

Preparation and Characterization of Fe₃O₄ Decorated K-Carrageenan-Grafted-Polyacrylamide Hydrogel Nanocomposite

Available in: <http://jips.ippi.ac.ir>

Iran. J. Polym. Sci. Technol.
(Persian),

Vol. 37, No. 5, 445-461

December 2024-January 2025

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2025.35544.2345

Fereshte Hassanzadeh-Afruzi¹, Rasoul Esmaeely Neisiany^{1,2*}, Ali Maleki³

1. Department of Polymer Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar 9617976487, Iran

2. Biotechnology Centre, Silesian University of Technology, Gliwice, 44-100, Poland

3. Catalysts and Organic Synthesis Research Laboratory, Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, 13114-16846, Iran

Received: 18 September 2024, accepted: 7 April 2025

ABSTRACT

Keywords:

natural polymer,
k-carrageenan,
polyacrylamide,
hydrogel nanocomposite,
graft polymerization

Hypothesis: The biodegradable and biocompatible hydrogels from bio-based polymers are widely used in various biomedical applications, including drug delivery, tissue engineering, and wound healing. This study hypothesizes that by grafting acrylamide onto kappa-carrageenan and incorporating magnetic Fe₃O₄ nanoparticles, a hydrogel with improved properties is developed with potential for broad biomedical applications.

Methods: A nanocomposite hydrogel, K-carrageenan-grafted-polyacrylamide/Fe₃O₄ (kC-g-PAAm/Fe₃O₄), was synthesized. The process involved the preparation of Fe₃O₄ nanoparticles and the modification of kC polysaccharide through acrylamide graft polymerization. Cross-linking reactions between polymer chains and the incorporation of Fe₃O₄ nanoparticles in the hydrogel matrix were carried out during the polymerization process. The chemical, morphological, thermal stability, magnetic behavior, and porosity properties of the nanocomposite hydrogel were characterized.

Findings: TXRD analysis revealed that the nanocomposite hydrogel exhibited characteristic peaks corresponding to Fe₃O₄ and kC, indicating an improvement in crystallinity compared to pure kC-g-PAAm. TGA results showed that the nanocomposite had significantly higher thermal stability compared to pure k-carrageenan, with a residual weight of 21% at 800 °C. VSM analysis demonstrated superparamagnetic properties, with a saturation magnetization of 12.173 emu g⁻¹. Furthermore, BET surface area analysis indicated that kC-g-PAAm had a specific surface area of 200.55 m².g⁻¹, significantly higher than that of pure kC, which was attributed to the three-dimensional network formed through graft polymerization and cross-linking reactions. Swelling experiments revealed that the kC-g-PAAm hydrogel absorbed as much as 2200% of water, while the kC-g-PAAm/Fe₃O₄ sample showed a slightly lower swelling capacity of 2080%, due to the nanoparticles restricting the network's flexibility. Gel content analysis indicated that the retained gel fractions were 74% and 81% for kC-g-PAAm and kC-g-PAAm/Fe₃O₄, respectively, demonstrating enhanced network stability in the presence of nanoparticles. These findings suggest that the synthesized nanocomposite hydrogel exhibits improved properties for biomedical application.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: r.esmaeely@hsu.ac.ir

Please cite this article using:

Hassanzadeh-Afruzi F., Esmaeely Neisiany R., Maleki A., Preparation and Characterization of Fe₃O₄ Decorated K-Carrageenan-Grafted-Polyacrylamide Hydrogel Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **37**, 445-461, 2025.

تهیه و مشخصه‌یابی هیدروژل نانوکامپوزیتی Fe_3O_4 - پلی‌آکریل آمید پیوندی با کاپا-کاراگینان

دسترسی پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

فرشته حسن‌زاده افروزی^۱، رسول اسمعیلی نیسیانی^{۲،*}، علی ملکی^۳

۱- سبزوار، دانشگاه حکیم سبزواری، گروه مهندسی پلیمر، کد پستی ۹۶۱۷۹۷۶۴۸۷

۲- لاهستان، گلیوتسه، دانشگاه صنعتی سلسین، مرکز بیوتکنولوژی، کدپستی ۴۴-۱۰۰

۳- تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیست‌ها و سنتزهای آلی،

کد پستی ۱۶۸۴۶-۱۳۱۱۴

دریافت: ۱۴۰۳/۶/۲۸، پذیرش: ۱۴۰۴/۱/۱۸

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هشتم، شماره ۵،

صفحه ۴۶۱-۴۴۵، ۱۴۰۳

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2025.35544.2345

چکیده

فرضیه: هیدروژل‌های زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار از پلیمرهای طبیعی در کاربردهای مختلف زیست‌پزشکی از جمله دارورسانی، مهندسی بافت و درمان زخم استفاده می‌شوند. هدف این پژوهش، پلیمرشدن پیوندی آکریل آمید بر کاپا-کاراگینان و افزودن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 برای تهیه هیدروژل‌هایی با ویژگی‌های بهبودیافته در زمینه‌های زیست‌پزشکی است.

روش‌ها: در این پژوهش، نانوکامپوزیت پلی‌آکریل آمید- g -کاپا-کاراگینان/ Fe_3O_4 (kC-g-PAAm@ Fe_3O_4) ساخته شد. این فرایند شامل تهیه نانوذرات Fe_3O_4 و اصلاح پلی‌ساکارید کاپا-کاراگینان با پلیمرشدن پیوندی آکریل آمید بود. سپس، واکنش ایجاد اتصال‌های عرضی بین زنجیرهای پلیمری و توزیع نانوذرات Fe_3O_4 در بستر هیدروژل طی فرایند پلیمرشدن انجام شد. خواص شیمیایی، شکل‌شناسی، پایداری گرمایی، رفتار مغناطیسی، تخلخل نانوکامپوزیت و مقدار تورم هیدروژل بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج الگوی XRD نشان داد، نانوکامپوزیت هیدروژل دارای پیک‌های شاخص مربوط به Fe_3O_4 و kC است که بهبود ویژگی بلوری را نسبت به هیدروژل kC-g-PAAm خالص نشان می‌دهد. آزمون TGA نیز نشان داد، این نانوکامپوزیت در مقایسه با کاپا-کاراگینان خالص پایداری گرمایی بیشتری دارد و در دمای 800°C ، وزن باقی‌مانده آن ۴۱٪ است. تحلیل VSM حاکی از خواص ابرپارامغناطیسی با مغناطش اشباع $12/173 \text{ emu/g}$ بود. همچنین، سطح ویژه kC-g-PAAm، $20/55 \text{ m}^2/\text{g}$ بود که به‌طور شایان توجهی بیشتر از kC خالص است، این موضوع به دلیل شبکه سه‌بعدی ایجادشده از پلیمرشدن پیوندی و اتصال‌های عرضی است. آزمایش‌های تورم نشان داد، هیدروژل kC-g-PAAm حداکثر ۲۲۰٪ و نمونه kC-g-PAAm@ Fe_3O_4 حدود ۲۰۸٪ آب جذب کردند، اما وجود نانوذرات Fe_3O_4 به‌عنوان پرکننده انعطاف‌پذیری شبکه را محدود کرده و تورم را کمی کاهش داده است. آزمون محتوای ژل نشان داد، درصد ژل باقی‌مانده در نمونه‌ها به ترتیب ۷۴٪ و ۸۱٪ بوده که حاکی از استحکام بیشتر شبکه در مجاورت نانوذرات است. این ویژگی‌ها نانوکامپوزیت را برای کاربردهای زیست‌پزشکی حساس به شرایط محیطی مناسب می‌سازد.

واژه‌های کلیدی

پلیمر طبیعی،

کاپا-کاراگینان،

پلی‌آکریل آمید،

نانوکامپوزیت هیدروژل،

پلیمرشدن پیوندی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

r.esmaeely@hsu.ac.ir

مقدمه

هیدروژل‌ها، نوعی شبکه پلیمری آب‌دوست هستند که زنجیرهای آن‌ها از راه پیوندهای عرضی به هم متصل شده و ساختاری شبکه‌ای و سه‌بعدی را ایجاد می‌کنند. این مواد قابلیت جذب زیاد آب و مایعات زیستی را دارند و از ویژگی‌های انعطاف‌پذیری و کشسانی برخوردارند [۱-۳]. به دلیل خواص مشابه ماتریس برون‌سلولی (extra cellular matrix, ECM) طبیعی و نیز خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب، هیدروژل‌ها اغلب در زمینه‌های زیست‌پزشکی، مانند انتقال دارو، مهندسی بافت و حسگرهای زیستی کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده‌اند [۴-۶]. امروزه، تعداد زیادی از پلیمرهای طبیعی و سنتزی به عنوان گزینه‌هایی برای ساخت هیدروژل‌ها با زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری زیاد توسعه یافته‌اند. پلیمرهای سنتزی که از واکنش‌های شیمیایی مونومرهای آلی کوچک تشکیل می‌شوند، به طور گسترده‌ای در ساخت هیدروژل‌ها استفاده می‌شوند. اگرچه هیدروژل‌های بر پایه پلیمرهای سنتزی دارای قابلیت جذب آب قوی و عملکرد مکانیکی برجسته‌ای هستند، زیست‌تخریب‌پذیری ضعیف و قابلیت سمی بودن آن‌ها به شدت کاربردهای زیست‌پزشکی آن‌ها را محدود کرده است. در مقایسه با پلیمرهای سنتزی، هیدروژل‌های بر پایه پلیمرهای طبیعی به دلیل زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری شایان توجه و نیز آب‌دوستی، دارای کاربردهای شایان توجهی در زمینه‌های زیست‌پزشکی هستند. پلیمرهای طبیعی که از واحدهای تکرارشونده مونومر ساخته شده‌اند، با پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل می‌شوند و زنجیرهای بلند را تشکیل می‌دهند. ساختار شیمیایی این پلیمرها شامل گروه‌های عاملی متنوعی مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، آمینو و سولفات است که به آن‌ها خواص شیمیایی و فیزیکی ویژه می‌دهد و به طور گسترده‌ای در حیوانات، گیاهان و موجودات زنده وجود دارد که از جمله آن می‌توان به پلی‌پپتید، پروتئین، انواع صمغ‌ها، کیتین و آلژینیک اسید اشاره کرد [۷، ۸]. با پیشرفت‌های علم مواد، ساخت مواد هیدروژل کامپوزیتی سامانه‌های هیبریدی یشرفته‌ای با خواص منحصر به فردی ارائه می‌دهد. مواد هیدروژل پیشرفته با قابلیت جذب و نگه‌داری آب مطلوب و خواص مکانیکی مناسب را می‌توان با راهکار تشکیل کامپوزیت به دست آورد که از پلیمرهای طبیعی و سنتزی با خواص فیزیکی و شیمیایی از پیش تعیین شده مانند زیست‌تخریب‌پذیری، بلورینگی، حل‌پذیری و ویژگی‌های سطحی-بافتی، فعالیت‌های زیست‌شناختی مانند خاصیت ضدباکتریایی و حساسیت به محرک‌های خارجی استفاده می‌کند [۹، ۱۰].

سبز چنین کامپوزیت‌هایی می‌تواند با روش‌های فیزیکی یا شیمیایی محقق شود که شامل فرایندهایی نظیر پلیمرشدن پیوندی (پیوندزنی)،

تزریق و ادغام است. به طور دقیق‌تر، هیدروژل‌های کامپوزیتی به عنوان دسته‌ای از هیدروژل‌ها تعریف می‌شوند که از راه پیوند پلیمرهای سنتزی دارای گروه‌های عاملی فعال، شامل کربوکسیلیک اسید، آمین، سولفوریک اسید، آمید، ایمید و هیدروکسیل به زنجیر پلیمری و ترکیب افزودنی‌هایی مانند نانوذرات، مواد بر پایه گرافن و چارچوب‌های آلی-فلزی تهیه می‌شوند [۱۱، ۱۲، ۱۳].

کاراگینان پلی‌ساکارید طبیعی با زنجیر پلیمری خطی هستند که از گونه‌های خاصی از جلبک‌های قرمز استخراج می‌شوند. مهم‌ترین جلبک قرمزی که برای تولید کاراگینان استفاده می‌شود، خزه ایرلندی یا خزه کاراگینان (*Chondrus crispus*) است. کاراگینان پلی‌گالاکتان سولفات است و بسته به محتوای سولفات به سه نوع کاپا (κ)، یوتا (ι) و لامبدا (λ) تقسیم‌بندی می‌شود. این پلی‌ساکارید از واحدهای متناوب (۱-۳)-دی‌گالاکتوز-۴-سولفات و (۱-۴)-۶-انیدرو-دی‌گالاکتوز تشکیل شده است. کاپا و یوتا، کاراگینان‌ها دارای یک یا دو گروه استر سولفات هستند و می‌توانند ژل تشکیل دهند، در حالی که لامبدا کاراگینان دارای سه گروه استر سولفات است و قابلیت تشکیل ژل را ندارد [۱۳]. کاپا-کاراگینان به دلیل مشابهت با ساختارهای طبیعی گلیکوزآمینوگلیکان‌ها برای کاربردهای مهندسی بافت و زخم‌پوش مناسب است. گروه‌های عاملی زنجیر پلیمری کاپا-کاراگینان، شامل سولفات و هیدروکسیل، بستر مناسبی را برای اصلاح آسان به کمک پلیمرشدن پیوندی در مجاورت مونومرهای وینیلی و اعمال عامل شبکه‌کننده یا برهم‌کنش با انواع گوناگون مواد نانویی از راه شبکه‌های پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک فراهم می‌کنند. از پلیمرشدن پیوندی وینیل مونومرها در مجاورت عامل شبکه‌ساز به این پلیمر طبیعی، ساختار سه‌بعدی هیدروژل تشکیل می‌شود که خواص مکانیکی برجسته‌ای را ایجاد می‌کند [۱۴، ۱۵].

پلی‌آکریل‌آمیدها پلیمرهای خطی سنتزی محلول در آب هستند که از آکریل‌آمید یا ترکیب آکریل‌آمید و آکرلیک اسید ساخته می‌شوند. این پلیمرهای با وزن مولکولی زیاد می‌توانند به منظور توسعه خواص غیریونی، آنیونی یا کاتیونی برای کاربردهای خاص اصلاح شوند. مهم‌ترین کاربردهای نهایی آکریل‌آمید در پلیمرهای محلول در آب به عنوان افزودنی برای تصفیه آب، بازیابی نفت، مواد منعقدکننده، کمک‌کننده‌های ساخت کاغذ، غلیظ‌کننده‌ها، عوامل بهسازی خاک، تصفیه فاضلاب، فراوری سنگ معدن و نساجی است. پلی‌آکریل‌آمید در دماهای 175°C تا 300°C دچار تخریب گرمایی شده و نیز می‌تواند دچار تخریب نوری شود. این پلیمر به راحتی در شرایط هوایی به وسیله ریزموجودات در خاک و آب به آکرلیک اسید و آمونیاک تجزیه می‌شود که به عنوان منابع کربن و نیتروژن استفاده می‌شوند [۱۶].

با پلیمرشدن پیوندی، پلیمر طبیعی میزبان برخی از خواص مطلوب مونومر استفاده‌شده برای پیوند را کسب می‌کند. پیوند پلی‌آکریل‌آمید روی کاپا-کاراگینان، کوپلیمر جدیدی را ایجاد خواهد کرد که ترکیبی از خواص پلیمرهای طبیعی و سنتزی را دارد. نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید به‌ویژه Fe_3O_4 به‌دلیل خواص مغناطیسی و زیست‌سازگاری خود، به‌طور گسترده در پژوهش‌های علمی استفاده می‌شوند. افزودن این نانوذرات به هیدروژل‌های طبیعی، باعث بهبود خواص مکانیکی و عملکردی کامپوزیت‌ها می‌شود. این ترکیب به کنترل بهتر آزادسازی دارو و واکنش به میدان‌های مغناطیسی خارجی کمک می‌کند. در کاربردهای زیست‌شناختی و زیست‌پزشکی، این نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند در تحویل دارو، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (magnetic resonance imaging, MRI) و درمان‌های مغناطیسی استفاده شوند و به هدایت دقیق‌تر دارو به بافت‌های هدف و کاهش اثرهای جانبی کمک کنند [۲۰-۱۷]. همچنین، وجود این نانوذرات مغناطیسی در کامپوزیت‌های هیدروژلی با تسریع بازسازی بافت و بهبود کنترل آزادسازی دارو، به ترمیم سریع‌تر زخم‌ها کمک می‌کنند. خواص مغناطیسی این نانوذرات باعث هدایت یاخته‌ها و فاکتورهای رشد به محل زخم می‌شود. ترکیب نانوذرات با هیدروژل‌های طبیعی، که خواص زیست‌سازگاری و حفظ رطوبت دارند، برای تولید زخم‌پوش هوشمند و پیشرفته، نتایج مؤثرتری در درمان زخم و ترمیم بافت فراهم می‌کند [۲۱]. همان‌طور که اشاره شد، کاپا-کاراگینان (KC)، به‌دلیل منشأ طبیعی و زیست‌سازگاری آن به‌طور گسترده برای کاربردهای زیستی و مهندسی بافت مطالعه شده است. یکی از موضوعات اصلی در پژوهش‌های اخیر، ایجاد کامپوزیت‌های هیدروژلی بر پایه کاراگینان است که قابلیت هیدروژل‌سازی این پلیمر را با بهبود ویژگی‌های مکانیکی و عملکردی ترکیب می‌کند. به‌عنوان مثال، در سال ۲۰۲۰ گزارش شده است، کاپا-کاراگینان با سدیم آلژینات ترکیب شده و با یون‌های پتاسیم پیوند عرضی ایجاد کرده است تا شبکه هیدروژلی KC/SA تولید شود. این کامپوزیت در نسبت مشخصی (۶۶٪/۷۰٪ کاراگینان) بهبود در ویژگی‌های ژل‌سازی و تورم نشان داد که آن را برای کاربردهای زیستی مانند رهایش دارو مناسب می‌کند. همچنین، با افزودن نانوذرات نقره، خاصیت ضدباکتریایی آن تقویت شده و مانع رشد مؤثر باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی شد. اگرچه نقطه قوت این پژوهش شامل افزایش خواص ضدباکتریایی و رهایش دارو است، ضعف‌های آن ممکن است، شامل نیاز به بهینه‌سازی در مقیاس تولید و پایداری بلندمدت در شرایط مختلف باشد [۲۲]. در زمینه ترمیم زخم، هیدروژل‌های بر پایه کاراگینان نویدهای شایان توجهی به‌عنوان زخم‌پوش‌های دارو-رهایشی نشان

داده‌اند. در مطالعه دیگری در ۲۰۲۱ میلادی، ترکیبی از پلی(وینیل الکل) (PVA)، هیالورونیک اسید (HA) و کاپا-کاراگینان برای ایجاد کامپوزیت با روش پیوندزنی استفاده شد. این کامپوزیت HA-g-KC به‌طور مؤثر تورم کرده و آنتی‌بیوتیک آمپی‌سیلین را به‌مدت طولانی آزاد کرد. افزون بر این، هیدروژل خاصیت ضدباکتریایی قوی علیه باکتری‌های *Escherichia coli* و *Staphylococcus aureus* نشان داد و بدون ایجاد سمیت برای یاخته‌های فیبروبلاست، کاربرد آن به‌عنوان زخم‌پوش را امکان‌پذیر کرد [۲۳]. این مطالعات نشان می‌دهد، کاراگینان قابلیت زیادی در ایجاد هیدروژل‌های پیشرفته با خواص کنترل‌شده رهایش دارو و خواص ضد میکروبی دارد و آن‌ها را به گزینه‌هایی ایده‌آل برای استفاده در ترمیم زخم تبدیل می‌کند. با وجود این، همچنان چالش‌هایی در توسعه هیدروژل‌های با خواص مکانیکی و خودترمیمی وجود داشت. به‌منظور غلبه بر این مشکلات، پژوهشگران در ۲۰۲۲ میلادی، نوعی هیدروژل تزریقی بر پایه کاپا-کاراگینان متاکریل‌دار (MA-K-CA) را با استفاده از ترکیب آکریلات- β -سیکلودکسترین و ژلاتین طراحی کردند که با ایجاد پیوندهای عرضی دوگانه، خواص خودترمیمی بهتری را به هیدروژل بخشید. این هیدروژل همچنین رفتار تزریقی، قابلیت خودترمیمی و استحکام مکانیکی زیادی داشت که آن را به بستر زیستی مناسبی در کاربردهای ترمیم زخم تبدیل کرد [۲۴]. همچنین، یک نوع هیدروژل شبکه دوگانه با استفاده از کاپا-کاراگینان و پلی‌آکریل‌آمید (KC/PAM) توسعه یافت که با استفاده از راهبرد پیوند عرضی فیزیکی دوگانه، خواص مکانیکی چشمگیری مانند استحکام کششی و قابلیت خودترمیمی را نشان داد. این هیدروژل‌ها افزون بر زیست‌سازگاری با سلول‌های بنیادی، قابلیت زیادی در کاربردهای زیست‌پزشکی چالش‌برانگیزی همچون دیافراگم مصنوعی، تاندون و غضروف مصنوعی نشان دادند [۲۵]. این پژوهش‌ها نقش مهم کاراگینان در توسعه مواد زیست‌فعال برای ترمیم زخم و کاربردهای پیشرفته مهندسی بافت را برجسته می‌کنند. در راستای این پیشرفت‌ها، کار جدیدی در این پژوهش به‌منظور توسعه کامپوزیت هیدروژلی پیشرفته‌تر که قابلیت کاربرد مؤثر در زمینه‌های زیست‌پزشکی و زیست‌محیطی را داشته باشد، انجام شده است. ابتدا نانوذرات آهن اکسید تهیه شدند و سپس اصلاح پلی‌ساکارید از پلیمرشدن پیوندی رادیکالی مونومر آکریل‌آمید روی زنجیر پلیمری صمغ کاپا-کاراگینان انجام شد. پلیمرشدن پیوندی و ایجاد اتصال‌های عرضی با استفاده از آمونیم پرسولفات و N^+N^- -متیلن بیس‌آکریل‌آمید به‌عنوان آغازگر رادیکالی و عامل شبکه‌کننده انجام شد. در نهایت، مشخصه‌یابی و شناسایی کامپوزیت هیدروژلی تهیه‌شده با استفاده از آزمون‌های گوناگون انجام شد. مزایای استفاده

تجربی

مواد

نمک‌های $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، مونومر آکریل‌آمید کاپا-کاراگینان (K-carrageenan, K-car) از شرکت Sigma-Aldrich، آمونیوم پرسولفات از شرکت Merck، $\text{N}'\text{N}$ -متیلن بیس آکریل‌آمید از شرکت Sigma و حلال‌ها شامل اتانول و آمونیاک (۲۵٪) از شرکت نوترون تهیه شدند.

دستگاه‌ها

طیف‌های زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج Shimadzu FTIR-8400S، ساخت ژاپن و با استفاده از قرص پتاسیم برمید ثبت شدند. تجزیه و تحلیل عنصری با آزمون پاشنده انرژی پرتو X (XRD) و دستگاه VEGA-TESCAN-XMU، ساخت جمهوری چک انجام شد. الگوی پراش پرتو X (XRD) با پراش‌سنج پرتو X مدل D8 Advance، ساخت شرکت Bruker آلمان ثبت شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) نمونه‌های تهیه‌شده با دستگاه KYKY-EM8000F ساخت چین تهیه شد. آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) نمونه‌های تهیه‌شده با دستگاه Bahr-STA 504 ساخت آلمان انجام شد. آزمون BET برای بررسی تخلخل، اندازه و حجم حفره‌ها و سطح ویژه نمونه‌های تهیه‌شده با دستگاه ASAPTM Micromeritics 2020 ساخت آمریکا انجام شد. از دستگاه فراصوت مدل KQ-250 DE ساخت چین با بسامد کیلوهرتز و توان ۲۵۰ W به‌منظور توزیع مواد استفاده شد.

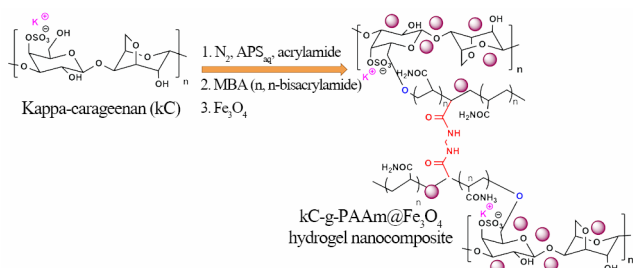
روش‌ها

تهیه نانوذرات آهن اکسید

نانوذرات آهن اکسید (Fe_3O_4) با روش هم‌رسوبی مطابق روش گزارش‌شده سنتز شد [۲۶، ۲۷]. ابتدا، ۰/۸۶ g (۴/۳۲۵ mmol) از $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و ۲/۳۵ g (۸/۶۹۴ mmol) از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۴۰ mL آب یون‌زدایی‌شده حل شدند و دمای محلول به 80°C رسانده شد. پس از آن، ۱۵ mL آمونیاک ۲۵٪ به‌تدریج در جو نیتروژن به محلول اضافه شد و محلول تا رسیدن به pH برابر ۱۰ هم‌زده شد. رسوب سیاه‌رنگ Fe_3O_4 تشکیل شد و ۱ h در همان دما واکنش ادامه یافت. پس از پایان واکنش، رسوب سیاه‌رنگ Fe_3O_4 با استفاده از آهن‌ربا از مخلوط واکنش جدا شده و چند مرتبه با آب یون‌زدایی‌شده شست‌وشو داده شد. در نهایت، نانوذرات آهن اکسید به مدت ۱۲ h

از پیوندهای کووالانسی قوی و قراردادن نانوذرات مغناطیسی، شامل بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی هیدروژل جدید است. به‌ویژه، پلیمرشدن پیوندی به‌عنوان روش مؤثری برای تقویت خواص هیدروژل‌ها شناخته شده است، زیرا باعث ایجاد شبکه‌ای سه‌بعدی و تقویت پیوندهای داخلی شده که به پایداری هیدروژل منجر می‌شود و مناسب کاربردهای زیست‌پزشکی و زیست‌محیطی است. یکی از جنبه‌های نوآورانه این پژوهش، استفاده از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 بود که طی فرایند پلیمرشدن به ساختار هیدروژل اضافه شد. سپس، ایجاد ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی با استفاده از عامل شبکه‌کننده کووالانسی ($\text{N}'\text{N}$ -متیلن بیس آکریل‌آمید) است که به توزیع نانوذرات آهن اکسید در ساختار شبکه‌ای هیدروژل پایدار منجر می‌شود. افزودن نانوذرات مغناطیسی به این روش و در غلظت کنترل‌شده نه تنها خواص مکانیکی و زیستی را تقویت کرده، بلکه به هیدروژل خاصیت پاسخ به محیط مغناطیسی بخشید. به‌طور دقیق‌تر، این نانوذرات با قابلیت کنترل به‌کمک میدان مغناطیسی خارجی، امکان هدایت دقیق دارو به محل زخم یا بافت هدف را فراهم می‌کنند؛ این ویژگی به‌ویژه در دارورسانی هدفمند مؤثر است، زیرا به کاهش عوارض جانبی دارو و افزایش اثربخشی درمان کمک می‌کند. افزون بر این، نانوذرات مغناطیسی در ترکیب با هیدروژل، به‌دلیل ویژگی‌های گرمایی خود، می‌توانند باعث تولید گرمای موضعی شوند (اثر hyperthermia)، که این خاصیت می‌تواند به تسریع فرایند ترمیم زخم و بهبود جریان خون در ناحیه آسیب‌دیده کمک کند. همچنین، وجود نانوذرات مغناطیسی می‌تواند به پایداری مکانیکی هیدروژل بیفزاید و مقاومت ساختاری آن را برای زخم‌های عمیق‌تر و محیط‌های چالش‌برانگیزتر تقویت کند. در زمینه زیست‌محیطی، نانوذرات مغناطیسی مزیت دیگری نیز ارائه می‌دهند. وجود این نانوذرات در ساختار هیدروژل امکان بازیابی آسان و استفاده دوباره از نانوکامپوزیت را به‌ویژه در کاربردهایی مانند تصفیه آب فراهم می‌کند. این قابلیت از لحاظ اقتصادی بسیار ارزشمند است. ساختار نانوکامپوزیت تهیه‌شده در این کار با داشتن گروه‌های عاملی گوناگون همچون هیدروکسیل، آمید و سولفات، قابلیت برهم‌کنش با مولکول‌های متنوعی از جمله آلاینده‌ها و داروها را دارد. ویژگی‌ها به‌طور ویژه برای کاربردهای ترمیم زخم بسیار مفید هستند، زیرا هیدروژل‌های تقویت‌شده با نانوذرات و پیوندهای قوی قابلیت ارائه پشتیبانی ساختاری بهتری برای زخم‌ها و رهایش کنترل‌شده داروها دارند. افزون بر این، برای کاربرد زیست‌محیطی مانند تصفیه آب نیز مناسب هستند.

در دمای 80°C درون آون خشک شد.



شکل ۱- طرحی از روش تهیه نانوکامپوزیت هیدروژل $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$.

Fig.1. Schematic of preparation route of $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ hydrogel nanocomposite.

$$\text{بازدهی پیوندزنی} = \frac{W_g - W_1}{W_2} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، W_1 وزن کاپا-کاراگینان؛ W_2 وزن مونومر و W_g هیدروژل پیوندخورده پس از جداسازی هوموپلیمر است.

بررسی تورم هیدروژل‌ها

برای اندازه‌گیری مقدار تورم هیدروژل تهیه‌شده، 1 g / 10°C از آن در 100 mL آب مقطر ریخته شده و به مدت 2 h در دمای محیط قرار داده شد تا متورم شود. سپس، هیدروژل روی کاغذ صافی از پیش وزن‌شده منتقل شد و پس از گذشت 20 min به‌منظور خروج آب جذب‌نشده وزن شد، نتایج سه مرتبه تکرار شد. سپس، مقدار تورم تعادلی از معادله (۲) به‌دست آمد:

$$\text{درصد تورم} = \frac{W_2 - W_1}{W_2} \times 100 \quad (2)$$

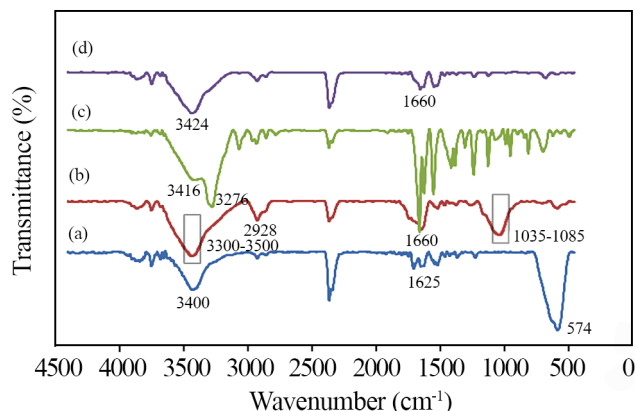
در این معادله، W_1 وزن هیدروژل خشک اولیه و W_2 وزن هیدروژل پس از غوطه‌وری است. برای بررسی رفتار تورمی نمونه‌ها در محیط اسیدی و بازی، مقادیر pH با استفاده از محلول‌های 2 M هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید و با pH سنج، اندازه‌گیری و تنظیم شد (اندازه‌گیری‌ها سه مرتبه تکرار شدند). برای تعیین مقادیر محتوای ژل، 1 g از نمونه‌های خشک تهیه‌شده به مدت 72 h و در مقدار مازاد آب مقطر در دمای 50°C غوطه‌ور شد. سپس، هیدروژل استخراج‌شده به مدت 24 h درون اتانول قرار گرفت و با اتانول آب‌زدایی شد، سپس، در دمای 40°C خشک و وزن شد. درصد

تهیه $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$

مونومر آکریل‌آمید با پلیمرشدن رادیکالی به زنجیر kC پیوند زده شد. برای این کار، ابتدا محلول kC (1 g) در 50 mL آب یون‌زدایی‌شده در ارن دو دهانه به مدت حدود 30 min در دمای 55°C تا 60°C تهیه شد و سپس به مدت 20 min تحت فشار نیتروژن، گازگیری شد. برای ایجاد گونه‌های رادیکال روی زنجیر kC ، محلول آمونیوم پرسولفات (28 g / 200 mL)، 1 mmol (در 25 mL آب یون‌زدایی‌شده) به تدریج اضافه شد. سپس، $3/0\text{ g}$ ($42/205\text{ mmol}$) مونومر آکریل‌آمید (AAM) پس از 45 min به مخلوط اولیه اضافه شد. واکنش به مدت حدود 20 min در دمای 60°C نگه داشته شد. در این مرحله، گروه‌های رادیکال فعال از کاپا-کاراگینان می‌توانند با مونومر آکریل‌آمید واکنش دهند و باعث پلیمرشدن پیوندی آکریل‌آمید به صورت زنجیری روی زنجیرهای اصلی کاپا-کاراگینان شوند. سپس، نانوذرات Fe_3O_4 (1 g / 10°C) که در 20 mL آب مقطر تحت فراصوت قرار گرفته بودند، به مخلوط واکنش اضافه شد. در ادامه، $1/6\text{ g}$ از $\text{N}'\text{N}$ -متیلن بیس‌آکریل‌آمید (10 mmol) نیز به مخلوط اضافه شد تا بین زنجیرهای پلیمری آکریل‌آمید پیوند عرضی ایجاد کند. واکنش به مدت حدود 4 h در دمای 60°C ادامه یافت. مخلوط واکنش به بشری که دارای 250 mL اتانول بود، اضافه شد که به تشکیل رسوب هیدروژلی $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ منجر شد. هیدروژل با استفاده از آهن‌ربای خارجی جمع‌آوری شد. محصول خام چند مرتبه به‌طور متناوب با آب یون‌زدایی‌شده و با اتانول شسته شد. با این کار هوموپلیمر پلی‌آکریل‌آمید یا مونومر اضافی که در آب محلول هستند، از محصول خام جدا شده و در نهایت با اتانول 98% شسته شده و رسوب‌گیری انجام شد و به مدت حدود 12 h درون آون خلأ در دمای 40°C خشک شد تا به وزن ثابت رسید (شکل ۱).

تهیه هیدروژل kC-g-PAAm

هیدروژل kC-g-PAAm مطابق روش نانوکامپوزیت $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ تهیه شد، تنها با این تفاوت که نانوذرات Fe_3O_4 اضافه نشد. مقدار پیوندخورده‌گی پلی‌آکریل‌آمید به پلیمر کاپا-کاراگینان می‌تواند به‌عنوان درصد افزوده‌شدن مونومر به زنجیر کاپا-کاراگینان محاسبه شود. این پارامتر به‌طور معمول از تفاوت وزن پیش و پس از واکنش پلیمرشدن پیوندی محاسبه می‌شود و بیانگر مقدار موفقیت در فرایند پلیمرشدن پیوندی است. بازده پلیمرشدن پیوندی حدود 83% بود که از معادله (۱) به‌دست آمد:



شکل ۲- طیف‌های Fe_3O_4 (a) FTIR: (b) کاپا-کاراگینان (kC)، (c) kC-g-PAAm و (d) $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$

Fig. 2. FTIR spectra of: (a) Fe_3O_4 , (b) kC, (c) kC-g-PAAm , and (d) $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$.

که نشان‌دهنده وجود گروه‌های هیدروکسیل بر سطح نانوذرات Fe_3O_4 است، در حالی‌که جذب در 1625 cm^{-1} به ارتعاش خمشی O-H گروه‌های هیدروکسیل مربوط می‌شود [۲۷، ۲۸]. جذب‌های شاخص در طیف FTIR کاپا-کاراگینان شامل ارتعاش کششی پیوند C-O-C در $1035-1085 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش کششی پیوند C-H در 2928 cm^{-1} و یک جذب گسترده به دلیل گروه OH است که بین $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شد [۲۲]. در طیف kC-g-PAAm جذب شاخص در حدود 1660 cm^{-1} نشان‌دهنده وجود گروه‌های کربونیل (از گروه‌های آمید) روی زنجیر کربنی به دلیل پیوند PAAm روی زنجیر کاپا-کاراگینان است. کاهش شدت و جابه‌جایی جذب گروه‌های هیدروکسیل هیدروژل به دلیل درگیر شدن آن‌ها در پیوند است [۲۹]. در طیف $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ مغناطیسی شدن نانوکامپوزیت با ظاهر شدن جذب در عدد موجی 574 cm^{-1} تأیید شد که به Fe-O مربوط می‌شود [۳۰]. ارتعاش‌های کششی C-C و C-O-C با نوار جذب در 1028 cm^{-1} ظاهر شد. جذب پهن در 3424 cm^{-1} نشان‌دهنده وجود گروه‌های آزاد OH است و جذب 2973 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی C-H مربوط می‌شود. طیف‌های حاضر به‌طور کلی تأیید می‌کنند، نانوذرات Fe_3O_4 به‌طور موفقیت‌آمیزی در شبکه هیدروژل kC-g-PAAm وارد شده‌اند و ساختار نانوکامپوزیت مدنظر را تأیید می‌کنند. تحلیل دقیق FTIR از صحت ساختار هیدروژل با وجود هر دو عامل پلیمر شدن پیوندی پلی‌آکریل‌آمید و قرار گرفتن نانوذرات مغناطیسی در شبکه هیدروژلی پشتیبانی می‌کند.

محتوای ژل برای نمونه‌های $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ و kC-g-PAAm ۷۴ و ۸۱٪ بود که از معادله (۳) به دست آمد:

$$\text{محتوای ژل (\%)} = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

مقادیر m و m_0 به ترتیب وزن اولیه و ثانویه نمونه‌ها هستند.

نتایج و بحث

برای تهیه هیدروژل kC-g-PAAm در محلول آبی کاپا-کاراگینان و تحت دما ابتدا آغازگر آمونیوم پرسولفات رادیکال‌های آزاد تولید می‌کند که به گروه‌های فعال هیدروکسیل موجود در زنجیرهای کاپا-کاراگینان حمله کرده و آن‌ها را فعال می‌سازد. این گروه‌های فعال سپس با مونومر آکریل‌آمید واکنش می‌دهند و پلیمر شدن پیوندی آغاز می‌شود که در آن زنجیرهای پلیمری آکریل‌آمید به‌طور پیوسته به ساختار اصلی کاپا-کاراگینان افزوده می‌شوند. این فرایند پلیمر شدن پیوندی باعث ایجاد ساختار زنجیری از آکریل‌آمید روی پایه کاپا-کاراگینان می‌شود. در ادامه، با اضافه کردن عامل شبکه‌کننده $\text{N}^+ \text{N}^-$ -متیلن‌بیس‌آکریل‌آمید، پیوندهای عرضی بین زنجیرهای پلیمری (پلی‌آکریل‌آمید) ایجاد می‌شود که ساختار سه‌بعدی و شبکه‌ای به هیدروژل می‌دهد. این اتصال‌های عرضی باعث پایداری ساختار پلیمر شده و خواص مکانیکی هیدروژل را تقویت می‌کنند. در نهایت، این شبکه عرضی و ساختار تقویت‌شده باعث جذب آب و تورم هیدروژل می‌شود که خاصیت اصلی این نوع مواد استحکام و انعطاف‌پذیری آن‌ها در شرایط مختلف است. در نمونه $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ نانوذرات آهن اکسید نیز به محیط واکنش اضافه می‌شوند که افزون بر تقویت پایداری ساختار، به هیدروژل خواص مغناطیسی نیز می‌دهند.

شناسایی و مشخصه‌یابی

ارزیابی ساختار شیمیایی

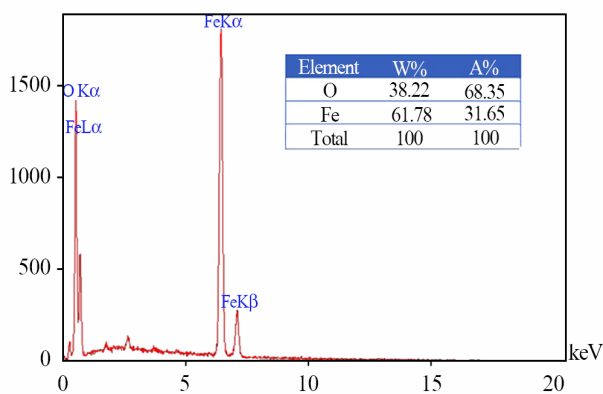
از طیف‌سنجی FTIR برای تأیید گروه‌های عاملی مواد و نمونه‌های تهیه‌شده استفاده شد. شکل ۲ طیف‌های FTIR نانوذرات Fe_3O_4 ، کاپا-کاراگینان (kC)، kC-g-PAAm و $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ را نشان می‌دهد. در نانوذرات Fe_3O_4 ، پیک جذب در 574 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی Fe-O مربوط است که تشکیل Fe_3O_4 را تأیید می‌کند. جذب گسترده در 3400 cm^{-1} به کشش O-H مربوط است

تجزیه عنصری

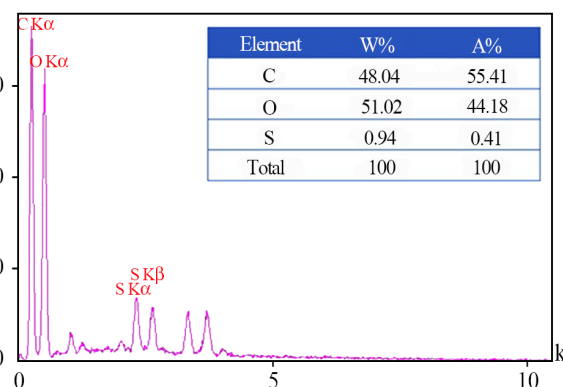
برای شناسایی ترکیب شیمیایی نمونه‌های تهیه‌شده، و تجزیه و تحلیل عنصری آن‌ها از طیف‌سنجی EDX استفاده شد. طیف‌های نانوذرات Fe_3O_4 ، کاپا-کاراگینان، kC-g-PAAm و $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ در شکل ۳ نشان داده شد. وجود پیک مربوط به عناصر اکسیژن و آهن در طیف نانوذرات Fe_3O_4 و عناصر گوگرد، اکسیژن و کربن در kC تأییدکننده ترکیب شیمیایی آن است. همچنین، وجود عناصر کربن، اکسیژن، گوگرد و نیتروژن در نمونه kC-g-PAAm و عناصر کربن، اکسیژن، گوگرد، نیتروژن و آهن در $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ ترکیب شیمیایی آن‌ها را تأیید می‌کند. پیک‌های با شدت زیاد در نمودار EDX به kC خالص، که شامل کربن، گوگرد و اکسیژن مربوط هستند، نشان‌دهنده خلوص kC است. ظهور نیتروژن در $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ نسبت به kC ، نشان‌دهنده پلیمرشدن پیوندی موفق آکریل‌آمید با زنجیرهای پلیمری kC است.

بررسی تصاویر میکروسکوپی

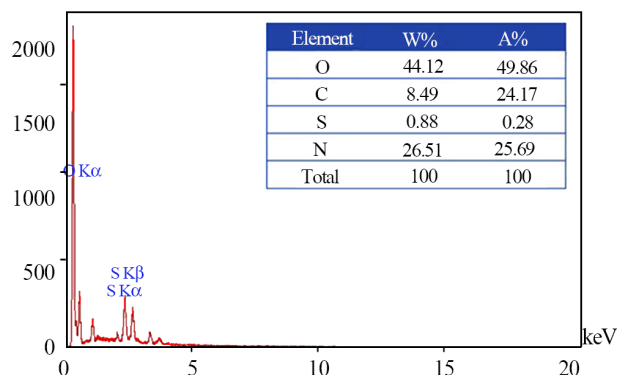
شکل‌شناسی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) ارزیابی شد تا ویژگی‌های ساختاری و توزیع اندازه ذرات بررسی شود [۳۱،۳۲]. در شکل ۴ (a) تصویر نمونه Fe_3O_4 ، تعداد زیادی ذرات کروی با توزیع اندازه ذرات تقریباً یکنواخت قابل مشاهده است. با وجود این، وجود تجمع ذرات در برخی نواحی به دلیل انرژی سطحی زیاد و مساحت سطحی زیاد نانوذرات است. براساس تصویر به‌دست‌آمده و مقیاس ارائه‌شده در زیر تصاویر، میانگین اندازه ذرات و توزیع آن‌ها با نرم‌افزار Digimizer بررسی شد و طبق داده‌های حاصل از آن، میانگین اندازه نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 برای ۴۲ ذره حدود ۵۴ nm (۵۳/۷۹) بود. سپس، نمودار توزیع اندازه این نانوذرات مغناطیسی با توجه به داده‌های حاصل از نرم‌افزار نیز ترسیم شد و مطابق آن نانوذرات با اندازه حدود ۴۰ nm تا ۵۰ nm بیشترین درصد فراوانی را دارند. تصویر



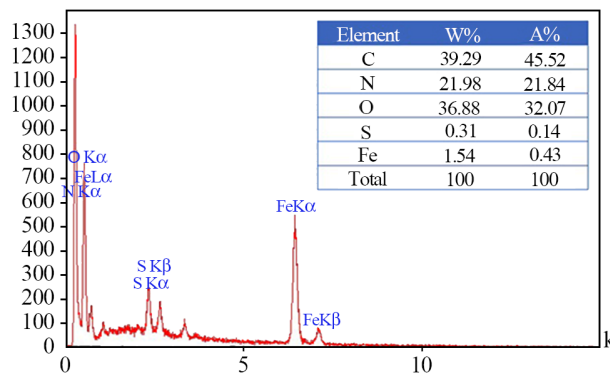
(a)



(b)

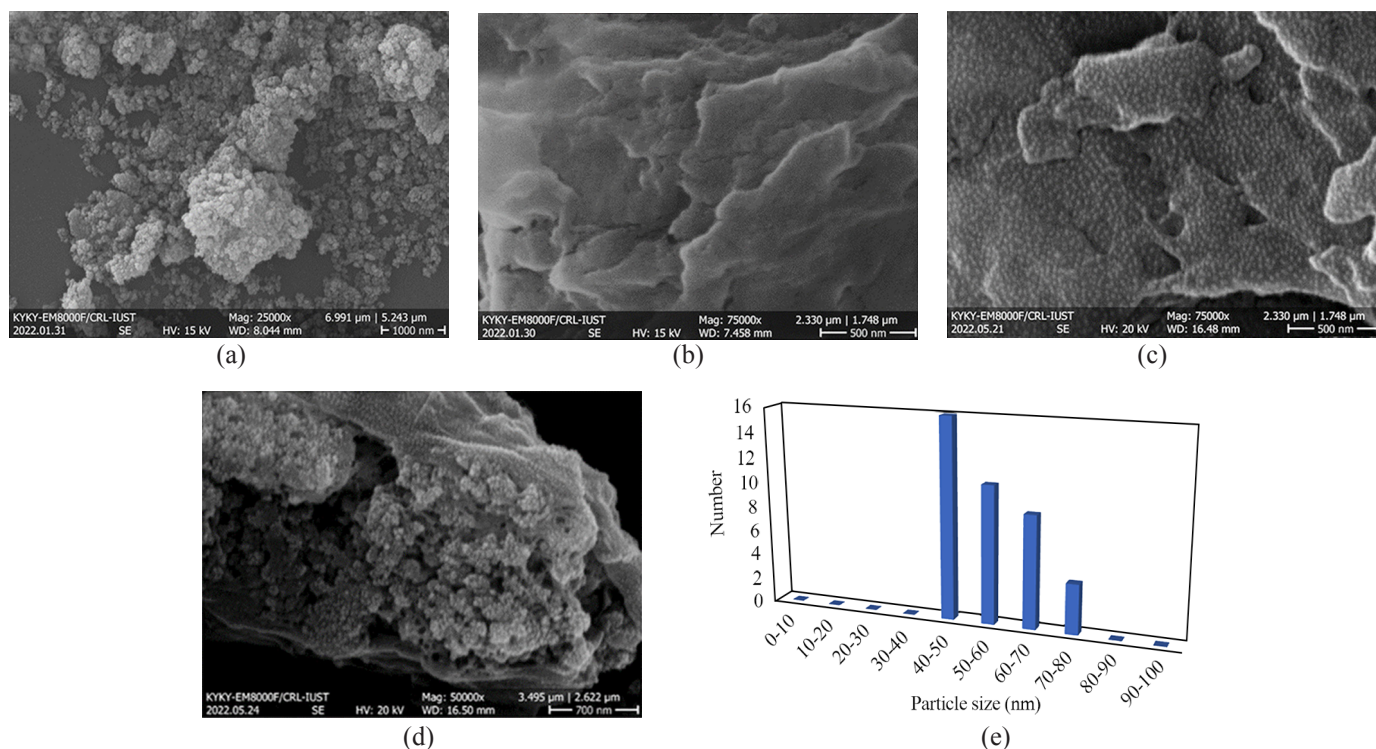


(c)



(d)

شکل ۳- نتایج آزمون EDX نمونه‌ها: (a) نانوذرات Fe_3O_4 ، (b) کاپا-کاراگینان (kC)، (c) kC-g-PAAm و (d) $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$.
Fig. 3. The EDX results of: (a) Fe_3O_4 , (b) kC, (c) kC-g-PAAm , and (d) $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$.



شکل ۴- تصاویر FE-SEM نمونه‌های: (a) نانوذرات Fe_3O_4 (بزرگ‌نمایی: $\times 25000$)، (b) کاپا-کاراگینان (kC) (بزرگ‌نمایی: $\times 75000$)، (c) kC-g-PAAm (بزرگ‌نمایی: $\times 75000$)، (d) kC-g-PAAm@ Fe_3O_4 (بزرگ‌نمایی: $\times 50000$) و (e) نمودار توزیع اندازه ذرات Fe_3O_4 .

Fig. 4. FE-SEM micrographs of: (a) Fe_3O_4 (magnification: $\times 25000$), (b) kC (magnification: $\times 75000$), (c) kC-g-PAAm (magnification: $\times 75000$), (d) kC-g-PAAm@ Fe_3O_4 (magnification: $\times 50000$), and (e) particle size distribution of Fe_3O_4 .

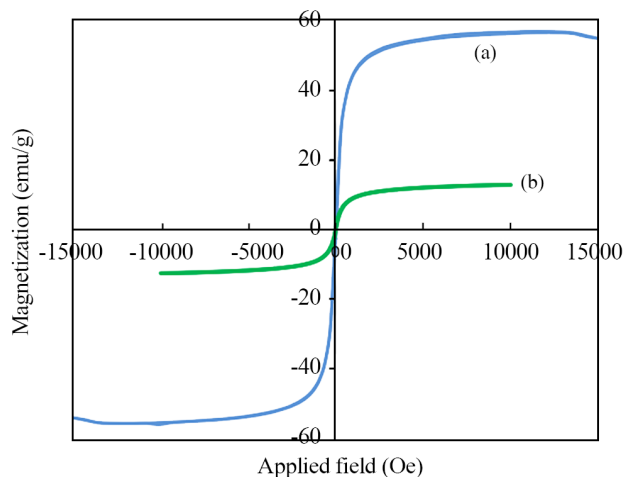
این برهم‌کنش باعث پراکندگی پایدارتر و کاهش تجمع نانوذرات در شبکه هیدروژل شده است. نتایج FE-SEM تغییر شایان توجهی را در شکل‌شناسی کاپا-کاراگینان نشان می‌دهد. وجود ساختارهای کروی و توزیع یکنواخت نانوذرات مغناطیسی در بستر هیدروژل نشان‌دهنده قابلیت فرایند سنتز در ایجاد یک هیدروژل نانوکامپوزیت با ویژگی‌های شکل‌شناسی بهبودیافته است. این بهبودها شامل پراکندگی یکنواخت نانوذرات و برهم‌کنش‌ها پایدار در بستر هیدروژل است که به کاربردهای گسترده در زمینه‌های زیست‌پزشکی، به‌ویژه در سامانه‌های دارورسانی و درمان زخم، کمک می‌کند.

بررسی الگوی پراش پرتو X

ماهیت بلوری نمونه‌ها با آزمون پراش پرتو X (XRD) بررسی شد و نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو X برای kC (شکل ۵(a))، یک پیک در 2θ حدود 8° و چند پراش ضعیف در محدوده 2θ ، 12° تا 35° نشان می‌دهد که به ساختار نیمه‌بلوری آن مربوط است [۳۴]. الگوی پراش پرتو X نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 پیک‌های مشخصی در 2θ برابر $30/61^\circ$ ، $35/99^\circ$ ، $43/27^\circ$

از نمونه کاپا-کاراگینان در شکل ۴ (b) نشان می‌دهد که سطح آن نسبتاً صاف و یکنواخت است، که به ماهیت ساختاری این پلی‌ساکارید مربوط می‌شود. این ویژگی می‌تواند بستر مناسبی برای فرایندهای پلیمرشدن پیوندی فراهم کند. اما در تصویر FE-SEM از نمونه kC-g-PAAm در شکل ۴ (c) مشاهده می‌شود، سطح نمونه دارای ساختارهای کروی متورم به‌طور یکنواخت روی سطح صاف کاپا-کاراگینان توزیع شده است. این تغییرات و مشاهده ساختارهای کروی می‌تواند به پلیمرشدن پیوندی پلی‌آکریل‌آمید (PAAm) به زنجیرهای kC مربوط بوده و نیز ناشی از ایجاد پیوندهای عرضی باشد [۱۲،۳۳].

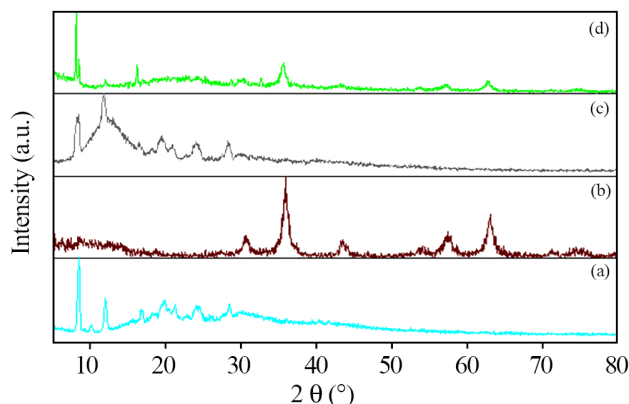
تصویر FE-SEM از نانوکامپوزیت kC-g-PAAm@ Fe_3O_4 در شکل ۴ (d) نشان می‌دهد، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به‌طور مؤثری در بستر هیدروژل kC-g-PAAm پراکنده شده‌اند و تجمع کمتری نسبت به نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در حالت خالص دارند. این پراکندگی بهبودیافته می‌تواند به برهم‌کنش گروه‌های هیدروکسیل سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با گروه‌های هیدروکسیل موجود در هیدروژل kC-g-PAAm از راه پیوند هیدروژنی نسبت داده شود.



شکل ۶- نتایج آزمون VSM نمونه‌های: (a) Fe_3O_4 و (b) $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$.

Fig. 6. The VSM results of (a) Fe_3O_4 and (d) $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$.

شکل ۶- نتایج آزمون VSM (vibrating sample magnetometer) اندازه‌گیری شد. منحنی‌های M-H برای نمونه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. این ویژگی‌ها نشان‌دهنده وجود خواص ابرپارامغناطیسی در تمام نمونه‌های بررسی شده هستند. مقدار مغناطش اشباع (saturation magnetization, M_s) نانوذرات Fe_3O_4 حدود $56/40 \text{ emu/g}$ اندازه‌گیری شد. در مقایسه، مقدار مغناطش اشباع برای نانوکامپوزیت هیدروژل $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ حدود $12/73 \text{ emu/g}$ است. این کاهش در مقدار مغناطش اشباع در نانوکامپوزیت نسبت به نانوذرات خالص Fe_3O_4 ، به دلیل توزیع نانوذرات مغناطیسی در بستر هیدروژل kC-g-PAAm و برهم‌کنش آن‌ها با شبکه هیدروژل است. قرارگرفتن نانوذرات مغناطیسی در بستر هیدروژل kC-g-PAAm به کاهش تجمع نانوذرات و بهبود پراکندگی آن‌ها در شبکه هیدروژل منجر شده است. این ویژگی‌ها نه تنها روی خواص مغناطیسی اثر می‌گذارند، بلکه به افزایش پایداری نانوذرات مغناطیسی در بستر هیدروژل نیز کمک می‌کنند. این ویژگی‌های مغناطیسی در کاربردهای زیست‌پزشکی، به‌ویژه در ترمیم زخم و دارورسانی، مفید هستند. هیدروژل‌های با پایه‌های زیست‌سازگار و خواص مغناطیسی می‌توانند بهبود عملکردهای درمانی را با تحریک‌های مغناطیسی و ایجاد بستر مناسب برای ترمیم بافت‌های آسیب‌دیده فراهم آورند. مقایسه نمودار VSM هیدروژل نانوکامپوزیتی $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ با سایر هیدروژل‌های مغناطیسی پایدار گزارش شده مانند نمونه‌های هیدروژل زیست‌نانوکامپوزیت نقطه کوانتومی گرافن مغناطیسی-کیتوسان (با اشباع مغناطیسی



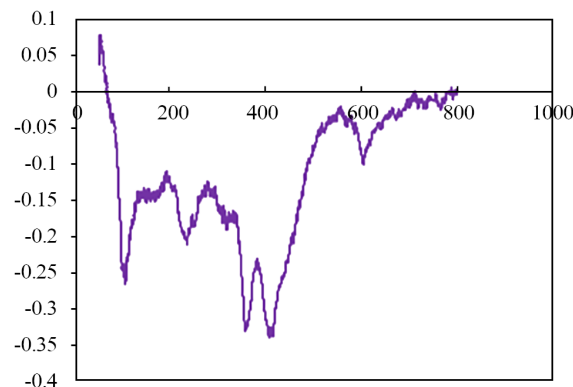
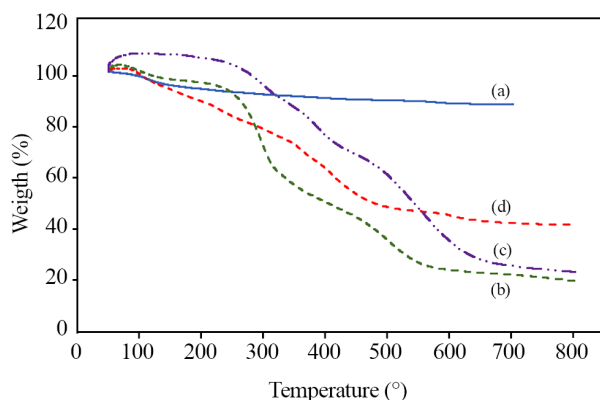
شکل ۵- الگوی XRD نمونه‌های: (a) Fe_3O_4 ، (b) kC، (c) kC-g-PAAm و (d) $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$.

Fig. 5. The XRD patterns of: (a) Fe_3O_4 , (b) kC, (c) kC-g-PAAm , and (d) $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$.

$54/18$ ، $57/53$ و $63/35^\circ$ نشان می‌دهد که می‌توان به شاخص‌های Miller (220) ، (311) ، (400) ، (422) ، (511) و (440) نسبت داد که به ساختار مکعبی بلورهای نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 مربوط هستند (شکل ۵ (b) [۳۵]). واضح است، تنها فاز قابل مشاهده Fe_3O_4 است و هیچ فاز دیگری مانند نتایج معمول فرایند هم‌رسوبی شیمیایی، $\text{Fe}(\text{OH})_3$ یا Fe_3O_4 وجود ندارد. در شکل ۵ (c)، مربوط به kC-g-PAAm پیک‌هایی در 2θ برابر $11/72$ ، $19/40$ ، 24 و $28/20^\circ$ قابل مشاهده است که به تغییرات انجام‌شده روی kC شامل پلیمرشدن پیوندی آکریل‌آمید روی زنجیر آن و ایجاد اتصال‌های عرضی نسبت داده می‌شود. افزون بر این، پهن‌شدگی پیک در محدوده 2θ (10° تا 20°) نیز به پلیمرشدن پیوندی مربوط است. الگوی پراش پرتو X، $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ افزون بر پیک‌های مشخص مربوط به kC-g-PAAm ، پیک‌های مربوط به نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 را با شدت کمتر نشان می‌دهد. این کاهش شدت پیک‌ها به دلیل توزیع نانوذرات مغناطیسی در بستر هیدروژل و اثر آن‌ها بر الگوی پراش XRD است. (شکل ۵ (d)). تحلیل XRD نشان می‌دهد، سنتز نانوکامپوزیت $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ به تغییرات شایان توجهی در ساختار بلوری kC منجر شده است و اثر این تغییرات در بهبود ویژگی‌های ساختاری و عملکردی هیدروژل نانوکامپوزیت شایان توجه است.

بررسی خواص مغناطیسی

خواص مغناطیسی نمونه‌های Fe_3O_4 و $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ در دمای اتاق با دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه اشباع



شکل ۷- آزمون TGA نمونه‌های: (a) Fe_3O_4 , (b) kC, (c) kC-g-PAAm, (d) kC-g-PAAm@ Fe_3O_4 و (e) آزمون DTGA نمونه kC-g-PAAm@ Fe_3O_4 .
Fig. 7. The TGA results of: (a) Fe_3O_4 , (b) kC, (c) kC-g-PAAm, (d) kC-g-PAAm@ Fe_3O_4 , and DTGA of kC-g-PAAm@ Fe_3O_4 .

در دماهای مشابه باعث کاهش وزن کمتری به دلیل برهم‌کنش بین زنجیرهای اصلی kC و زنجیرهای PAAm می‌شود. کاهش وزن آن تا 300°C تقریباً ۱۰٪ است. کاهش وزن از 300°C تا حدود 650°C ناشی از جدا شدن گروه‌های عاملی مختلف، جدا شدن پلی آکریل آمید از پلیمر طبیعی و در نهایت، تجزیه زنجیر اصلی پلیمر سنتزی و طبیعی است، زیرا هر دو بخش ماهیت آلی دارند. با وجود این، فرایندهای تجزیه گرمایی در کامپوزیت kC-g-PAAm-@ Fe_3O_4 کاملاً متفاوت از kC-g-PAAm است. بنابراین، ۲۳٪ از وزن هیدروژل kC-g-PAAm تا دمای 800°C حفظ شده است، اما در کامپوزیت مغناطیسی kC-g-PAAm-@ Fe_3O_4 حدود ۴۱٪ بود. این مقدار بیشتر وزن باقی‌مانده را می‌توان به وجود نانوذرات آهن مغناطیسی در بستر هیدروژل نسبت داد که به عنوان ماده معدنی با مقاومت گرمایی بسیار زیاد عمل می‌کند. نانوذرات Fe_3O_4 به دلیل ساختار بلوری و استحکام زیاد، پایداری گرمایی هیدروژل را بهبود می‌بخشد و از تخریب گرمایی زودهنگام آن جلوگیری می‌کنند. تحلیل TGA نشان می‌دهد، افزودن نانوذرات Fe_3O_4 به هیدروژل kC-g-PAAm موجب بهبود شایان توجهی در پایداری گرمایی آن شده است. پایداری گرمایی بیشتر می‌تواند به بهبود عملکرد و دوام هیدروژل‌ها در شرایط مختلف کمک کند.

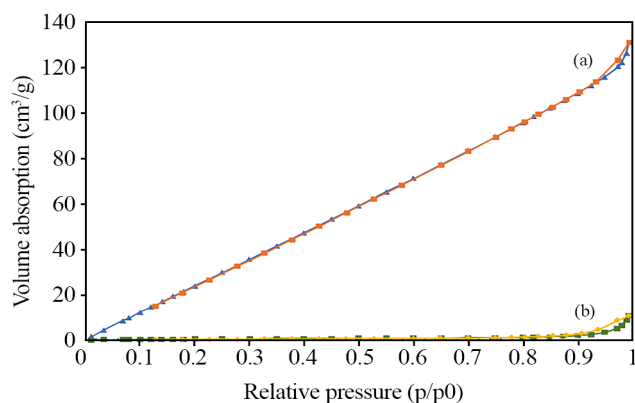
آزمون BET

از نظریه BET (Brunauer-Emmett-Teller) برای توصیف جذب فیزیکی مولکول‌های گاز بر سطح مواد و تخمین مساحت سطح ویژه مواد استفاده می‌شود. این نظریه مبنای روش تحلیلی در اندازه‌گیری خواص سطحی و تخلخل مواد است. در جدول ۱، مساحت سطح ویژه BET، حجم حفره و قطر متوسط حفره‌های kC-g-PAAm

($2/78 \text{ emu/g}$) [۳۶]، هیدروژل کربوکسی متیل سلولوز-خاک دیاتومه پیوندی (با اشباع مغناطیسی $7/8 \text{ emu/g}$) [۳۷]، آهن مغناطیسی بر پایه سدیم کربوکسی متیل سلولوز اصلاح شده با آکریل آمید و آکرلیک اسید (با اشباع مغناطیسی $0/35 \text{ emu/g}$) [۳۸] مشخص کرد، دارای اشباع مغناطیسی بیشتری است.

بررسی پایداری گرمایی

بررسی پایداری گرمایی گرمایی kC-g-PAAm، kC، Fe_3O_4 ، kC-g-PAAm@ Fe_3O_4 با آزمون گرمایزن سنجی (TGA) در محدوده دمایی 50°C تا 800°C انجام شد (شکل ۷). کاهش وزن کمتر از 200°C در مطالعه TGA همه نمونه‌ها به تبخیر مولکول‌های آب جذب شده یا حلال باقی‌مانده مربوط می‌شود. منحنی TGA برای نانوذرات آهن مغناطیسی کاهش وزن ۵٪ تا ۶٪ را نشان می‌دهد که با حذف مولکول‌های آب و اکسایش سطح آن مرتبط است. این پایداری گرمایی نسبی نانوذرات Fe_3O_4 نشان‌دهنده استحکام زیاد آن‌ها در برابر تجزیه گرمایی بوده که به دلیل ساختار بلوری و ترکیب شیمیایی پایدار آن‌هاست. رفتار تجزیه گرمایی kC در سه مرحله اتفاق می‌افتد. در مرحله اول کاهش ۱۰٪ وزن صمغ kC به دلیل تبخیر و حذف آب آن در دماهای کمتر از 200°C مشاهده می‌شود. در مرحله دوم، وزن kC در دمای 200°C - 320°C حدود ۵۰٪ کاهش می‌یابد که به جدا شدن گروه‌های عاملی از زنجیر اصلی پلیمر طبیعی مرتبط است. کاهش وزن در مرحله سوم ادامه می‌یابد، اما با شیب کمتر در محدوده دمایی 320°C تا 550°C که نتیجه تجزیه گرمایی یا تجزیه پیوندهای گلیکوزیدی و جداسازی زنجیرهای پلیمر از یکدیگر است. تقریباً ۳۰٪ از وزن kC تا دمای 800°C باقی می‌ماند. گرمانگاشت کامپوزیت kC-g-PAAm الگوی مشابهی با صمغ kC دارد، اما مقاومت کلی



شکل ۸- نمودار جذب-واجذب نیتروژن نمونه‌های: (a) $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ و (b) kC-g-PAAm
Fig. 8. The nitrogen adsorption/desorption isotherms of (a) kC-g-PAAm and (b) $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$.

نمونه kC-g-PAAm و ۲۰۸۰٪ برای نمونه $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ و پس از آن تا ۱۶۰ h این روند کاهشی است. نمونه دارای Fe_3O_4 مقدار تورم کمتری در مقایسه با نمونه kC-g-PAAm دارد. این رفتار را می‌توان به نقش نانوذرات آهن اکسید به‌عنوان پرکننده نسبت داد. نانوذرات Fe_3O_4 با ایجاد برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک هیدروژنی میان سطح خود و گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل و آمید در زنجیرهای پلیمری، حرکت زنجیرها را تا حدی محدود کرده و تراکم نسبی شبکه را افزایش می‌دهند، اما به دلیل ماهیت غیرکوالانسی این برهم‌کنش‌ها، اثر آن‌ها بر کاهش تورم محدود است. افزون بر این، اثرهای فضایی ناشی از وجود نانوذرات Fe_3O_4 نیز می‌تواند اثرگذار باشد؛ این نانوذرات با اشغال فضاهای خالی در ساختار شبکه پلیمری، از نفوذ حجم زیاد آب به داخل هیدروژل جلوگیری کرده و پایداری ساختاری آن را افزایش می‌دهند [۳۹،۴۰].

نتیجه بررسی تورم نمونه‌ها در محلول نمکی با غلظت‌های مختلف در شکل ۹ (b) نشان داده شد. تورم نمونه‌ها در محلول‌های نمکی سدیم کلرید با افزایش غلظت نمک کاهش می‌یابد، زیرا یون‌های Na^+ به دلیل اثر پوششی یون‌ها و کاهش اثر بارهای الکتریکی روی زنجیرهای پلیمری باعث کاهش فشار اسمزی بین داخل و خارج هیدروژل می‌شوند [۴۱]. در غلظت‌های کم نمک (مثلاً ۰/۱ مولار)، فشار اسمزی زیاد به تورم شایان توجه منجر می‌شود (۱۷۶۰ و ۱۵۲۰٪ برای نمونه‌های kC-g-PAAm و $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$)، اما در غلظت‌های بیشتر (۱ مولار)، تورم به حداقل مقدار می‌رسد (۸۰۰ و ۶۵۹٪ به ترتیب برای نمونه‌های kC-g-PAAm و $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$). نمونه دوم (دارای $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$)، (Fe_3O_4) .

جدول ۱- مساحت سطح، اندازه حفره و حجم حفره‌های نمونه‌های $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ و kC-g-PAAm .

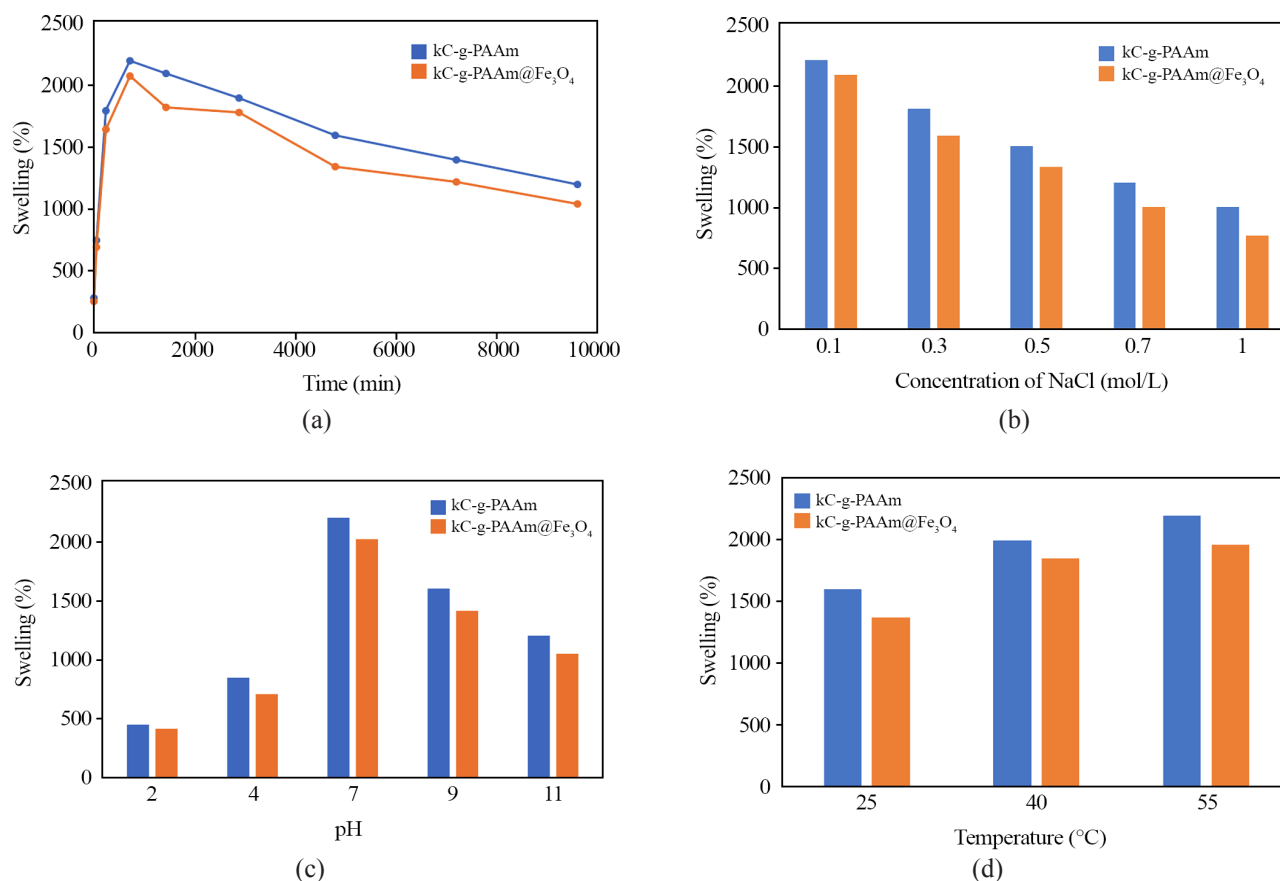
Table 1. The BET results of kC-g-PAAm and $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$.

Sample	Surface area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore size (nm)
kC-g-PAAm	200.553	0.186	37.058
$\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$	2.361	0.008	137.490

نانوکامپوزیت هیدروژل $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ براساس نظریه BJH (Barrett Joyner Halenda) خلاصه شده است. هر دو ماده حلقه‌های پس‌ماند (hysteresis) ناچیزی در هم‌دماهای جذب-واجذب نشان دادند که حاکی از آن است، ابعاد حفره‌ها در محدوده میکرو-حفره‌ها قرار دارد (شکل ۸). این ویژگی‌ها به‌ویژه برای درک برهم‌کنش‌ها سطحی و قابلیت‌های جذب مواد در سامانه‌های هیدروژلی مهم هستند. در همین فشارها، مساحت سطحی $200/55 \text{ m}^2/\text{g}$ برای kC-g-PAAm مشاهده شد که افزایش بسیار شایان توجهی را نسبت به مساحت سطحی که قبلاً برای kC تنها گزارش شده ($2/69 \text{ m}^2/\text{g}$) است، نشان داده است. این افزایش چشمگیر را می‌توان به پیوند PAAm در طول زنجیر پلیمری kC و ایجاد شبکه هیدروژلی سه‌بعدی با استفاده از بیس‌آکریل‌آمید به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده میان زنجیرهای پلیمری نسبت داد. شبکه سه‌بعدی ایجادشده به افزایش سطح تماس و تخلخل کمک کرده و بنابراین مساحت سطح ویژه را به‌طور شایان توجهی افزایش می‌دهد. مساحت سطح BET برای نانوکامپوزیت هیدروژل $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ برابر $2/36 \text{ m}^2/\text{g}$ و کمتر از kC-g-PAAm بوده که ممکن است، به دلیل پرشدن بخشی از تخلخل‌های هیدروژل به‌کمک نانوذرات آهن مغناطیسی باشد. نانوذرات Fe_3O_4 که به‌طور یکنواخت در هیدروژل توزیع شده‌اند، می‌توانند بخشی از فضای داخلی هیدروژل را اشغال کنند و موجب کاهش مساحت سطح ویژه شوند.

بررسی تورم هیدروژل‌ها

یکی از ویژگی‌های مهم هیدروژل‌ها، ظرفیت نگهداری و جذب آب زیاد آن است. شکل ۹ (a) بررسی رفتار تورمی نمونه‌های هیدروژل kC-g-PAAm و $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ را در محیط‌های آبی برحسب زمان نشان می‌دهد. نتیجه این آزمایش مشخص کرد، تورم هر دو نمونه با گذشت زمان تا ۲۴ h افزایش یافته است (۲۲۰٪ برای



شکل ۹- بررسی رفتار تورمی نمونه‌های kC-g-PAAm و kC-g-PAAm@Fe₃O₄: (a) تورم در آب مقطر برحسب زمان، (b) رفتار تورمی در غلظت‌های مختلف محلول سدیم کلرید، (c) اثر pH (اسیدی، خنثی و بازی) بر تورم و (d) اثر دمای محیط (۲۵، ۴۰ و ۵۵ °C) بر تورم.

Fig. 9. The results of the swelling behavior of kC-g-PAAm and kC-g-PAAm@Fe₃O₄: (a) swelling in distilled water, (b) swelling results in the salt solution, (c) the effect of pH on swelling, and (d) the effect of temperature on swelling (25, 40, and 55 °C).

منجر می‌شود. در محیط خنثی (pH=۷)، گروه‌های سولفات به‌طور عمده در حالت یونی ($-\text{OSO}^-$) باقی می‌مانند و دافعه بین زنجیرهای پلیمری به حداکثر مقدار می‌رسد، در این شرایط شبکه هیدروژل تمایل به انبساط دارد تا دافعه را به حداقل برساند. در نتیجه، جذب آب و تورم را افزایش می‌یابد و به بیشترین مقدار می‌رسد (۲۲۰۰ و ۲۰۸۰٪ برای نمونه kC-g-PAAm و kC-g-PAAm@Fe₃O₄، به ترتیب). در محیط بازی (pH برابر ۹ و ۱۱)،

برهم‌کنش یون‌های هیدروکسید ($-\text{OH}$) با گروه‌های هیدروکسیل و سولفات موجود در ساختار، باعث کاهش نسبی فشار اسمزی و کاهش دافعه‌های یونی می‌شود. این اثر تورم را در pH=۱۱ کاهش می‌دهد. نمونه kC-g-PAAm@Fe₃O₄ به دلیل وجود نانوذرات مغناطیسی، در تمام محیط‌های pH، تورم کمتری نشان می‌دهد، زیرا انعطاف‌پذیری شبکه محدودتر است. این نتایج اهمیت گروه‌های

در هر غلظت نمک، تورم کمتری دارد، زیرا نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 انعطاف‌پذیری شبکه را کمی کاهش می‌دهد. این رفتار نشان می‌دهد، هیدروژل‌ها در محیط‌های شیمیایی حساس به یون، به‌ویژه در آزادسازی کنترل‌شده دارو، عملکرد متفاوتی دارند و نمونه kC-g-PAAm@Fe₃O₄ پایداری بیشتری در محیط‌های نمکی ارائه می‌دهد. ارزیابی تورم نمونه‌های تهیه‌شده در محیط آبی و در چند pH نیز انجام شد و نتیجه در شکل ۹ (d) نشان داده شده است. تورم هیدروژل‌ها در محیط‌های با pH مختلف به خواص شیمیایی گروه‌های عاملی آن‌ها، شامل مقدار قابل توجهی گروه‌های هیدروکسیل ($-\text{OH}$)، آمید ($-\text{CONH}$) و نیز گروه‌های سولفات ($-\text{OSO}^-$) وابسته است. در محیط اسیدی (pH برابر ۲ و ۴) گروه‌های هیدروکسیل و آمید در حالت خنثی باقی می‌مانند و گروه‌های سولفات تا حدی پروتون‌دار شده که به کاهش دافعه الکتروستاتیکی بین زنجیرهای پلیمری و کاهش تورم

جدول ۲- مقایسه برخی از ویژگی‌های نانوکامپوزیت $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ با سایر هیدروژل‌های مغناطیسی مشابه.

Table 2. Comparison of several properties of the $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ with other similar magnetic hydrogels.

Sample	Magnetic Saturation (emu/g)	Thermal stability	Swelling	Ref.
$\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$	12.73	41% up to 800°C	2080%	This work
Magnetic graphene quantum dot/chitosan	2.87	-	90%	[42]
CMC/diatomaceous earth grafted with acrylamide	7.8	45% up to 800°C	120 g/g	[37]
Sodium CMC using acrylamide and acrylic acid	0.35	40% up to 600°C	200 g/g	[38]
Magnetic CD/cellulose	15	-	15.6 g/g	[43]
Gelatin-based magnetic hydrogels	26	30% up to 650°C	900%	[44]

نتیجه‌گیری

پلیمر طبیعی صمغ کاپا-کاراگینان با پلیمر سنتزی پلی‌آکریل‌آمید و نیز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ترکیب شد و نانوکامپوزیت دوستدار محیط‌زیست تهیه شد. نانوکامپوزیت تهیه‌شده، $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ ، مطابق آزمون‌های شناسایی و مشخصه‌یابی دارای ویژگی‌هایی مطلوب از همه اجزای سازنده نظیر زیست‌سازگاری، آب‌دوستی، تخلخل زیاد، خواص ساختاری مطلوب، مقاومت گرمایی شایان توجه و نیز ویژگی پارامغناطیسی نشان داده‌شده است. پلیمرشدن پیوندی آکریل‌آمید روی کاپا-کاراگینان و واکنش اتصال‌های عرضی به ایجاد هیدروژل چندمنظوری سه‌بعدی منجر شد. قراردادن نانوذرات Fe_3O_4 در شبکه هیدروژل kC-g-PAAm حین فرایند پلیمرشدن و واکنش اتصال‌های عرضی موجب ایجاد سامانه جاذب ابرپارامغناطیس شد. نتایج آزمایش‌های تورمی نشان داد، نمونه kC-g-PAAm ، حداکثر ۲۲۰۰٪ و نمونه $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ حدود ۲۰۸۰٪ در آب مقطر جذب کردند. اما، وجود نانوذرات Fe_3O_4 به‌عنوان پرکننده و به‌طور عمده از برهم‌کنش‌های هیدروژنی با زنجیرهای پلیمری هیدروژل تا حدی انعطاف‌پذیری شبکه را محدود کرده، تورم را کمی کاهش داده است. همچنین، محتوای ژل باقی‌مانده پس از بازیابی برای نمونه‌های بدون نانوذرات و دارای نانوذرات به‌ترتیب ۷۴٪ و ۸۱٪ گزارش شد که بیانگر افزایش استحکام شبکه با وجود نانوذرات است. این نانوکامپوزیت چندمنظوری دوستدار محیط‌زیست می‌تواند کاربردهای گسترده‌ای در زمینه زیست‌پزشکی داشته باشد.

عاملی خاص هیدروژل را در تنظیم رفتار تورم در محیط‌های pH مختلف و کاربردهای زیستی و صنعتی مشخص می‌کند [۴۰]. در پایان اثر دما بر تورم هیدروژل‌ها نیز جداگانه ارزیابی و آزمایش شد. نتیجه آزمایش‌ها در سه دمای ۲۵، ۴۰ و ۵۵ °C در شکل در شکل ۹ (d) قابل مشاهده است. تورم هیدروژل‌ها در دماهای مختلف تحت اثر انرژی گرمایی و ساختار شبکه پلیمری قرار دارد. با افزایش دما، انرژی جنبشی مولکول‌های آب بیشتر شده و نفوذ آن‌ها به داخل شبکه هیدروژل آسان می‌شود، در نتیجه تورم افزایش می‌یابد. افزون بر این، افزایش دما باعث کاهش برهم‌کنش‌های آب‌گریز میان زنجیرهای پلیمری می‌شود که انعطاف‌پذیری و جذب آب را بهبود می‌بخشد. در نانوکامپوزیت، $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ که دارای نانوذرات Fe_3O_4 است، چگالی بیشتر شبکه، تورم را در مقایسه با نمونه‌های بدون نانوذرات کمی محدودتر می‌کند. اگرچه تورم معمولاً تا ۵۵ °C افزایش می‌یابد، در دماهای بسیار زیاد، کاهش فشار اسمزی و چگالی شبکه ممکن است، باعث کاهش دوباره تورم شود. این رفتار در طراحی سامانه‌های حساس به دما، مانند دارورسانی کنترل‌شده اهمیت زیادی دارد. در جدول ۲، ویژگی‌های نانوکامپوزیت هیدروژل ساخته‌شده $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ با برخی هیدروژل‌های مشابه مقایسه شده است. نانوکامپوزیت $\text{kC-g-PAAm@Fe}_3\text{O}_4$ دارای تورم زیاد (۲۰۰٪)، مغناطیس اشباع مناسب (۱۲/۷۳ emu/g) و پایداری گرمایی زیاد (۴۱٪ تا دمای ۸۰۰ °C) است. این مقایسه نشان می‌دهد، هیدروژل طراحی‌شده از جذب آب، پایداری گرمایی و نیز اشباع مغناطیسی مناسبی برخوردار است.

عاملی فعال مانند تعداد زیاد گروه‌های هیدروکسیل، آمید، سولفات، ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی، تخلخل نسبتاً خوب و قابلیت بازیابی دوباره می‌تواند به عنوان جاذب کارآمد زیست‌سازگار و اقتصادی در حذف آلاینده‌های فلزی و آلی (آفت‌کش‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها و رنگ‌ها) کاربردهای گسترده‌ای داشته باشد.

حامی مالی

این پژوهش با حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) برگرفته‌شده از طرح شماره ۴۰۲۶۰۱۴ انجام شده است.

مراجع

- Nobakht-Asl F. and K.-T., Synthesis and Characterization of Magnetic Nanocomposite Hydrogels Based on Modified Xanthan Gum, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **35**, 33-38, 2017.
- Attar-Seydi S.S. and Mokhtari M., Preparation and Characterization of Gelatin-Poly(vinyl alcohol) Hydrogel for Fluvoxamine Maleate Delivery, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **42**, 19-29, 2024.
- Dabbaghi A., Jamshidi H., Zohuriaan-Mehr M.J., and Kabiri K., Ramazani A., Biobased Acids in Production of Hybrid Superabsorbent Polymer Hydrogels: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 207-231, 2021.
- Polat T.G., Duman O., and Tunç S., Agar/ κ -Carrageenan/Montmorillonite Nanocomposite Hydrogels for Wound Dressing Applications, *Int. J. Biol. Macromol.*, **164**, 4591-4602, 2020.
- Karoyo A.H. and Wilson L.D., A Review on the Design and Hydration Properties of Natural Polymer-Based Hydrogels, *Materials (Basel)*, **14**, 1-36, 2021.
- Afrouzi F.H., Abdouss M., Zare E.N., Rezvani Ghomi E., Mahmoudi Sh., and Esmaeely Neisiany R., Metal-Organic Framework-Hydrogel Composites as Emerging Platforms For Enhanced Wound Healing Applications: Material Design, Therapeutic Strategies, and Future Prospects, *Coord. Chem. Rev.*, **524**, 216330, 2025.
- Bao Z., Xian C., Yuan Q., Liu G., and Wu J., Natural Polymer Based Hydrogels with Enhanced Mechanical Performances: Preparation, Structure, and Property, *Adv. Healthc. Mater.*, **8**, e1900670, 2019.
- Hafezi M., Khorasani S.N., Khalili S., and Neisiany R.E., Self-Healing Interpenetrating Network Hydrogel Based on GelMA/Alginate/Nano-Clay, *Int. J. Biol. Macromol.*, **242**, 124962, 2023.
- Pereira A.G.B., Rodrigues F.H.A., Paulino A.T., Martins A.F., and Fajardo A.R., Recent Advances on Composite Hydrogels Designed for the Remediation of Dye-Contaminated Water and Wastewater: A Review, *J. Clean. Prod.*, **284**, 124703, 2021.
- Pahlevanneshan Z., Deypour M., Kefayat A., Rafienia M., Sajkiewicz P., Esmaeely Neisiany R., and Enayati M.S., Polyurethane-Nanolignin Composite Foam Coated with Propolis as a Platform for Wound Dressing: Synthesis and Characterization, *Polymers (Basel)*, **13**, 3191, 2021.
- Mehdi Salehi M., Rajabi K., Hassanzadeh Afrouzi F., Ganjali F., Maleki A., and Nazarzadeh Zare E., Highly Efficient Remediation of Chlorpyrifos and Malachite Green by an SBA-15 Incorporated Guar Gum-Grafted-Poly(acrylic acid)/Cobalt Ferrite Matrix for Water Purification, *Arab. J. Chem.*, **17**, 105751, 2024.
- Hassanzadeh-Afrouzi F., Maleki A., and Zare E.N., Novel Eco-Friendly Acacia Gum-Grafted-Polyamidoxime@Copper Ferrite Nanocatalyst for Synthesis of Pyrazolopyridine Derivatives, *J. Nanostructure Chem.*, **13**, 451-462, 2023.
- Mokhtari H., Tavakoli S., Safarpour F., Kharaziha M., Bakhsheshi-Rad H.R., Ramakrishna S., and Berto F., Recent Advances in Chemically-Modified and Hybrid Carrageenan-Based Platforms for Drug Delivery, Wound Healing, and Tissue Engineering, *Polymers (Basel)*, **13**, 1744, 2021.
- Hassanzadeh-Afrouzi F., Forouzandeh-Malati M., Ganjali F., Mehdi Salehi M., Maleki A., and Nazarzadeh Zare E., Carrageenan-Grafted-Poly(acrylamide) Magnetic Nanocomposite

- Modified with Graphene Oxide for Ciprofloxacin Removal from Polluted Water, *Alexandria Eng. J.*, **82**, 503-517, 2023.
15. Salehi M.M., Hassanzadeh-Afruzi F., Heidari G., Maleki A., Nazarzadeh Zare E., In Situ Preparation of MOF-199 into the Carrageenan-Grafted-Polyacrylamide@ Fe_3O_4 Matrix for Enhanced Adsorption of Levofloxacin and Cefixime Antibiotics from Water, *Environ. Res.*, **233**, 116466, 2023.
 16. Meena R., Prasad K., Mehta G., and Siddhanta A.K., Synthesis of the Copolymer Hydrogel κ -Carrageenan-Graft-PAAm: Evaluation of Its Absorbent and Adhesive Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5144-5152, 2006.
 17. Gupta A.K. and Gupta M., Synthesis and Surface Engineering of Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications, *Biomaterials*, **26**, 3995-4021, 2005.
 18. Sun C., Lee J.S.H., and Zhang M., Magnetic Nanoparticles in MR Imaging and Drug Delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **60**, 1252-1265, 2008.
 19. Shen Z., Wu A., and Chen X., Iron Oxide Nanoparticle Based Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging, *Mol. Pharm.*, **14**, 1352-1364, 2017.
 20. Rezanejad-Borji Q. and Hosseini S.S., Synthesis of Iron Nanocomposite Hydrogel and Investigation of the Release of Anticancer Drug Doxorubicin, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **38**, 67-78, 2019.
 21. Li J., Celiz A.D., Yang J., and Yang Q., Wamala I., Whyte W., Seo B.R., Vasilyev N.V., Vlassak, Suo Z., and Mooney D.J., Tough Adhesives for Diverse Wet Surfaces, *Science*, **357**, 378-381, 2017.
 22. Fahmy H.M., Aly A.A., Sayed S.M., and Abou-Okeil A., κ -carrageenan/Na-Alginate Wound Dressing with Sustainable Drug Delivery Properties, *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 1793-1801, 2021.
 23. Özbaş Z., Özkahraman B., Bayrak G., Kılıç Süloğlu A., Perçin I., Boran F., and Tamahkar E., Poly(vinyl alcohol)/(hyaluronic acid-g-kappa-carrageenan) Hydrogel as Antibiotic-Releasing Wound Dressing, *Chem. Pap.*, **75**, 6591-6600, 2021.
 24. Yilmaz-Ayktut D., Torkay G., Kasgoz A., Shin S.R., Bal-Ozturk A., and Deligoz H., Injectable and Self-Healing Dual Crosslinked Gelatin/Kappa-Carrageenan Methacryloyl Hybrid Hydrogels via Host-Guest Supramolecular Interaction for Wound Healing, *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, **111**, 1921-1937, 2023.
 25. Deng Y., Huang M., Sun D., Hou Y., Li Y., Dong T., Wang X., Zhang L., and Yang W., Dual Physically Cross-Linked κ -Carrageenan-Based Double Network Hydrogels with Superior Self-Healing Performance for Biomedical Application, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 37544-37554, 2018.
 26. Hassanzadeh-Afruzi F., Dogari H., Esmailzadeh F., Maleki A., Magnetized Melamine-Modified Polyacrylonitrile (PAN@ melamine/ Fe_3O_4) Organometallic Nanomaterial: Preparation, Characterization, and Application as a Multifunctional Catalyst in the Synthesis of Bioactive Dihydropyrano [2,3-c]Pyrazole and 2-Amino-3-cya, *Appl. Organomet. Chem.*, **35**, 2021.
 27. Lakouraj M.M., Hasanazadeh F., and Zare E.N., Nanogel and Super-Paramagnetic Nanocomposite of thiacalix[4]arene Functionalized Chitosan: Synthesis, Characterization and Heavy Metal Sorption, *Iran. Polym. J.*, **23**, 933-945, 2014.
 28. Beigi P., Ganjali F., Hassanzadeh-Afruzi F., Salehi M.M., and Maleki A., Enhancement of Adsorption Efficiency of Crystal Violet and Chlorpyrifos Onto Pectin Hydrogel@ Fe_3O_4 -Bentonite as a Versatile Nanoabsorbent, *Sci. Rep.*, **13**, 10764, 2023.
 29. Tabatabaieian R., Dinari M., and Aliabadi H.M., Cross-Linked Bionanocomposites of Hydrolyzed Guar Gum/Magnetic Layered Double Hydroxide as an Effective Sorbent for Methylene Blue Removal, *Carbohydr. Polym.*, **257**, 117628, 2021.
 30. Hassanzadeh-Afruzi F., Salehi M.M., Ranjbar G., Esmailzadeh F., Hanifehnejad P., Azizi M., Eshtrati Yeganeh F., and Maleki A., Utilizing Magnetic Xanthan Gum Nanocatalyst for the Synthesis of Acridindion Derivatives via Functionalized Macrocyclic Thiacalix[4]arene, *Sci. Rep.*, **13**, 22162, 2023.
 31. Wang W.-N., Widiyastuti W., Wuled Lenggoro I., Oh Kim T., Okuyama K., Photoluminescence Optimization of Luminescent Nanocomposites Fabricated by Spray Pyrolysis of a Colloid-Solution Precursor, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, J121, 2007.
 32. Akhtar K., Khan S.A., Khan S.B., and Asiri A.M., Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, In *Handbook of Materials Characterization*, Springer International, Cham, 113-145, 2018.
 33. Hassanzadeh-Afruzi F., Maleki A., and Zare E.N., Efficient Remediation of Chlorpyrifos Pesticide from Contaminated Water by Superparamagnetic Adsorbent Based on Arabic Gum-Grafted-Polyamidoxime, *Int. J. Biol. Macromol.*, **203**, 445-456, 2022.
 34. Zheng Y., Yang J., Yang R., Wang A., Deng B., Peng F., Peng Y., He L., and Fu L., Novel Carrageenan/Reduced Graphene Oxide/Ag Composite as Adsorbent for Removal Methylene Blue from Aqueous Solution, *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, **10**, 349-357, 2015.

35. Fanourakis S.K., Barroga S.Q., Perez J.V.D., He L., Rodrigues D.F., In Situ Polymerization of Polypyrrole and Polyaniline on the Surface of Magnetic Molybdenum Trioxide Nanoparticles: Implications for Water Treatment, *ACS Appl. Nano Mater.*, **4**, 12415–12428, 2021.
36. Poursadegh H., Barzegarzadeh M., and Amini-Fazl M.S., Magnetic Graphene Quantum Dot/Chitosan Bionanocomposite Hydrogel Beads for Drug Delivery System: Synthesis and Application, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 409-420, 2023.
37. Ghasemzadeh Mohammadi H., Jamshidbeigi S., and Dargahi M., Nanomagnetic Hydrogels Based on Carboxymethylcellulose/Diatomaceous Earth Grafted with Acrylamide for Adsorption of Cationic Crystal Violet Dye. *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 171-185, 2018.
38. Geramipour M. and Bardajee G.R., Synthesis and Characterization of Iron Magnetic Nanocomposite Hydrogel Based on Modified Sodium Carboxymethyl Cellulose Using Acrylamide and Acrylic Acid and Investigation of Drug Delivery Properties. *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 265-275, 2016.
39. Mahmoudian M. and Zambili F., Investigation of Self-Healing Properties of Natural Nanocomposite Hydrogels Modified with Polyacrylamide for Medical Applications, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **42**, 31-44, 2024.
40. Pourjavadi A., Bassampour Z., Ghasemzadeh H., Nazari M., Zolghadr L., Hosseini S.H., Porous Carrageenan-g-Polyacrylamide/Bentonite Superabsorbent Composites: Swelling and dye Adsorption Behavior. *J. Polym. Res.*, **23**, 1-10, 2016.
41. Seyrani R. and Marandi G.B., Carrageenan-Based Hydrogel Nanocomposites Prepared in Presence of Carbon Nanotubes and Their Adsorption of Brilliant Green, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 517-528, 2016.
42. Poursadegh H., Barzegarzadeh M., and Amini-Fazl M.S., Magnetic Graphene Quantum Dot/Chitosan Bionanocomposite Hydrogel Beads for Drug Delivery System: Synthesis and Application, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 409-420, 2023.
43. Lin F., Zheng J., Guo W., Zhu Z., Wang Z., Dong B., Lin Ch., Huang B. and Lu B., Smart Cellulose-Derived Magnetic Hydrogel with Rapid Swelling and Deswelling Properties for Remotely Controlled Drug Release, *Cellulose*, **26**, 6861-6877, 2019.
44. Helminger M., Wu B., Kollmann T., and Benke D., Schwahn D., Pipich V., Faivre D., Zahn D., and Cölfen H., Synthesis and Characterization of Gelatin-Based Magnetic Hydrogels, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 3187-3196, 2014.