

سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت- روی قرار گرفته شده در پلیمر حساس به دما

ابراهیم شریفی^{۱*}، علی زمانیان^{۲*}، علی اصغر بهنام قادر^۲

^۱ دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران

^۲ پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۳/۰۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۴/۱۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۷/۰۳

چکیده در این مقاله یک روش ساده و نوین برای ساخت نانوذرات مغناطیسی قرار گرفته در یک پلیمر حساس به دما گزارش شده است. به منظور ساخت نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت- روی پایدار از روش سنتز تجزیه حرارتی استفاده شده است. اولئیل آمین که به عنوان سورفکتانت در این روش استفاده می‌شود می‌تواند باعث ایجاد عامل آب‌گریز در سطح نانوذرات گردد. زمانی که کوپلیمر حساس به دمای آمفی‌فیلیک روی سطح نانوذرات قرار می‌گیرد منجر به پایدارسازی نانوذرات در محیط آبی می‌گردد. روش پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) برای بررسی ساختار و تشخیص فاز اسپینل استفاده شدند. اندازه بلورک در نانوذرات مغناطیسی با استفاده از روش ریتولد محاسبه گردید. با استفاده از تصویر TEM اندازه نانوذرات در حدود 9 ± 1 نانومتر تخمین زده شد. دمای LCST پلیمر با استفاده از دستگاه UV-Visible به دست آمد و با توجه به نتایج حاصل مشخص گردید که این کامپوزیت پلیمری حاوی نانوذرات مغناطیسی توانایی استفاده در کاربردهای پزشکی از جمله تثبیت پروتئین، درمان سرطان با استفاده از هایپرترمیا و دارورسانی هدفمند را دارد.

کلمات کلیدی: فریت کبالت، روی، نانوذرات مغناطیسی، پلیمر حساس به دما، تجزیه حرارتی.

Synthesis and Characterization of Co-Zn Ferrite Nanoparticles Embedded in a Thermo-Sensitive Polymer

Ibrahim Sharifi^{1,2*}, Ali Zaamanian², and Aliasghar Behnamghader²

¹ Faculty of Engineering, Department of Material Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

² Nanotechnology and Advanced Materials Department, Materials and Energy Research Center (MERC), Tehran, Iran

Abstract This article reports a simple and novel method to synthesize magnetic nanoparticles embedded into thermo-sensitive copolymers. To form a stabilized suspended core, Co-Zn ferrite nanoparticles synthesized through thermal decomposition method. Oleylamine as a surfactant used as hydrophobic agent at the surface of nanoparticles. Amphiphilic thermo-sensitive copolymer linked with magnetic nanoparticles. Composite of magnetic nanoparticles and polymers can be suspended in hydrophobic media. X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) used as structural analysis to confirm spinel structure. Crystallite size of magnetic nanoparticles estimated by Rietveld refinement from XRD patterns. The particle diameters measured approximately 9 ± 1 nm with TEM micrograph. Also, UV-visible used as a method to determine LCST temperature of nanoparticles. These novel magnetic thermo-responsive composite have potential applications in biomedical applications, such as, protein immobilization, hyperthermia cancer therapy and target drug delivery systems.

Keywords Co-Zn ferrite, magnetic nanoparticles, thermo-sensitive polymer, thermal decomposition.

۱- مقدمه

نانوذرات مغناطیسی به علت کاربرد وسیع در علم پزشکی و زیست‌شناسی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله کاربردهای این مواد در پزشکی شامل انتقال دارو (Drug Delivery)، تصویربرداری از طریق تشدید مغناطیسی (MRI) و درمان سرطان با استفاده از هایپرترمیا می‌باشد [۱،۲]. در هایپرترمیا با استفاده از نانوذرات مغناطیسی، زمانی که میدان مغناطیسی اعمال می‌شود، گرما از طریق تلفات هیستریزیس، آسایش نیل و آسایش براونی ایجاد می‌شود.

در دارورسانی یکی از مباحثی که به‌تازگی مورد توجه قرار گرفته است استفاده از پلیمرهای حساس به محیط می‌باشد. این پلیمرها نسبت به یک یا چند محرک محیطی از خود واکنشی متناسب با آن نشان می‌دهند [۳]. پلیمرهای حساس به محیط بر اساس عامل تحریک‌کننده که باعث ایجاد پاسخ می‌شود طبقه‌بندی می‌گردند. تغییرات نور، دما و pH با توجه به نوع پلیمر می‌توانند باعث ایجاد واکنش در پلیمر گردند. در کاربردهای بیولوژیکی مواد حساس به دما و pH توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند. این مواد در مهندسی بافت، سیستم‌های رهایش هوشمند دارو، ژن‌رسانی، سیستم‌های رهایش پروتئین‌هایی با وزن مولکولی بالا، حسگرهای دمایی و نسوج حساس به دما کاربرد دارند [۴-۶]. چنانچه از پلیمرهای حساس به دما در فرایند دارورسانی استفاده گردد این گرما می‌تواند باعث تحریک و تغییر فاز در این پلیمر شود.

این پلیمرها برای اولین بار با ارائه پلی‌آکریلامید در سال ۱۹۷۸ معرفی شدند [۷]. در این نوع از پلیمرهای حساس به دما، دمایی که منجر به تغییر حالت از حالت محلول (lower critical solution temperature (LCST)) وجود دارد. در زیر دمای LCST، پلیمر و حلال (به‌طور معمول آب) کاملاً در یکدیگر حلالیت دارند و در دمای بالاتر از آن غیر قابل حل در فاز آبی و حلال در فاز روغنی هستند. دمای LCST در این پلیمر در حدود $32/6^{\circ}\text{C}$ می‌باشد [۸].

هیدروژل‌های پلی‌ان‌ایزوپروپیل‌آکریلامید و مشتقات آن، به عنوان کاربردی‌ترین انواع هیدروژل‌های حساس به دما، به واسطه پایداری حرارتی، آب‌دوستی بالا، انتقال فاز پلیمرها در محلول آبی از حالت آب‌دوست (hydrophilic) به آب‌گریز

(hydrophobic)، تغییرات ناشی از تغییرات دمایی در کمینه دمای بحرانی محلول نزدیک به دمای بدن انسان، رفتار تورمی، زیست‌سازگاری و شباهتی که به شبکه‌ها و نسوج انسان دارند در رده پلیمرهای زیست‌سازگار هوشمند قرار دارند [۹-۱۱]. در دماهای پایین‌تر از دمای بحرانی، به دلیل مرتب شدن مولکول‌های آب اطراف گروه‌های ایزوپروپیل و تشکیل یک ساختار شناور جهت به حداقل رساندن تعداد برخوردها با گروه‌های آب‌گریز، به راحتی در آب حل می‌شود اما در دماهای نزدیک و بالاتر از آن، آب برای این ترکیبات، یک غیر حلال محسوب می‌شود. هم‌چنین به دلیل وجود برهم‌کنش میان گروه‌های آب‌گریز ایزوپروپیل موجود در ساختمان هیدروژل، بر طبیعت آب‌دوست گروه‌های آمید در این ترکیبات غلبه می‌کند، بنابراین شروع به جمع‌شوندگی می‌کند. به عبارتی، در هنگام افزایش دما تا بالای دمای بحرانی، پیوندهای هیدروژنی میان زنجیره‌های پلیمری و آب، تا حد زیادی به دلیل افزایش دما شکسته و یک لایه ضخیم بر روی سطح تشکیل می‌شود که از نشت آب داخلی به خارج جلوگیری می‌کند و فشار داخلی ژل را افزایش می‌دهد. لذا، مولکول‌های آب به دام افتاده در نتیجه برهم‌کنش پیوندهای هیدروژنی و آب‌گریزی گروه‌های ایزوپروپیل زنجیره‌های پلیمری مجاور، از طریق قسمت‌هایی از لایه خارجی که به دلیل فشار داخلی زیاد دچار اضمحلال شده، از ماتریس ژل خارج می‌شود و به بیرون نشت می‌کند. سازوکار اصلی برای جداسازی فازی هیدروژل‌های حساس به دما از رفتار هیدراته به دهیدراته در این سیستم‌ها تغییر می‌یابد. لازم به ذکر است که پلیمر در نقطه دمایی بحرانی از حالت فضایی منبسط شده و کلاف‌مانند به حالت پیچیده و کروی تبدیل می‌شود.

رفتار تغییر فازی هیدروژل‌ها می‌تواند به واسطه برخی از عوامل تغییر پیدا کند. دمای LCST در اثر پلیمریزه شدن PNIPAAm با مونومرهایی با گروه‌های عاملی آب‌گریز، قابل کنترل است [۵]. در واقع تنظیم دمای LCST این پلیمر از طریق کوپلیمره کردن آن با مونومرهای آب‌گریز یا آب‌دوست صورت می‌پذیرد [۱۲]. در صورتی که مونومر استفاده شده در این فرایند آب‌دوست باشد دمای LCST محلول بالا می‌رود [۱۳،۱۴]. در اثر کوپلیمره شدن هیدروژل با مونومرهای آب‌دوست، تعادل آب‌دوستی/آب‌گریزی به یک طبیعت آب‌دوست‌تر و LCST آن به دمای بالاتر میل می‌کند. لذا، از این روش دمای LCST قابل

کنترل است [۱۵].

در این مطالعه جهت سنتز و پوشش‌دهی نانوذرات مغناطیسی، با توجه به کنترل بهتر سنتز در روش تجزیه حرارتی و همچنین کنترل بر روی پلیمریزاسیون، ابتدا نانوذرات مغناطیسی سنتز شدند و در ادامه، فرایند کوپلیمریزاسیون هیدروژل انایزوپروپیل آکریلامید روی نانوذرات مغناطیسی انجام گردید.

۲- روش تحقیق

۱-۲- سنتز نانوذرات مغناطیسی

به منظور تهیه نانوذرات $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ، از روشی مشابه با روش سان^۱ و همکاران با کمی تغییرات استفاده گردید [۱۶]. ابتدا ترکیب استوکیومتری از پیش‌ماده‌های ارگانومتالیک شامل 0.6 mmol $\text{Co}(\text{acac})_2$ ، 0.4 mmol $\text{Zn}(\text{acac})_2$ و 2 mmol $\text{Fe}(\text{acac})_3$ وزن و به بالن انتقال داده می‌شود. در ادامه، 20 ml اولئیل آمین به عنوان سورفکتانت و 10 ml بنزیل اتر به عنوان حلال اضافه می‌گردد. پس از افزایش دمای بالن به حدود 100°C محیط راکتور توسط پمپ وکیوم خلا شده و در ادامه گاز نیتروژن در داخل راکتور دمیده می‌شود. با افزایش بیشتر دما تا حدود 300°C فرایند تجزیه حرارتی انجام می‌شود. راکتور به مدت 60 دقیقه در این دما تحت رفلکس قرار می‌گیرد. سپس مخلوط به آرامی تا دمای اتاق سرد می‌شود. پس از شستشوی نانوذرات با اتانول، نانوذرات فریت کبالت- روی با پوششی از اولئیل آمین به دست می‌آید.

۲-۲- پوشش‌دهی نانوذرات با پلیمر حساس به دما

سنتز و پوشش‌دهی نانوذرات با کوپلیمر انایزوپروپیل آکریلامید با اکریلیک اسید و اکریل آمید مشابه با روشی که جانگ (Jung) و همکارانش انجام داده بودند صورت پذیرفت [۱۷]. اما در اینجا اندکی تفاوت در روش کوپلیمریزه کردن صورت گرفت. در تحقیقاتی که توسط ژانگ (Zhang) و همکارانش صورت پذیرفت مشخص گردید که چنانچه در سنتز پلیمر PNIPAAm به جای گاز خنثی (نیتروژن و یا آرگون) از حالت خلا استفاده شود باعث افزایش حساسیت پلیمر نسبت به

تغییر دما می‌گردد [۱۷]. از این رو فرایند سنتز در محیط خلا صورت پذیرفت. به طور خلاصه، مقدار 6 mmol مونومر PNIPAAm، 0.17 mmol سدیم دودکیل سولفات و 0.9 متیلن بیس اکریل آمید در 47 ml آب دوبار تقطیر حل می‌گردد. نانوذرات مغناطیسی به محلول اضافه شده و محلول حاصل به داخل بالن دو دهانه منتقل می‌شود و فرایند گاززدایی از راکتور با استفاده از سیستم شلینک لاین صورت می‌پذیرد. در ادامه دمای راکتور با استفاده از حمام روغن به 75°C رسانده می‌شود و محیط واکنش تحت خلا قرار می‌گیرد و با سرعت 250 rpm به هم زده می‌شود. پس از طی نیم ساعت مقدار 0.018 mmol از سدیم پر سولفات و 4% وزنی اکریلیک اسید و 6% وزنی اکریل آمید که در 3 ml آب حل شده‌اند به راکتور تزریق می‌گردد. تحت شرایط خلا به مدت چهار ساعت در این دما قرار می‌گیرد تا فرایند کوپلیمریزاسیون تکمیل گردد. در نهایت با استفاده از غشای دیالیز فرایند خالص‌سازی انجام می‌شود.

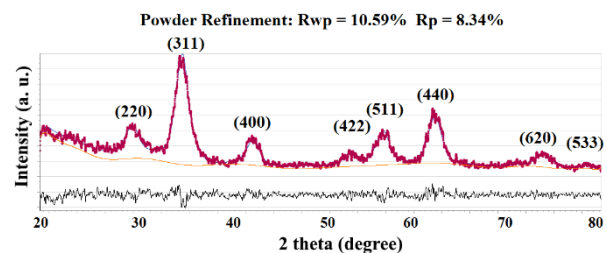
۲-۳- مشخصه یابی

آنالیز XRD نمونه‌ها توسط دستگاه Philips X-ray diffractometer با استفاده از پرتو $\text{Co K}\alpha$ انجام شد. در این آنالیز پیک‌های XRD با گام 0.01° و زمان توقف یک ثانیه در دمای 25°C با استفاده از استاندارد سیلیسیم صورت گرفت. در ادامه جهت تحلیل نتایج پراش و شناسایی فاز، از نرم‌افزار Crystal Impact Match استفاده شد. اندازه‌گیری پارامتر شبکه و اندازه بلورک از روش ریتولد با استفاده از نرم‌افزار Studio و زیر برنامه Reflex صورت گرفت. در این نرم‌افزار استفاده از روش بهینه‌سازی ریتولد و با استفاده از ساختار کریستالوگرافی به ایجاد یک الگوی پراش اشعه ایکس شبیه‌سازی شده با استفاده از مدل ریتولد، پرداخته شد. طیف سنجی مادون قرمز با استفاده از دیسک‌های (KBr) در محدوده $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از دستگاه (Perkin Elmer FTIR, 1403) صورت پذیرفت. اندازه‌گیری خواص مغناطیسی پودر در دمای اتاق توسط دستگاه اندازه‌گیری مغناطیسی VSM مغناطیس دقیق کویر در دمای اتاق انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختاری نانوذرات

به منظور بررسی نتایج پراش اشعه ایکس با استفاده از روش ریتولد ابتدا فایل کریستالوگرافی COD-96-591-0064 مربوط به فریت کبالت با قرار دادن عنصر روی در آن اصلاح گردید. در ادامه طیف پراش اشعه ایکس مورد آنالیز قرار گرفت. با توجه به این طیف مشخص گردید که فاز مکعبی خالص با ساختار اسپینل معکوس تشکیل شده است (شکل ۱). تمامی صفحات مربوط به ساختار در نتایج پراش مشخص شده است. با توجه به این صفحات سلول واحد از لحاظ تقارنی در گروه فضایی $fd\bar{3}m$ قرار می‌گیرد. پارامتر شبکه پس از آنالیز ریتولد $۸,۴۲۳$ آنگستروم به دست آمد که این مقدار با پارامتر شبکه $۸,۴۲۸$ آنگسترومی حاصل از کار جانسوارا (Jnaneshwara) و همکارانش مطابقت دارد [۱۹]. همچنین اندازه بلورک این نانوذرات در حدود ۶۷ آنگستروم به دست آمد.

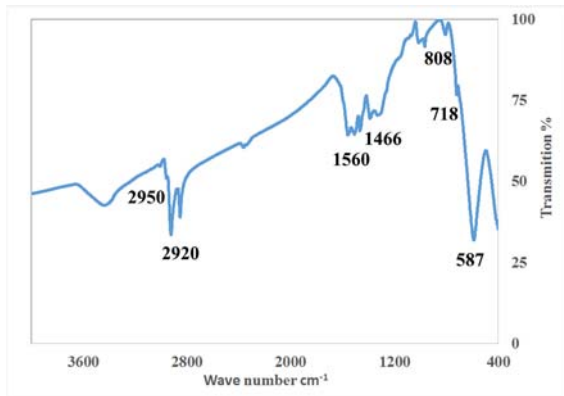


شکل ۱. تحلیل پراش اشعه ایکس با استفاده از روش ریتولد (Reitveld).

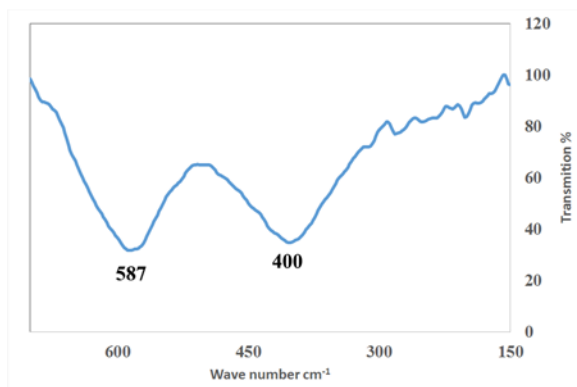
طیف‌سنجی مادون قرمز می‌تواند در مورد ساختار ترکیبات اطلاعاتی دهد. به طوری که برای ساختار اسپینل باند فرکانس بالای (ν_1) در محدوده ۶۰۰ cm^{-1} و باند فرکانس پایین (ν_2) در محدوده ۴۰۰ cm^{-1} قرار دارد. باندهای ν_1 و ν_2 مربوط به ارتعاشات داخلی کمپلکس‌های موقعیت اکتاهدرال و تتراهدرال می‌باشد. بدین منظور مطالعات طیف‌سنجی در دو محدوده انجام پذیرفت. یکبار در محدوده $(۴۰۰-۴۰۰)$ cm^{-1} و بار دیگر در محدوده $(۱۵۰-۷۰۰)$ cm^{-1} که به ترتیب مربوط به ناحیه mid-IR و far-IR می‌شوند. در نتایج حاصل از این آنالیز فرکانس ν_1 در طیف mid-IR نمونه مشاهده گردید. همچنین طیف far-IR نیز سایر فرکانس‌های موجود در ساختار اسپینلی را نشان داد. نتایج این آنالیز در شکل ۲ و ۳ آورده شده است.

همچنین در محدوده mid-IR می‌توان عامل‌های غیر معدنی در نانوذرات را نیز نشان داد. به طوری که در این

محدوده باندهای مربوط به عامل اولئیل آمین بر روی سطح ذرات قابل مشاهده است. در طیف mid-IR باندهای مربوط به ارتعاش پیوند C-H در ۲۹۲۲ و ۲۹۵۲ cm^{-1} و مربوط به پیوند C-C در ۷۱۸ cm^{-1} ، پیوند NH_2 در ۱۵۶۰ و ۸۰۸ cm^{-1} و همچنین CH_3 در ۱۴۶۶ cm^{-1} قرار گرفته‌اند [۲۰]. همچنین باند ۵۸۷ cm^{-1} مربوط به ساختار اسپینلی نانوذرات است.



شکل ۲. طیف mid-IR نمونه فریت کبالت-روی



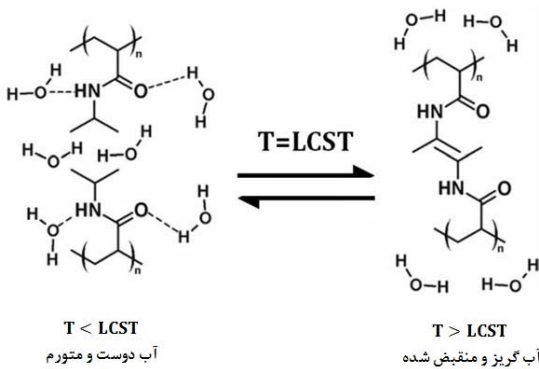
شکل ۳. طیف far-IR نمونه فریت کبالت-روی.

۳-۲- بررسی مغناطیسی نانوذرات

یکی از مواردی که در نانوذرات مغناطیسی به خصوص در کاربردهای بیولوژیکی اهمیت دارد رفتار آن‌ها در اثر اعمال میدان مغناطیسی می‌باشد. از این رو، خواص مغناطیسی ذرات، از جمله میزان مغناطیس اشباع ماده و میدان پسماندزدا، از دستگاه اندازه‌گیری خواص مغناطیسی VSM استفاده شد (شکل ۴). نانوذرات در اثر اعمال میدان مغناطیسی، حتی در میدان‌های نسبتاً زیاد به اشباع نمی‌رسد و حد بالای مغناطش در این نمونه به $۳۴,۲$ $emu.g^{-1}$ می‌رسد. همچنین، میزان میدان پسماندزدا در نمونه به کمتر از ۲ Oe رسید. با توجه به عدم رسیدن به مغناطش اشباع در نانوذرات و همچنین میدان پسماندزدا پایین و نزدیک به صفر در نانوذرات، می‌توان انتظار داشت که این نانوذرات رفتار سوپرپارامغناطیس از خود نشان می‌دهند. این رفتار به دلیل

(G: TΔS انرژی آزاد گیبس، H: آنتالپی و S: انتروپی) نشان داده شود، مساله روشن تر می شود و مشخص می گردد که با افزایش دما به علت بحث انتروپی سیستم، تمایل به سمت شیری شدن و جدایش فازی پیش می رود. مهم ترین عامل این اتفاق انتروپی آب است، به طوری که زمانی که پلیمر در آب وجود ندارد نظم آب کمتر بوده و انتروپی بالاتری دارد. به این پدیده اثر هیدروفوبیک نیز گفته می شود [۶].

در دمای پایین تر از LCST، این هیدروژل به جهت کاهش آنتالپی مقدار زیادی آب جذب می کند و از این رو یک ساختار شفاف متورم را از خود نشان می دهد. اما زمانی که دما بیشتر از دمای LCST می شود، هیدروژل از یک حالت متورم با گروه های عاملی آب دوست به یک حالت منقبض شده با گروه های عاملی آب گریز تغییر حالت پیدا می کند (شکل ۶).

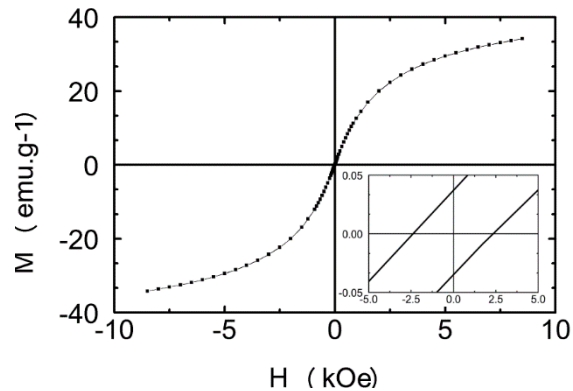


شکل ۶. انتقال فازی برگشت پذیر با تغییر دما در پلی ان ایزوپروپیل آکریلامید در حلال آبی [۲۲].

چنین رفتاری به خاطر برهم کنش مولکول های PNIPAAm با مولکول های آب ایجاد می شود. در دماهای بالاتر از LCST پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره های پلیمر و مولکول های آب شکسته می شوند و انتروپی پلیمر به دلیل خروج آب از ساختار پلیمر افزایش می یابد [۲۴].

این رفتار در پلیمرهای حساس به دما، باعث می شود تا محلول پلیمری زیر نقطه LCST شفاف باشد و با افزایش دما رنگ آن شیری رنگ شود. از این رو جهت به دست آوردن دمای LCST در این پلیمرها، می توان از آن در دماهای مختلف طیف UV گرفت و سپس بر اساس تغییر در نرخ جذب یا عبور در اثر شیری شدن پلیمر دمای LCST را به دست آورد. شکل ۷ نمودار مقدار عبور برحسب دما را در طول موج ۴۵۰nm برای نمونه هیدروژل نشان می دهد. در این شکل دمای LCST به حدود ۳۷/۱°C می رسد.

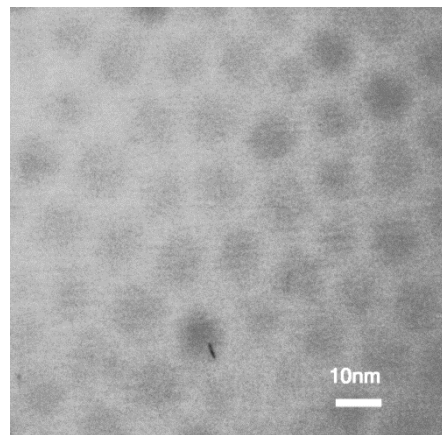
عدم باقی ماندن مغناطش پسماند در نانوذرات و عدم جذب ذرات به لحاظ مغناطیسی از اهمیت بسیاری در کاربردهای بیولوژیک برخوردار است [۲، ۱۹].



شکل ۴. منحنی هیستریزیس نمونه فریت کبالت.

۳-۳- بررسی توزیع و شکل اندازه ذرات

در شکل ۵ تصویر TEM مربوط به فریت کبالت- روی سنتز شده با استفاده اولئیل آمین آورده شده است. همان طور که در تصویر مشاهده می شود نانوذرات دارای شکل نسبتاً یکسان و به صورت کروی می باشند. اندازه ذرات این نانوذرات پس از محاسبه آنها با استفاده از نرم افزار SemAfore برابر با 1 ± 9 nm تخمین زده شدند. با توجه به اندازه بلورک به دست آمده برای این ذرات و کوچکتر بودن اندازه بلورک اندازه بدست آمده ناشی از دانه ذرات می باشد.



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات فریت کبالت- روی.

۳-۴- بررسی دمای LCST پلیمر

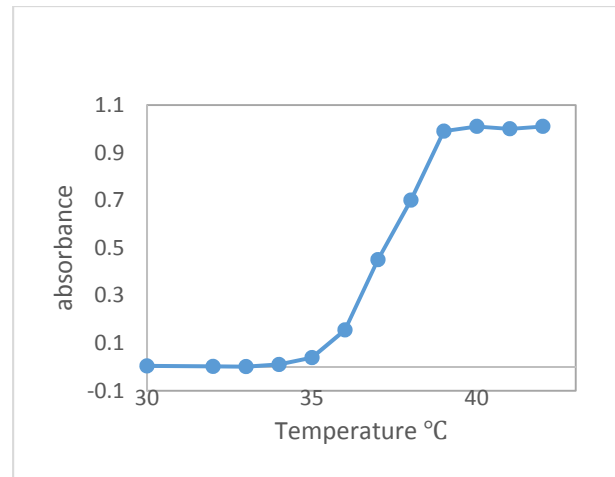
دمای LCST در این پلیمر به واسطه حضور عامل آب دوست آمیدی و عامل آب گریز ایزوپروپیل می باشد [21]، [22]. تغییر فاز در پلیمرهای حساس به دما به دلیل پایداری انرژی می باشد. اگر انرژی آزاد این سیستم با معادله گیبس $\Delta G = \Delta H -$

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از روش تجزیه حرارتی ترکیبات ارگانومتالیک به سنتز نانوذرات مغناطیسی پرداخته شد. نتایج آنالیزهای ساختاری پراش اشعه ایکس و طیف FTIR تشکیل ساختار اسپینل و ایجاد فاز مطلوب را نشان داد. همچنین پس از اعمال پوشش حساس به دما بر روی نانوذرات مغناطیسی، طیف IR وجود پلیمر انایزوپروپیل اکریل امید را بر روی نانوذرات تایید نمود. نتایج آنالیز UV نشان داد که در اثر کوپلیمر شدن این پلیمر با اکریلیک اسید و اکریل امید دمای LCST نمونه‌ها تا ۵/۴ °C افزایش می‌یابد. با توجه به دمای LCST حدود ۳۷ °C این نانوذرات قابلیت کاربرد در رهایش داروهای آب‌دوست در دارورسانی وجود دارد.

مراجع

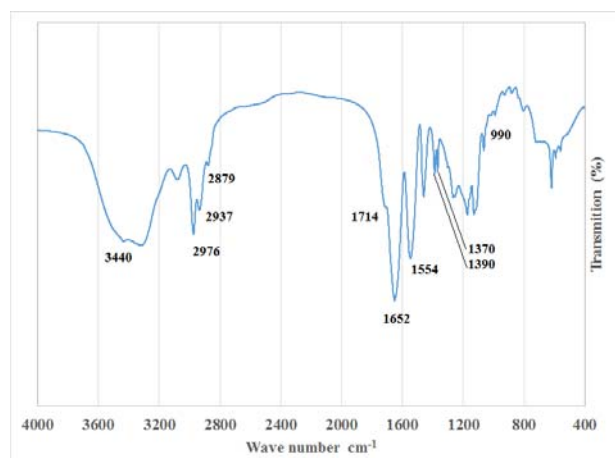
- [1] Antipina, M.N., Sukhorukov, G.B., Remote control over guidance and release properties of composite polyelectrolyte based capsules, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2011, 63, 716-729.
- [2] Zhang, K., Holloway, T., Pradhan, A.K., Magnetic behavior of nanocrystalline CoFe₂O₄, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011, 323, 1616-1622.
- [3] Chaterji, S., Kwon, I.K., Park, K., Smart polymeric gels: Redefining the limits of biomedical devices, *Progress in Polymer Science*, 2007, 32, 1083-1122.
- [4] Zhang, J., Huang, S., Xue, Y., Zhuo, R., Poly(N-isopropylacrylamide) Nanoparticle-Incorporated PNIPAAm Hydrogels with Fast Shrinking Kinetics, *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26, 1346-1350.
- [5] Choi, H.S., Kim, J.M., Lee, K.-J., Bae, Y.C., Swelling behavior of thermosensitive-N-isopropylacrylamide-ethylN-acryloylglycine submicron-sized copolymer gel particles, *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 69, 799-806.
- [6] Ward, M.A., Georgiou, T.K., Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications, *Polymers*, 2011, 3, 1215-1242.
- [7] Tanaka, T., Dynamics of critical concentration fluctuations in gels, *Physical Review A*, 1978, 17, 763-766.
- [8] Charlet, G., Delmas, G., Thermodynamic properties of polyolefin solutions at high temperature: 1. Lower critical solubility temperatures of polyethylene, polypropylene and ethylene-propylene copolymers in hydrocarbon solvents, *Polymer*, 1981, 22, 1181-



شکل ۷. منحنی تغییرات جذب UV در اثر افزایش دمای نمونه.

۳-۵- بررسی طیف IR نمونه پلیمری

طیف IR نمونه پلیمری پس از اعمال پوشش حساس به دما در شکل ۸ نشان داده شده است. در این طیف باندهای جذب 1554 cm^{-1} و 1652 cm^{-1} مربوط به گروه های عاملی امید I (باند کششی C=O) و امید II (باند خمشی N-H) در NIPAAm می باشد. پیک های 1390 cm^{-1} و 1370 cm^{-1} مربوط به ارتعاش دو گروه متیل در ایزوپروپیل می باشد. در 990 cm^{-1} ارتعاش کششی C=C دیده می شود. ارتعاشات 2976 cm^{-1} ، 2937 cm^{-1} و 2879 cm^{-1} مربوط به ارتعاش گروه C-H می باشد. باند جذب 3440 cm^{-1} و 3300 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه های NH_2 در پلیمر است. همچنین گروه کربوکسیلیک اسید اکریلیک اسید در 1714 cm^{-1} و گروه C=C آن در 989 cm^{-1} پیک می دهد [۲۷-۲۵].



شکل ۸. طیف IR نمونه فریت کبالت- روی پوشش داده شده با استفاده از پلیمر حساس به دما.

- Oleylamine in Nanoparticle Synthesis, *Chemistry of Materials*, 2013, 25, 1465–1476.
- [21] Schild, H.G., Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application, *Progress in Polymer Science*, 1992, 17, 163–249.
- [22] Hirokawa, Y., Tanaka T., Sato Matsuo E., Erratum: Volume phase transition in a nonionic gel [J. Chem. Phys. 81, 6379 (1984)], *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 96, 8641.
- [23] Serpe, M.J., Self-Assembly of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Thin Films, Georgia Institute of Technology, 2004.
- [24] Hoogenboom, R., Temperature-responsive polymers: properties, synthesis and applications, in: Smart Polym. Their Appl., Elsevier, 2014.
- [25] Khan, A., Preparation and characterization of N-isopropylacrylamide/acrylic acid copolymer core-shell microgel particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 313, 697–704.
- [26] Zhang, Q., Zha, L., Ma, J., Liang, B., A novel route to prepare pH- and temperature-sensitive nanogels via a semibatch process, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 330, 330–336.
- [27] Li, S., Liu, X., Synthesis, characterization, and evaluation of enzymatically degradable poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels for colon-specific drug delivery, *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19, 1536–1542.
- [9] Taşdelen, B., Kayaman-Apohan, N., MISIRI, Z., Güven, O., Baysal, B.M., Preparation, characterization, and drug-release properties of poly(N-isopropylacrylamide) microspheres having poly(itaconic acid) graft chains, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97, 1115–1124.
- [10] Macková, H., Horák, D., Effects of the reaction parameters on the properties of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) microspheres prepared by precipitation and dispersion polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44, 968–982.
- [11] Uludag, H., Norrie, B., Kousiniotis, N., Gao, T., Engineering temperature-sensitive poly(N-isopropylacrylamide) polymers as carriers of therapeutic proteins, *Biotechnology and Bioengineering*, 2001, 73, 510–521.
- [12] Taylor, L.D., Cerankowski, L.D., Preparation of films exhibiting a balanced temperature dependence to permeation by aqueous solutions—a study of lower consolute behavior, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1975, 13, 2551–2570.
- [13] Shah, S. a., Asdi, M.H., Hashmi, M.U., Umar, M.F., Awan, S.U., Thermo-responsive copolymer coated MnFe₂O₄ magnetic nanoparticles for hyperthermia therapy and controlled drug delivery, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 137, 365–371.
- [14] Yao, A., Chen, Q., Ai, F., Wang, D., Huang, W., Preparation and characterization of temperature-responsive magnetic composite particles for multi-modal cancer therapy, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2011, 22, 2239–2247.
- [15] Xu, X.-D., Wei, H., Zhang, X.-Z., Cheng, S.-X., Zhuo, R.-X., Fabrication and characterization of a novel composite PNIPAAm hydrogel for controlled drug release., *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 2007, 81, 418–26.
- [16] Sun, S., H. Zeng, D.B. Robinson, S. Raoux, et al., Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles., *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 273–9
- [17] Jung, H., Jang, M., Nah, J., Kim, Y., Synthesis and characterization of thermosensitive nanoparticles based on PNIPAAm core and chitosan shell structure, *Macromolecular Research*, 2009, 17, 265–270.
- [18] Zhang, X.-Z., Wang, F.-J., Chu, C.-C., Thermoresponsive hydrogel with rapid response dynamics., *Journal of Materials Science. Materials in Medicine*, 2003, 14, 451–5.
- [19] Jnaneshwara, D.M., Avadhani D.N., Daruka Prasad, B., Nagabhushana, B.M., Nagabhushana, H., Sharma, S.C., Prashantha, S.C., Shivakumara, C., Effect of zinc substitution on the nanocobalt ferrite powders for nanoelectronic devices, *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 587, 50–58.
- [20] Mourdikoudis, S., Liz-Marzán, L.M.,