

سنتز نانوکامپوزیت هیدروژلی بر پایه کوپلیمر پیوندی کیتوسان / ایتاکونیک اسید و نانو ذرات فلزی

ساسان دن^۱، مریم کلاتری^{۲*}

۱ کارشناس ارشد مهندسی شیمی-پلیمر، بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۲ استادیار، شیمی آلی، بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران



تاریخ دریافت:

۱۴۰۰/۰۴/۱۹

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۰/۰۷/۲۵

چکیده

در این پژوهش هیدروژل بر پایه کوپلیمر پیوندی ایتاکونیک اسید بر روی کیتوسان سنتز شد. برای این منظور واکنش در محیط گاز ازت انجام شد و آمونیوم پرسولفات به‌عنوان آغازگر و N - متیلن بیس آکریل آمید به‌عنوان عامل اتصال عرضی مورد استفاده قرار گرفتند. در ادامه به‌منظور بهبود میزان جذب آب اثر نانو ذرات نقره، تیتانیوم اکسید سیلیسیوم اکسید مورد مطالعه قرار گرفت. از آنالیزهای طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) جهت تأیید ساختار و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به‌منظور بررسی مورفولوژی ترکیبات استفاده شد. حضور نانو ذرات در نانوکامپوزیت‌های سنتز شده توسط آزمون EDAX تأیید شد. نتایج بررسی میزان جذب آب نشان داد که هیدروژل سنتز شده با ۰/۴ گرم MBA بالاترین میزان جذب آب را دارد (۱۹/۷ گرم بر گرم) و استفاده از نانو ذرات در ساختار هیدروژل باعث افزایش میزان جذب آب می‌شود و بیشترین میزان اثر را نانوذره سیلیسیوم دارد به‌طوری که میزان جذب آب نانوکامپوزیت‌های حاوی سیلیسیوم، تیتانیوم و نقره به ترتیب برابر ۲۹/۱۸، ۲۶/۹۲ و ۲۳/۴۷ گرم بر گرم به دست آمد.

هیدروژل، نانوکامپوزیت، جذب آب، کوپلیمر پیوندی

واژگان کلیدی



AMNC

Synthesis of Hydrogel Nanocomposite Based on Chitosan / Itaconic Acid and Metallic Nanoparticles

S. Dan¹, M. Kalantari^{2*}

1. M.Sc., Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
2. Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Abstract

In this study, a hydrogel based on graft copolymer of itaconic acid (IA) onto chitosan (CS) was synthesized. For this purpose, the reaction was performed in nitrogen atmosphere and ammonium persulfate (APS) was used as an initiator and N,N-methylene bisacrylamide (MBA) as a crosslinking agent. In order to improve the water absorption, the effect of silver, silicon, and titanium oxide nanoparticles on hydrogel swelling was studied. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to confirm the structure and field emission scanning electron microscope (FESEM) used to study the morphology of the compounds. The presence of nanoparticles in the synthesized nanocomposites was confirmed by EDAX analysis. The results of water absorption showed that the synthesized hydrogel with 0.4 g MBA has the highest water absorption (19.7 g / g) and the presence of nanoparticles in the hydrogel structure increases the water absorption and SiO₂ has the greatest effect so that the water absorption of nanocomposites containing silicon, titanium oxide and silver was obtained as 29.18, 26.92 and 23.47 g/g, respectively.

Keywords

hydrogel, nanocomposite, water absorption, graft copolymer

۱- مقدمه

هیدروژل‌های پلیمری، شبکه‌ای متشکل از پلیمرهای آب‌دوست هستند که قادرند با حفظ ساختار خود، چندین برابر وزن خود آب جذب کنند. شبکه پلیمری با استفاده از برقراری اتصالات عرضی بین زنجیرهای پلیمری به دو روش فیزیکی و شیمیایی تشکیل می‌شود. متورم شدن هیدروژل باعث تغییر در خواص فیزیکی هیدروژل می‌شود. هیدروژل متورم از دیدگاه خواص فیزیکی نظیر نرمی، مقاومت کششی و کشش سطحی پایین با آب و مایعات زیستی، شباهت‌های بسیاری با بافت بدن دارد که به همین جهت توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [۱-۳].

هیدروژل‌ها از دیدگاه عامل ایجاد اتصال عرضی به دودسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند. هیدروژل‌های برگشت‌پذیر و ناپایدار که در آن‌ها شبکه پلیمری به‌وسیله نیروهای ثانویه به وجود آمده است، هیدروژل‌های فیزیکی نام دارد. به هیدروژل‌های برگشت‌ناپذیر که با استفاده از عامل اتصال عرضی شیمیایی بین دو زنجیر پلیمری ساختار شبکه‌ای پلیمری شکل گرفته‌اند هیدروژل‌های شیمیایی می‌گویند [۴-۶]. از انواع این نوع هیدروژل‌ها می‌توان به ترکیباتی بر پایه پلی ساکاریدها همانند کیتوسان نشاسته سیکلو دکسترین [۷] و ... اشاره کرد.

به‌منظور بهبود خواصی همانند مقاومت حرارتی، مقاومت مکانیکی و یا کاهش خواصی همانند رسانایی الکتریکی یا تراوش اکسیژن و بخار آب، به پلیمرها مواد مختلف طبیعی و سنتزی به‌عنوان پرکننده اضافه می‌شود [۸]. اگر سایز این پرکننده در مقیاس نانو باشد ترکیب بدست آمده نانوکامپوزیت پلیمری نامیده می‌شود. ابعاد جانبی ممکن است در مقیاس چندین نانومتر یا میکرون باشند، خاک رس و گرافیت لایه‌ای از انواع پرکننده لایه‌ای هستند. در حالتی که دو بعد از پرکننده در مقیاس نانو باشند ماتریس پلیمری، ساختاری کشیده می‌گیرد. دسته سوم پرکننده‌ها هر سه بعد پرکننده در مقیاس نانو باشد به‌عنوان مثال می‌توان به ذرات سیلیکا، طلا و ذرات فلزی دیگر اشاره کرد [۹، ۱۰]. هیدروژل‌های نانو کامپوزیتی یا هیدروژل هیبرید (ترکیبی) شبکه‌ای پلیمری با اتصال عرضی فیزیکی یا شیمیایی است که حاوی نانوذره یا نانو ساختار باشد. نانوذره و نانو ساختارهای مورد استفاده در مواد زیستی و رهایش دارو به چهار دسته: ۱- ذرات سرامیک‌های غیر آلی، ۲- ذرات پلیمری، ۳- مواد بر پایه کربن، ۴- فلزات و اکسیدهای فلزی تقسیم می‌شوند [۱۱-۱۳].

کیتوسان یک آمینو ساکارید خطی تصادفی، متشکل از گروه‌های ۱-۴ دی‌گلوکز آمین و ان-استیل-دی-گلوکز آمین است. کیتوسان طی فرآیندی در محیط قلیایی و با جدا شدن گروه استیل از کیتین سنتز می‌شود. از نظر فراوانی در طبیعت بعد از سلولز، کیتین دومین پلی ساکارید است. کیتین در محیط آبی کاملاً نامحلول است. کیتوسان یکی از مهم‌ترین مشتقات محلول در آب کیتین است. کیتوسان به علت عدم سمیت، سازگاری با بدن، زیست تخریب بودن و تجزیه

شدن توسط آنزیم‌های موجود در بدن در ساخت داروها و فرآورده‌های بیولوژیکی مورد توجه قرار گرفته است [۱۴-۱۶]. کیتوسان به علت داشتن گروه‌های عاملی فعال یکی از ترکیبات طبیعی‌ای است که توجه بسیاری از محققین را در جهت سنتز هیدروژل به خود جلب کرده است [۱۷-۱۹]. به همین منظور در این تحقیق به سنتز هیدروژل بر پایه کیتوسان پرداخته شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

کیتوسان با درجه وزن مولکولی بالا و درجه استیل‌ه بالای ۹۰ از شرکت نانو شیمی یاخته؛ ایتاکونیک اسید، آمونیوم پرسولفات، N_3N - متیلن بیس آکریل آمید، نیترات نقره، کلرید آهن II، کلرید آهن III، سدیم هیدروکسید و استیک اسید از شرکت مرک؛ نانو ذرات سیلیسیوم دی‌اکسید و تیتانیوم دی‌اکسید از شرکت سیگما و اتانول از شرکت رازی کرمانشاه خریداری شدند. تمامی مواد با درجه خلوص آزمایشگاهی تهیه شده‌اند.

۲-۲- سنتز هیدروژل

در ابتدا به‌منظور سنتز هیدروژل بر پایه کیتوسان و ایتاکونیک اسید از روش کوپلیمریزاسیون پیوندی استفاده شد. از آمونیوم پرسولفات به‌عنوان آغازگر واکنش استفاده شد. شرایط بهینه واکنش پلیمریزاسیون قبلاً بررسی و گزارش شده است [۲۰] و روند سنتز هیدروژل بدین‌صورت است که ابتدا یک گرم کیتوسان در استیک اسید ۱ درصد حل شده سپس تحت اتمسفر نیتروژن قرار گرفت در ادامه ۲۳/۸ میلی مول آمونیوم پرسولفات و ۱/۴۸ گرم ایتاکونیک اسید به مخلوط واکنش افزوده گردید و به‌منظور تشکیل هیدروژل، پس از ۱۵ دقیقه عامل اتصال عرضی N_3N - متیلن بیس آکریل آمید در مقادیر مختلف (۰/۲۵ تا ۰/۴ گرم) اضافه گردید. در ادامه محصول با استفاده از محلول سود خنثی و به‌منظور آبگیری، محصول به ظرف محتوی مقدار زیاد اتانول منتقل شد. پس از آن جهت شستشو و خالص‌سازی، ژل سنتز شده به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر قرار گرفت. در انتها مخلوط صاف شده و تا رسیدن به وزن ثابت درآون با دمای $50^\circ C$ قرار داده شد.

سنتز کامپوزیت بر پایه هیدروژل سنتز شده:

جهت سنتز نانوذره نقره پس از حل شدن ۱ گرم کیتوسان در استیک اسید ۱ درصد، مقادیر مختلف از محلول نیترات نقره و پس از چند دقیقه محلول سدیم بورو هیدرات به مخلوط واکنش افزوده شد به مدت ۳۰ دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن مخلوط واکنش هم زده شد در ادامه بقیه مراحل سنتز همانند سنتز هیدروژل ادامه یافت. برای سنتز کامپوزیت‌های تیتانیوم دی‌اکسید و سیلیسیوم دی‌اکسید مقادیر ۱، ۳ و ۵ درصد از نانو ذرات در ۵ میلی‌لیتر آب با استفاده از دستگاه اولتراسونیک دیسپرس شد و سپس به ظرف محتوی ۱ گرم کیتوسان

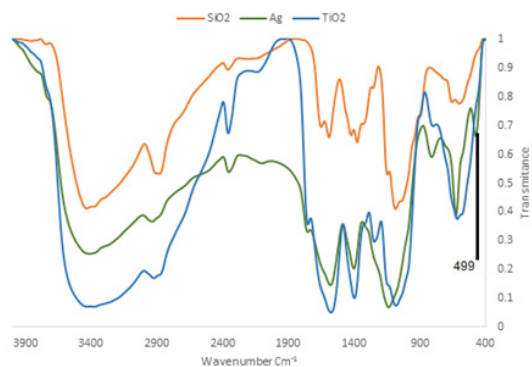
$$(1) \quad \text{میزان آب جذب شده} = \frac{W_s - W_d}{W_s}$$

Ws وزن هیدروژل متورم (پس از جذب آب) و Wd وزن هیدروژل خشک می باشد.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی اثر عامل اتصال عرضی بر میزان تورم هیدروژل

به منظور بررسی اثر میزان عامل اتصال عرضی، مقادیر مختلفی از عامل اتصال عرضی در سنتز هیدروژل مورد استفاده قرار گرفت. شد. میزان جذب آب نمونه های سنتز شده در جدول ۱ آورده شده است. همان طور که در جدول ۱ آورده شده است در مقادیر کمتر از ۰/۴ عامل اتصال عرضی، به علت عدم کافی بودن اتصالات عرضی، هیدروژل تشکیل نشده است. با افزایش میزان عامل اتصالات عرضی پس از

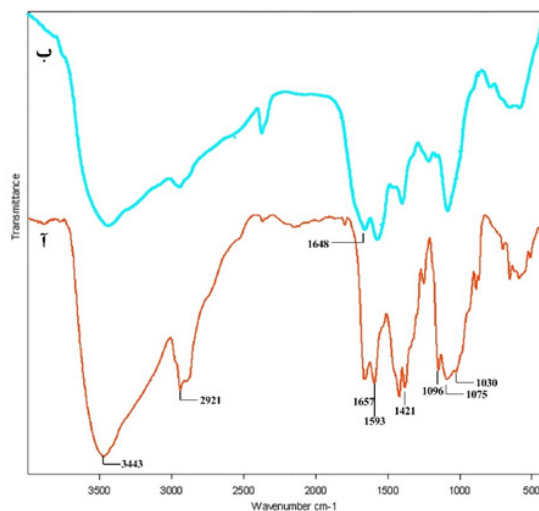


شکل ۲: طیف FTIR نانوکامپوزیت های سنتز شده

محلول در استیک اسید ۱ درصد افزوده گردید و واکنش همانند سنتز هیدروژل ادامه یافت. نهایتاً تمامی نمونه های به دست آمده به منظور خالص سازی با اتانول و آب شستشو داده و در آون خشک شد.

بررسی جذب آب:

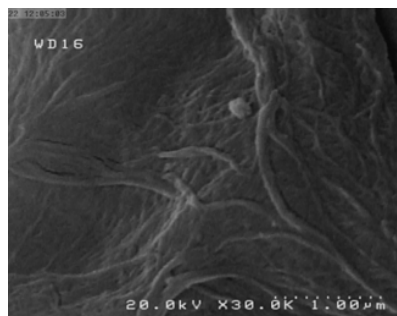
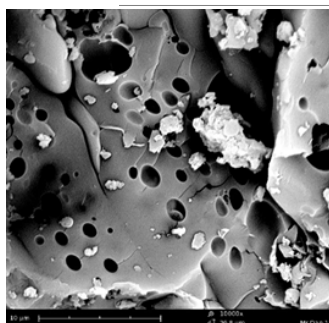
جهت بررسی میزان جذب آب هیدروژل و هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده مقدار ۰/۱ گرم از هیدروژل را در کیسه نایلونی با مش ۳۰۰ قرار گرفت و به مدت ۲۴ ساعت در ۴۰۰ میلی لیتر آب مقطر غوطه ور شد. به منظور جدا شدن آب های سطحی، کیسه به مدت ۱۰ دقیقه خارج از آب مقطر آویزان و سپس توزین شد. به منظور محاسبه کمی میزان تورم، مقدار آب جذب شده (g/g) از رابطه زیر بدست می آید:



شکل ۱: طیف FTIR کیتوسان، ب: طیف FTIR هیدروژل سنتز شده

جدول ۱: میزان عامل اتصال عرضی

شماره آزمایش	Hy-1	Hy-2	Hy-3	Hy-4	Hy-5
میزان MBA (g)	۰/۰۲۵	۰/۰۵	۰/۱	۰/۱۵	۰/۲
میزان جذب آب (g/g)	عدم تشکیل	عدم تشکیل	عدم تشکیل	عدم تشکیل	عدم تشکیل
شماره آزمایش	Hy-6	Hy-7	Hy-8	Hy-9	Hy-10
میزان MBA (g)	۰/۲۵	۰/۳۵	۰/۴	۰/۴۵	۰/۵
میزان جذب آب (g/g)	عدم تشکیل	عدم تشکیل	۱۹/۱۷	۱۳/۶۲	۱۱/۸۷

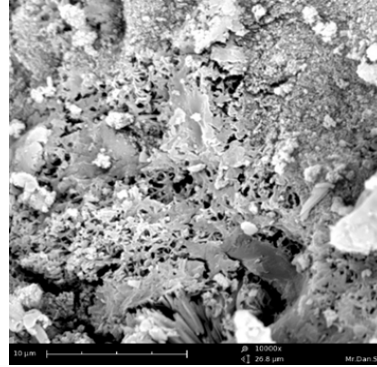
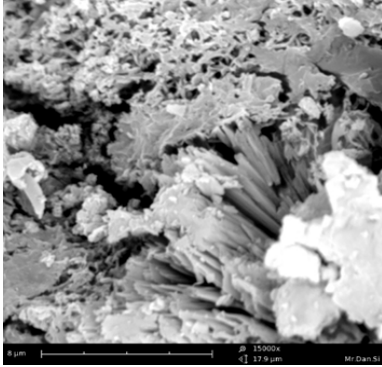


شکل ۳: عکس FE-SEM: سمت راست: کیتوسان، سمت چپ: هیدروژل سنتز شده

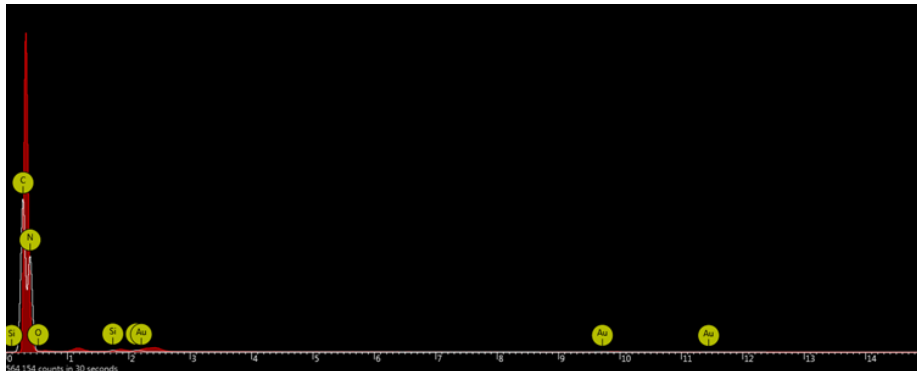
۳-۲- شناسایی هیدروژل سنتز شده

جهت شناسایی هیدروژل سنتز شده از آنالیزهای طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی استفاده شده است. در شکل ۱ طیف آ مربوط به کیتوسان و

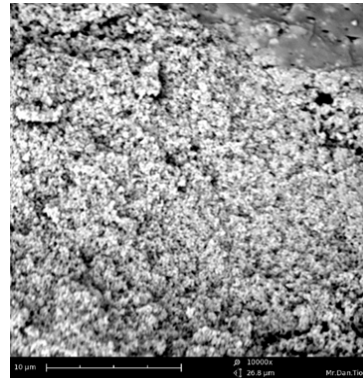
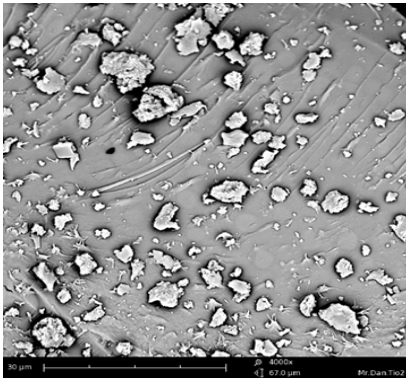
تشکیل شدن هیدروژل میزان جذب آب کاهش می‌یابد دلیل این کاهش میزان جذب آب افزایش میزان اتصالات عرضی و محکم‌تر و شدن ساختار هیدروژل است.



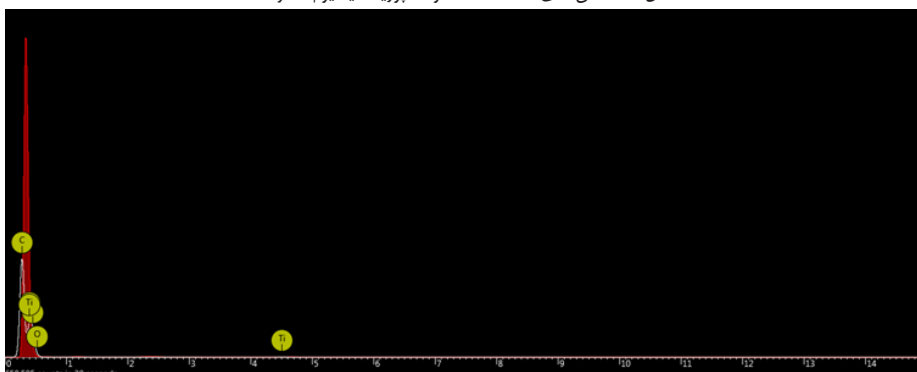
شکل ۴: عکس های FE-SEM نانوکامپوزیت سیلیسیوم سنتز شده



شکل ۵: آنالیز E-DAX نانوکامپوزیت سیلیسیوم سنتز شده



شکل ۶: عکس های FE-SEM نانوکامپوزیت تیتانیوم سنتز شده



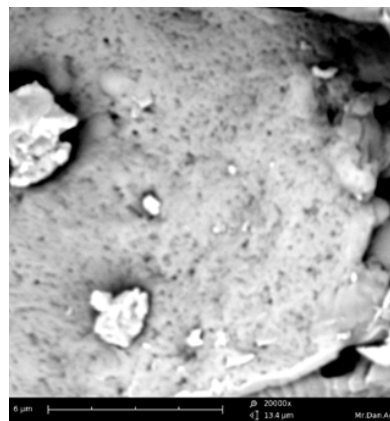
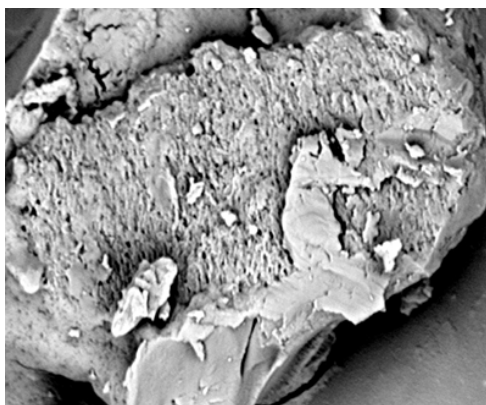
شکل ۷: آنالیز E-DAX نانوکامپوزیت تیتانیوم سنتز شده

است. باند جذبی جدیدی در طیف مادون قرمز هیدروژل در ناحیه cm^{-1} ۱۶۸۰ مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش پیوند $\text{C}=\text{O}$ در عامل ایجاد اتصال عرضی است. همچنین به وجود آمدن این باند جذبی پهن باعث همپوشانی آن با باند جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل در ایتاکونیک اسید شده است.

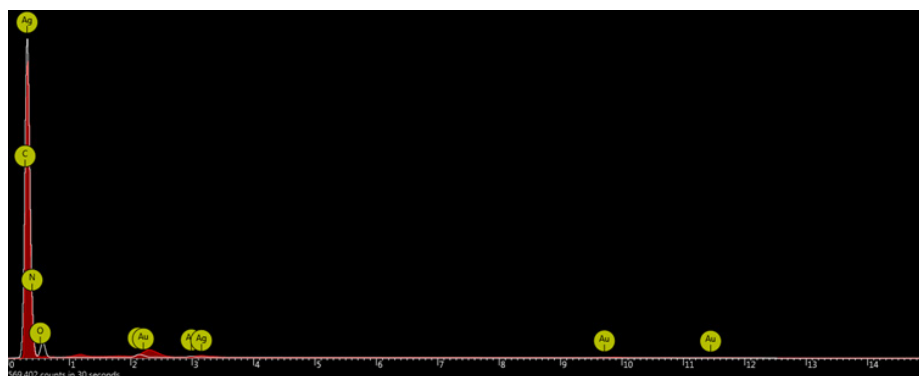
تمامی باندهای جذبی هیدروژل در طیف مادون قرمز نانو کامپوزیت‌های سنتز شده (شکل ۲) نیز قابل مشاهده است. تشابه طیف نانو کامپوزیت‌ها با هیدروژل نشان می‌دهد که ساختار هیدروژل در نانو کامپوزیت کاملاً حفظ شده است. باند جذبی ناحیه حدود cm^{-1} ۴۹۹ در نانو کامپوزیت نقره مربوط به پیوند $\text{Ag}-\text{O}$ و حاکی از اکسایش جزئی نقره است. باندهای جذبی مربوط به $\text{Si}-\text{O}$ و $\text{Ti}-\text{O}$ در ناحیه cm^{-1} ۸۰۰ تا cm^{-1} ۱۰۰۰ با باندهای جذبی هیدروژل همپوشانی دارد.

بمنظور شناسایی نانو کامپوزیت‌های سنتز شده از روش بررسی

طیف ب مربوط به هیدروژل سنتز شده نشان داده شده است. در طیف کیتوسان نوارهای جذبی مربوط به حلقه پلی ساکاریدها در ناحیه‌های cm^{-1} ۱۰۳۰ و cm^{-1} ۱۰۹۶ و cm^{-1} ۱۱۵۳ مشاهده می‌شود [۲۱]. نوارهای جذبی cm^{-1} ۱۰۳۰ و cm^{-1} ۱۰۹۶ مربوط به پیوند $(\text{C}-\text{O})$ پیوندهای مربوط به حلقه پلی ساکارید است. نوار جذبی کششی نامتقارن ناشی از پیوند $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ در محدوده cm^{-1} ۱۱۵۳ قابل رؤیت است. در ناحیه cm^{-1} ۱۴۲۱ و cm^{-1} ۱۵۹۳ باندهای جذبی خمشی مربوط به پیوندهای CH_2- و $\text{NH}-$ قابل مشاهده است. باند جذبی مربوط به گروه آمید در ناحیه cm^{-1} ۱۶۵۷ و نوار جذبی مربوط به گروه عاملی $\text{OH}-$ در ناحیه cm^{-1} ۳۴۳۳ قابل رؤیت است. نمودار ب مربوط به هیدروژل سنتز شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود تمامی باندهای جذبی کیتوسان در طیف مربوط به هیدروژل نیز وجود دارند که تأییدی بر حفظ ساختار کیتوسان در هیدروژل سنتزی است.



شکل ۸: عکس‌های FE-SEM نانو کامپوزیت نقره سنتز شده



شکل ۹: آنالیز E-DAX نانو کامپوزیت نقره سنتز شده

جدول ۲: میزان عامل اتصال عرضی

شماره آزمایش	NC-Ag-1	NC-Ag-3	NC-Ag-5	NC-TiO ₂ -1	NC-TiO ₂ -3
میزان نانو ذرات (درصد)	۱	۳	۵	۱	۳
میزان جذب آب	۲۰/۴۷	۲۲/۴۱	۲۳/۴۷	۲۲/۲۴	۲۴/۷۶
شماره آزمایش	NC-TiO ₂ -5	NC-SiO ₂ -1	NC-SiO ₂ -3	NC-SiO ₂ -5	
میزان نانو ذرات (درصد)	۵	۱	۳	۵	
میزان جذب آب	۲۶/۹۲	۲۳/۷۲	۲۶/۸۱	۲۹/۱۸	

در مقایسه با هیدروژل‌های سنتز شده، به ترتیب نانوکامپوزیت سیلیسیوم، تیتانیوم و نقره جذب آب بیشتری داشتند. در هر سه مورد، بیشترین میزان جذب آب مربوط به نانوکامپوزیت‌های حاوی ۵ درصد نانوذره بود به طوری که بالاترین میزان تورم در مورد نانوکامپوزیت سیلیسیوم ۲۹/۱۸ نانوکامپوزیت تیتانیوم ۲۶/۹۲ و نانوکامپوزیت نقره ۲۳/۴۷ گرم بر گرم به دست آمد. نتایج بیانگر این است که نانو ذرات سیلیسیوم به علت آب‌دوست بودن میزان جذب آب هیدروژل را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهند.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی و سنتز هیدروژل و نانوکامپوزیت هیدروژلی بر پایه کیتوسان پرداخته شد. نتایج آزمایش‌ها بیانگر این بود که با افزایش میزان عامل اتصال عرضی درجه شبکه‌ای شدن هیدروژل افزایش می‌یابد درجه شبکه‌ای شدن هیدروژل ارتباط مستقیم با میزان جذب آب هیدروژل دارد. به منظور ایجاد ساختار مستحکم در هیدروژل و توانایی آن برای جذب آب و تورم، یک میزان حداقلی از عامل اتصال دهنده عرضی لازم است اما با افزایش بیشتر میزان عامل اتصال عرضی، میزان جذب آب به علت منسجم شدن ساختار کاهش می‌یابد. در ادامه به منظور بهبود خواص هیدروژل از ۳ نانوذره نقره، اکسید سیلیسیوم و اکسید تیتانیوم استفاده گردید و نتایج نشان داد که حضور این نانو ذرات باعث افزایش میزان جذب آب در ساختار هیدروژل سنتز شده است. در این میان میزان جذب آب نانوکامپوزیت‌های سیلیسیوم از همه بیشتر و معادل ۲۹/۱۸ گرم بر گرم به دست آمد.

مورفولوژی سطحی استفاده شد بدین‌صورت که با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) سطح نمونه‌ها بررسی شد. در شکل ۳-۱ مورفولوژی مربوط به کیتوسان آورده شده که در آن ساختار لایه‌لایه کیتوسان مشاهده می‌گردد. در شکل ۳-۲ ساختار هیدروژل سنتز شده آورده شده که ساختاری متخلخل نشان می‌دهد و بیانگر این است که اتصالات عرضی و واکنش کولیمریزاسیون به‌صورت کامل انجام شده است.

شکل ۴ آنالیز مورفولوژی سطحی مربوط به نانوکامپوزیت سیلیسیوم است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار هیدروژل ساختار متخلخل نانوکامپوزیت حفظ شده است در شکل ۵ آنالیز EDAX مربوط به این تصویر آورده شده است پیک‌های مربوط به سیلیسیوم در شکل قابل مشاهده است که تأیید کننده و بیانگر وجود این نانو ذرات در ساختار هیدروژل سنتز شده است. میزان جذب آب نانوکامپوزیت سیلیسیوم در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان جذب آب هیدروژل با اضافه شدن نانو ذرات افزایش یافته که این افزایش ناشی از افزوده شدن نانو ذرات آب‌دوست سیلیسیوم است.

نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی هیدروژل کامپوزیتی سنتز شده با نانوذره TiO_2 بیانگر تشکیل هیدروژل و حضور محیط متخلخل است. نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید در مورفولوژی سطح باعث تغییر شده که تغییر ناشی از قرار گرفتن ذرات در ساختار هیدروژل است. در آنالیز EDAX پیک‌های مربوط به تیتانیوم مشاهده می‌شود که تأییدی بر وجود این نانو ذرات در ساختار کامپوزیت سنتز شده است. ر تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به نانوکامپوزیت هیدروژل سنتزی با نقره، مشاهده شد که وجود نانو ذرات نقره تغییر زیادی در مورفولوژی ایجاد نکرده است که ناشی از سنتز نانو ذرات به روش درجا است که نانو ذرات در کل ساختار به‌طور یکنواخت پخش شده و ساختاری همگن را ایجاد کرده است. در آنالیز EDAX پیک‌های مربوط به نقره مشاهده می‌شود که تأییدی بر وجود این نانو ذرات در ساختار کامپوزیت سنتز شده است.

میزان جذب آب کامپوزیت‌ها:

به‌منظور بررسی تأثیر نانو ذرات بر میزان تورم هیدروژل، جذب آب نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی با استفاده از روش کیسه چای اندازه‌گیری شد. افزودن نانو ذرات فلزی به علت آب‌دوست بودن ذرات فلزی به‌طور کل باعث افزایش میزان جذب آب ساختار هیدروژل می‌شود. مقادیر جذب آب نانوکامپوزیت‌های سنتز شده در جدول ۲ آورده شده است همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان نانو ذرات در ساختار هیدروژل میزان جذب آب به علت آب‌دوست بودن ساختار نانو ذرات و ایجاد سایت‌های آب‌دوست بیشتر در شبکه هیدروژل بیشتر می‌شود.

۵- مراجع

- [1] Dan S, Banivaheb S, Hashemipour H, kalantari M (2020) Synthesis, characterization and absorption study of chitosan-g-poly(acrylamide-co-itaconic acid) hydrogel. *Polym Bull.* <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03190-8>
- [2] Hennink WE, van Nostrum CF (2012) Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Adv Drug Deliv Rev* 64:223–236. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.009>
- [3] Hamidi M, Azadi A, Rafiei P (2008) Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Adv Drug Deliv Rev* 60:1638–1649
- [4] Chenite A, Chaput C, Wang D, et al (2000) Novel injectable neutral solutions of chitosan form biodegradable gels in situ. *Biomaterials* 21:2155–2161
- [5] Mittal H, Kaith BS, Jindal R (2010) Microwave radiation induced synthesis of Gum ghatti and acrylamide based crosslinked network and evaluation of its thermal and electrical behavior. *changes* 22:24
- [6] Gao C, Liu M, Chen J, Zhang X (2009) Preparation and controlled degradation of oxidized sodium alginate hydrogel. *Polym Degrad Stab* 94:1405–1410. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.011>
- [7] Yang Y, Liu Y, Chen S, et al (2020) Carboxymethyl β -cyclodextrin grafted carboxymethyl chitosan hydrogel-based microparticles for oral insulin delivery. *Carbohydr Polym* 246:116617. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116617>
- [8] Fischer H (2003) Polymer nanocomposites: From fundamental research to specific applications. *Mater Sci Eng C* 23:763–772. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2003.09.148>
- [9] Zhang C, Dai Y, Wu Y, et al (2020) Facile preparation of polyacrylamide/chitosan/Fe₃O₄ composite hydrogels for effective removal of methylene blue from aqueous solution. *Carbohydr Polym* 234:115882. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115882>
- [10] Lee LJ, Zeng C, Cao X, et al (2005) Polymer nanocomposite foams. *Compos Sci Technol* 65:2344–2363
- [11] Group F, Gogotsi Y (2006) *Nanomaterials handbook*. CRC press
- [12] Goenka S, Sant V, Sant S (2014) Graphene-based nanomaterials for drug delivery and tissue engineering. *J Control Release* 173:75–88. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2013.10.017>
- [13] Godiya CB, Cheng X, Li D, et al (2019) Carboxymethyl cellulose/polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment/reuse of heavy metal ions in wastewater. *J Hazard Mater* 364:28–38. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.076>
- [14] Felt O, Buri P, Gurny R (1998) Chitosan : A Unique Polysaccharide for Drug Delivery. 24:979–993
- [15] Kumar MNVR, Muzzarelli R, Muzzarelli C, et al (2004) Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives. *Chem Rev* 104:6017–6084
- [16] Hamed I, Özogul F, Regenstein JM (2016) Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligo-

saccharides): A review. *Trends Food Sci Technol* 48:40–50. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.11.007>

[17] Işiklan N, Kurşun F, Inal M (2009) Graft copolymerization of itaconic acid onto sodium alginate using ceric ammonium nitrate as initiator. *J Appl Polym Sci* 114:40–48. <https://doi.org/10.1002/app.30549>

[18] Işiklan N, Inal M, Kurşun F, Ercan G (2011) PH responsive itaconic acid grafted alginate microspheres for the controlled release of nifedipine. *Carbohydr Polym* 84:933–943. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.054>

[19] Pourjavadi A, Barzegar S, Mahdavinia GR (2004) Modified chitosan, 7 graft copolymerization of methacrylonitrile onto chitosan using ammonium persulfate initiator. *E-Polymers* 1–12

[۲۰] دن، س (۱۳۹۵) سنتز، شناسایی و بهینه سازی کوپلیمر پیوندی کیتوسان / ایتاکونیک اسید و تبدیل آن به هیدروژل و نانوکامپوزیت و بررسی رهایش دارو توسط آنها. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید باهنر کرمان

[21] Sun T, Xu P, Liu Q, et al (2003) Graft copolymerization of methacrylic acid onto carboxymethyl chitosan. *Eur Polym J* 39:189–192