

Self-Healing Polymers Based on Host-Guest Interactions Between Cyclodextrin and Different Types of Guest Molecules

Masoumeh Mohamadhoseini and Zahra Mohamadnia*

Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS),
P.O. Box 45195-1159, Zanjan, Iran

Received: 11 June 2019, accepted: 5 November 2019

Abstract

Self-healing polymers can spontaneously repair cracks or fractures themselves that this property increases their service life. Propagation of the microcracks in polymer structures may leads to material failure, so the research on self-healing polymeric materials have attracted significant attention. The fundamental mechanism for self-healing polymeric materials involves reversible damage-restoring bonds. Usually external stimuli is required to repair the damaged bonds and self-healing process. There is a number of influential parameters on self-healing behaviors, including healing efficiency (a ratio of mechanical property measured after and before healing), healing rate, healing times at the same fracture point, and storage time (after which the broken parts still show the healing property). Host-guest interactions occur when two or more chemical species interact with each other via non-covalent bonds. In supramolecular host-guest interactions, one moiety (the guest) is physically inserted to another moiety (the host) and is held together by non-covalent interactions. Since the interactions are reversible, polymer networks constructed by such interactions can exhibit self-healing properties. Cyclodextrins are suitable resources for preparation of the host-guest interactions because of their biocompatibility, good solubility and the ability for chemical surface modification. The purpose of this paper is to investigate the characteristics, mechanisms and different methods for synthesis of self-healing polymer hydrogels.

Key Words

self-Healing,
interaction,
host-guest,
cyclodextrin,
hydrogel

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: z.mohamadnia@iasbs.ac.ir

پلیمرهای خودترمیم بر پایه برهم‌کنش‌های میزبان-مهمان میان سیکلودکسترین و انواع مختلف مولکول‌های مهمان

معصومه محمدحسینی، زهرا محمدنیا*

زنجان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۴۵۱۹۵-۱۱۵۹

دریافت: ۱۳۹۸/۳/۲۱، دریافت: ۱۳۹۸/۸/۱۴

پلیمرهای خودترمیم، پلیمرهایی هستند که پس از ایجاد شکاف یا ترک بهبود می‌یابند. این خاصیت، باعث افزایش طول عمر آن‌ها می‌شود. فرایند انتشار ریزترک‌ها در سازه‌های پلیمری ممکن است به ایجاد ترک‌های بزرگ و در نهایت شکست سازه‌ها منجر شود. در نتیجه، خاصیت خودترمیمی یکی از گسترده‌ترین زمینه‌های پژوهشی مواد پلیمری است که موجب ترمیم ریزترک‌ها می‌شود و از شکست سازه‌های پلیمری جلوگیری می‌کند. بدین دلیل، توجه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده است. سازوکار خودترمیمی در این پلیمرها، شکستن پیوند برگشت‌پذیر و اصلاح آن است. معمولاً اعمال محرک خارجی برای انجام اصلاح پیوند و فرایند خودترمیمی ضروری است. پارامترهای اساسی مؤثر بر فرایند خودترمیمی شامل کارایی بهبود (نسبتی از خواص مکانیکی پیش و پس از بهبود)، سرعت و زمان بهبود و زمان انبارش (مدت زمانی که بخش‌های شکسته‌شده هنوز خاصیت خودترمیمی نشان می‌دهند) هستند. خودترمیمی بر پایه برهم‌کنش‌های میزبان-مهمان زمانی رخ می‌دهد که دو یا چند قطعه شیمیایی با هم برهم‌کنش غیرکووالانسی دهند. به‌طوری که یک تکه مولکول (مهمان) به‌طور فیزیکی وارد تکه دیگر (میزبان) شده و اتصالات میزبان-مهمان برگشت‌پذیر ایجاد می‌شود و ترمیم رخ می‌دهد. سیکلودکسترین‌ها از جمله موادی هستند که قابلیت ایجاد برهم‌کنش‌های میزبان-مهمان با مولکول‌های آب‌گریز را دارند. سیکلودکسترین‌ها به‌دلیل زیست‌سازگاری، حل‌پذیری مناسب و قابلیت اصلاح سطح شیمیایی برای تهیه برهم‌کنش‌های میزبان-مهمان مناسب هستند. در این مقاله ویژگی‌ها، سازوکار و روش‌های مختلف تهیه هیدروژل‌های خودترمیم بررسی شده است.

بسیار ش

فصلنامه علمی

سال دهم، شماره ۱

صفحه ۵۸-۴۷، ۱۳۹۹

ISSN: 2252-0449

چکیده



معصومه محمدحسینی



زهرا محمدنیا

واژگان کلیدی

خودترمیم،
برهم‌کنش،
میزبان-مهمان،
سیکلودکسترین،
هیدروژل

مقدمه

هیدروژل‌ها به دلیل ظرفیت جذب آب زیاد، از اهمیت ویژه‌ای در زمینه‌های مختلف مانند پزشکی، کشاورزی، صنایع غذایی، آرایشی و بهداشتی، مهندسی بافت و غیره برخوردار هستند. هیدروژل‌ها به دلیل فقدان سازوکارهای خودترمیمی، قابلیت ترمیم خود را پس از آسیب‌های مکانیکی ندارند. بنابراین، با الگوگیری از برخی بافت‌های زنده از قبیل پوست، استخوان و ماهیچه‌ها که به‌طور خودکار قابلیت ترمیم آسیب‌های وارد شده را دارند، طراحی و سنتز هیدروژل‌های خودترمیم بر پایه پیوندهای غیرکووالانسی و کووالانسی برگشت‌پذیر مطرح شد. در سال‌های اخیر، این موضوع به‌طور گسترده مورد توجه محافل علمی قرار گرفته است. پلیمرهای خودترمیم پلیمرهایی هستند که پس از ایجاد شکاف یا ترک بهبود می‌یابند. این خاصیت باعث افزایش طول عمر آن‌ها می‌شود. خاصیت خودترمیمی در موارد مختلف مانند رنگ ماشین، شیشه، البسه، بتن و آسفالت و سایر موارد کاربرد دارد [۱].

انواع برهم کنش‌های ممکن برای سنتز هیدروژل‌های خودترمیم

در ابتدا از پلیمرهای خودترمیم به همراه عامل ترمیم استفاده می‌شد. در سازوکار رهایش عامل ترمیم، عوامل واکنش‌پذیر مایع مانند مونومرها، کاتالیزورها و سخت‌کننده‌ها درون میکروکپسول‌ها، الیاف توخالی یا کانال‌ها در سامانه پلیمری و در حین مرحله ساخت، جاگذاری می‌شوند. به هنگام ایجاد ترک، این محفظه‌ها شکافته می‌شوند و واکنشگر با کمک نیروی موئین درون ترک را پر می‌کند. واکنشگر در مجاورت کاتالیزورهای ازپیش توزیع شده، استحکام می‌یابد و ترک را ترمیم می‌کند [۱]. اما به دلیل برگشت‌ناپذیری، فرایند ترمیم فقط یک بار انجام می‌شد. بدین دلیل، پژوهشگران روی سامانه‌های برگشت‌پذیر متمرکز شدند [۲]. در کل دو نوع برهم کنش برگشت‌پذیر برای طراحی مواد خودترمیم استفاده می‌شوند:

- اتصالات کووالانسی مانند اتصالات ایجاد شده در اثر واکنش‌های دیلز آلدِر، اتصالات دی‌سولفیدی و نوردیم‌رشدن برگشت‌پذیر و
- اتصالات غیرکووالانسی مانند اتصالات میزبان-مهمان، اتصالات هیدروژنی، اتصالات $\pi-\pi$ ، اتصالات فلز-لیگاند و برهم کنش‌های یونی. اتصالات غیرکووالانسی از جمله برهم کنش‌های رایج‌تر و قدرتمندتر برای طراحی مواد خودترمیم هستند. زیرا اتصالات کووالانسی، سرعت ترمیم کمی داشته و به محرک‌های خارجی خاصی نیاز دارند. در حالی که اتصالات غیرکووالانسی سرعت ترمیم زیادی دارند و الزاماً نیاز به محرک خارجی ندارند [۲]. ولی طراحی این پلیمرها می‌تواند به گونه‌ای باشد که به محرک‌های خارجی هم

پاسخگو باشند تا امکان استفاده از این روش در کاربردهای مختلف فراهم شود.

مواد خودترمیم بر اساس واکنش‌های برگشت‌پذیر-پیوند کووالانسی
برای ترمیم پیوندهای کووالانسی شکسته شده نیاز به اعمال نوعی انرژی برای وقوع ترمیم است. گرچه چنین سامانه‌های ترمیم‌پذیر قابلیت ترمیم خودبه‌خود ندارند، اما به واسطه خواص مکانیکی مناسبی که پس از ترمیم ارائه می‌دهند، در بسیاری از کاربردها استفاده می‌شوند. این پلیمرها بسته به نوع محرک به دو دسته ترمیم‌پذیر گرمایی و نوری تقسیم‌بندی شده‌اند [۳].

خودترمیمی بر پایه اتصالات غیرکووالانسی

هیدروژل‌های خودترمیم بر پایه پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی زمانی شکل می‌گیرد که یک اتم هیدروژن به‌طور مستقیم به یک اتم بسیار الکترون‌کشان مانند اکسیژن، نیتروژن و فلئور متصل شود. در هیدروژل‌ها وقتی اتصالات عرضی برگشت‌پذیر بین هیدروژن‌دهنده‌ها و اتم‌های الکترون‌کشان (هیدروژن‌گیرنده‌ها) ایجاد شود، در صورت آسیب، ترمیم می‌یابند و شبکه‌های پلیمری تشکیل می‌دهند. متأسفانه هیدروژل‌هایی که به وسیله اتصالات هیدروژنی ساخته می‌شوند، عموماً پایدار نیستند و قابلیت ترمیم کمی برای استفاده در محیط‌های آبی دارند. برای رفع این مشکل، به‌طور معمول گروه‌های آب‌گریز را برای حفاظت در برابر آب به شبکه‌های پلیمری اضافه می‌کنند. پژوهش‌ها نشان می‌دهند، هیدروژل‌های بر پایه پلی‌وینیل الکل (PVA) خواص خودترمیمی خوبی نشان می‌دهند. ترمیم این هیدروژل در دمای معمولی پس از گذشت ۴۸ h از تماس دو قطعه بریده شده با انتشار زنجیرهای PVA در سراسر طول سطح برش و تشکیل دوباره پیوندهای هیدروژنی انجام شد. اما متأسفانه کاهش شدیدی در ضربه‌پذیری هیدروژل مشاهده شد [۴].

هیدروژل‌های خودترمیم بر پایه برهم کنش‌های یونی

این دسته از هیدروژل‌ها، از راه برهم کنش‌های الکتروستاتیک برگشت‌پذیر میان یون‌های ناهم‌نام، شبکه‌ای می‌شوند و خودترمیمی سریعی نشان می‌دهند. بنابراین، خواص مکانیکی آن‌ها با تغییر شرایط محیطی مانند pH، به دلیل تغییر بارهای اجزا تغییر می‌کند. Lapitsky و همکاران با اختلاط ساده پلیمر کاتیونی پلی‌آلیل‌آمین هیدروکلرید (PAH) و تری‌پلی‌فسفات آنیونی (TPP) هیدروژلی با قابلیت خودترمیمی تهیه کردند [۵].

هیدروژل‌های خودترمیم بر پایه برهم کنش‌های آب‌گریز

برهم کنش‌های آب‌گریز زمانی رخ می‌دهند که انبوه‌های آب‌گریز در محیط آبی تشکیل شده باشند. به دلیل برگشت‌پذیری این اتصالات، شبکه‌های پلیمری که به‌طور فیزیکی از راه برهم کنش‌های آب‌گریز تشکیل شده‌اند، خصلت خودترمیمی دارند. Taguchi و همکاران هیدروژل خودترمیم بر پایه لیپوزوم تهیه کردند. برهم کنش‌های آب‌گریز بین لایه‌های دو ذره لیپوزوم و کلسترول انتهای Chol-PEG-Chol پُل و میان یک ذره لیپوزوم و کلسترول انتهایی حلقه ایجاد کرده است. همچنین، کلسترول انتهایی می‌تواند میان لایه‌های یک لیپوزوم وارد شود و انتهای دیگر در محلول آبی قرار گیرد. قرارگرفتن کلسترول‌های انتهایی بین لایه‌های لیپوزوم‌ها به‌طور پویا باعث ترمیم هیدروژل آسیب‌دیده بدون نیاز به محرک خارجی می‌شود [۶،۷].

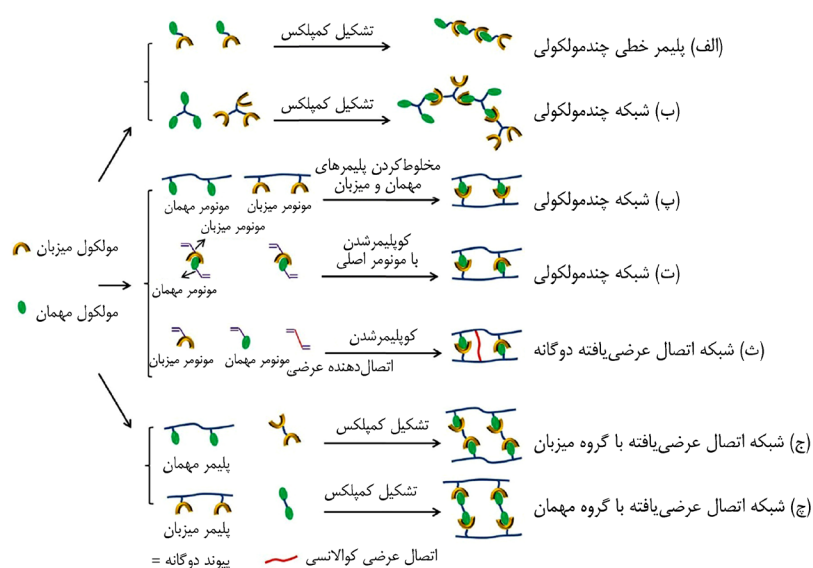
خودترمیمی بر پایه برهم کنش‌های میزبان-مهمان

سیکلودکسترین‌ها (CD)، کوکوریبت اوریل‌ها (cucurbit urils)، کالیکس آرن‌ها (calix arenes) و پیلار آرن‌ها (pillar arenes) موادی هستند که می‌توانند برهم کنش‌های میزبان-مهمان را با گروه‌های مهمان ویژه با گزینش‌پذیری زیاد انجام دهند [۱]. کوکوریبت اوریل‌ها اولیگومرهای حلقوی هستند که عموماً شامل ۵، ۸ یا ۱۰ واحد گلیکواوریل هستند. برهم کنش میزبان-مهمان حاصل از کوکوریبت اوریل‌ها ژل محکم‌تری ایجاد می‌کند. به دلیل بزرگی اندازه حفره کوکوریبت اوریل ۸، دو گروه مهمان می‌تواند داخل حفره آن قرار گیرد. اما در مقایسه با سیکلودکسترین‌ها،

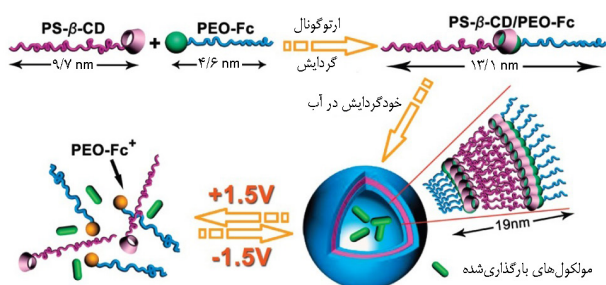
کوکوریبت اوریل‌ها به سختی اصلاح سطح می‌شوند که موجب محدودیت استفاده از کوکوریبت اوریل‌ها در برهم کنش‌های میزبان-مهمان می‌شود. کالیکس آرن‌ها از اولیگومرهای فنول-فرمالدهید حلقوی تهیه شده‌اند. پیلار آرن‌ها از ۱،۴-دی‌آلکوکسی بنزن و واحدهای متیلن تهیه شده‌اند که هر دو قابلیت تشکیل برهم کنش میزبان-مهمان برگشت‌پذیر را دارند. آن‌ها به راحتی اصلاح سطح می‌شوند و اخیراً توجه بسیاری را برای تهیه مواد خودترمیم به خود جلب کرده‌اند. علت برتری برهم کنش‌های میزبان-مهمان بر سایر اتصالات غیرکووالانسی، امکان گزینش‌پذیری زیاد برای گروه‌های مهمان، سرعت ترمیم زیاد و تکرارپذیری فرایند ترمیم به خاطر ماهیت غیرکووالانسی برگشت‌پذیر آن‌هاست [۸]. سیکلودکسترین‌ها به دلیل زیست‌سازگاری و حل‌پذیری خوب و اصلاح سطح شیمیایی آسان‌تر و قابلیت ایجاد برهم کنش برگشت‌پذیر با انواع مختلف مولکول مهمان، بیشتر در برهم کنش‌های میزبان-مهمان استفاده می‌شوند. شکل ۱ نمای کلی از انواع برهم کنش‌های میزبان-مهمان را نشان می‌دهد [۲].

ساختار سیکلودکسترین‌ها و کاربرد آن‌ها

سیکلودکسترین‌ها از آنزیم‌کافت پلیمرهای زیستی مبتنی بر گلوکوز مانند نشاسته مشتق می‌شوند. سیکلودکسترین‌های α ، β و γ شایع‌ترین نوع CDها هستند که نوع α دارای ۶ واحد گلوکوزی، نوع β دارای ۷ واحد گلوکوزی و نوع γ دارای ۸ واحد گلوکوزی هستند. ساختار CDها، لوله توخالی نیمه‌مخروطی بوده که دارای سطح بیرونی آب‌دوست و سطح درونی آب‌گریز هستند. CD- β



شکل ۱- نمای کلی از انواع برهم کنش‌های میزبان-مهمان [۲].

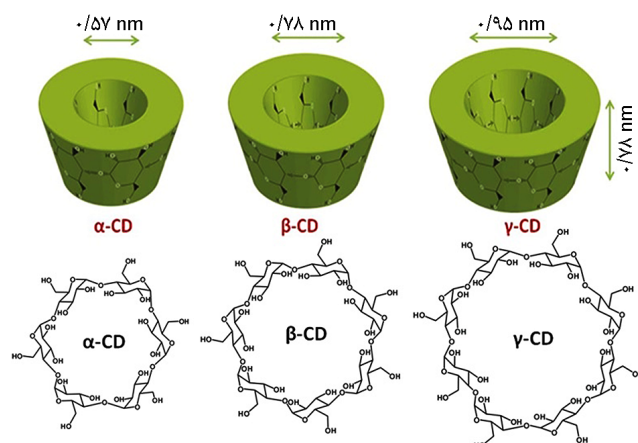


شکل ۳- نمایی از ساخت حامل‌های دارویی بر پایه سیکلودکستین [۱۲].

الکتریسته بر پایه سیکلودکستین نشان داده شده است [۱۲].

خودترمیمی

از مهم‌ترین خواص CDها تشکیل کمپلکس‌های درونی با مولکول‌های کوچک ترکیبات آلی و غیرآلی است. در این کمپلکس، مولکول‌های مهمان درون نانوحفره CD میزبان گنجانده می‌شوند. این فرایند میزبان-مهمان نام دارد. سیکلودکستین‌ها از جمله موادی هستند که قابلیت ایجاد برهم‌کنش میزبان-مهمان با مولکول‌هایی مانند فروسن [۱۳]، آدامانتان [۱۴، ۱۵]، کولیک اسید (CA) [۱۶]، برومونتالان [۱۷] و غیره را دارند. علت تشکیل کمپلکس، هم‌اندازه بودن حفره میزبان و مولکول مهمان است. β-CDها با حفره درونی آب‌گریز و سطح بیرونی آب‌دوست با بسیاری از مولکول‌های غیرقطبی کمپلکس داده و برای خودترمیمی استفاده می‌شوند. در اثر تشکیل کمپلکس، جابه‌جایی در پیک‌های NMR و FTIR مربوط به CD و مولکول‌های مهمان دیده می‌شود.



شکل ۲- ساختار و اندازه حفره‌های سه نوع آلفا، بتا و گاما سیکلودکستین [۱۰].

دارای جرم مولکولی ۱۱۳۴/۹۸ g/mol است. از بین انواع α، β و γ نوع β-CD سازگاری بیشتری با بدن انسان دارد. CDها از راه گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح آن‌ها با گروه‌های عاملی مختلف قابل اصلاح هستند [۹]. در شکل ۲ اندازه حفره‌ها و ساختار انواع سیکلودکستین‌ها مشاهده می‌شود [۱۰]. سیکلودکستین‌ها در صنایع مختلف مانند داروسازی، غذایی، لوازم آرایشی، کشاورزی، شیمی تجزیه، شیمی حسگرها، پایدارسازی مواد حساس به نور و اکسیژن، مدل‌های آنزیمی کاتالیزی، بهبود فعالیت شیمیایی مولکول مهمان، ثبات بخشیدن به مواد بسیار فرار، بهبود حل‌پذیری مواد آب‌گریز با حل‌پذیری کم در آب مانند پیروسیکام، پوشاندن بو و مزه بد، محافظت از مواد در برابر میکروارگانیسم‌ها و خودترمیمی استفاده می‌شوند [۱۱].

برخی از مهم‌ترین کاربردهای سیکلودکستین‌ها

دارورسانی

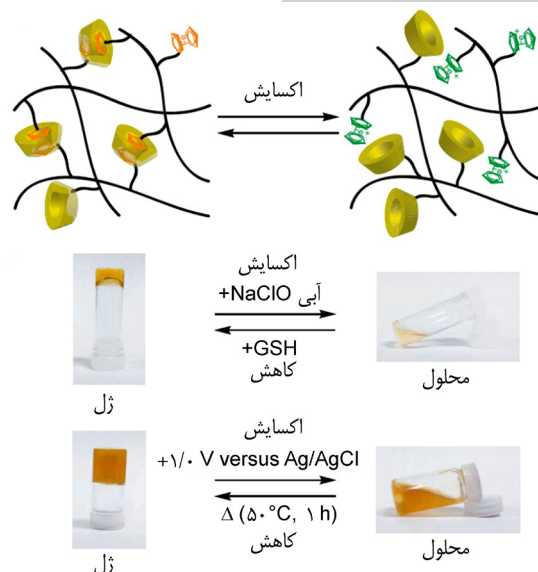
CDها با روش‌های مختلف مانند افزایش نیمه‌عمر دارو، کاهش سمیت مولکول‌های دارویی، انتقال هدفمند دارو به سایت‌های مدنظر و غلبه بر مشکل تجمع در طول فرایند رهایش می‌توانند اثر درمانی داروهای زیستی را بهبود بخشند [۹]. سیکلودکستین‌ها به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری از راه آنزیم‌کافت یا آبکافت، پس از انتقال داروهای زیستی در بدن انباشته نمی‌شوند. از طرفی، CDها حل‌شدن داروها و مولکول‌های آب‌گریز را با کپسولی کردن آن‌ها داخل خود یا تشکیل ساختارهای مخروطی شکل افزایش می‌دهند. در کپسولی کردن یک دارو (پوشش‌دارکردن) تعیین مقدار دارو امری ضروری است، زیرا باید مقدار داروی اثرگذار بر رده سلولی، مشخص باشد [۹]. در شکل ۳ نمایی از دارورسانی حساس به

سامانه‌های خودترمیم بر پایه سیکلودکستین و انواع مختلف مولکول‌های مهمان

مولکول مهمان فروسن

مواد خودترمیم پاسخگو به عامل کاهنده تشکیل‌شده با پلیمرهای میزبان-مهمان

Nakahata و همکاران در سال ۲۰۱۱، هیدروژل خودترمیم از راه برهم‌کنش میزبان-مهمان سنتز کرده و حساسیت آن به اکسایش و کاهش را گزارش کردند [۱۸]. هیدروژل شفاف با مخلوط کردن پلی‌آکرلیک اسید (PAA) حاوی CD به‌عنوان پلیمر میزبان و PAA حاوی فروسن به‌عنوان پلیمر مهمان به‌سرعت تشکیل شد. محرک کاهش موجب انتقال فاز محلول-ژل در این هیدروژل و



شکل ۴- سازوکار خودترمیمی و تغییر فاز محلول-ژل در اثر اکسایش-کاهش [۱۸].

کنترل خواص خودترمیمی و چسبندگی دوباره سطوح برش می‌شود. در این کار، از دو عامل اکسایش و کاهش شیمیایی و الکتروشیمیایی به عنوان محرک استفاده شد. ابتدا NaClO به عنوان عامل اکسنده و گلوئاتیون (GSH) به عنوان عامل کاهنده استفاده و تغییر فاز محلول-ژل بررسی شد. سپس، اکسایش و کاهش از راه الکتريسيته و تغییر فاز محلول-ژل بررسی شد. در شکل ۴ سازوکار خودترمیمی و تأثیر عوامل اکسنده و کاهنده بر رفتار تغییر فاز هیدروژل نشان داده شده است.

پلیمرهای خودترمیم پاسخگو به الکتریسیته بر پایه کمپلکس میزبان-مهمان

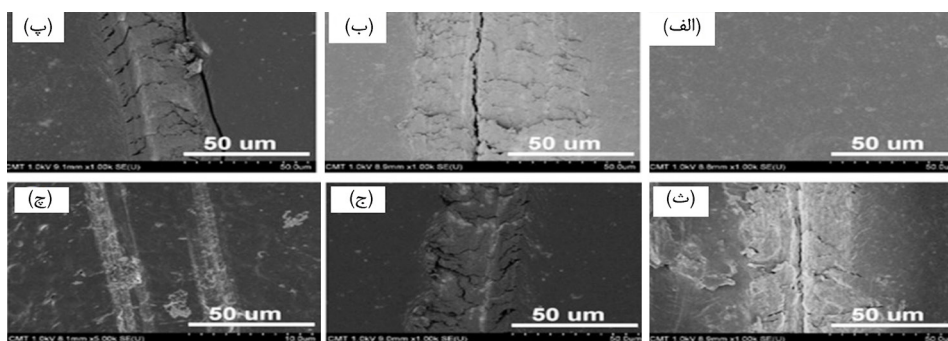
مهمان برگشت پذیر بتاسیکلودکسترین و فروسن

Ying-ling liu و همکاران در سال ۲۰۱۳ پلیمر خودترمیم حساس به الکتریسیته را بر پایه تشکیل کمپلکس بین گروه‌های فروسن و

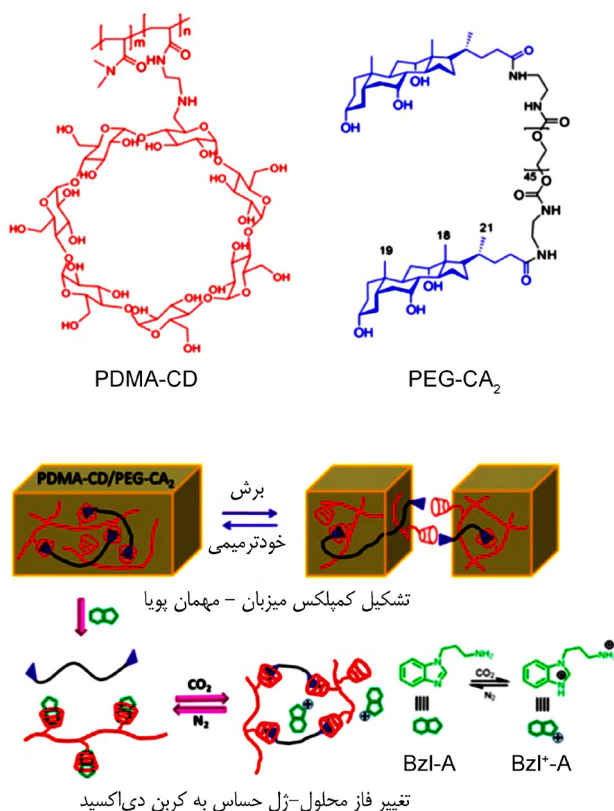
بتاسیکلودکسترین تهیه کردند [۱۹]. برای ساخت این شبکه پلیمری از زنجیر پلیمری پلی گلیسیدیل متاکریلات که قطعات فروسن به آن متصل شده و ترکیب بیسیکلودکسترین استفاده شد (شکل ۸). اثرهای ولتاژ الکتریکی و رسانایی بر کارایی ترمیم پلیمر شبکه‌ای پلی گلیسیدیل متاکریلات-فروسن-سیکلودکسترین (PGMA.Fc/CD) بررسی شد. شبکه PGMA.Fc/CD خواص خودترمیمی الکتریکی نشان داد. طبق تجزیه‌های انجام شده عملکرد خودترمیمی با مرطوب کردن نمونه و افزایش رسانش الکتریکی افزایش یافت. کاربرد این پلیمر شبکه‌ای در رنگ تجاری بررسی و ترمیم شکاف نمونه با موفقیت انجام شد. استفاده از محرک الکتریسیته به علت امکان اعمال راحت این محرک به منطقه وسیعی از محیط آسیب دیده، مدنظر پژوهشگران بوده است. مولکول‌های فروسن از راه جایگیری درون حفره بتاسیکلودکسترین و تشکیل کمپلکس قوی $\beta\text{-CD/Fc}$ عمل خودترمیمی را انجام دادند. جداسازی این کمپلکس با باردار شدن مولکول‌های فروسن با عوامل کاهنده یا جریان الکتریکی انجام شد. شکل ۵ تصاویر SEM از کاربرد شبکه پلیمری تهیه شده روی فویل مسی و ترمیم در اثر جریان الکتریسیته و افزایش ترمیم با مرطوب کردن نمونه و بیشتر شدن رسانش الکتریکی را نشان می‌دهد.

پلیمرهای پاسخگو به عامل کاهنده برای تهیه نانوالیاف خودترمیم در آب

Yan و همکاران در سال ۲۰۱۳ پلیمرهای محلول در آب بر پایه برهم کنش میزبان-مهمان بین سیکلودکسترین و فروسن تهیه کردند [۲۰]. برای ساخت این نانوالیاف از فروسن-اولیگواتیلن گلیکول-فروسن (Fc-OEG-Fc) و سیکلودکسترین-اولیگواتیلن گلیکول-سیکلودکسترین (CD-OEG-CD) استفاده شد. این پلیمرهای غیرکووالانسی به شکل نانوالیاف مونتاژ شدند. اتصالات مهمان-میزبان حساس به الکتریسیته فروسن و سیکلودکسترین، نانوالیافی



شکل ۵- تصاویر SEM از خاصیت خودترمیمی مخلوط تهیه شده روی فویل مسی: (الف) فویل مسی اولیه، (ب) اعمال مخلوط با خاصیت خودترمیمی و سپس ایجاد ترک (پ و ت) اعمال میدان الکتریکی، (ث) افزایش رطوبت و (ج) افزودن NaCl به عنوان الکترولیت [۱۹].



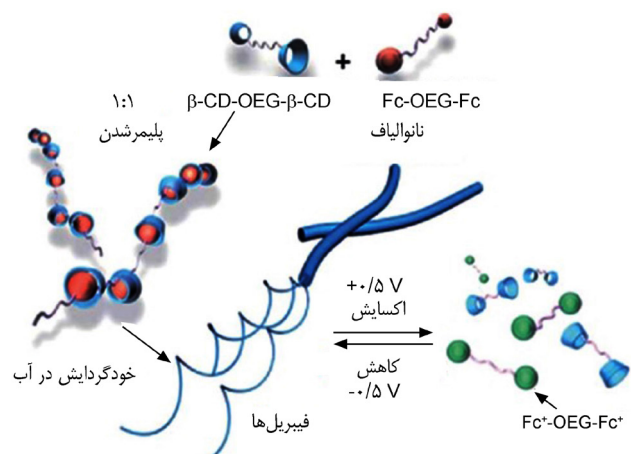
شکل ۷- ساختار پلیمرهای میزبان-مهمان و اتصالات میزبان-مهمان [۲۱].

مورد توجه قرار داده است. در شکل ۷ تجزیه و تحلیل رئولوژی و تغییر فاز محلول-ژل در اثر افزودن بنزایمیدازول و CO₂ و N₂ مشاهده می‌شود.

هیدروژل‌های خودترمیم زیست‌سازگار بر پایه پلی‌وینیل الکل با وزن

مولکولی کم از راه برهم کنش میزبان-مهمان

پلی‌وینیل الکل (PVA) پلیمر سنتزی زیست‌سازگاری است که عموماً برای تهیه هیدروژل‌ها استفاده می‌شود. کولیک اسید و CD نیز ترکیبات طبیعی هستند و برهم کنش میزبان-مهمان پایداری ایجاد می‌کنند. کولیک اسید و CD هر دو به صورت کووالانسی به PVA با جرم مولکولی کم متصل شدند. Jia و همکاران در سال ۲۰۱۸ هیدروژل‌های خودترمیم با مخلوط کردن محلول‌های آبی پلیمرهای بر پایه PVA تهیه کردند [۲۲]. تشکیل کمپلکس میزبان-مهمان موجب خودترمیمی سریع هیدروژل بریده شده تحت جو محیط شد. خواص مکانیکی هیدروژل در کمتر از ۱ min به حالت پیش از برش و ترمیم بازگشت. استفاده از این ترکیبات طبیعی برای برهم کنش‌های میزبان-مهمان، این هیدروژل‌ها را برای کاربردهای زیستی مناسب می‌کند. در شکل ۸ ساختار پلیمرهای



شکل ۶- ساختار نانوالیاف تشکیل شده میان Fc-OEG-Fc و CD-OEG-CD [۲۰].

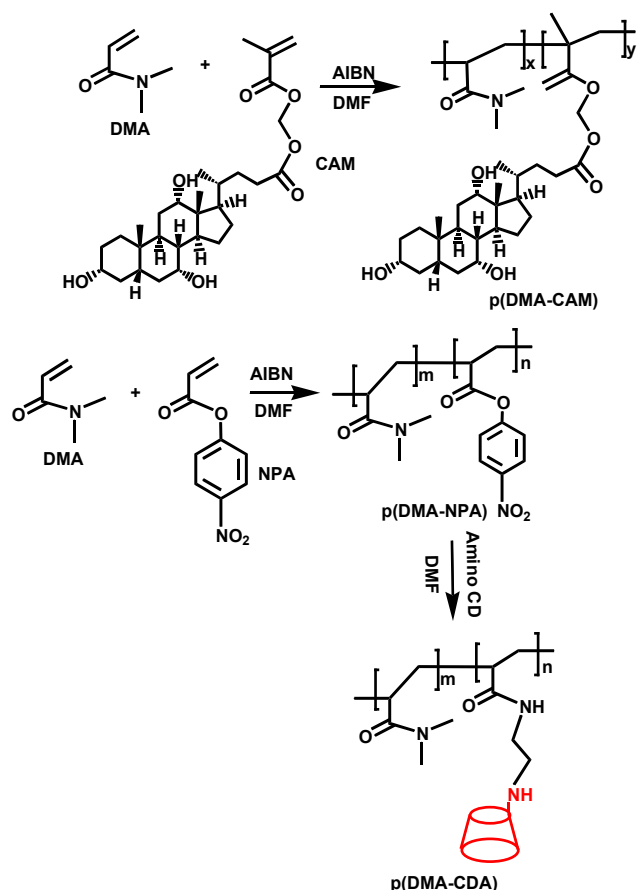
با ویژگی خودتجزیه‌ای و خودترمیمی تحت کنترل پتانسیل کاهش تولید کردند. افزون بر این، شرایط کاهش مختلف می‌تواند نسبت‌های خودترمیمی این نانوالیاف را به طور دقیق تنظیم کند. در شکل ۶ نمایشی از نحوه برهم کنش میزبان-مهمان و تشکیل نانوالیاف مشاهده می‌شود.

مولکول مهمان کولیک اسید

هیدروژل‌های میزبان-مهمان خودترمیم پاسخگو به کربن دی‌اکسید

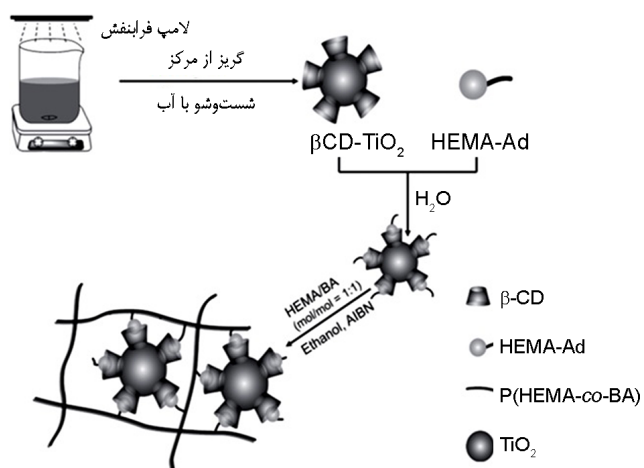
در سال ۲۰۱۷ Yang و همکاران از ترکیبات طبیعی برای ساخت شبکه‌های برگشت پذیر استفاده کردند [۲۱]. طراحی هیدروژل بر اساس برهم کنش میزبان-مهمان بین سیکلودکستین و کولیک اسید انجام شد. از دیمرکولیک اسید با فاصله انداز (spacer) پلی اتیلن گلیکول به عنوان شبکه ساز برای تشکیل هیدروژل استفاده شد (شکل ۷).

در اثر برش هیدروژل برهم کنش میزبان-مهمان موجب ترمیم جدایی گروه‌های مهمان و میزبان شد. خواص مکانیکی هیدروژل تا حد زیادی پس از برش به سرعت در جو محیط بهبود یافت که با اندازه گیری‌های رئولوژی مشاهده و تأیید شد. به دلیل حفره درونی آب گریز سیکلودکستین و قرار گرفتن کولیک اسید درون این حفره و نیز ثابت کمپلکس شدن مناسب $4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ خودترمیمی پس از برش با سرعت مناسبی رخ می‌دهد. برای این که هیدروژل خاصیت برگشت پذیری و پاسخگویی به محرک را داشته باشد، اضافه کردن یک مهمان قابل تعویض حساس به کربن دی‌اکسید (بنزایمیدازول) به دنبال ترمیم‌های متناوب با CO₂ و N₂، باعث انتقال فاز محلول-ژل به دلیل تشکیل کمپلکس میزبان-مهمان بین واحدهای CD و کولیک اسید می‌شود. پاسخگویی به محرک CO₂ و دارا بودن ماهیت طبیعی، این هیدروژل خودترمیم را به عنوان زیست مواد هوشمند

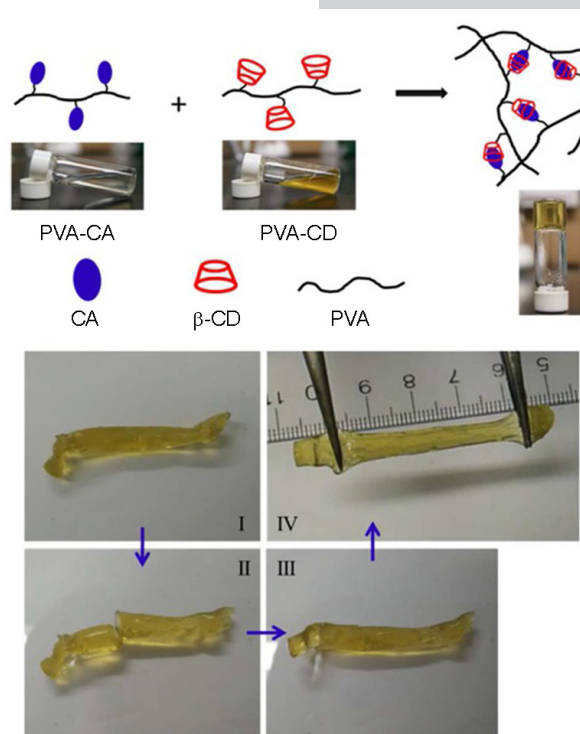


شکل ۹- مراحل سنتز پلی دی‌متیل‌آکریل‌آمید-کولیک اسید (پلیمر مهمان) و پلی دی‌متیل‌آکریل‌آمید-سیکلودکسترین (پلیمر میزبان) [۲۳].

تشکیل کمپلکس بین CD اصلاح شده روی نانوذرات TiO_2 و هیدروکسی اتیل متاکریلات آدامانتان تهیه کردند (شکل ۱۰) [۲۴]. پوشش $\text{CD-}\beta\text{-TiO}_2/\text{HEMA-co-BA}$ افزون بر خاصیت ضدفرابنفش عالی، خواص مکانیکی و خاصیت خودترمیمی خوب پس از شکاف نشان می‌دهد. ترمیم این پوشش پس از بریده شدن با



شکل ۱۰- نمایی از تشکیل هیدروژل $\text{CD-TiO}_2/\text{HEMA-co-BA}$ [۲۴].



شکل ۸- تشکیل هیدروژل میزبان-مهمان و ترمیم برش ایجاد شده [۲۲].

مهمان، میزبان، تشکیل هیدروژل، شکاف و ترمیم آن مشاهده می‌شود.

هیدروژل خودترمیم تهیه شده از پلیمرهای حاوی گروه‌های آویزان کولیک اسید و بتاسیکلودکسترین

Zhu و همکاران در سال ۲۰۱۴ ترکیبات طبیعی کولیک اسید و بتاسیکلودکسترین را به‌طور جداگانه به‌عنوان گروه‌های آویزان در کوپلیمر دارای واحدهای N^+N -دی‌متیل‌آکریل‌آمید قرار دادند [۲۳]. هیدروژل تشکیل شده از راه تشکیل کمپلکس بین $\text{CD-}\beta$ و CA با تجزیه و تحلیل رئولوژی و $^1\text{H NMR}$ شناسایی شد. منشأ طبیعی اجزای تشکیل دهنده هیدروژل، آن را برای کاربردهای زیست‌پزشکی مناسب می‌کند. در شکل ۹ مراحل سنتز پلیمرهای میزبان-مهمان مشاهده می‌شود.

مولکول مهمان بر پایه آدامانتان

پوشش‌های ضد UV با خاصیت خودترمیمی

برای محافظت مواد از تخریب نورشیمیایی، به‌ویژه برای پلیمرهای آلی، استفاده از پوشش‌های ضد UV ضروری است. همچنین، خاصیت خودترمیمی برای طول عمر بیشتر این پوشش‌ها مفید است. Zhang و همکاران در سال ۲۰۱۷ پوشش ضدفرابنفش $(\text{CD-}\beta\text{-TiO}_2/\text{HEMA-co-BA})$ با خاصیت خودترمیمی از راه

دیگر بر پایه α -سیکلودکسترتین و بوتیل آکریلات (α -CD.nBu) تهیه و تأثیر α و β -سیکلودکسترتین بر ترمیم را بررسی کردند. مقایسه نشان داد، هیدروژل شبکه‌ای α -CD.nBu در نسبت‌های کم زیاد آلفاسیکلودکسترتین و هیدروژل CD- β .Ad در نسبت‌های کم از بتاسیکلودکسترتین نیز خاصیت خودترمیمی نشان می‌دهند. در شکل ۱۲ شکاف و ترمیم هیدروژل پس از ۵ s نشان داده شده است. همچنین، از یک مولکول مهمان رقابتی به نام نمک سدیم آدامانت کربوکسیلیک اسید روی سطح برش استفاده شد. پس از قراردادن دو سطح بریده‌شده روی هم ترمیم مشاهده نشد که به دلیل برهم‌کنش سیکلودکسترتین‌های سطح برش با مولکول مهمان رقابتی و پرشدن حفره‌های سیکلودکسترتین‌ها بوده است.

مولکول مهمان آزو بنزن

فیلم اپوکسی آکریلات خودترمیم بر پایه برهم کنش مهمان-میزبان Huang و همکاران در سال ۲۰۱۹ رزین اپوکسی آکریلات خودترمیم را از راه برهم‌کنش مهمان-میزبان بتاسیکلودکسترتین و آزو بنزن تهیه کردند [۲۶]. رزین‌های اپوکسی کاربردهای بسیاری در صنعت دارند و خاصیت خودترمیمی برای افزایش طول عمر کاربری این رزین‌ها به کار گرفته شده است. بدین منظور، تشکیل کمپلکس گلیسیدیل متاکریلات-آکریل آمید آزو بنزن که حاوی پیوند دوگانه C=C است، طراحی و سنتز شد. رزین اپوکسی آکریلات تحت تابش نور UV با کمپلکس گلیسیدیل متاکریلات-آکریل آمید آزو بنزن از راه کوپلیمر شدن رادیکالی آزاد شبکه‌ای شد. به دلیل وجود برهم‌کنش مهمان-میزبان پویا، فیلم اپوکسی تشکیل شده دارای خاصیت خودترمیمی و خواص مکانیکی خوبی بود. در کار

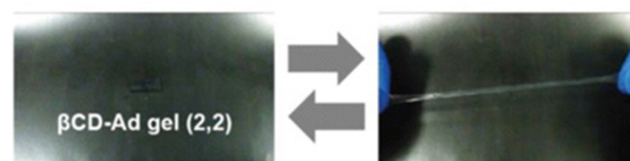
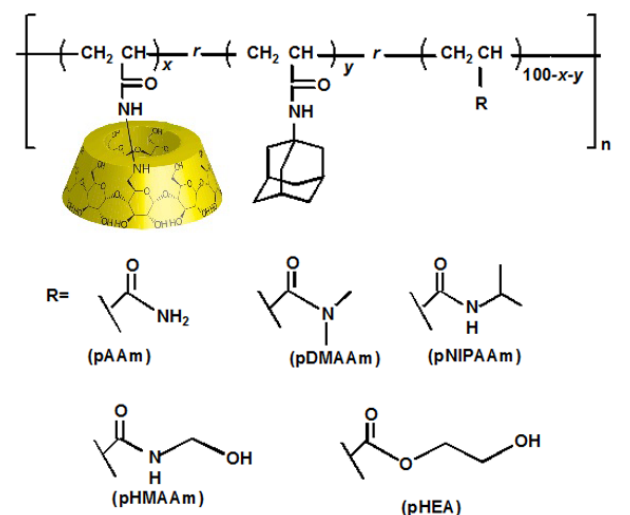
افزودن اندکی آب باعث افزایش طول عمر آن می‌شود.

مواد پلیمری چندمولکولی خودترمیم، ضربه‌پذیر و با انعطاف‌پذیری زیاد با استفاده از برهم کنش‌های میزبان-مهمان

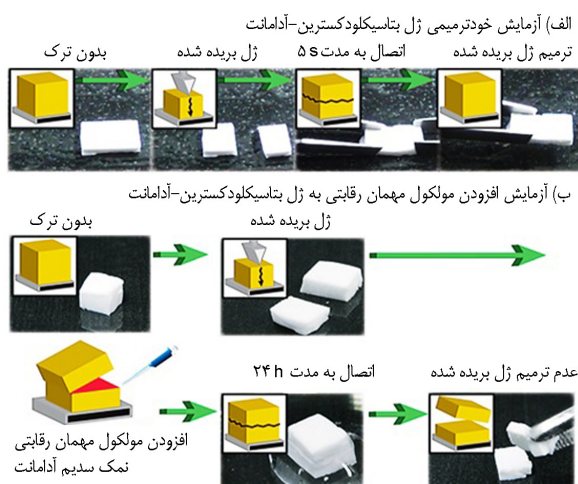
Harada و همکاران در سال ۲۰۱۶ هیدروژل شفاف، انعطاف‌پذیر و ضربه‌پذیری را با استفاده از برهم‌کنش سیکلودکسترتین و مولکول مهمان آب‌گریز در زنجیر جانبی پلیمر تهیه کردند [۲۵]. در شکل ۱۱ ساختار کوپلیمر آکریل آمید حاوی هر دو گروه میزبان بتاسیکلودکسترتین و گروه مهمان آدامانتان به عنوان اتصالات جانبی روی این بدنه پلیمری، نشان داده شده است. ژل تهیه‌شده خاصیت خودترمیمی را در هر دو حالت مرطوب و خشک به دلیل ماهیت برگشت‌پذیر برهم‌کنش‌های میزبان-مهمان نشان داد. از ژل تهیه‌شده به عنوان پوشش مقاوم در برابر خراش استفاده شد. طبق شکل ۱۱ آزمایش کشش برای ژل تهیه‌شده نشان می‌دهد، خواص مکانیکی ژل تهیه‌شده پس از برش و ترمیم افت پیدا نکرده است.

خودترمیمی هیدروژل‌های تشکیل‌شده با پلیمر شدن مونومرهای حاوی سیکلودکسترتین و گروه‌های مهمان آب‌گریز

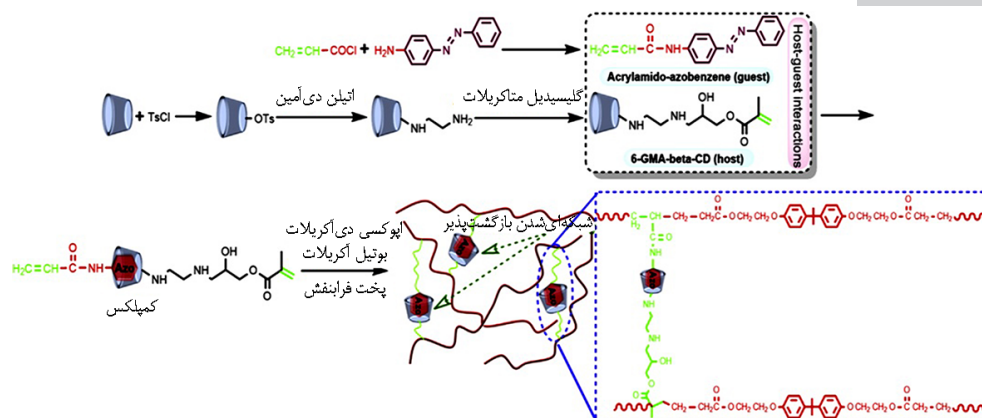
Harada و همکاران در سال ۲۰۱۳ از آدامانتان آکریل آمید به عنوان مولکول مهمان و بتاسیکلودکسترتین به عنوان میزبان استفاده و هیدروژل β -CD.Ad را تهیه کردند [۱۴]. همچنین، هیدروژل شبکه‌ای



شکل ۱۱- (الف) ساختار پلیمر تهیه‌شده برای تهیه ژل مهمان-میزبان و (ب) آزمایش کشش هیدروژل β -CD.Ad [۲۵].



شکل ۱۲- خاصیت خودترمیمی هیدروژل و رفتار آن در مجاورت مهمان رقابتی [۱۴].



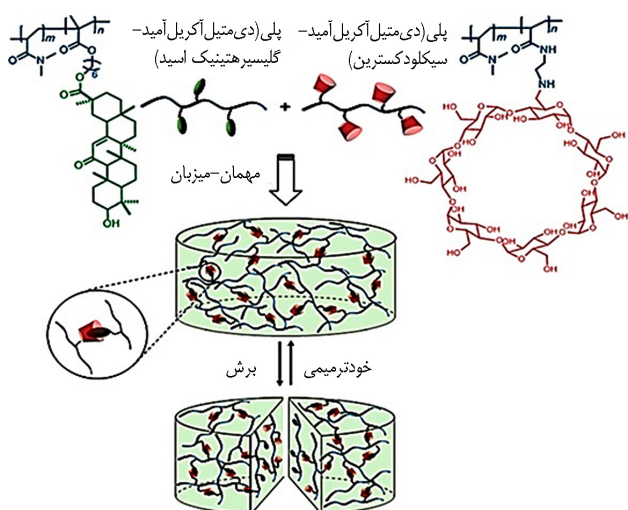
شکل ۱۳- مراحل تهیه فیلم اپوکسی آکریلات خودترمیم [۲۶].

نانوذرات طلای اصلاح شده با ۶-تیوبتاسیکلودکسترین با اتصالات S-Au نیز وجود دارند. هیدروژل هیبریدی تهیه شده، نه تنها دارای سختی بیشتری در مقایسه با هیدروژل بدون نانوذرات حاوی سیکلودکسترین است، بلکه دارای سرعت خودترمیمی بیشتری در جو محیط است.

مولکول مهمان گلیسرهتینیک اسید

هیدروژل‌های پلیمری خودترمیم بر پایه تری‌تپنوئید تشکیل شده با برهم کنش میزبان-مهمان

یان و همکاران در سال ۲۰۱۶ گلیسرهتینیک اسید (glycyrrhetic acid) را به عنوان مولکول مهمان برای بتاسیکلودکسترین در تشکیل کمپلکس (۱:۱) β CD/GA استفاده کردند [۲۸]. گروه‌های آویزان CD و GA در کوپلیمر N,N -دی‌متیل‌آکریل آمید می‌توانند از راه برهم کنش میزبان-مهمان بین

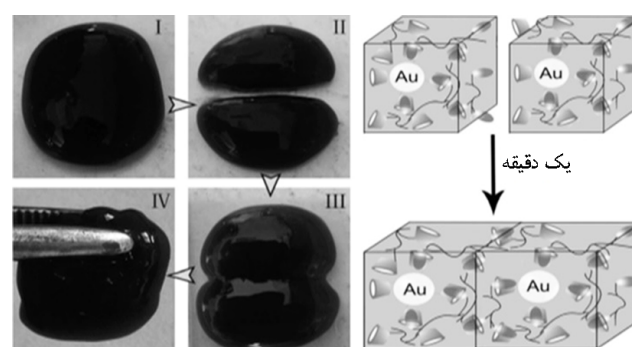


شکل ۱۵- ساختار شبکه پلیمری تهیه شده از راه برهم کنش میزبان-مهمان بین CD و GA [۲۸].

انجام شده، استحکام کششی نمونه آسیب دیده پس از ترمیم ۶۳/۳٪ نسبت به نمونه اولیه اندازه‌گیری شد (شکل ۱۳).

مولکول مهمان بروموفتالین

هیدروژل پلیمری هیبریدی ابرمولکولی با خاصیت خودترمیمی سریع Ma و همکاران در سال ۲۰۱۵ هیدروژل پلیمری هیبریدی از راه برهم کنش میزبان-مهمان پلیمر حاوی گروه سیکلودکسترین با پلیمر دارای گروه مهمان بروموفتالین (BrNp) و مخلوط کردن ۶-تیوسیکلودکسترین اصلاح شده بر سطح نانوذرات طلا در محلول آبی سنتز کردند [۲۷]. این هیدروژل در کمتر از یک دقیقه در هوا و بدون هیچ حلال یا افزودنی ترمیم شد. نانوذرات طلا (GNPs) که بسیار پایدارند، همواره مورد توجه قرار گرفته‌اند. بسیاری از کاربردهای GNP به خواص شیمی‌فیزیکی آن‌ها ارتباط دارد (شکل ۱۴). CDها عموماً به دلیل ظرفیت آن‌ها برای قرارگیری روی زنجیرهای پلیمری به عنوان پلیمر میزبان در تهیه هیدروژل‌ها و تشکیل کمپلکس‌ها در محلول آبی مناسب هستند. در این کار افزون بر پلیمر میزبان حاوی CD و پلیمر مهمان حاوی بروموفتالین،



شکل ۱۴- برش و ترمیم هیدروژل در اثر برهم کنش میزبان-مهمان بین سیکلودکسترین و مولکول مهمان بروموفتالین در مدت ۱ min [۲۷].

جدول ۱- مقایسه برهم کنش میزبان-مهمان بین مولکول میزبان بتاسیکلودکسترین و انواع مختلف مولکول‌های مهمان.

مولکول مهمان	ویژگی خاص برهم کنش	ثابت برهم کنش (M^{-1})
آدامانتان [۲۹]	برهم کنش قوی و سرعت زیاد ترمیم	$3/5 \times 10^4$
آزوبنزن [۳۰]	پاسخگویی به محرک نور	10×10^3
فروسن [۳۱]	پاسخگویی به عامل کاهش	17×10^3
کولیک اسید [۲۱]	زیست‌سازگاری	4×10^3
برمونفتالن [۱۶]	انتشار سیگنال فسفرسان در اثر تشکیل کمپلکس	10^3
گلیسیره‌تینیک اسید [۲۸]	زیست‌سازگاری	$1/59 \times 10^3$

غیرکووالانسی از جمله برهم کنش‌های رایج‌تر و قدرتمندتر برای طراحی مواد خودترمیم هستند. زیرا اتصالات کووالانسی، سرعت ترمیم کمی دارند و به محرک‌های خارجی خاصی نیاز دارند. برهم کنش‌های میزبان-مهمان به علت امکان گزینش‌پذیری زیاد برای گروه‌های مهمان، سرعت ترمیم زیاد و ماهیت غیرکووالانسی برگشت‌پذیر آن‌ها بر سایر برهم کنش‌های غیرکووالانسی برتری دارد. سیکلودکسترین‌ها به دلیل زیست‌سازگاری و حل‌پذیری خوب و قابلیت اصلاح سطح شیمیایی برای تهیه برهم کنش‌های میزبان-مهمان مناسب هستند. در این مقاله، به روش‌های مختلف برای سنتز هیدروژل خودترمیم بر پایه برهم کنش‌های میزبان-مهمان سیکلودکسترین و انواع مختلف مولکول مهمان اشاره شد. پاسخگویی به محرک و گزینش‌پذیری زیاد برای مولکول‌های مهمان مختلف بررسی شد. همچنین، بررسی خواص مکانیکی هیدروژل پیش و پس از ترمیم به عنوان یکی از عوامل مهم بررسی شد.

CD و GA هیدروژل تشکیل دهند (شکل ۱۵). افزون بر این، خودترمیمی هیدروژل با اندازه‌گیری‌های رئولوژی بررسی شد. استفاده از تری‌ترپن‌وئید در این هیدروژل، نه تنها کمپلکس میزبان-مهمان را زیست‌سازگار می‌کند، بلکه آن را نامزد مناسبی برای مهندسی بافت قرار می‌دهد. در جدول ۱ به طور خلاصه ویژگی‌های برهم کنش میزبان-مهمان میان مولکول میزبان بتاسیکلودکسترین و انواع مختلف مولکول‌های مهمان آمده است.

نتیجه‌گیری

خاصیت خودترمیمی یکی از بیشترین موارد مورد پژوهش مواد پلیمری بوده که توجه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده است. دستیابی به خاصیت خودترمیمی پلیمرها به دو روش استفاده از عامل ترمیم و برهم کنش‌های برگشت‌پذیر انجام می‌شود. اتصالات

مراجع

- Yang X., Yu H., Wang L., Tong R., Akram M., Chen Y., and Zhai X., Self-Healing Polymer Materials Constructed by Macrocyclic-Based Host-Guest Interactions, *Soft Matter*, **11**, 1242-1252, 2015.
- Abdoos H. and Seyyedi A., Self-Healing Polymer Nanocomposites, *Polymerization (Persian)*, **8**, 4-19, 2019.
- Emami M., Aram E., and Mahdavian A.R., Smart Polymers: III. Self-Healing Polymers, *Polymerization (Persian)*, **3**, 27-38, 2013.
- Zhang H., Xia H., and Zhao Y., Poly(vinyl alcohol) Hydrogel Can Autonomously Self-Heal, *ACS Macro Lett.*, **1**, 1233-1236, 2012.
- Luo F., Sun T.L., Nakajima T., Kurokawa T., Zhao Y., Sato K., et al., Oppositely Charged Polyelectrolytes Form Tough, Self-Healing, and Rebuildable Hydrogels, *Adv. Mater.*, **27**, 2722-2727, 2015.
- Tuncaboylu D.C., Sari M., Oppermann W., and Okay O., Tough and Self-Healing Hydrogels Formed via Hydrophobic Interactions, *Macromolecules*, **44**, 4997-5005, 2011.
- Tuncaboylu D.C., Argun A., Sahin M., Sari M., and Okay O., Structure Optimization of Self-healing Hydrogels Formed via Hydrophobic Interactions, *Polymer*, **53**, 5513-5522, 2012.

8. Guo K., Lin M.S., Feng J.F., Pan M., Ding L.S., Li B.J., and Zhang S., The Deeply Understanding of the Self-Healing Mechanism for Self-Healing Behavior of Supramolecular Materials Based on Cyclodextrin-Guest Interactions, *Macromol. Chem. Phys.*, **218**, 1600593, 2017. DOI:10.1002/macp.201600593
9. Liu Y. and Li J., Advances of Cyclodextrin Polymers for the Delivery of Biotech Drugs, *J. Bioresour. Bioprod.*, **1**, 7-17, 2016.
10. Van De Manakker F., Vermonden T., Van Nostrum C.F., and Hennink W.E., Cyclodextrin-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Pharmaceutical/Biomedical Applications, *Biomacromolecules*, **10**, 3157-3175, 2009.
11. Hedges A.R., Industrial Applications of Cyclodextrins, *Chem. Rev.*, **98**, 2035-2044, 1998.
12. Yan Q., Yuan J., Cai Z., Xin Y., Kang Y., and Yin Y., Voltage-responsive Vesicles Based on Orthogonal Assembly of Two Homopolymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9268-9270, 2010.
13. Nakahata M., Takashima Y., Yamaguchi H., and Harada A., Surface-initiated Selfhealing of Polymers in Aqueous Media, *Nat. Mater.*, **13**, 867-872, 2014.
14. Kakuta T., Takashima Y., Nakahata M., Otsubo M., Yamaguchi H., and Harada A., Preorganized Hydrogel: Self-Healing Properties of Supramolecular Hydrogels Formed By Polymerization of Host-Guest-Monomers That Contain Cyclodextrins and Hydrophobic Guest Groups, *Adv. Mater.*, **25**, 2849-2853, 2013.
15. Wang Y., Adokoh C.K., and Narain R., Recent Development and Biomedical Applications of Self-Healing Hydrogels, *Expert Opin. Drug Deliv.*, **15**, 77-91, 2018.
16. Jia Y.G., and Zhu X.X., Self-Healing Supramolecular Hydrogel Made of Polymers Bearing Cholic Acid and β -Cyclodextrin Pendants, *Chem. Mater.*, **27**, 387-393, 2015.
17. Chen H., Ma X., Wu S., and Tian H., A Rapidly Self-Healing Supramolecular Polymer Hydrogel with Photostimulated Room-Temperature Phosphorescence Responsiveness, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 14149-14152, 2014.
18. Nakahata M., Takashima Y., Yamaguchi H., and Harada A., Redox-Responsive Self-Healing Materials Formed from Host-Guest Polymers, *Nat. Commun.*, **2**, 511, 2011. DOI: 10.1038/ncomms1521
19. Chuo T.W., Wei T.C., and Liu Y.L., Electrically Driven Self-Healing Polymers Based On Reversible Guest-Host Complexation of B-Cyclodextrin and Ferrocene, *J. Polym. Sci. A*, **51**, 3395-3403, 2013.
20. Yan Q., Feng A., Zhang H., Yin Y., and Yuan J., Redox-switchable Supramolecular Polymers for Responsive Self-healing Nanofibers in Water, *Polym. Chem.*, **4**, 1216-1220, 2013.
21. Jia Y.G., Zhang M., and Zhu X.X., CO₂-Switchable Self-Healing Host-Guest Hydrogels, *Macromolecules*, **50**, 9696-9701, 2017.
22. Jia Y.G., Jin J., Liu S., Ren L., Luo J., and Zhu X.X., Self-Healing Hydrogels of Low Molecular Weight Poly(vinyl alcohol) Assembled by Host-Guest Recognition, *Biomacromolecules*, **19**, 626-632, 2018.
23. Jia Y.G. and Zhu X.X., Self-healing Supramolecular Hydrogel Made of Polymers Bearing Cholic Acid and β -cyclodextrin Pendants, *Chem. Mater.*, **27**, 387-393, 2014.
24. Liang X.Y., Wang L., Wang Y.M., Ding L.S., Li B.J., and Zhang S., UV-Blocking Coating with Self-Healing Capacity, *Macromol. Chem. Phys.*, **218**, 1700213, 2017. doi: 10.1002/macp.201700213
25. Nakahata M., Takashima Y., and Harada A., Highly Flexible, Tough, and Self-healing Supramolecular Polymeric Materials Using Host-guest Interaction, *Macromol. Rapid Commun.*, **37**, 86-92, 2016.
26. Hu Z., Liu Y., Xu X., Yuan W., Yang L., Shao Q., and Huang Y., Efficient Intrinsic Self-healing Epoxy Acrylate Formed from Host-guest Chemistry, *Polymer*, **164**, 79-85, 2019.
27. Chen L., Chen H., Yao X., Ma X., and Tian H., A Hybrid Supramolecular Polymeric Hydrogel with Rapid Self-Healing Property, *Chem. Asian J.*, **10**, 2352-2355, 2015.
28. Li Y., Li J., Zhao X., Yan Q., Gao Y., Hao J., and Ju Y., Triterpenoid-Based Self-Healing Supramolecular Polymer Hydrogels Formed by Host-Guest Interactions, *Chem. Eur. J.*, **22**, 18435-18441, 2016.
29. Xuan H., Ren J., Zhang J., and Ge L., Novel Highly-Flexible, Acid-resistant and Self-healing Host-guest Transparent Multilayer Films, *Appl. Surf. Sci.*, **411**, 303-314, 2017.
30. Hu Z., Zhang D., Lu F., Yuan W., Xu X., Zhang Q., Liu H., Shao Q., Guo Z., and Huang Y., Multistimuli-responsive Intrinsic Self-healing Epoxy Resin Constructed by Host-Guest Interactions, *Macromolecules*, **51**, 5294-5303, 2018.
31. Harada A., Takashima Y., and Nakahata M., Supramolecular Polymeric Materials via Cyclodextrin-Guest Interactions, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 2128-2140, 2014.