin based scaffolds for tissue engineering—a review", *Polymer Res. J.*, 9, 15-32, 2015.
- [7] Dong, Zh.; Yuan, Q.; Huang, K.; Xu, W.; Liu, G.; Gu, Zh.; "Gelatin methacryloyl (GelMA)-based biomaterials for bone regeneration", *RSC Adv.*, 9, 17737, 2019.
- [8] Li, L.; Lu, C.; Wang, L.; Chen, M.; White, J.; Hao, X.; M McLean, K.; Chen H.; C Hughes T.; "Gelatin-based photocurable hydrogels for corneal wound repair", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 16, 13283-13292, 2018.
- [9] Wang1, Z.; Jin1, X.; Dai1, R.; Holzman, J. F.; Kim, K.; "An ultrafast hydrogel photo-crosslinking method for direct laser bioprinting", *RSC Adv.*, 25, 1-6, 2016.
- [10] Lim, K. S.; Schon, B. S.; Mekhileri, N. V.; Brown, G. C. J.; Chia, C. M.; Prabakar, S.; Hooper, G. J.; Woodfield, T. B. F.; "New visible-light photo

initiating system for improved print fidelity in gelatin-based bioinks", *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2(10), 1752-1762, 2016.

- [11] Li, Y.; Sun, X. S.; "Synthesis and characterization of acrylic polyols and polymers from soybean oils for pressure-sensitive adhesives", *RSC Adv.*, 5, 44009-44017, 2015.
- [12] Zhao, S.; Wang, Z.; Kang, H.; Li J.; Zhang, S.; Han C.; Huang A.; "Fully bio-based soybean adhesive in situ cross-linked by interactive network skeleton from plant oil-anchored fiber", *Indust. Crops Prod.*, 122, 366-374, 2018.
- [13] Zhang, C.; Yan, M.; Cochran, E. W.; Kessler, M. R.; "Biorenewable polymers based on acrylated epoxidized soybean oil and methacrylated vanillin", *Mater. Today Commun.*, 5, 18-22, 2015.
- [14] Dai, J.; Liu, X.; Ma, S.; Wang, J.; Shen, X.; You, S.; Zhu, J.; "Soybean oil-based UV-curable coatings strengthened by crosslink agent derived from itaconic acid together with 2-hydroxyethyl methacrylate phosphate", *Prog. Org. Coat.*, 97, 210-215, 2016.
- [15] Wu, Q., Hu, Y.; Tang, J.; Zhang, J.; Wang, C.; Shang, Q.; Feng, G.; Liu, C.; Zhou, Y.; Lei, W.; "High-performance soybean-oil-based epoxy acrylate resins: "green" synthesis and application in UV-curable coatings", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 6, 8340-8349, 2018.
- [16] Lee, T. H.; Park, Y. I.; Lee, S.-H.; Shin, J.; Noh, S. M.; Kim, J. C.; "A crack repair patch based on acrylated epoxidized soybean oil", *Appl. Surf. Sci.*, 476, 276-282, 2019.
- [17] Upei Su, Y.; Lin, H.; Zhang, S.; Yang, Z.; Yuan, T.; "One-Step Synthesis of Novel Renewable Vegetable Oil-Based Acrylate Prepolymers and Their Application in UV-Curable Coatings", *Polymers*, 12, 1165, 2020.
- [18] Abdollahi Baghban, S., Khorasani, M., Mir Mohammad Sadeghi, G., 2020. Soundproofing performance of flexible polyurethane foams as a fractal object. *J. Polym. Res.* 27, 62.
- [19] Abdollahi Baghban, S., Khorasani, M., Mir Mohammad Sadeghi, G., 2018. Acoustic damping flexible

- polyurethane foams: Effect of isocyanate index and water content on the soundproofing, *J. Appl. Polym. Sci.* 136, 15, 47363.
- [20] Abdollahi Baghban, S., Khorasani, M., Mir Mohammad Sadeghi, G., 2018. Soundproofing flexible polyurethane foams: The impact of polyester chemical structure on the microphase separation and acoustic damping. *J. Appl. Polym. Sci.*, 135 (46) 46744.
- [21] Abdollahi Baghban, S., Khorasani, M., Mir Mohammad Sadeghi, G., 2020. Soundproofing flexible polyurethane foams: Effect of chemical structure of chain extenders on micro-phase separation and acoustic damping. *J. Cell. Plast.*, 56(2), 167–185. Doi.org/10.1177%2F0021955X19864387.
- [22] Hu, J.; Hou, Y.; Park, H.; Choi, B.; Hou, S.; Chung, A.; Lee, M.; “Visible light crosslinkable chitosan hydrogels for tissue engineering”, *Acta Biomater.* 8, 1730-1738, 2012.
- [23] Qian, Y.F.; et al.; “Cross-linking of gelatin and chitosan complex nanofibers for tissue-engineering scaffolds”, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 22, 1099-113, 2011.
- [24] Bulcke, A. I. V. D.; Bogdanov, B.; De Rooze, N.; Schacht, E. H.; Cornelissen, M.; Berghmans, H.; “Structural and Rheological Properties of Methacrylamide Modified Gelatin Hydrogels”, *Biomacromolecules.*, 1, 31-38, 2000.
- [25] Dong, B.; Yuan, Y.; Luo, J.; Dong, L.; Liua, R.; Liu, X.; “Acryloyl-group functionalized graphene for enhancing thermal and mechanical properties of acrylated epoxidized soybean oil UV-curable based coatings”, *Prog. Org. Coat.*, 118, 57-65, 2018.
- [26] Abdollahi Baghban, S., “A Review on the Renewable Oligomers and Monomers for Preparation of the Radiation Coatings”, *Journal of Studies in Color World*, 8 (4), 51-76, 2019.
- [27] Irmak, G.; Tolga Demirtaş, T.; Gümüşderelioğlu, M.; “Highly methacrylated gelatin bio-ink for bone tissue engineering”, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 5(2), 831-845, 2019.
- [28] Süß, S.; Sobisch, T.; Peukert, W.; Lerche, D.; Segets, D.; “Determination of Hansen parameters for particles: A standardized routine based on analytical centrifugation”, *Adv. Powder Technol.*, 29, 1550-1561, 2018.
- [29] Batista, M. M.; Guirardello, R.; Krähenbühl, M. A.; “Determination of the Hansen solubility parameters of vegetable oils, biodiesel, diesel, and biodiesel–diesel blends”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 92, 95-109, 2015.
- [30] Langer, E.; Kuczynska, H.; Kaminska-Tarnawska, E.; Lukaszczyk, J.; Kaminska-Bach, G.; “Changes of solubility parameters during evaporation of solvents as a factor influencing the self-stratification of epoxy/acrylic systems”, *Prog. Org. Coatings.*, 66, 228-234, 2009.
- [31] Hancock, B. C.; York, P.; Rowe, R. C.; “The use of solubility parameters in pharmaceutical dosage form design”, *Int. J. Pharm.*, 148, 1-21, 1997.
- [32] Weng, M.; “Determination of the Hansen solubility parameters with a novel optimization method”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 133, 43328, 2016.
- [33] Greenhalgh, D. J.; Williams, A. C.; Timmins, P.; York, P.; “Solubility parameters as predictors of miscibility in solid dispersions”, *J. Pharm. Sci.*, 88, 1182-1190, 1999.
- [32] Gharagheizi, F.; “New procedure to calculate the Hansen solubility parameters of polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103, 31-36, 2007.
- [34] Hossin, B.; Rizzi, K.; Murdan, S.; “Application of Hansen Solubility Parameters to predict drug–nail interactions, which can assist the design of nail medicines”, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 102, 32-40, 2016.
- [35] Alagi, P., Ghorpade, R., Hyeon Jang, J., Patil, C., Jirimali, H., Gite, V., Chul Hong, S.; “Functional soybean oil-based polyols as sustainable feedstocks for polyurethane coatings”, *Indust. Crops Prod.*, 113, 249-258, 2018.
- [36] Choi, P.; Kavassalis, T.A.; Rudin, A.; “Estimation of Hansen solubility parameters for (hydroxyethyl)- and (hydroxypropyl) cellulose through molecular simulation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 3154-3159, 1994.
- [37] Belmares, M.; Blanco, M.; Goddard 3rd, W. A.;

Ross, R. B.; Caldwell, G.; Chou, S.-H.; Pham, J.; Olofson, P. M.; Thomas, C.; "Hildebrand and Hansen solubility parameters from molecular dynamics with applications to electronic nose polymer sensors", J. Comput. Chem., 25, 1814-1826, 2004.

[38] Gupta, J.; Nunes, C.; Vyas, S.; Jonnalagadda, S.; "Prediction of solubility parameters and miscibility of pharmaceutical compounds by molecular dynamics simulations", J. Phys. Chem. B. 115, 2014-2023, 2011.

[39] Abdollahi Baghban, S., Ebrahimi, M., Khorasani, M., Bagheri-Khoulenjani, S.; "Self-stratifying behavior of a novel light-curable coating with gradient hydrophobic properties: Computational and experimental study", Prog. Org. Coatings., 159, 106435, 2021.

[40] Abdollahi Baghban, S., Ebrahimi, M., Khorasani, M., Bagheri-Khoulenjani, S., 2021. Design of different self-stratifying patterns in a VOC-free light-curable coating containing bio-renewable materials: Study on formulation and processing conditions. Prog. Org. Coat. 161, 106519. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106519>.

[41] Abdollahi Baghban, S., Ebrahimi, M., Khorasani, M., Bagheri-Khoulenjani, S., Tailoring a variety of self-stratifying patterns in a light-curable coating on the substrates with different surface free energies, Prog. Org. Coat. 171, 107023.

[42] Abdollahi Baghban, S.; Ebrahimi, M.; Khorasani, M.; A facile method to synthesis of a highly acrylated epoxidized soybean oil with low viscosity: Combined experimental and computational approach, Polymer Testing 115, 107727, 2022.