

بررسی خواص خود ترمیمی هیدروژل‌های نانوجندسازه طبیعی اصلاح شده با پلی آکرلامید با کاربردهای پزشکی

فاطمه زنبیلی، مهدی محمودیان*

گروه نانوفناوری، دانشکده شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

چکیده: خاصیت خود ترمیمی، به توانایی یک ماده‌ی برای ترمیم آسیب و بازیابی عملکرد اولیه خود به صورت ذاتی یا غیر ذاتی، اشاره دارد. در این مطالعه، از ماده‌ی آب‌دوست طبیعی ثعلب، به عنوان ماده‌ی اولیه برای تهیه‌ی هیدروژل‌ها و از روش بسپارش رادیکالی آزاد، جهت بهبود خواص و اصلاح آن‌ها، استفاده شد. سپس نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 سنتز گردید و در ماتریس هیدروژل‌هایی که دارای خاصیت خود ترمیمی بودند، وارد شد. ساختار هیدروژل‌های سنتز شده با انجام آنالیزهای FT-IR، FE-SEM و پایداری حرارتی آن‌ها با انجام آنالیز TGA تعیین گردید. درصد تورم نمونه‌های هیدروژل در شرایط مختلف اندازه گیری شد. خواص خود ترمیمی هیدروژل‌ها، نیز مورد بررسی قرار گرفت. اصلاح هیدروژل ثعلب با استفاده از پلی آکرلامید و افزودن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به ساختار آن، باعث بهبود درصد جذب آب و خواص خود ترمیمی شد؛ به طوری که هیدروژل نانوجندسازه ثعلب اصلاح شده با پلی آکرلامید و دارای ۷٪ وزنی نانوذرات Fe_3O_4 دارای بیشترین میزان درصد تورم (۲۳۳۵٪) پایداری حرارتی بالا (حدود ۵۵۰ درجه‌ی سلسیوس)، خاصیت خود ترمیم شونده‌ی سریع (بعد از گذشت ۳۰-۳۵ دقیقه در دمای محیط)، مقادیر محتوای ژل (Gel content value) برابر با ۸۱٪، می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: هیدروژل‌های خود ترمیم شونده، نانوکامپوزیت، بسپارش رادیکالی آزاد

KEYWORDS: Self-healing hydrogels, Nanocomposites, Polymer-modified hydrogels, Free radical polymerization method

مقدمه

شونده می‌توانند ناحیه آسیب دیده را ترمیم و خواص مکانیکی اولیه خود را بازیابی کنند [۱].

هیدروژل‌ها دسته‌ای از مواد با زنجیره‌های پلیمری آب‌دوست هستند که این زنجیره‌ها توسط اتصالات عرضی، به یکدیگر متصل شده و ساختار شبکه‌ای سه بعدی را بوجود آورده‌اند. وجود اتصالات

بروز آسیب، نقطه شروع هرگونه تخریب و خسارت در یک سیستم است. مکانیسم اساسی که مواد خود ترمیم شونده بر مبنای آن عمل می‌کنند، در سامانه‌های زیستی موجودات زنده، قابل مشاهده است. در طبیعت، فرایند ترمیم، با انتقال سریع عامل ترمیم به محل آسیب دیده و بازسازی آن صورت می‌گیرد. مواد خود ترمیم

* عهده‌دار مکاتبات

+E- mail: m.mahmoudian@urmia.ac.ir

یکی از محدودیت‌های اساسی هیدروژل‌ها، استحکام ساختاری و پایداری حرارتی کم است که می‌توان این خواص را با سنتز نانوکامپوزیت‌های بر پایه هیدروژل خودترمیم شونده بهبود و حتی رفع نمود. در اکثر انواع هیدروژل‌ها، با بهره‌گیری از روش‌های اصلاح و عامل‌دار کردن، امکان تنظیم خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی و افزودن خواص ویژه، فراهم می‌شود [۵]. سیروس‌آذر و همکاران در یک کار پژوهشی نوعی هیدروژل نانوکامپوزیتی با استفاده از پلیمر آبدوست پلی وینیل الکل و خاک رس مونت موریلونیت آبدوست اصلاح نشده را سنتز نمودند. بر اساس نتایج حاصل بیان شد که نوع و میزان خاک رس دو متغیر اساسی در تعیین خواص مکانیکی این نوع هیدروژل‌ها می‌باشد که با انتخاب مناسب این متغیرها می‌توان به هیدروژل‌هایی با استحکام و خواص مکانیکی مطلوب دست یافت [۷].

تفتی و همکاران نیز سنتز نانوذرات نقره را به منظور اصلاح و بهبود خواص هیدروژل پلی وینیل پیرولیدین (PVP) و کاربرد آن به‌عنوان زخم‌پوش را انجام دادند. وجود نانوذرات نقره در ساختار این نوع هیدروژل‌ها، سبب ایجاد خاصیت ضد میکروبی شده و استفاده از آن‌ها را در درمان زخم‌های عفونی امکان‌پذیر می‌سازد [۸]. صادقی و قبالی، پژوهشی مروری در زمینه هیدروژل کیتوسان-وانیل و کاربردهای آن انجام دادند؛ نتایج مطالعات نشان می‌دهد که استفاده از وانیل به‌عنوان یک ماده طبیعی، امن، ضد بو، ضد سرطان و ضد باکتری در این نوع هیدروژل‌ها، سبب افزایش این خواص و همچنین خواص مکانیکی هیدروژل حاصل خواهد شد [۹].

در مطالعات ذکر شده اخیر بهبود خواص هیدروژل‌ها با بکارگیری انواع نانوذرات و سایر ترکیبات صورت گرفته است اما توجه چندانی به بررسی کارایی ترمیم هیدروژل‌ها از طریق استفاده از نانوذرات و یا سایر ترکیبات و امکان بازیابی و مصرف چند باره آن‌ها نشده است.

توکلی‌زاده و همکاران در سال ۲۰۲۱ هیدروژل ترکیبی از پلیمر سنتزی طبیعی، مبتنی بر ثعلب/پل وینیل الکل را طراحی و سنتز نموده‌اند. در این هیدروژل‌ها خاصیت خودترمیمی در نتیجه وجود پیوندهای هیدروژنی، اتصالات عرضی آزومتین بین زنجیره‌های ثعلب اکسید شده و اصلاح شده با با اتیلن دی آمین ایجاد می‌شود. هیدروژل به دست آمده دارای خواص مکانیکی عالی و استحکام چسبندگی بسیار بالایی است [۱۰]. ترکیبی از هیدروژل‌های خود ترمیم شونده با ساختارهای نانو، می‌تواند منجر به طراحی و سنتز هیدروژل‌های نانوچندسازه با خواص منحصر به فرد شود [۱۱].

عرضی کووالانسی، موجب ایجاد قابلیت جذب آب در هیدروژل‌ها می‌شود. هیدروژل‌ها ظرفیت جذب آب و سیالات زیستی بالایی داشته و شکل‌پذیر و کشسان هستند [۲] و به دلیل داشتن خواص بی‌نظیری مانند؛ زیست تخریب‌پذیری و پاسخگویی به محرک‌هایی مانند نور، pH، دما، میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی، دارای کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف هستند [۳].

هیدروژل‌ها را می‌توان بر اساس منشا ترکیبات ساختاری به دو دسته، هیدروژل‌های طبیعی و سنتزی طبقه بندی کرد. دو گروه مهم از پلیمرهای طبیعی که برای تهیه‌ی هیدروژل‌های طبیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند، شامل پروتئین‌ها؛ مانند کلاژن، فیبرین و ژلاتین و پلی ساکاریدها؛ مانند ثعلب، نشاسته، سلولز، کیتوسان، آلژینات، آگاروز و... هستند. ثعلب از آسیاب کردن غده‌های ریشه خشک شده گونه‌های ارکید و وحشی، پس از انجام عملیات خاصی به دست می‌آید. این پلی ساکارید گیاهی به‌عنوان یک پلیمر طبیعی شناخته می‌شود و در ساختار خود دارای گروه‌های آبدوست است. هیدروژل‌های طبیعی دارای خاصیت زیست سازگاری و زیست تخریب‌پذیری هستند ولی نسبت به هیدروژل‌های سنتزی از استحکام مکانیکی کمتری برخوردارند. جهت سنتز هیدروژل‌های سنتزی که برای مصارف تجاری تهیه می‌شوند، از روش‌های شیمیایی استفاده می‌شود [۴].

پورجوادی و همکاران در سال ۲۰۰۸ هیدروژل‌های پلی (اکریلیک اسید) پیوند شده روی ثعلب با قابلیت جذب آب عالی در شرایط خنثی را برای اولین بار با موفقیت سنتز کردند. اثر متغیرهای واکنش برای دستیابی به حداکثر ظرفیت تورم مورد بررسی قرار گرفت. پرسولفات آمونیوم به‌عنوان آغازگر محلول در آب و متیلن بیس آکریلامید به‌عنوان یک عامل اتصال عرضی مناسب استفاده شد و بهترین شرایط سنتز توصیف شد [۵].

پورجوادی و همکاران در سال ۲۰۰۹ سنتز و رفتار تورم یک هیدروژل سوپرجاذب جدید مبتنی بر سیلپ طبیعی پیوند شده با پلی آکریلامید مورد بررسی قرار دادند. بیوپلیمر هیدروژل فوق جاذب جدید از طریق پیوند متقابل رادیکال و کوپلیمریزاسیون پیوندی مونومر آکریلامید بر روی ساختار ثعلب سنتز شد. با توجه به جذب آب هیدروژل، بهترین شرایط سنتز گزارش شده است. [۲۰].

همچنین در سال ۲۰۱۵ یک هیدروژل سوپرجاذب میکرو/نانو متخلخل جدید از طریق کوپلیمریزاسیون پیوندی آکریلامید مبتنی بر ثعلب (پلی ساکارید) و ژلاتین (پروتئین) سنتز شد. بالاترین مقدار جذب آب برای این نوع هیدروژل ۷۱/۶۵ گرم/گرم بود [۶].

بخش تجربی

مواد:

آکریلامید^۵ به‌عنوان تکپار، متیلن بیس آکریلامید^۵ به‌عنوان عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی (شبکه ساز)^۶ و آمونیوم پرسولفات^۷ به‌عنوان آغازگر در بسپارش رادیکالی آزاد و در سنتز هیدروژل‌ها استفاده شد که همگی از شرکت مرک^۸ تهیه‌ی شدند. آمونیاک (NH₃) ۲۵٪ v/v، به‌عنوان عامل رسوب دهنده در سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄، پلی وینیل الکل (PVA)^۹ با درصد هیدرولیز $\geq 98\%$ ، وزن مولکولی ۳۰۰۰ MW، به‌عنوان عامل پوشاننده و پایدار کننده برای کاهش تجمع و کنترل رشد نانوذرات و ریخت‌شناسی آن، هیدروکلریک اسید (HCl) با خلوص ۳۷٪، سدیم هیدروکسید (NaOH) و FeCl₂.4H₂O ۹۹٪ و FeCl₃.6H₂O ۹۸٪ از شرکت سیگما آلدریج^{۱۰} خریداری شدند. ثعلب با وزن مولکولی ۱۰۶ × ۱/۶۴ MW به‌صورت محلی خریداری شد. از آب مقطر برای تهیه‌ی هیدروژل‌ها و بررسی رفتار ترمیمی آن‌ها استفاده گردید.

دستگاه‌ها

از هم‌زن اولتراسونیک^{۱۱} (UP۱۰۰H Hielscher) و حمام اولتراسونیک^{۱۲} (۶D SONIC)، آون (Parsazma)، همزن مغناطیسی همراه با گرمکن، کپسول گاز نیتروژن، دستگاه پی اچ سنج (Oakton pH ۷۰۰) و حمام روغن و دماسنج در این کار پژوهشی استفاده شد. برای بررسی و شناسایی ترکیبات آلی، تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در هیدروژل‌های نانوجندسازه، طیف‌های FT-IR با دستگاه Nexus-۶۷۰ ساخت شرکت Nicolet Thermo آمریکا ثبت گردید. آنالیز FE-SEM با دستگاه برند MIRA3 FE-SEM ساخت شرکت TESCAN کشور چک صورت گرفت. رسانا بودن سطح نمونه، شرط لازم برای بررسی نمونه در آنالیز FE-SEM است. به همین جهت، از یک پوشش نازک رسانا بر روی نمونه استفاده می‌شود. برای تعیین توزیع اندازه نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄، از نرم افزار ANIX EMICA استفاده شد. آنالیز TGA با استفاده از دستگاه شرکت TA مدل ۶۰۰ Q ساخت آمریکا، برای بررسی پایداری حرارتی و رفتار هیدروژل‌ها تحت تغییرات دمایی و در اتمسفر هوا،

امروزه با توجه به افزایش اهمیت مسائل زیست محیطی و وقوع بحران انرژی در جهان، تقلید از طبیعت در زمینه فرآیند خود ترمیمی برای افزایش طول عمر مواد و سازه‌ها، بسیار ضروری و کارآمد است [۱۲]. سنتز و طراحی هیدروژل‌های نانوجندسازه خود ترمیم شونده به‌عنوان سازه‌های نانوجندسازه هوشمند، می‌تواند موجب حل مشکلات رایج، بهبود و افزایش کارایی نانوکامپوزیت‌های سنتی شود و در زمینه‌های مختلفی مانند صنعت، زیست پزشکی، محیط زیست، داروسازی، کشاورزی و الکترونیک و... مورد استفاده قرار گیرد [۱۳]. ایجاد خاصیت مغناطیسی در هیدروژل‌های خود ترمیم شونده، با بکارگیری نانوذرات مغناطیسی مانند Fe₃O₄ می‌تواند نانوکامپوزیت‌های منظمی را ایجاد کند که از راه دور توسط میدان مغناطیسی، قابل کنترل و نظارت باشند. در واقع، مهم‌ترین مزیت بکارگیری نانوذرات مغناطیسی، قابلیت پاسخ‌دهی آن‌ها به کنترل از راه دور توسط میدان مغناطیسی خارجی است که می‌تواند کاربردهای بالقوه و متنوعی را برای هیدروژل نانوجندسازه خود ترمیم شونده در زمینه‌های زیست پزشکی و زیست محیطی و... ایجاد کند [۱۴].

در مطالعات قبلی انجام شده ثعلب با پلیمرها اصلاح شده و برای کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته است، اما استفاده از نانوجندسازه مغناطیسی این ماده به‌عنوان هیدروژلی خودترمیم گزارش نشده است. بنابراین در این کار پژوهشی، از پلی ساکارید ثعلب به‌عنوان ماده‌ی اولیه برای تهیه‌ی هیدروژل‌ها استفاده شده است. این ماده طبیعی علی‌رغم داشتن ظرفیت جذب بالای آب، خواص مکانیکی مطلوبی نداشته و در بسیاری از کاربردها قابل استفاده نیست؛ بنابراین برای اصلاح و بهبود خواص آن، آکریلامید به‌عنوان تکپاری آب‌دوست در حضور عامل شبکه‌ای کننده به روش بسپارش رادیکالی آزاد، پلیمریزه شد. بدین ترتیب هیدروژل طبیعی اصلاح شده به دست آمد که خواص مطلوب‌تری از خود نشان داد. با اضافه کردن نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ به ماتریس هیدروژل‌ها، نوعی نانوکامپوزیت هیدروژلی خودترمیم شونده و با خاصیت مغناطیسی تهیه‌ی گردید. ساختار و خواص این هیدروژل‌ها با انجام آنالیزهای FT-IR^۱، FE-SEM^۲ و TGA^۳، آزمون تورم آب، آزمون بررسی خاصیت خودترمیمی و محتوای ژل مورد بررسی قرار گرفته است.

(۱) Fourier Transform Infrared Spectrometer

(۳) Field Emission Scanning Electron Microscope

(۵) N,N'-Methylenebisacrylamide

(۷) Ammonium persulfate

(۹) Polyvinyl alcohol

(۱۱) Ultrasonic Prob

(۲) Field Emission Scanning Electron Microscope

(۴) Acrylamide

(۶) Crosslink Agent

(۸) Merck

(۱۰) Sigma Aldrich

(۱۲) Ultrasonic Bath

به مدت ۱۵ دقیقه داخل حمام اولتراسونیک قرار داده شد. در نهایت، رسوب به دست آمده با آب مقطر شسته شد تا به pH خنثی برسد. نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 سنتز شده در آن با دمای ۴۰ درجه‌ی سلسیوس و به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند [۱۵].

سنتز هیدروژل‌های نانوجندسازه مغناطیسی

ابتدا ۱/۵ گرم ثعلب به ۱۸ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و با هم‌وزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس ۰/۰۳ گرم از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 سنتز شده توزین و در یک بشر کوچک اضافه شد و ۲ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه توسط هم‌وزن اولتراسونیک پراکنده شد. سپس ۰/۰۱ گرم آمونیوم پرسولفات به آن اضافه شد. این مخلوط داخل حمام روغن با دمای ۶۰ درجه‌ی سلسیوس و به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد. بعد از گذشت این مدت زمان، ۰/۱ گرم تکپار آکریلامید و به اندازه ۵ درصد وزنی تکپار آکریلامید (۰/۰۰۵ گرم) متیلن بیس آکریلامید به مخلوط اضافه شد و داخل حمام روغن با دمای ۶۰ درجه‌ی سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا فرایند بسپارش تکمیل گردد. در این فرایند با اضافه کردن آغازگر، رادیکال‌های آزاد در محلول و روی ثعلب ایجاد شده و با اضافه کردن مونومر و عامل شبکه‌ای‌کننده هیدروژل شبکه‌ای شده حاوی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 تشکیل می‌شود. سپس هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی‌آکریلامید روی شیشه ساعت ریخته و داخل آن با دمای ۴۰ درجه‌ی سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا خشک شود. تمام مراحل این سنتز، با مقادیر ۰/۰۷ گرم از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 انجام گردید.

آزمون تورم یا جذب آب (Swelling)

برای انجام آزمون تورم هیدروژل، ابتدا ۰/۲ گرم از نمونه‌های هیدروژل خشک (W_d) توزین و در مقدار مازاد آب مقطر و در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت غوطه ور شد. سپس هیدروژل‌های متورم با کاغذ صافی آب گیری شده و مجدداً وزن شدند (W_s). در نهایت، میزان تورم با استفاده از معادله (۱) برای تمامی نمونه‌ها محاسبه شد [۱۶ و ۱۷].

$$SD(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

برای بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌ها در محیط اسیدی و بازی، مقادیر pH با استفاده از محلول‌های ۲ مولار هیدروکلریدریک اسید (HCl) و سدیم هیدروکسید (NaOH) و توسط دستگاه pH متر، اندازه گیری و تنظیم گردید.

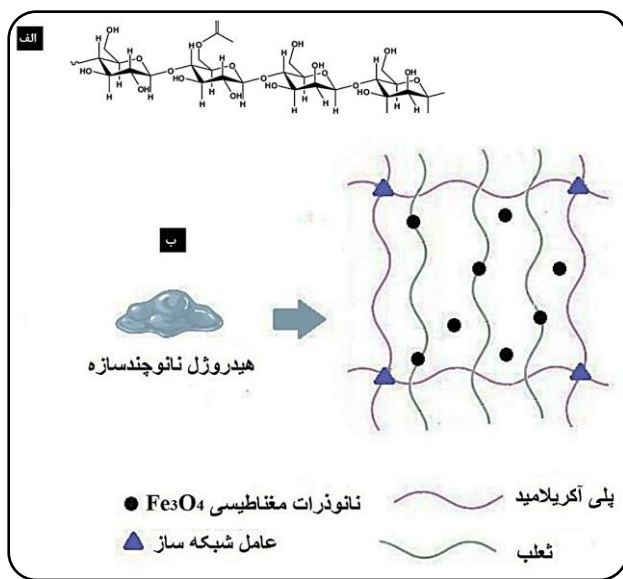
انجام گرفت. میزان دما با سرعت ۲۰ درجه‌ی سلسیوس در هر دقیقه و در بازه‌ی ۲۵ تا ۷۰۰ درجه‌ی سلسیوس، افزایش می‌یابد. همچنین لازم به ذکر است که برای اطمینان از دقت و صحت داده‌ها، اندازه‌گیری‌ها ۳ بار تکرار شده و انحراف از معیار محاسبه و اعمال گردید.

سنتز هیدروژل اصلاح شده با پلی‌آکریلامید

ابتدا ۱/۵ گرم ثعلب به ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و با هم‌وزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه با هم مخلوط گردید. سپس ۰/۰۱ گرم آمونیوم پرسولفات به آن اضافه و هم زده شد. این مخلوط را داخل حمام روغن با دمای ۴۰ درجه‌ی سلسیوس و به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد تا رادیکال‌های آزاد تشکیل گردد. بعد از گذشت این مدت زمان، ۰/۱ گرم تکپار آکریلامید و متیلن بیس آکریلامید به اندازه ۵ درصد وزنی تکپار آکریلامید (۰/۰۰۵ گرم) به مخلوط اضافه شد و داخل حمام روغن با دمای ۶۰ درجه‌ی سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا فرایند بسپارش تکمیل شود. سپس هیدروژل ثعلب اصلاح شده با آکریلامید روی شیشه ساعت ریخته و داخل آن با دمای ۴۰ درجه‌ی سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا کاملاً خشک شود.

سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

ابتدا محلول ۲ درصد وزنی از پلی‌وینیل الکل تهیه‌ی شد. این محلول روی یک هم‌وزن مغناطیسی همراه با گرمکن با دمای ۸۲ درجه‌ی سلسیوس و به مدت ۱۵ دقیقه، هم زده شد. قبل از استفاده، محلول پلیمری پلی‌وینیل الکل تا رسیدن به دمای محیط، خنک شد. ۰/۲ گرم از نمک آهن $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و ۰/۵۴ گرم از نمک آهن $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ توزین گردید. (نسبت مولی Fe(II) به Fe(III) ۱:۲ بود). پس از توزین نمک‌های آهن، آن‌ها به داخل یک بالن ته صاف ۵۰ میلی‌لیتری منتقل شدند و ۱۰ میلی‌لیتر از محلول پلی‌وینیل الکل به عنوان پایدارکننده به آن‌ها افزوده شد و با هم‌وزن مغناطیسی هم زده شد تا زمانی که نمک‌های آهن در محلول پلی‌وینیل الکل، حل شدند. سپس دهانه‌ی بالن با استفاده از سرپوش هواپند پوشانده شد. فضای داخل بالن با جریانی از گاز نیتروژن، گاززدایی شد تا سنتز نانوذرات Fe_3O_4 تحت اتمسفر نیتروژن صورت گیرد. ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۲ مولار آمونیاک بوسیله سرنگ و در طی مدت زمان ۲۰ دقیقه، به مخلوط محلول نمک‌های آهن و پلی‌وینیل الکل اضافه شد. در طی فرایند افزودن محلول آمونیاک به مخلوط، رسوب سیاه رنگی تشکیل شد. سپس، مخلوط



شکل ۱- نمایی از شبکه‌ی هیدروژل‌های نانوجندسازه مغناطیسی سنتز شده

بررسی و تفسیر طیف‌های FT-IR

برای اثبات اصلاح موفقیت آمیز ثعلب با پلی آکریلامید و قرار گیری نانوذرات در ساختار هیدروژل از آنالیز FT-IR استفاده گردید و طیف‌های به دست آمده برای نانوذرات و هیدروژل‌ها در شکل ۲ ثبت گردید. با توجه به شکل ۱، در طیف مربوط به نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 وجود پیک در ناحیه 3400 cm^{-1} نشانگر گروه OH موجود در نانوذرات Fe_3O_4 است. جذب دیگری در طول موج 567 cm^{-1} وجود دارد که در اثر ارتعاشات پیوند Fe-O در ساختار Fe_3O_4 ظاهر شده است و با پیک‌های مشخصه ذکر شده در مراجع برای نانوذرات اکسید آهن مطابقت دارد [۱۳]. در طیف مربوط به ثعلب، پیک پهن در $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ به دلیل ارتعاش کششی پیوند O-H در گروه‌های هیدروکسیل و گروه‌های عاملی کربوکسیلات در بستر پلی ساکارید ثعلب (شکل ۱ قسمت الف) است. پیک دیگر در ناحیه 1634 cm^{-1} می‌تواند به ارتعاش‌های کششی در گروه کربونیل (C=O) در ثعلب نسبت داده شود و پیک موجود در ناحیه 1022 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی گروه (C-O) در ثعلب مربوط است. در طیف مربوط به هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید، پیک در ناحیه $3392\text{ تا }3418\text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی گروه عاملی NH- (آمین آلیفاتیک نوع اول) اختصاص دارد. همچنین، پیک ناحیه 2919 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H در زنجیره اصلی پلیمر است. پیک دیگر در ناحیه 1662 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی (C=O) آمیدی است و پیک در ناحیه 1455 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات کششی گروه C-OH است. و وجود پیک در ناحیه $2580\text{ تا }2919\text{ cm}^{-1}$

بررسی خاصیت خود ترمیمی

با بررسی خاصیت خود ترمیمی هیدروژل‌ها، می‌توان نحوه‌ی عملکرد آن‌ها را در بازیابی خواص اولیه در محل بروز آسیب، ارزیابی نمود. برای انجام این آزمون، مقداری از هر نمونه هیدروژل، داخل لوله‌های پلاستیکی با قطر ۱ cm ریخته شد تا دارای اندازه، شکل هندسی و قطر یکسان باشند. سپس نمونه‌ها از لوله پلاستیکی، خارج و به دو تکه برش داده شد. تکه‌های هیدروژل در دمای محیط، کنار هم قرار دادند، تا توانایی ترمیم محل آسیب و زمان مورد نیاز برای این عمل، بررسی و اندازه‌گیری شود.

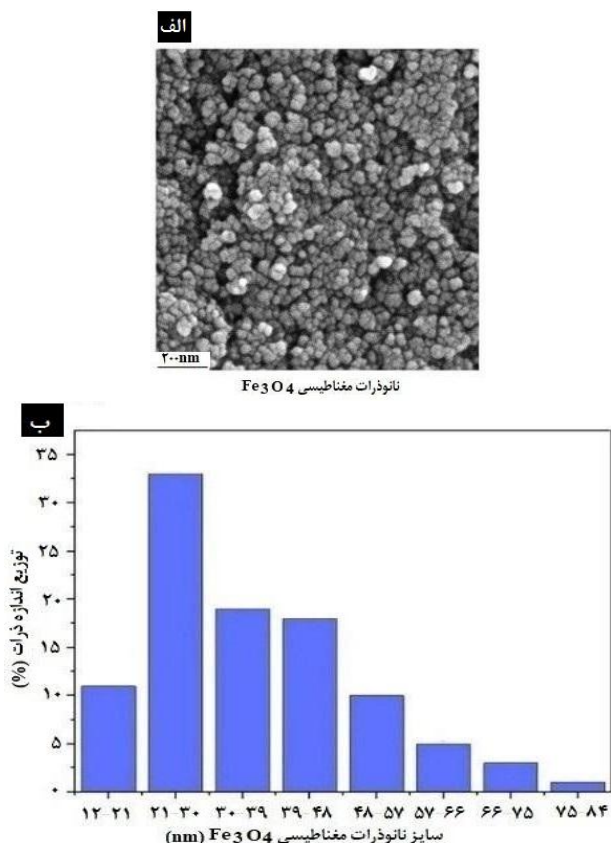
آزمون محتوای ژل (Gel content value)

برای تعیین مقادیر محتوای ژل، ۰/۱ گرم از نمونه‌های هیدروژل خشک شد و به مدت ۷۲ ساعت و در مقدار مازاد آب مقطر در دمای 25 درجه‌ی سلسیوس غوطه ور شد. سپس هیدروژل استخراج شده با اتانول آگیری شد، به مدت ۲۴ ساعت در دمای 40 درجه‌ی سلسیوس خشک شد و سپس توزین گردید. درصد محتوای ژل (ژل٪) با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد که در آن m و m_0 به ترتیب نشان دهنده وزن اولیه و ثانویه هیدروژل‌ها هستند [۱۸].

$$\text{Gel (\%)} = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

بحث و نتیجه گیری

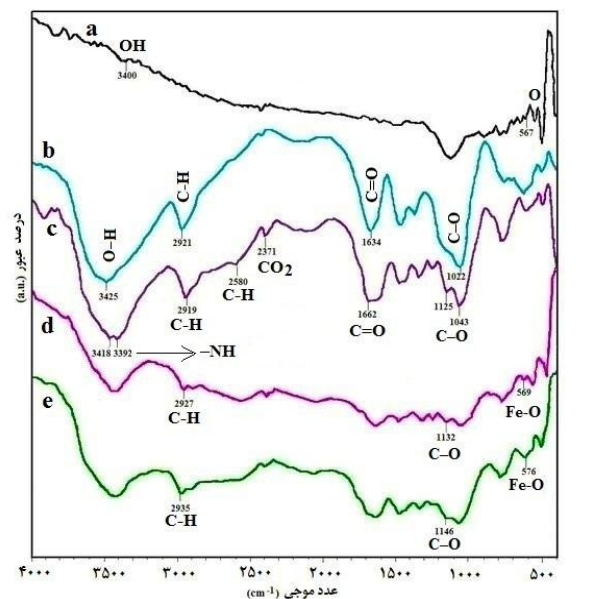
در این مطالعه هیدروژل نانوجندسازه متشکل از پلیمر طبیعی ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید و نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 تهیه گردید و از تکنیک‌های مختلف برای شناسایی و بررسی عملکرد خودترمیم آن‌ها استفاده شد. در شکل ۱ قسمت الف شمایی از ساختار شیمیایی ثعلب و نیز هیدروژل اصلاح شده (قسمت ب) آورده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود هیدروژل تهیه شده نوعی شبکه پلیمری در هم تنیده می‌باشد، به نحوی که پلی آکریلامید سنتز شده همزمان با تشکیل به دلیل وجود عامل شبکه‌ای کننده به صورت آزاد یا در اتصال با زنجیر ثعلب شبکه‌ای از اتصالات را تشکیل می‌دهد که باعث به هم پیوستگی ثعلب می‌شود و ساختاری سه بعدی هیدروژل را تشکیل می‌دهد. حضور نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 علاوه بر بخشیدن خاصیت مغناطیسی به هیدروژل، می‌تواند حرکت یا لغزش زنجیرها روی هم را تسهیل کرده و به بهبود خاصیت خودترمیمی کمک نماید.



شکل ۳- نمودار توزیع اندازه نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄

تصویر FE-SEM با مقیاس ۲۰۰ نانومتر توسط نرم افزار ANIX EMICA مورد بررسی قرار گرفت و بر طبق داده‌های حاصل از آن، میانگین اندازه نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ در حدود ۳۸/۵۲ nm بود. سپس نمودار توزیع اندازه نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ با توجه به داده‌های حاصل از نرم افزار نیز ترسیم گردید و مطابق آن (شکل ۳-ب) نانوذرات با اندازه حدود ۲۱-۳۰ nm بیشترین درصد فراوانی (۳۳٪) را دارند و کمترین مقدار درصد فراوانی (۱٪) را نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ با اندازه حدود ۷۵-۸۴ nm، به خود اختصاص می‌دهند.

شکل ۴، تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های هیدروژل را نشان می‌دهد. ثعلب، دارای سطحی نسبتاً صاف است. ترک‌های مشاهده شده به دلیل برخورد الکترون در بزرگنمایی‌های بالا می‌باشد، در صورتی که تصویر مربوط به هیدروژل اصلاح شده با پلی آکریلامید دارای سطحی ناهموار بوده و دارای خلل و فرج می‌باشد. این تغییر ریخت‌شناسی می‌تواند حاکی از قرارگیری پلی آکریلامید در کنار ساختار ثعلب باشد. در شکل ۴ و در تصاویر مربوط به هیدروژل‌های نانوجندسازه که دارای ۳ و ۷ درصد وزنی نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ هستند، این نانوذرات در تصاویر به وضوح قابل



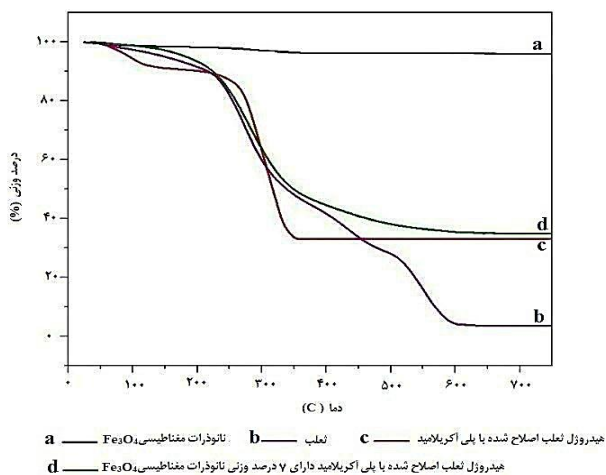
شکل ۲- طیف FT-IR نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄، ثعلب، هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید ۳ درصد وزنی نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄، هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید ۷ درصد وزنی نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄، هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید ۱۵ درصد وزنی نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄

شکل ۲- طیف FT-IR نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄، ثعلب، هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید و هیدروژل‌های نانوجندسازه دارای درصد‌های مختلف از نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄

به ارتعاش کششی پیوند C-H آلیفاتیک ربط داده شده است. قله‌ها در ناحیه ۱۰۴۳ cm⁻¹ و ۱۱۲۵ cm⁻¹ به کشش پیوند C-O اختصاص داده شد. قرارگیری پلی آکریلامید تشکیل شده بر روی ساختار ثعلب با ظاهر شدن پیک‌های مربوطه به وضوح قابل تشخیص می‌باشد. در طیف FT-IR هیدروژل پلی آکریلامید دارای ۳ و ۷ درصد وزنی از نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄، پیک‌های مشخصه این نانوذرات ظاهر شده با افزایش غلظت نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ در ساختار هیدروژل‌های نانوجندسازه اصلاح شده با پلی آکریلامید، شدت پیک مربوط به گروه Fe-O تشکیل شده بیشتر و آشکارتر می‌شود [۱۸، ۲۱، ۱۵].

بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و تعیین توزیع و درصد فراوانی نانوذرات Fe₃O₄

برای بررسی ریخت‌شناسی و اندازه نانوذرات تهیه شده و نیز بررسی‌های ریخت‌شناسی و نحوه پراکندگی نانوذرات در نمونه‌های هیدروژلی از تصاویر FE-SEM بهره گرفته شد و نتایج در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲-ا که مربوط به نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ است، مشخص می‌شود که نانوذرات به طور عمده به شکل کروی بوده و با یکنواختی مناسبی تشکیل شده‌اند به منظور تعیین توزیع اندازه نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ سنتز شده،

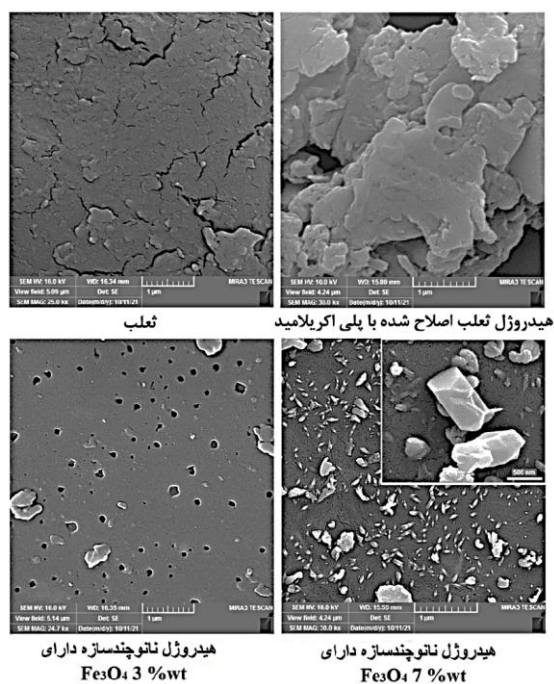


شکل ۵- نمودار TGA نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، ثعلب و هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید فاقد و دارای نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

می‌گردد عناصر نیتروژن و آهن در تمام سطح تصویر تهیه شده وجود دارد و پراکندگی یکنواخت پلی آکریلامید تشکیل شده و نانوذرات را اثبات می‌کند.

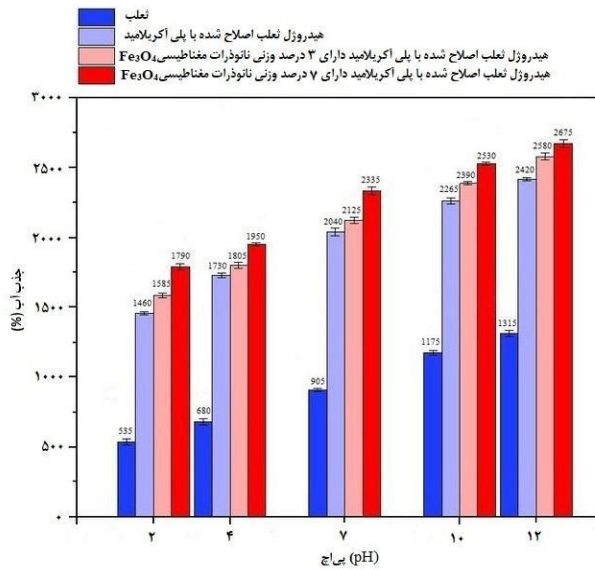
تفسیر گرمانگاشت‌های TGA

ثبت منحنی‌های گرمانگاشت برای بررسی پایداری حرارتی در محدوده دمایی ۲۵ تا ۷۵۰ درجه‌ی سلسیوس، انجام گرفت. با توجه به شکل ۵، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 از پایداری حرارتی بالایی برخوردار بوده و گرمانگاشت آن هیچ گونه تخریبی را در محدوده دمایی ۲۵ تا ۷۵۰ نشان نمی‌دهد. در گرمانگاشت ثعلب، کاهش وزنی در دماهای پایین تر از ۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس وجود دارد که خارج شدن آب موجود در ساختار آن را نشان می‌دهد. تخریب رخ داده در دمای حدود ۲۵۰ درجه‌ی سلسیوس به دلیل خارج شدن ترکیبات فرار است. منحنی TGA برای نمونه‌های هیدروژل در مقایسه با ثعلب متفاوت است که نشان دهنده این واقعیت است که فرآیند بسپارش اتفاق افتاده است. همچنین مشاهده می‌شود که دمای تخریب برای هیدروژل سنتز شده برای کاربردهای مختلف به اندازه کافی بالا است. هنگامی که ثعلب توسط پلی آکریلامید اصلاح می‌شود، در مقایسه با ثعلب، تخریب حرارتی اندکی به سمت دماهای بالاتر منتقل شده است. (گرمانگاشت به سمت راست و دماهای بالا منتقل می‌شود) و مقدار باقی مانده نیز افزایش می‌یابد. از مقایسه منحنی‌های گرمانگاشت، مشخص می‌شود که با افزودن شدن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و افزایش درصد وزنی این نانوذرات (نسبت به وزن تکپار آکریلامید)، مقدار باقیمانده خاکستر

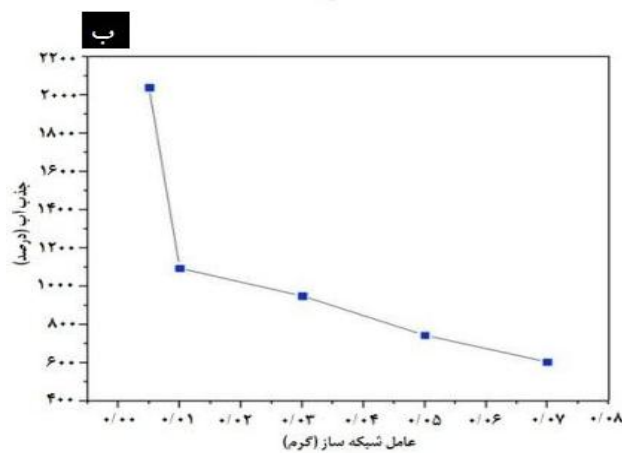
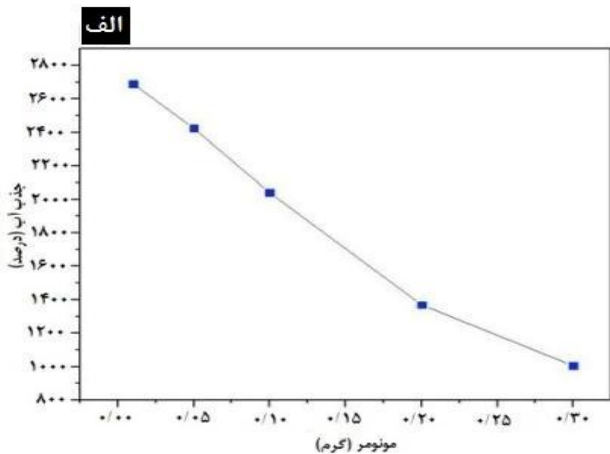


شکل ۴- تصاویر FE-SEM و mapping مربوط به ثعلب، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، هیدروژل اصلاح شده با پلی آکریلامید و هیدروژل‌های نانوجندسازه دارای درصد‌های مختلف از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

تشخیص می‌باشند. تعداد نانوذرات مشاهده شده در تصویری که دارای ۷ درصد وزنی از این نانوذرات است، بیشتر می‌باشد. نکته قابل ذکر دیگر پراکندگی قابل قبول نانوذرات در ماتریس هیدروژل است که در تمام سطح تصویر مشاهده می‌شود. البته با مقایسه اندازه نانوذرات مشاهده شده در تصویر هیدروژل با نانوذرات سنتز شده می‌توان نتیجه گرفت که اندکی بین نانوذرات تجمع اتفاق افتاده است. از طرف دیگر برای بررسی میزان پراکندگی نانوذرات در ماتریس هیدروژل دارای ۷ درصد از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، تصویر EDAX mapping این نمونه تهیه شد. همانطور که مشاهده



شکل ۶- درصد تورم ثعلب، هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید و هیدروژل‌های دارای نانوذرات Fe₃O₄ مغناطیسی در محیط اسیدی، خنثی و بازی



شکل ۷- الف درصد تورم هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید در مقادیر متفاوت تکپار آکریل آمید (AM) و ب-درصد تورم هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید در مقادیر متفاوت عامل شبکه ساز

نسبت به نمونه هیدروژلی فاقد نانوذرات افزایش یافته و پایداری حرارتی هیدروژل اندکی بیشتر شده است. به طوری که هیدروژل پلی آکریلامید دارای ۷ درصد وزنی از نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄، بیشترین پایداری حرارتی را دارد. بنابراین اضافه شدن نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ به ساختار هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید، باعث بهبود پایداری حرارتی هیدروژل‌ها شده است.

نتایج آزمون تورم یا جذب آب (Swelling)

مهم‌ترین مشخصه یک هیدروژل، ظرفیت نگهداری و جذب آب بالای آن است [۱۴]. برای بررسی رفتار تورمی هیدروژل‌های سنتز شده در محیط‌های آبی، درصد تورم هیدروژل‌ها در مقادیر متفاوت نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄، عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی (شبه ساز) و تکپار آکریلامید اندازه‌گیری و محاسبه گردید. همچنین برای بررسی رفتار هوشمندانه هیدروژل‌ها، درصد تورم آن‌ها در در محیط‌های اسیدی و بازی در دو pH متفاوت اسیدی (۴ و ۲) و دو pH متفاوت بازی (۱۰ و ۱۲) اندازه‌گیری و محاسبه شد. مطابق شکل ۶، با افزایش میزان درصد نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ در ساختار هیدروژل‌های نانوجندسازه، میزان جذب آب این هیدروژل‌ها افزایش یافت؛ که این امر به دلیل وجود گروه‌های عاملی آب‌دوست و ترکیبات قطبی موجود در ساختار این نوع نانوذرات است. میزان تورم هیدروژل‌ها در محیط بازی بیشتر از محیط اسیدی می‌باشد. علت این امر به این دلیل است که در هیدروژل‌ها گروه‌های عاملی اسیدی کربوکسیلیک اسید (COOH⁻) وجود دارد که در محیط قلیایی تبدیل به آنیون کربوکسیلات (COO⁻) می‌شود (یونیزاسیون) که خاصیت اسیدی قوی دارد و هیدروفیل‌تر است (به علت افزایش درجه یونیزاسیون). همچنین در مقادیر بالای pH بازی، هیدروژل‌ها پرتون زدایی شده و بار منفی دافعه‌ای آنیون-آنیون پیدا می‌کنند. بارهای منفی ایجاد شده باعث ایجاد دافعه الکترواستاتیکی روی زنجیره‌های پلیمری هیدروژل می‌شود. علاوه بر این، شبکه هیدروژل تمایل به انبساط دارد تا دافعه بین گروه‌های کربوکسیلات یونیزه را به حداقل برساند. که در نهایت همه‌ی این عوامل، باعث افزایش میزان جذب آب یا درصد تورم هیدروژل‌ها می‌گردد. از طرفی در محیط اسیدی سطح نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ با بار مثبت پوشیده می‌شود که این افزایش بار مثبت باعث می‌شود قدرت پیوندهای فیزیکی بین نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ و گروه‌های کربوکسیلیک اسید افزایش یافته و از تورم هیدروژل جلوگیری شود [۲۲]. با توجه به شکل ۷، با افزایش غلظت عامل شبکه ساز، مقدار اتصالات

برای بررسی تاثیر نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده تحت میدان مغناطیسی، تکه‌هایی از هیدروژل نانوجندسازه به صورت جدا از هم تحت میدان مغناطیسی قرار گرفت. مطابق شکل ۱۰-ب، مشاهده گردید که بعد گذشت حدوداً ۳۰ الی ۳۵ دقیقه، تکه‌های هیدروژل نانوجندسازه تحت تاثیر میدان مغناطیسی ساختار یکپارچه‌ای تشکیل دادند که نشان می‌دهد افزودن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به ساختار هیدروژل‌های اصلاح شده با پلی آکریلامید، باعث بهبود خاصیت خود ترمیمی و افزایش سرعت خود ترمیم شوندگی در دمای محیط می‌شود.

نتایج آزمون محتوای ژل (Gel content value)

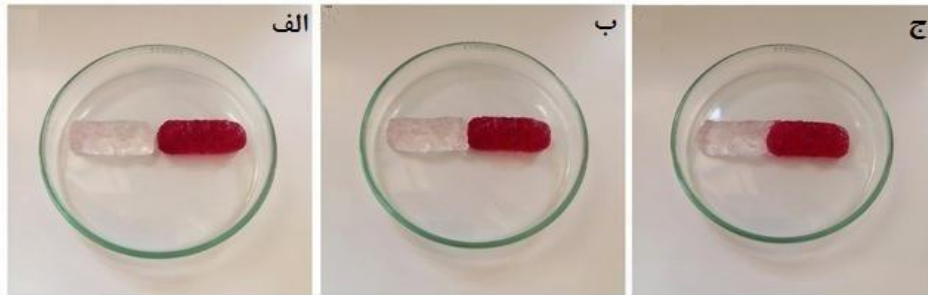
بعد از انجام محاسبات طبق معادله ۲، مقدار محتوای ژل برای ثعلب خالص برابر با ۴۰ درصد، هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید برابر با ۵۳ درصد، برای هیدروژل نانوجندسازه دارای ۳ درصد وزنی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 برابر با ۶۷ درصد و برای هیدروژل نانوجندسازه دارای ۷ درصد وزنی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 برابر با ۸۱ درصد، به دست آمد. نتایج آزمون محتوای ژل، بعد از متورم شدن هیدروژل‌ها، آب گیری و خشک کردن آن‌ها محاسبه شد. با انجام این مراحل، تکپارهای واکنش نداده و شبکه‌ای نشده از محیط خارج می‌شوند. نتایج حاصل شده نشان می‌دهد که با اصلاح ثعلب توسط تکپار ذکر شده و سپس افزودن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به ساختار هیدروژل‌ها و افزایش درصد وزنی این نانوذرات نسبت به وزن تکپار آکریلامید، میزان محتوای ژل و میزان ژل شدن، افزایش می‌یابد. میزان محتوای ژل، معیاری برای اندازه گیری اتصالات عرضی تشکیل شده و نشان دهنده تعداد پیوندهای عرضی تشکیل شده در ساختار شبکه‌ی پلیمری هیدروژل است و در واقع نشان می‌دهد که بعد از تورم و خشک شدن مجدد هیدروژل‌ها، چند درصد از ژل باقی مانده است. با افزایش میزان ژل شدن و تشکیل اتصالات عرضی، میزان تورم کاهش می‌یابد. با افزایش محتوای ژل همراه با افزودن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به ساختار هیدروژل‌ها و افزایش درصد وزنی این نانوذرات نسبت به وزن تکپار، می‌توان نتیجه گرفت که حضور نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در ساختار هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید، باعث افزایش استحکام و پایداری ساختار آن شده و درصد باقی مانده ژل، پس از بازیابی مجدد، افزایش می‌یابد [۱۸].

عرضی بین زنجیرهای پلیمری افزایش و فضاها خالی قابل دسترس برای نفوذ بیشتر مولکول‌های آب، کاهش می‌یابد. این امر، باعث کاهش جذب آب هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید، می‌شود. همچنین با افزایش غلظت تکپار آکریلامید، جذب آب هیدروژل‌ها به طور موثر کاهش می‌یابد. این امر به دلیل پیوند گروه‌های آمید با یکدیگر و ایجاد پیوند هیدروژنی درون مولکولی است که در نتیجه افزایش نیروی دافعه الکترواستاتیک، فضای خالی کمتری ایجاد می‌شود و میزان تورم یا جذب آب هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید کاهش می‌یابد [۲۳].

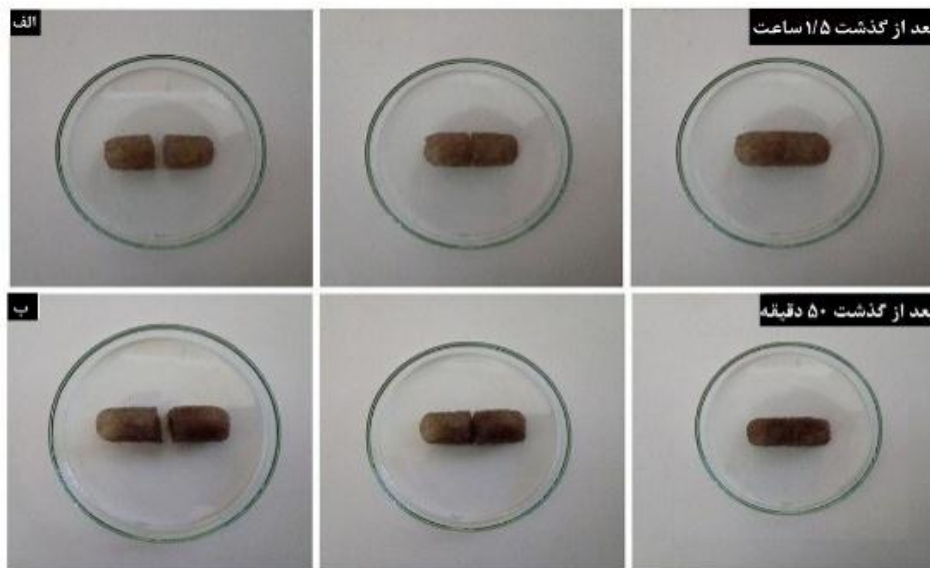
نتایج بررسی خاصیت خود ترمیمی

خاصیت خود ترمیمی در مواد با مکانیزم‌های مختلف و به منظور بازیابی شکل اولیه ماده انجام می‌گیرد. این خاصیت می‌تواند به صورت ذاتی و بدون اضافه کردن افزودنی دیگری به ماده وجود داشته باشد و یا با افزودن ترکیب خارجی ایجاد گردد. در مورد هیدروژل‌ها که ترکیباتی پلیمری و جاذب آب می‌باشند، تحرک اندکی در زنجیرهای پلیمری وجود دارد که باعث می‌شود در صورت ایجاد آسیب، این زنجیرها تا حدی دوباره در هم نفوذ کرده و ترمیم صورت گیرد. اضافه کردن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به هیدروژل نیز به عنوان نیروی محرکه‌ای برای تسهیل حرکت زنجیرها در میدان مغناطیسی عمل کرده و کارایی ترمیم ناشی از تحرک زنجیرها افزایش می‌یابد [۲۴]. مطابق شکل ۸، جهت بررسی خاصیت خود ترمیمی هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید، تکه‌هایی از این هیدروژل، در دمای محیط کنار هم قرار داده شد. بعد از گذشت مدت زمان تقریباً ۲/۵ ساعت، این دو تکه به یکدیگر متصل شده و ساختار یکپارچه‌ای را تشکیل دادند.

رفتار خود ترمیمی هیدروژل‌های نانوجندسازه طبق شکل ۹ و با قرار دادن تکه‌هایی از هیدروژل‌های حاوی ۳ و ۷ درصد وزنی از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، کنار هم و در دمای محیط انجام گرفت. در هیدروژل حاوی ۳ درصد وزنی از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، تکه‌های هیدروژل بعد از گذشت تقریباً ۱/۵ ساعت، ساختار یکپارچه‌ای را تشکیل دادند و در هیدروژل حاوی ۷ درصد وزنی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، تکه‌های هیدروژل بعد از گذشت تقریباً ۵۰ دقیقه ساختار یکپارچه‌ای تشکیل دادند. این امر نشانگر این نکته است که حضور نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و افزایش مقدار آن‌ها در ساختار هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکریلامید، باعث افزایش سرعت خود ترمیم شوندگی می‌شود.



شکل ۸- بررسی خاصیت خود ترمیمی هیدروژل ثعلب اصلاح شده (الف) دو تکه هیدروژل ثعلب اصلاح شده با پلی آکرلامید (ب) قرار دادن این دو تکه کنار هم (ج) تشکیل ساختار یکپارچه



شکل ۹- الف - هیدروژل نانوجندسازه دارای ۳ درصد وزنی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4
 ب - هیدروژل نانوجندسازه دارای ۷ درصد وزنی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4



شکل ۱۰- الف - خاصیت مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 سنتز شده - ب - خاصیت خود ترمیمی هیدروژل‌های نانوجندسازه خود ترمیم شونده تحت میدان مغناطیسی خارجی

جدول ۱- مقایسه عملکرد هیدروژل‌های تهیه شده با مشابه انواع تهیه شده در سایر مطالعات

منبع	کاربرد	مکانیسم خود ترمیمی	ترکیب هیدروژل خود ترمیم شونده
مطالعه‌ی حاضر	پزشکی و زیست محیطی	ذاتی (ایجاد اتصالات عرضی از طریق پیوندهای برگشت پست-پذیر	ثعلب + آکریلامید + نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4
[۲۵]	پزشکی و زیست محیطی	غیر ذاتی	کیتوسان و پلی (اتیلن گلیکول) + نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4
[۲۶]	دارورسانی و ترمیم استخوان	غیر ذاتی Schiff-base reaction and ionic interaction	صمغ گلان + کربوکسی متیل کیتوزان + نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4
[۲۷]	زیست پزشکی	ذاتی پیوند متقابل فیزیکی و مهاجرت یون‌های آهن	هیدروژل‌های پلی (اکریلیک اسید) + ذرات مغناطیسی $FeCl_3$
[۲۸]	دارورسانی	برهمکنش‌های الکترواستاتیک	کربوکسی متیل کیتوزان + نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

مقایسه

عملکرد هیدروژل‌های نانوجندسازه تهیه شده در این مطالعه، با مشابه‌ترین انواع هیدروژل‌های تهیه شده توسط محققان دیگر مقایسه شد. نتایج در جدول ۱ خلاصه شده است. بررسی‌های انجام شده نشان داد که نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، به عنوان یک افزودنی در هیدروژل‌های خودترمیم شونده استفاده شده‌اند و اهداف مختلفی در این مطالعات دنبال شده است. استفاده از پلیمرها برای اصلاح هیدروژل برای کاربرد خودترمیم در مطالعات اندکی مورد توجه بوده است. هیدروژل‌های نانوجندسازه تهیه شده، می‌توانند به عنوان نوعی سوپرجاذب که دارای ویژگی‌هایی مانند ظرفیت جذب بالا، جداسازی آسان و امکان مصرف و بازیابی چند باره و... برای حذف و جداسازی آلودگی‌های رنگدانه مورد استفاده قرار گیرند. همچنین این نوع هیدروژل‌های نانوجندسازه خودترمیم شونده، به علت دارا بودن توان و ظرفیت ذخیره سازی بالا، انعطاف پذیری و عمر طولانی، می‌توانند به عنوان ماده‌ی زمینه‌ای ایده‌آل، جهت ساخت ابرخازن‌ها مورد استفاده قرار گیرند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، از ماده‌ی آب‌دوست، زیست سازگار و طبیعی ثعلب، به‌عنوان ماده‌ی اولیه برای تهیه‌ی هیدروژل استفاده شد. برای بهبود خواص و اصلاح هیدروژل از روش بسپارش رادیکالی آزاد و پلیمر سنتزی و هیدروفیل پلی آکریلامید استفاده شد. در نهایت این مواد در حضور نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 برای تهیه‌ی هیدروژل‌های نانوجندسازه بکار رفت. تایید صحت موفقیت آمیز بودن سنتز هیدروژل‌ها توسط آنالیز FT-IR صورت گرفت و ریخت‌شناسی سطح آن‌ها با استفاده از آنالیز FE-SEM بررسی شد. همچنین تاثیر افزودن نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در خواص تورمی (جذب آب)، خود ترمیمی و پایداری حرارتی هیدروژل‌های نانوجندسازه تهیه‌ی شده، مورد مطالعه قرار گرفت. هیدروژل‌های نانوجندسازه تهیه‌ی شده دارای خاصیت خود ترمیم شونده هستند. قابلیت خود ترمیم شونده‌ی در هیدروژل‌های نانوجندسازه باعث ایجاد امکان بازیابی و مصرف چندباره این نوع هیدروژل‌ها را فراهم کرده و صرفه اقتصادی بسیار بالایی را به همراه دارد. همچنین حضور نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در ساختار هیدروژل‌های نانوجندسازه خود ترمیم شونده، باعث افزایش استحکام ساختاری، بهبود خاصیت خود ترمیمی و افزایش سرعت ترمیم شونده‌ی و افزایش درصد تورم گردید.

تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه ارومیه و پژوهشکده نانوفناوری بخاطر حمایت از این کار پژوهشی را اعلام می‌دارند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۱۹

مراجع

- [1] Trask R., Williams H., Bond I., [Self-healing Polymer Composites: Mimicking Nature to Enhance Performance](#), *Bioinspir. Biomim*, **2**(1): 1-9 (2007).
- [2] Ahmed EM., [Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A review](#). *J. Adv. Res*, **6**(2): 105-121 (2015).
- [3] Zhang H., Wang X., Huang H., Yang B., Wang C., Sun H., [Nanocomposite Interpenetrating Hydrogels with High Toughness and Good Self-Recovery](#), *Colloid Polym Sci*, **297**(1): (2019).
- [4] Li L., Yu F., Zheng L., Wang R., Yan W., Wang Z., Xu J., Wu J., Shi D., Zhu L., Wang X., Jiang Q., [Natural Hydrogels for Cartilage Regeneration: Modification, Preparation and Application](#), *J. Orthop. Translat*, **17**(1): 26-41 (2019).
- [5] Pourjavadi A., R Soleyman., G. R. Bardajee., [Novel Nanoporous Superabsorbent Hydrogel Based on Poly \(acrylic acid\) Grafted onto Salep: Synthesis and Swelling Behavior](#), *Starch - Stärke* **60**(9): 467-475 (2008).
- [6] Soleyman R., G Bardajee., A Pourjavadi., A Varamesh., A. Davoodi., [Hydrolyzed Salep/Gelatin-G-Polyacrylamide as a Novel Micro/Nano-Porous Superabsorbent Hydrogel: Synthesis, Optimization and Investigation on Swelling Behavior](#), *Scientia Iranica*, **22**: 903-910 (2015).
- [۷] سیروس آذر؛ محمد، کوبی مهرداد، محمدحسن؛ زهیر. بررسی خواص مکانیکی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی پلی وینیل الکل، علوم و تکنولوژی پلیمر، (۵) ۱۷: ۲۷۳ تا ۲۸۰ (۱۳۸۳).
- [۸] فلاح نژاد؛ تفتی، نیره، مهدی زاده؛ شاهی اقدس، وخشور؛ بهرام، انوری؛ فاطمه، امرایی؛ رضا، انتظام؛ مهدی، سنتز نانوذرات نقره در هیدروژل پلی وینیل پیرولیدون بوسیله پرتودهی با الکترون‌های پر انرژی و تاثیر این ذرات بر خواص هیدروژل، کنفرانس هسته ای ایران، (۱۳۹۲).
- [۹] صادقی؛ محسن، اقبالی؛ حدیث، مروری بر خواص و کاربردهای هیدروژل کیتوسان-وانیل. مهندسی شیمی ایران، (۱۲۰) ۲۱: ۴۷ تا ۵۹ (۱۴۰۱).
- [10] Tavakolizadeh M., A Pourjavadi., M Ansari., H Tebyanian., S Seyyed Tabaei., M Atarod., N Rabiee., M Bagherzadeh., R Varma., [An Environmentally Friendly Wound Dressing Based on a Self-Healing, Extensible and Compressible Antibacterial Hydrogel](#), *Green Chemistry*, **23**(3): 1312-1329 (2021).
- [11] Zhang X., Zhang R., Wu S., Sun Y., Yang H., Lin B., [Physically and Chemically Dual-Cross Linked Hydrogels with Superior Mechanical Properties and Self-Healing Behavior](#), *New J. Chem*, **44**(23): 9903-9911 (2020).
- [12] Dannert C., Stokke BT., Dias RS., [Nanoparticle-Hydrogel Composites: From Molecular Interactions to Macroscopic Behavior](#), *Polymers*, **11**(2): 1 (2019).
- [13] Chen D., Wang D., Yang Y., Huang Q., Zhu S., Zheng Z., [Self-Healing Materials for Next-Generation Energy Harvesting and Storage Devices](#), *Adv. Energy Mater*, **7**(23): 1700890 (2017).

- [14] Fan L., Ge X., Qian Y., Wei M., Zhang Z., Yuan W-E., Ouyang Y., [Advances in Synthesis and Applications of Self-Healing Hydrogels](#), *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **8**(1): 654-654 (2020).
- [15] Hawkins A., Bottom C., Liang Z., Puleo D., Hilt J., [Magnetic Nanocomposite Sol-Gel Systems for Remote Controlled Drug Release](#), *Adv. Healthc. Mater.*, **1**(1): 96-100 (2012).
- [16] Fu W., Huang Z., [One-Pot Synthesis of a Two-Dimensional Porous Fe₃O₄/Poly\(C₃N₃S₃\) Network Nanocomposite for the Selective Removal of Pb\(II\) and Hg\(II\) from Synthetic Wastewater](#), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**(11): 14785-14794 (2018).
- [17] Torres-Figueroa AV., Pérez-Martínez CJ., Castillo-Castro Td., Bolado-Martínez E., Corella-Madueño MAG., García-Alegría AM., Lara-Ceniceros TE., Armenta-Villegas L., [Composite Hydrogel of Poly\(acrylamide\) and Starch as Potential System for Controlled Release of Amoxicillin and Inhibition of Bacterial Growth](#), *J. Chem.*, **2020**(1): 5860487 (2020).
- [18] Liu K., Pan X., Chen L., Huang L., Ni Y., Liu J., Cao S., Wang H., [Ultra soft Self-Healing Nanoparticle-Hydrogel Composites with Conductive and Magnetic Properties](#), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6**(5): 6395-6403 (2018).
- [19] Czarnecka E., Nowaczyk J., [Semi-Natural Super Absorbents Based on Starch-g-poly \(acrylic acid\): Modification, Synthesis and Application](#), *Polymers*, **12**(8): 1794 (2020).
- [20] Bardajee G., Pourjavadi A., Soleyman R., Sheikh N., [Irradiation Mediated Synthesis of a Superabsorbent Hydrogel Network Based on Polyacrylamide Grafted onto Salep](#), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **266**(18): 3932-3938 (2008).
- [21] Hosseini SH., Niyungeko C., Khan S., Liang X., [Effects of Superabsorbent Polyacrylamide Hydrogel and Gypsum Applications on Colloidal Phosphorus Release from Agricultural Soils](#), *J. Soils Sediments*, **21**(2): 925-935 (2021).
- [۲۲] نوبخت اصل؛ فاطمه، کردتبار؛ مهران، سنتز و شناسایی هیدروژل‌های ابر جاذب نانوکامپوزیت مغناطیسی آهن بر پایه صمغ زانتان اصلاح شده با استفاده از اکریلیک اسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۵: ۳۳ تا ۳۸ (۲۰۱۷).
- [23] Bajpai AK., Giri A., [Water Sorption Behavior of highly Swelling \(Carboxy Methylcellulose-G-Polyacrylamide\) Hydrogels and Release of Potassium Nitrate as Agrochemical](#), *Carbohydr. Polym.*, **53**(3): 271-279 (2003).
- [24] Chen X., M Fan., H Tan., B Ren., G Yuan., Y Jia., J. Li., D. Xiong., X Xing., X Niu and X Hu., [Magnetic and Self-Healing Chitosan-Alginate Hydrogel Encapsulated Gelatin Microspheres Via Covalent Cross-Linking for Drug Delivery](#), *Mater. Sci. Eng. C*, **101**: 619-629 (2019).
- [25] Y. Li, X. Wang, Y. Wei, L. Tao, [Chitosan-Based Self-Healing Hydrogel for bio Applications](#), *Chin Chem Lett*, **28** (11): 2053-2057 (2017).
- [26] Chen, M., H. Tan, W. Xu, Z. Wang, J. Zhang, S. Li, T. Zhou, J. li and X. Niu, [A Self-Healing, Magnetic and Injectable Biopolymer Hydrogel Generated by Dual Cross-Linking for Drug Delivery and Bone Repair](#), *Acta Biomater.*, **153**(4): 159-177 (2022).

- [27] Z. Wei, J. He, T. Liang, H. Oh, J. Athas, Z. Tong, C. Wang, Z. Nie, [Autonomous Self-Healing of Poly \(Acrylic Acid\) Hydrogels Induced by the Migration of Ferric ions](#), *Polym. Chem*, **17**(4): (2013).
- [28] Z Wang., X Zhai., M Fan., H Tan., Y Chen., [Thermal-Reversible and Self-Healing Hydrogel Containing Magnetic Microspheres Derived from Natural Polysaccharides for Drug Delivery](#), *Eur. Polym. J*, **157**: 110644 (2021).