



Research Article

Comparison of the Properties of PVA/ZnO Hydrogels Prepared by Different Methods for Biological Applications

Azin Paydayesh^{1*}, Elnaz Farzin Far² and Fatemeh Arabgol³

1- Department of Chemical Engineering, Mahs.C, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran

2- Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology, Mahshahr, Iran

3- Department of Chemical and Materials, Materials and Polymer Engineering, Boein Zahra, Technical University, Boein Zahra, Qazvin, Iran

* Corresponding author, Email: a.paydayesh@iau.ac.ir

(Received: 30 October 2025; Revised: 14 February 2026; Accepted: 25 February 2026; Available online: 24 May 2026)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Considering the increasing need for biocompatible materials in medicine, designing hydrogels with optimal mechanical and biological properties has become important. Polymeric hydrogels, such as polyvinyl alcohol, are widely used in medical applications due to their biocompatibility, high swelling capacity, and mechanical properties similar to those of body tissues. Incorporating nanoparticles, such as zinc oxide, can further enhance their properties. In this study, for the first time, the effect of different physical crosslinking methods and the addition of zinc oxide nanoparticles on the mechanical and biological properties of poly(vinyl alcohol) hydrogels was investigated.

Materials and Methods: Nanocomposite hydrogels containing different percentages of zinc oxide nanoparticles were prepared by two different physical methods, with and without a cross-linking agent. A combination of these two methods was also used. The morphology and structure of the hydrogels were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The mechanical properties and biocompatibility were evaluated by tensile testing and cell viability measurement for biological applications.

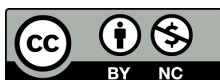
Results: The hydrogel containing 15% zinc oxide nanoparticles, prepared with the cross-linking agent and the freeze–thaw method, showed the highest tensile strength (37.5 MPa), elongation at break (55%), storage modulus (23 MPa), and cell viability (70%). The microscopic images and spectroscopy results indicated the formation of a strong hydrogel network and strong hydrogen bonds, which improved the mechanical and biological properties. In addition, increasing the percentage of zinc oxide nanoparticles enhanced the biocompatibility of the samples.

Conclusion: A suitable combination of the preparation method and the amount of zinc oxide nanoparticles can improve the mechanical and biological properties of poly(vinyl alcohol) hydrogels and make these materials suitable for medical and biological applications.

Keywords: Nanocomposite hydrogel, Poly(vinyl alcohol), Zinc oxide nanoparticles (ZnO), Freeze–thaw, Sodium chloride–glycerol, Biological applications.

How to Cite: Paydayesh A, Farzin Far E, Arabgol F. Comparison of the properties of PVA/ZnO hydrogels prepared by different methods for biological applications. J Adv Mater Eng. 2026;45(3):109–126 (In Persian). <https://doi.org/10.47176/jame.45.3.1167>

Copyright © 2026 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.



مقایسه خواص هیدروژل‌های PVA/ZnO تهیه شده به روش‌های مختلف برای کاربردهای زیستی

آذین پیدایش^{*۱} ID، الناز فرزین^۲ ID و فاطمه عرب گل^۳ ID

۱- گروه علمی مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران

۲- گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ماهشهر، ایران

۳- مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی، فنی و مهندسی بوئین زهرا، گروه مهندسی شیمی، مواد و پلیمر، بوئین زهرا، قزوین، ایران

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: a.paydayesh@iaiu.ac.ir

(دریافت: ۱۴۰۴/۸/۸، بازنگری: ۱۴۰۴/۱۱/۲۵، پذیرش: ۱۴۰۴/۱۲/۶، انتشار: ۱۴۰۵/۳/۳)

چکیده

مقدمه و اهداف: با توجه به نیاز روزافزون به مواد زیست‌سازگار در پزشکی، طراحی هیدروژل‌هایی با خواص مکانیکی و زیستی اهمیت یافته است. هیدروژل‌های پلیمری مانند پلی‌وینیل الکل به دلیل زیست‌سازگاری، تورم بالا و خواص مکانیکی مشابه بافت بدن، کاربرد پزشکی دارند و افزودن نانوذرات مانند اکسید روی می‌تواند خواص آن‌ها را بهبود بخشد. در این مطالعه، برای نخستین بار تأثیر روش‌های مختلف پیوند عرضی فیزیکی بر خواص مکانیکی و زیستی هیدروژل‌های پلی‌وینیل الکل حاوی نانوذرات اکسید روی بررسی شد.

مواد و روش‌ها: هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی حاوی درصد‌های مختلف نانوذرات اکسید روی به دو روش فیزیکی متفاوت، با و بدون افزودن عامل شبکه‌ای‌کننده تهیه شدند. ترکیبی از این دو روش نیز استفاده شد. مورفولوژی و ساختار هیدروژل‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی مادون قرمز مشخص شد. خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری از طریق آزمون کشش و میزان بقای سلول جهت کاربردهای زیستی ارزیابی گردید.

یافته‌ها: هیدروژل حاوی ۱۵ درصد نانوذره، تهیه شده با عامل شبکه‌ای‌کننده و روش انجماد-ذوب، بیش‌ترین مقاومت در برابر شکست (۳۷/۵ مگاپاسکال)، درصد افزایش طول (۵۵٪)، مدول ذخیره‌ای (۲۳ مگاپاسکال) و درصد زنده‌مانی سلول (۷۰٪) را نشان داد. تصاویر میکروسکوپی و طیف‌سنجی، بیانگر تشکیل شبکه هیدروژلی مستحکم و پیوندهای هیدروژنی قوی بود که بهبود خواص مکانیکی و زیستی را موجب شد. همچنین افزایش درصد نانوذرات اکسید روی باعث افزایش سازگاری زیستی نمونه‌ها گردید.

نتیجه‌گیری: ترکیب مناسب روش تهیه و میزان نانوذرات اکسید روی، می‌تواند خواص مکانیکی و زیستی هیدروژل‌های پلی‌وینیل الکل را بهبود دهد و این مواد را برای کاربردهای پزشکی و زیستی قابل‌توجه سازد.

واژه‌های کلیدی: هیدروژل نانوکامپوزیتی، پلی‌وینیل الکل، نانوذرات اکسید روی، انجماد-ذوب، سدیم کلراید-گلیسرول، کاربردهای زیستی.



۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، به‌خاطر مجموعه‌ای از خواص منحصر به فرد هیدروژل‌ها، از جمله زیست‌سازگاری، نفوذپذیری، آب‌دوستی و ضریب اصطکاک پایین این مواد، گرایش بسیاری جهت تولید هیدروژل‌های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی به‌وجود آمده است (۱). از دیگر مزیت‌های هیدروژل‌ها، شرایط تهیه آسان است و علاوه بر تشکیل ژل در دمای محیط، به‌ندرت از حلال‌های آلی در فرآیند تولید آن‌ها استفاده می‌شود. تشکیل هیدروژل‌ها معمولاً از طریق پیوند عرضی بین زنجیره‌های پلیمری حاصل می‌شود که می‌تواند ماهیت فیزیکی یا شیمیایی داشته باشد (۲).

در روش پیوند عرضی شیمیایی، از عوامل شیمیایی برای ایجاد پیوندهای کووالانسی بین زنجیره‌های پلیمری استفاده می‌شود که منجر به ساختارهای هیدروژلی پایدارتر و قوی‌تر برای کاربردهای با تقاضای بالا می‌گردد. پرتودهی یکی از روش‌های پیوند عرضی شیمیایی است که از طریق برهمکنش مستقیم پرتوهای یون‌ساز با پلیمر یا مولکول‌های آب موجود در محلول پلیمری، رادیکال‌های آزاد پلیمری ایجاد کرده و این رادیکال‌ها با اتصال به یکدیگر، شبکه پلیمری و در نهایت هیدروژل را تشکیل می‌دهند. غیرسمی بودن، کنترل‌پذیری آسان و قابلیت استریل‌سازی همزمان محصول، از مزایای این روش نسبت به سایر روش‌های شیمیایی است. با این حال، استحکام مکانیکی ضعیف هیدروژل‌های تولیدشده به این روش از محدودیت‌های آن محسوب می‌شود (۳).

پیوند عرضی فیزیکی شامل برهمکنش‌های غیرکووالانسی مانند پیوند هیدروژنی، برهمکنش‌های هیدروفوبیک و نیروهای یونی است. این روش ساده و ایمن‌تر است و امکان تهیه هیدروژل‌ها با ساختار منعطف‌تر نسبت به هیدروژل‌های با پیوند عرضی شیمیایی را فراهم می‌کند. از جمله روش‌های پیوند عرضی فیزیکی، می‌توان به روش انجماد-ذوب^۱ اشاره کرد که براساس جدایی فازی و تشکیل کریستالیت در محلول‌های پلیمری استوار است. وقتی یک محلول پلیمری در دمای پایین قرار گیرد، حلال (آب در مورد محلول‌های آبی) یخ می‌زند و در

حین این فرآیند، پلیمرهای موجود در محلول در ناحیه‌های کوچکی که "میکروفاز مایع یخ‌نزده" نامیده می‌شود تجمع می‌یابند. در این ناحیه، غلظت موضعی پلیمرها افزایش یافته و این آرایش پلیمری در حین ذوب‌شدن، بدون تغییر باقی می‌ماند و نقاط اتصال پیوندهای فیزیکی را تشکیل می‌دهد و باعث استحکام مکانیکی و پایداری هیدروژل می‌شود (۴ و ۵). همچنین، مطالعات نشان داده‌اند که افزایش تعداد چرخه‌های انجماد-ذوب با بهبود استحکام کششی و مدول الاستیسیته به دلیل تشکیل کریستال‌های بزرگ‌تر در ماتریس هیدروژل مرتبط است (۶). غیرشفاف بودن، قابلیت جذب آب کم‌تر نسبت به ژل‌های تهیه‌شده با روش پرتودهی و همچنین پایداری ضعیف نسبت به تغییرات فیزیکی، از ویژگی‌های منفی هیدروژل‌های تهیه‌شده به این روش است (۷).

روش دیگر پیوند عرضی فیزیکی، استفاده از سدیم کلراید (NaCl) و گلیسرول^۲ است. این هیدروژل‌ها به دلیل کاربردهای بالقوه در زمینه‌های مختلف، به‌ویژه پزشکی و زیست‌فناوری، مورد توجه قرار گرفته‌اند. سدیم کلراید با افزایش برهمکنش‌های یونی در ماتریس پلیمری به یکپارچگی ساختاری و استحکام هیدروژل کمک می‌کند، درحالی‌که گلیسرول به‌عنوان نرم‌کننده عمل کرده و انعطاف‌پذیری را بهبود می‌بخشد و شکنندگی را کاهش می‌دهد (۸ و ۹).

علی‌رغم خواص مطلوب متعدد هیدروژل‌ها، خواص مکانیکی نامناسب آن‌ها کاربردهای آن‌ها را در مواردی نظیر جایگزینی بافت‌های آسیب‌دیده محدود کرده است. استفاده از عوامل تقویت‌کننده در مقیاس نانومتری روشی مناسب برای بهبود خواص و عملکرد ژل‌های پلیمری است. مواد حاوی ساختار هیدروژل نانوذره، خواص هیدروژل‌ها و نانوذرات را به‌طور همزمان نشان می‌دهند و می‌توان از آب‌دوستی، انعطاف‌پذیری، تطبیق‌پذیری، جذب آب بالا، زیست‌سازگاری و مزایای نانوذرات نظیر طول عمر زیاد و قابلیت هدف‌گیری بهره‌برد (۱۰).

پلی‌وینیل الکل^۳، یک پلیمر سنتزی است که به دلیل غیرسمی بودن ذاتی، سرطان‌زا نبودن، زیست‌سازگاری خوب،

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

در این پژوهش، از نانوذرات اکسید روی^۴ (محصول شرکت سیگما آلد ریچ)، پلی‌وینیل الکل (PVA) (محصول شرکت صنایع شیمیایی نیپون ژاپن با میزان صابونی شدن بزرگ‌تر از ۹۸ درصد و درجه پلیمر شدن ۱۷۰۰ به شکل تجاری)، نمک سدیم کلراید (NaCl) (محصول شرکت مرک) و گلیسرول (محصول شرکت ساچمون) برای تهیه هیدروژل استفاده شد. در تمامی مراحل کار از آب دوبار تقطیر استفاده گردید.

۲-۲- روش‌ها

روش تهیه هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی

برای تهیه هیدروژل PVA به روش انجماد-ذوب، ابتدا هیدروژل فاقد نانوذره تهیه شد. به این صورت که مقدار ۱۰ گرم PVA به تدریج در مدت دو ساعت به محلول اضافه شد و همزمان عمل هم‌زدن با مخلوط‌کن مکانیکی انجام شد. پس از اتمام عملیات اختلاط، محلول همگن حاصل در سرنگ پلاستیکی ریخته شد و به مدت ۲۰ دقیقه در حمام التراسونیک^۵ و تحت عملیات سرمایش-گرمایش قرار گرفت. بدین منظور، سرنگ حاوی محلول به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰°C- قرار داده شد. پس از عملیات سرمایش، نمونه به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۳°C قرار داده شد تا مرحله گرمایش تکمیل شود. این فرآیند سه بار تکرار شد (۱۰ و ۱۴).

برای تهیه هیدروژل PVA حاوی ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نانوذرات ZnO به روش انجماد-ذوب، ابتدا مقدار مشخصی از نانوذرات ZnO (طبق جدول ۱) توزین شد. نانوذرات در آب دوبار تقطیر توزیع شد و دمای آب به ۸۰°C رسانده شد. سپس PVA به این محلول اضافه گردید و باقی مراحل طبق نمونه قبل انجام شد (۱۲ و ۱۷).

شایان به ذکر است که به دلیل دمای بالای اختلاط، مقدار نسبتاً زیادی از آب مقطر موجود در محلول طی فرآیند اختلاط تبخیر شد. از این رو، در فواصل زمانی مشخص، محلول توزین شده و

ویژگی‌های پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب و از همه مهم‌تر خواص فیزیکی مناسب از جمله طبیعت لاستیکی یا کشسان، انعطاف‌پذیری و استحکام کششی بسیار خوب و میزان تورم بالا در حلال‌های آلی، در بسیاری از کاربردهای زیست‌پزشکی از جمله عدسی‌های روچشمی، ایمپلنت‌ها، اندام‌های مصنوعی و تهیه زخم‌پوش‌ها استفاده شده است (۱۱). افزودن بیومتریال‌های پلیمری مانند کیتوسان و آلژینات به هیدروژل‌های پلی‌وینیل الکل، منجر به تولید کامپوزیت‌هایی می‌شود که قابلیت زیست‌سازگاری بهتری را نشان می‌دهند (۱۲ و ۱۳). برای مثال، ثابت شده است که افزودن نانوذرات کیتوسان به هیدروژل‌های پلی‌وینیل الکل، نه تنها خواص مکانیکی را بهبود می‌بخشد، بلکه بر رفتار تورم، کسر ژل، خاصیت ضدباکتریایی و سمیت در هیدروژل‌ها نیز تأثیر می‌گذارد و آن‌ها را برای کاربردهای زیستی مانند تهیه زخم‌پوش‌ها مناسب می‌کند (۱۴ و ۱۵). همچنین با افزودن نانوذراتی مانند اکسید روی و اکسید آهن به هیدروژل‌ها، نه تنها خواص ساختاری هیدروژل‌ها تقویت می‌شود، بلکه کسر ژل، خاصیت ضدباکتریایی و زیست‌سازگاری آن افزایش می‌یابد که عامل کلیدی در کاربردهای زیستی از جمله تهیه زخم-پوش‌ها و سیستم دارورسانی است (۱۶-۱۹).

با وجود مطالعات متعدد روی هیدروژل‌های پلی‌وینیل الکل و نمونه‌های تقویت‌شده با نانوذرات اکسید روی، بررسی مقایسه‌ای اثر روش‌های مختلف پیوند عرضی فیزیکی بر خواص مکانیکی و زیستی این هیدروژل‌ها تاکنون گزارش نشده است. با توجه به محدودیت‌های روش‌های شیمیایی در کاربردهای زیستی، در این پژوهش از دو روش فیزیکی متفاوت و ترکیب آن‌ها برای تهیه هیدروژل‌های پلی‌وینیل الکل حاوی نانوذرات اکسید روی استفاده شده است. نوآوری این مطالعه در بررسی هم‌افزایی روش تهیه و میزان نانوذرات بر ریزساختار، خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری هیدروژل‌ها با هدف کاربردهای زیستی است.

جدول ۱- درصد وزنی اجزای موجود در هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده

کد نمونه	نمونه‌ها	روش تهیه	پلی وینیل الکل (%wt)	نانوذرات اکسید روی (%wt)	آب (%wt)	سدیم کلراید (%wt)	گلیسرول (%wt)
0%Fr-Th	نمونه ۰٪ نانو	انجماد-ذوب	۱۰	۰	۹۰	۰	۰
5%Fr-Th	نمونه ۵٪ نانو	انجماد-ذوب	۱۰	۰/۵۲	۸۹/۴۸	۰	۰
10%Fr-Th	نمونه ۱۰٪ نانو	انجماد-ذوب	۱۰	۱/۱	۸۷/۹	۰	۰
15%Fr-Th	نمونه ۱۵٪ نانو	انجماد-ذوب	۱۰	۱/۷۶	۸۷/۲۴	۰	۰
0%Na-Gl	نمونه ۰٪ نانو	سدیم کلراید-گلیسرول	۱۰	۰	۷۰	۱۰	۱۰
15%Na-Gl	نمونه ۱۵٪ نانو	سدیم کلراید-گلیسرول	۱۰	۱/۷۶	۶۸/۲۴	۱۰	۱۰
15%Fr-Th&Na-Gl	نمونه ۱۵٪ نانو	سدیم کلراید-گلیسرول و انجماد-ذوب	۱۰	۱/۷۶	۶۸/۲۴	۱۰	۱۰

در جدول (۱)، درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده نمونه‌های تهیه شده آمده است. در این جدول، درصد وزنی اجزای هر نمونه نسبت به وزن کل آن است و باقی مانده درصد وزنی نمونه‌ها را آب دو بار تقطیر تشکیل می‌دهد.

بررسی مورفولوژی و ساختار هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی

برای بررسی ساختار هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی و تعیین چگونگی توزیع و آرایش نانوذرات ZnO در آن‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع گسیل میدانی^۶ مجهز به میکروسکوپ اشعه ایکس پراکنده کننده انرژی^۷ مدل Zeiss استفاده شد.

قبل از انجام این آزمون، نمونه‌های هیدروژل نانوکامپوزیتی به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه خشک کن انجمادی^۸ به منظور حذف حلال و رطوبت نمونه‌ها قرار گرفتند (۱۷).

شناسایی گروه‌های شیمیایی موجود در ساختار

جهت تعیین گروه‌های شیمیایی تشکیل شده در نمونه‌ها، از آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز^۹ استفاده گردید. برای انجام این آزمون از یک دستگاه FTIR مدل RX1 ساخت شرکت

به مقدار آب تبخیر شده، آب دوبار تقطیر اضافه شد. عملیات اختلاط در مراحل اولیه، به دلیل کم بودن گرانیوی محلول با سرعت ۲۰۰ rpm و در مراحل پایانی، به دلیل افزایش گرانیوی محلول و برای ممانعت از شکل‌گیری حباب‌های هوا، با سرعت کم‌تر از ۱۰۰ rpm انجام شد.

برای تهیه هیدروژل PVA فاقد نانوذره و هیدروژل PVA حاوی نانوذرات ZnO با استفاده از سدیم کلراید و گلیسرول، ابتدا مقدار مشخصی از نانوذرات ZnO (طبق جدول ۱) توزین و سپس مقدار مشخصی از سدیم کلراید و گلیسرول را در آب دو بار تقطیر توزیع و دمای آب به ۸۰ °C رسانده شد. مقدار ۱۰ گرم PVA به تدریج در مدت دو ساعت به محلول اضافه شد و همزمان عمل هم‌زدن با مخلوط‌کن مکانیکی انجام شد. پس از اتمام عملیات اختلاط، محلول‌های همگن حاصل در سرنگ‌های پلاستیکی ریخته شدند و به مدت ۲۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفتند. برای تهیه هیدروژل PVA حاوی نانوذرات ZnO با استفاده از سدیم کلراید-گلیسرول و روش انجماد-ذوب نیز مراحل طبق نمونه قبل انجام شد و در نهایت پس از قالب‌گیری، سرنگ‌های پلاستیکی حاوی هیدروژل نانوکامپوزیتی تحت عملیات سرمایش-گرمایش قرار گرفتند.

خانه اضافه و به مدت چهار ساعت انکوبه گردید. پس از حذف محلول، دی متیل سولفوکساید^{۱۳} به هر خانه اضافه شد تا کریستال‌های فورمازان آبی‌رنگ تشکیل شده در آن حل شوند. میزان جذب نوری در طول موج ۵۷۰ نانومتر توسط دستگاه الیزا^{۱۴} خوانده شد و درصد زنده‌مانی سلول‌ها بر اساس رابطه (۱) محاسبه گردید (۱۴ و ۱۷). تمامی آزمایش‌ها با سه تکرار (n=۳) انجام و نتایج به صورت میانگین \pm انحراف معیار گزارش شد. نتایج نسبت به گروه کنترل (سلول‌های کشت داده شده بدون حضور نمونه) نرمال‌سازی گردید.

= سلول بقای درصد (%)

$$(۱) \quad \frac{\text{متوسط چگالی نوری هر نمونه}}{\text{متوسط چگالی نوری نمونه کنترل}} \times ۱۰۰$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی و ساختار هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی پس از تهیه هیدروژل‌های PVA با ۵، ۱۰، و ۱۵ درصد از نانوذرات ZnO به روش انجماد-ذوب، مورفولوژی آن‌ها با هیدروژل PVA فاقد نانوذره و هیدروژل PVA حاوی ۱۵ درصد وزنی نانوذرات ZnO تهیه شده با استفاده از سدیم کلراید و گلیسرول، مقایسه و بررسی شدند.

تصاویر FESEM و EDX نمونه‌های تهیه شده، در شکل‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است.

همان‌طور که در تصویر FESEM آن مشاهده می‌شود، هیدروژل ۰٪ نانوذره (انجماد-ذوب) دارای سطح صاف و هموار است. در صورتی که هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، دارای سطوح ناصاف و ناهموار می‌باشند که این می‌تواند به علت افزایش شبکه‌ای شدن زنجیرهای PVA در حضور نانوذرات ZnO باشد. همچنین در تصویر EDX هیدروژل ۰٪ نانوذره (انجماد-ذوب) وجود عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن و سیلیسیوم که به صورت همگن پخش شده‌اند، مشاهده می‌شود (۱۴ و ۱۷).

در تصاویر FESEM هیدروژل‌های ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪ نانوذره (انجماد-ذوب) نقاط سفیدرنگ، نشان‌دهنده حضور نانوذرات ZnO

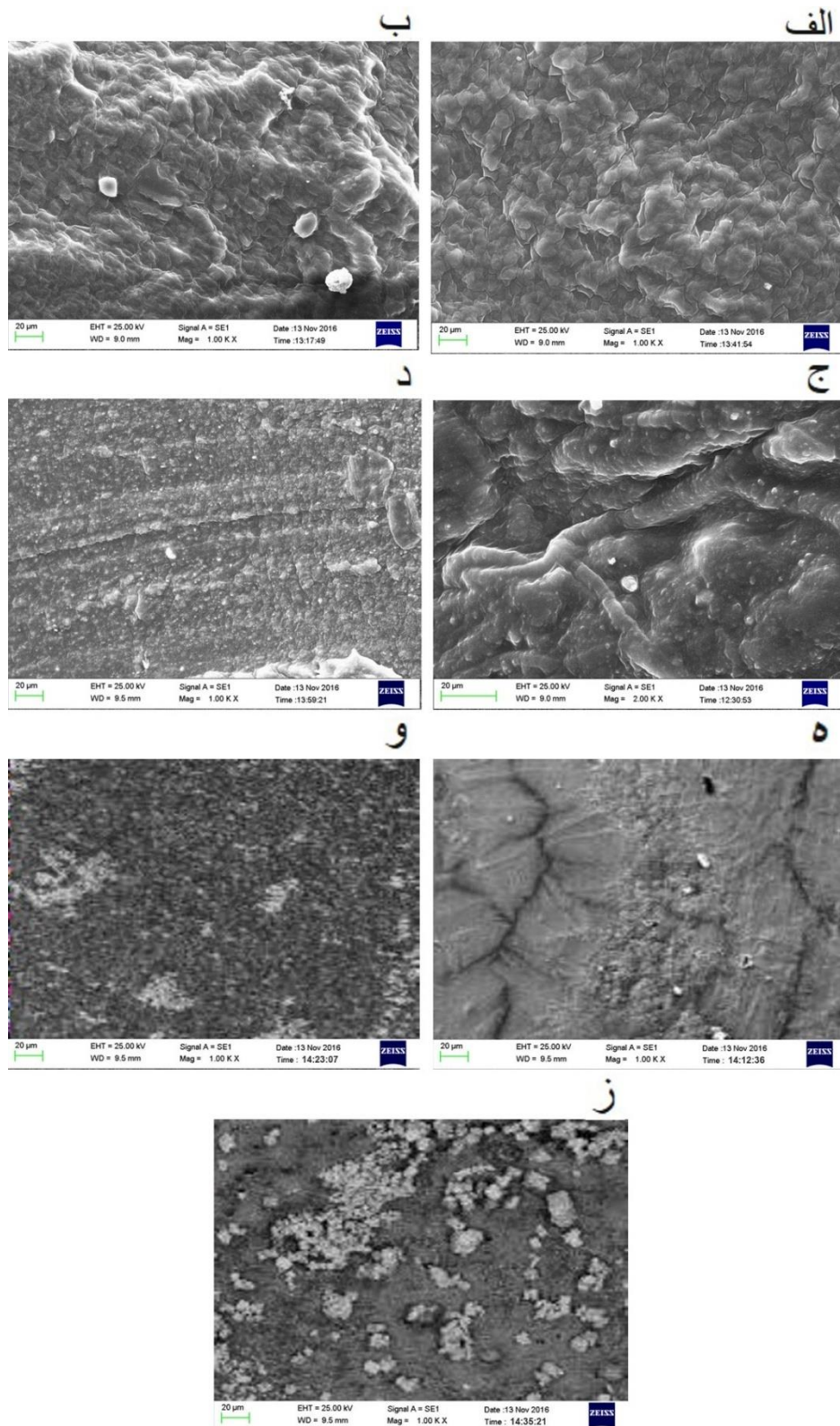
Perkin Elmer کشور آلمان، مجهز به نرم‌افزار Spectrum v5 استفاده شد. طیف عبوری نمونه‌ها در محدوده عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ با قدرت تفکیک 2 cm^{-1} و میانگین شش رویش تهیه شد. در عمل، هیدروژل تهیه شده به ابعاد کوچک‌تری تبدیل و پس از ۲۴ ساعت خشک کردن در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و پودر کردن آن‌ها، همراه با KBr به صورت قرص درآمد و مورد آزمون قرار گرفت (۱۲ و ۱۴).

تعیین خواص مکانیکی با آزمون کشش

آزمون کشش، به منظور تعیین خواص مکانیکی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی شامل استحکام کششی در نقطه تسلیم، ازدیاد طول تا نقطه شکست و مدول ذخیره انجام شد. برای انجام این آزمون، از دستگاه تست کشش (ساخت شرکت سنتام، مدل STM-5، ایران) استفاده گردید. این آزمون مطابق استاندارد ASTM D638 با سرعت کشش ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه و در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) انجام گرفت (۱۴ و ۱۷). تمامی آزمایش‌ها با حداقل سه تکرار (n=۳) انجام و نتایج به صورت میانگین \pm انحراف معیار گزارش گردید. تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS و آزمون ANOVA یک‌طرفه همراه با آزمون تعقیبی توکی در سطح معنی داری $p < 0/05$ انجام گرفت.

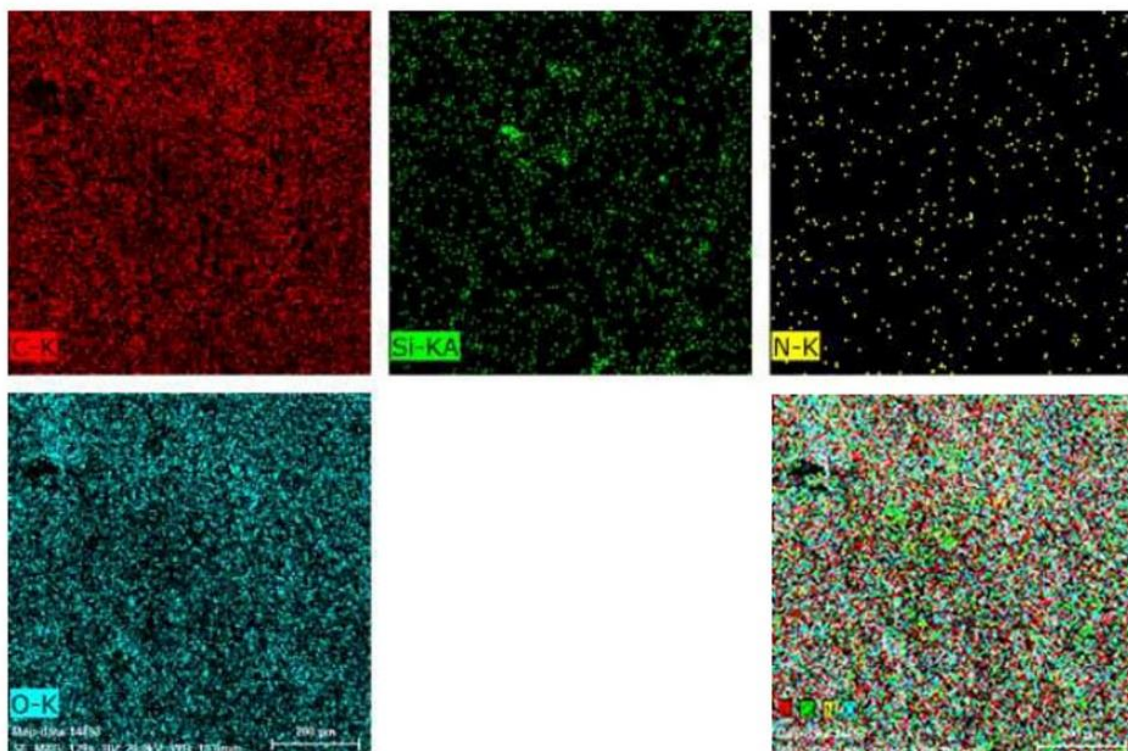
ارزیابی زنده‌مانی سلول

خواص زیست‌سازگاری هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از آزمون زنده‌مانی سلولی^{۱۰} مطابق با استاندارد ISO 10993-5 بر سلول‌های فیبروبلاست (HFFF2) مورد ارزیابی قرار گرفت. پودر MTT با غلظت ۵ mg/ml در بافر فسفات سالین^{۱۱} تهیه و در دمای چهار درجه سانتی‌گراد و در تاریکی نگهداری شد. نمونه‌ها پس از استریل‌سازی با اتانول ۷۰٪ و تابش اشعه فرابنفش^{۱۲} در پلیت ۲۴ خانه‌ای کشت داده شدند. سلول‌های فیبروبلاست با چگالی $10^4 \times 1$ سلول در هر خانه T(cell/well) به مدت ۷۲ ساعت در انکوباتور (دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد، رطوبت ۹۰٪) کشت شدند. سپس محلول MTT به نسبت ۱۰٪ حجمی به هر

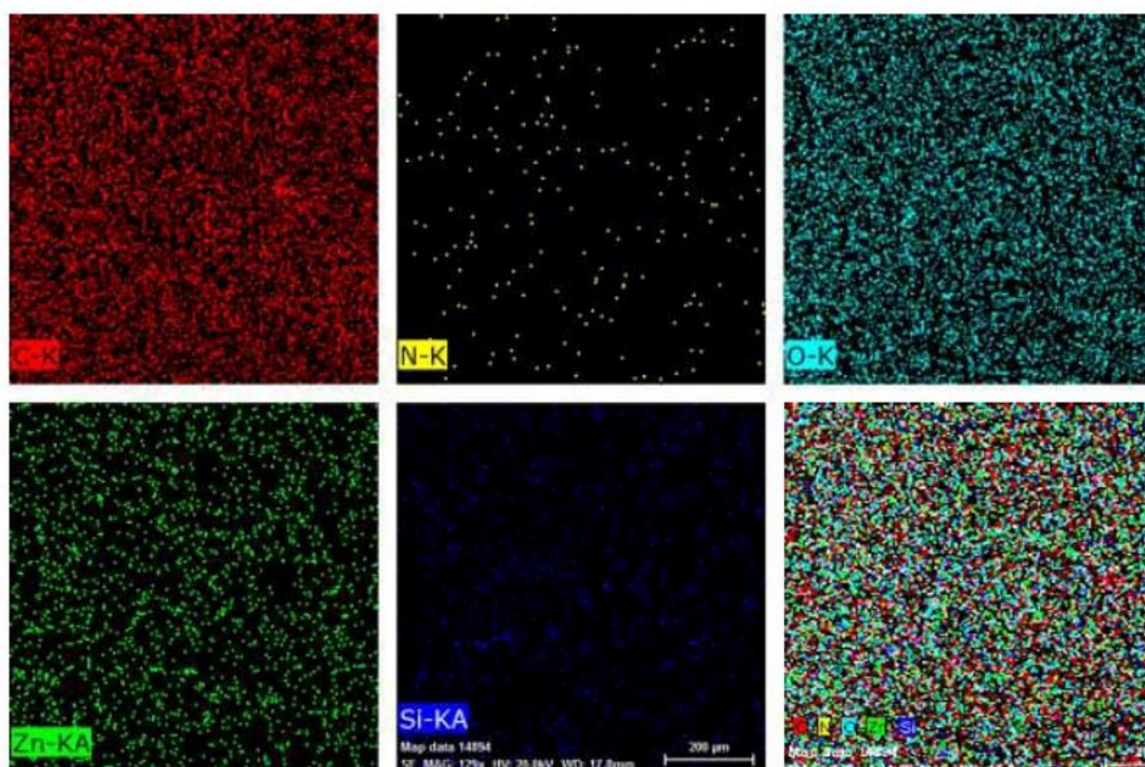


شکل ۱- تصاویر FESEM (الف) هیدروژل ۰٪ نانوذره (انجماد-ذوب)، (ب) هیدروژل ۵٪ نانوذره (انجماد-ذوب)، (ج) هیدروژل ۱۰٪ نانوذره (انجماد-ذوب)، (د) هیدروژل ۱۵٪ نانوذره (انجماد-ذوب)، (ه) هیدروژل ۱۵٪ نانوذره (سدیم کلراید-گلیسرول)، (و) هیدروژل ۱۵٪ نانوذره (سدیم کلراید-گلیسرول) و (ز) هیدروژل ۱۵٪ نانوذره (سدیم کلراید-گلیسرول و انجماد-ذوب).

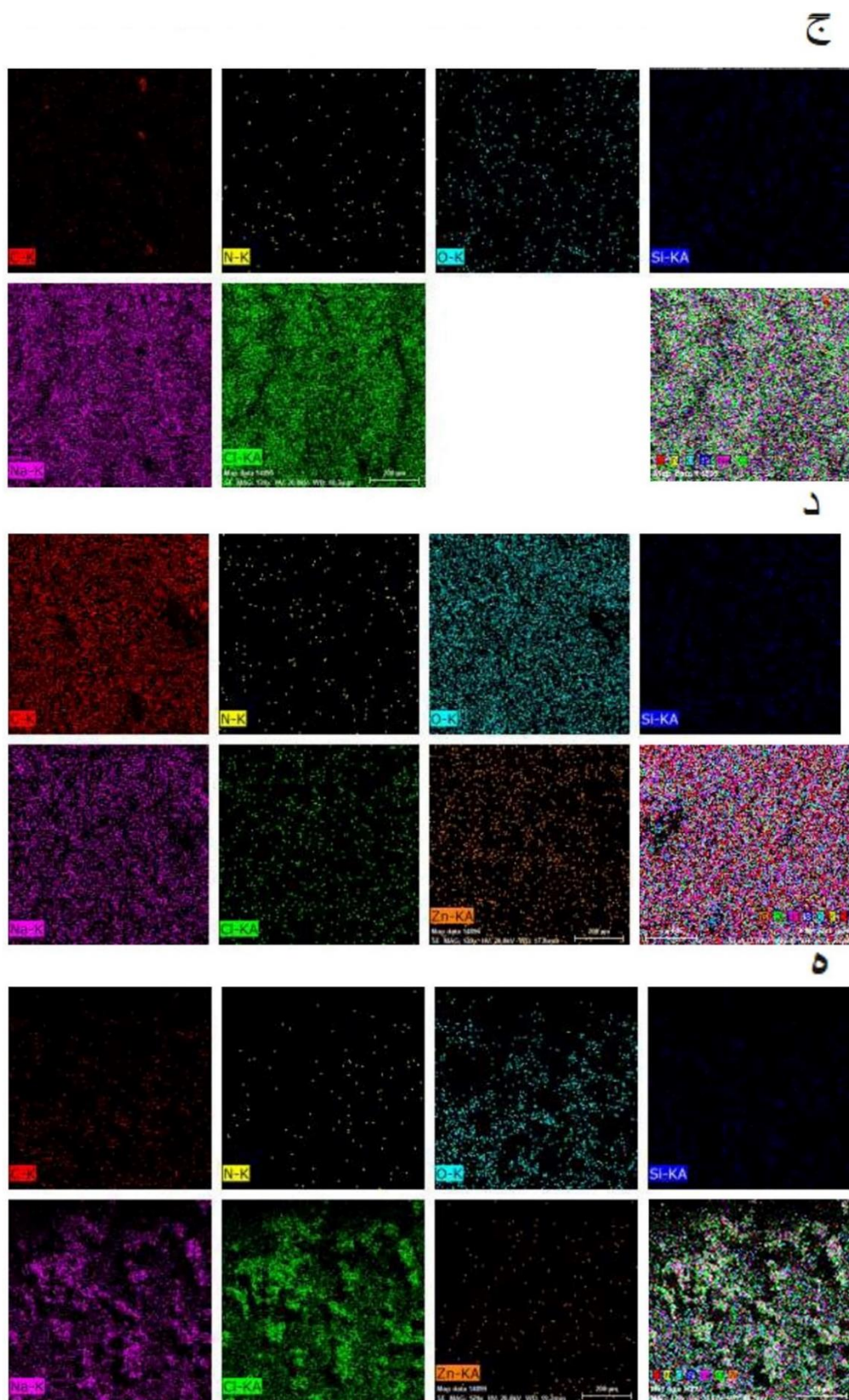
الف



ب



شکل ۲- تصاویر EDX (الف) هیدروژل ۰٪ نانوذره (انجماد-ذوب)، (ب) هیدروژل ۱۵٪ نانوذره (انجماد-ذوب)



ادامه شکل ۲- تصاویر EDX (ج) هیدروژل ۰٪ نانوذره (سدیم کلراید-گلیسرول)، (د) هیدروژل ۱۵٪ نانوذره (سدیم کلراید-گلیسرول)، (ه) هیدروژل ۱۵٪ نانوذره (سدیم کلراید-گلیسرول و انجماد-ذوب).

۳-۲- شناسایی گروه‌های شیمیایی موجود در ساختار

به منظور بررسی برهم‌کنش بین PVA با نانو ذرات ZnO از آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده شد. در شکل (۳)، تصاویر FTIR نمونه‌های تهیه شده نشان داده شده است.

مطابق شکل (۳)، برای هیدروژل PVA فاقد نانوذره (انجماد-ذوب) عدد موجی 3359 cm^{-1} که یک پیوند نسبتاً ضعیف متعلق به گروه آلیفاتیک اولیه آمین N-H مشاهده شد. علاوه بر این، عدد موجی 2939 cm^{-1} مربوط به گروه آلکانی C-H نیز رؤیت شد. همچنین، عدد موجی 1641 cm^{-1} مربوط به گروه‌های قوی کششی آلکن تک جایگزین C=C، عدد موجی 1332 cm^{-1} مربوط به گروه آمینی آروماتیک قوی C-N، عدد موجی 838 cm^{-1} مربوط به گروه قوی سه جایگزین C=C و عدد موجی 1095 cm^{-1} مربوط به گروه‌های قوی کششی C=O مشاهده شد (۱۴).

برای هیدروژل ۱۵٪ نانوذره (انجماد-ذوب) عدد موجی 3359 cm^{-1} بین $3400-3200 \text{ cm}^{-1}$ متعلق به گروه کششی هیدروکسیل (OH) به دلیل پیوند هیدروژنی قوی درون و برون مولکولی می‌باشد که البته می‌تواند متعلق به گروه‌های کششی آمین اولیه آلیفاتیک با قدرت متوسط N-H باشد. همچنین مشاهده شد که برای پودر PVA، عدد موجی 2941 cm^{-1} متعلق به گروه کششی C-H و عدد موجی 1641 cm^{-1} متعلق به گروه کششی ایمن اکسیم با قدرت متوسط است. برای هیدروژل ۱۵٪ نانوذره نیز، عدد موجی 1089 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه کششی قوی C-O می‌باشد (۱۷).

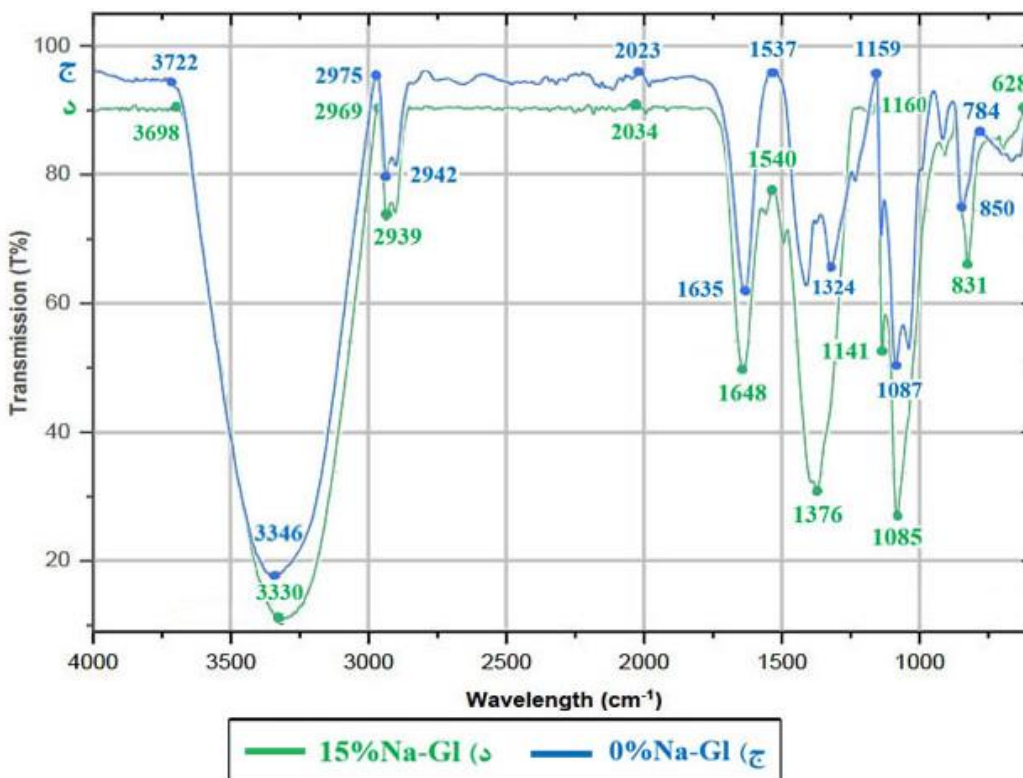
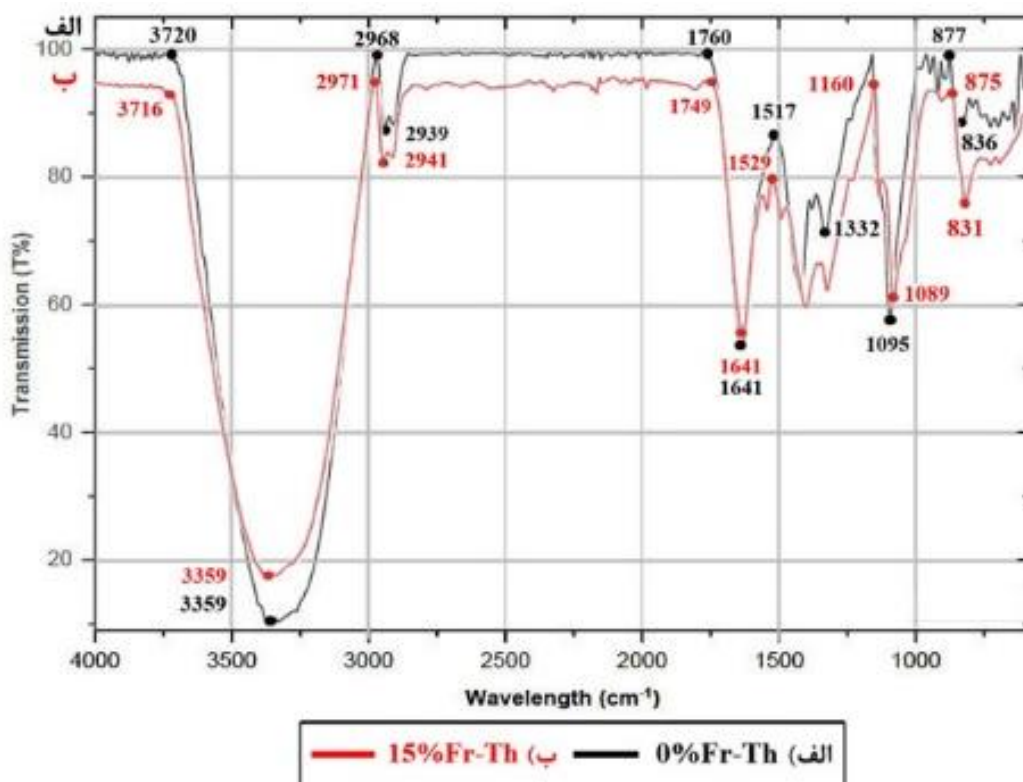
همان‌طور که در شکل (۳) برای هیدروژل PVA فاقد نانوذره (سدیم کلراید-گلیسرول) مشاهده می‌شود، عدد موجی 3346 cm^{-1} و عدد موجی 2942 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند کششی قوی گسترده O-H (پیوند هیدروژنی) می‌باشد و اعداد موجی 163 cm^{-1} و 1324 cm^{-1} مربوط به کشش گروه‌های جایگزین آلکن قوی C=C و کشش گروه‌های قوی آمین C-N می‌باشد. همچنین، اعداد موجی 1087 cm^{-1} و 850 cm^{-1} به ترتیب مربوط به کشش قوی گروه‌های الکل ثانویه C-O و خمش گروه C=C می‌باشد.

در ماتریس PVA می‌باشد. اگرچه تعداد کمی از کلوخه‌های نانوذرات ZnO دیده می‌شود، اما پخش و توزیع خوبی از نانوذرات دیده می‌شود که می‌توان آن را به مناسب بودن روش ساخت نمونه‌ها نسبت داد. در تصاویری که دارای بزرگ‌نمایی زیاد است نیز این موضوع مشاهده و تأیید می‌شود. همچنین، در این تصاویر ساختار پرمفند و متخلخل مشاهده می‌شود که با افزایش درصد نانوذرات، تعداد خلل و فرج افزایش و اندازه منافذ کاهش می‌یابد (۱۴ و ۱۷). علاوه بر آن، در تصویر EDX هیدروژل ۱۵٪ نانوذره (انجماد-ذوب) وجود عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، سیلیسیوم و روی در هیدروژل قابل مشاهده می‌باشد. وجود نقاط سبز و آبی‌رنگ که به صورت همگن در تمامی نقاط تصویر پخش شده‌اند، نشان‌دهنده پخش خوب و همگن نانوذره در ماتریس هیدروژل است.

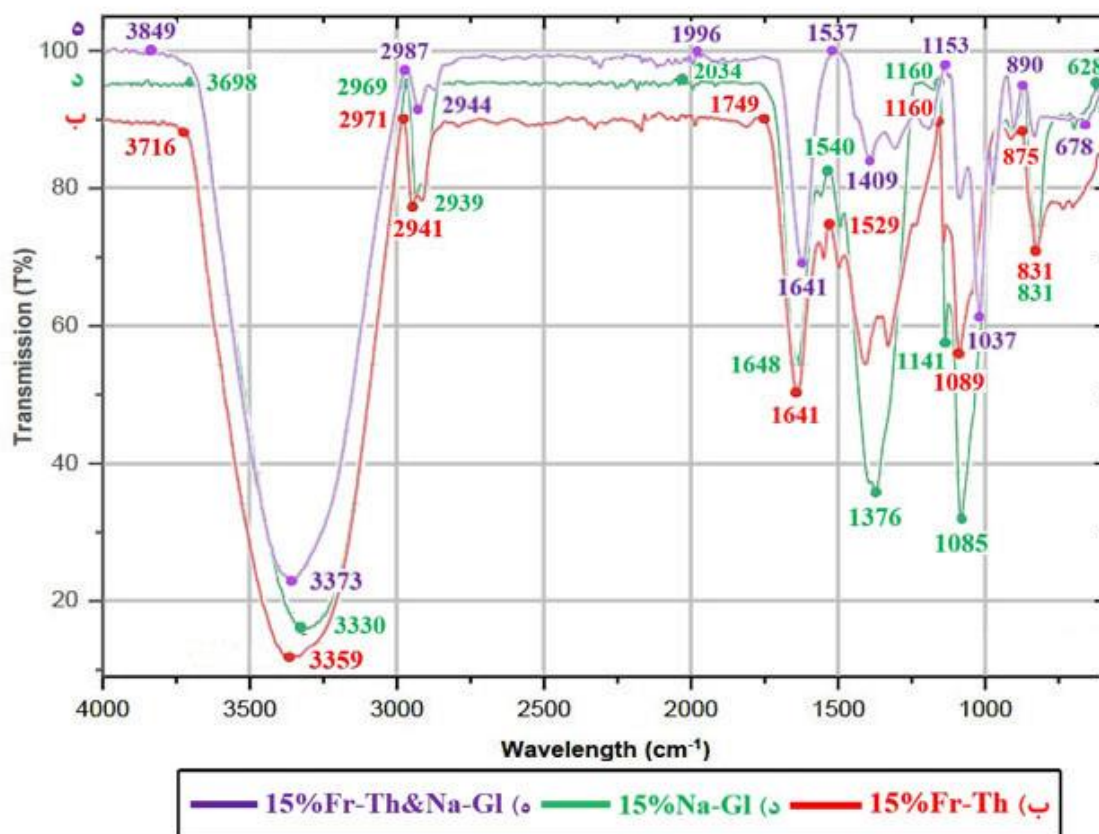
در تصویر FESEM هیدروژل ۵٪ نانوذره (سدیم کلراید-گلیسرول)، شیاریهایی مشاهده می‌گردد که می‌تواند نشان دهنده میکروتورک‌های ریزی در سطح نمونه باشد. همچنین در تصویر EDX آن وجود عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، سیلیسیوم، سدیم و کلر که به صورت همگن پخش شده‌اند، مشاهده می‌شود.

در تصویر FESEM هیدروژل ۱۵٪ نانوذره (سدیم کلراید-گلیسرول)، نقطه‌های سفیدی مشاهده می‌شود که به دلیل تشکیل کلوخه توسط نانوذرات می‌باشد و به علت اثر هم‌افزایی نانوذرات ZnO، سدیم کلراید و گلیسرول، میکروتورک در نمونه مشاهده نمی‌شود. همچنین در تصویر EDX آن وجود عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، سیلیسیوم، سدیم، کلر و روی مشهود می‌باشد و این ذرات به جز در نواحی که کلوخه شده‌اند، به صورت همگن پخش شده‌اند.

در تصویر FESEM هیدروژل ۱۵٪ نانوذره (سدیم کلراید-گلیسرول و انجماد-ذوب)، کلوخه بیش‌تری تشکیل شده است. این امر در تصویر EDX آن نیز به وضوح دیده می‌شود و می‌تواند نشان‌گر تشکیل کامل هیدروژل و برقراری پیوند هیدروژنی از طریق گروه‌های هیدروکسیل با زنجیرهای PVA باشد و در برخی نواحی تجمع نانوذرات ZnO در بین این گره‌خوردگی‌ها مشاهده می‌شود.



شکل ۳- تصاویر FTIR (الف) هیدروژل ۰٪ نانوذره (انجماد-ذوب)، (ب) هیدروژل ۱۵٪ نانوذره (انجماد-ذوب)، (ج) هیدروژل ۰٪ نانوذره (سدیم کلراید-گلیسرول)، (د) هیدروژل ۱۵٪ نانوذره (سدیم کلراید-گلیسرول).



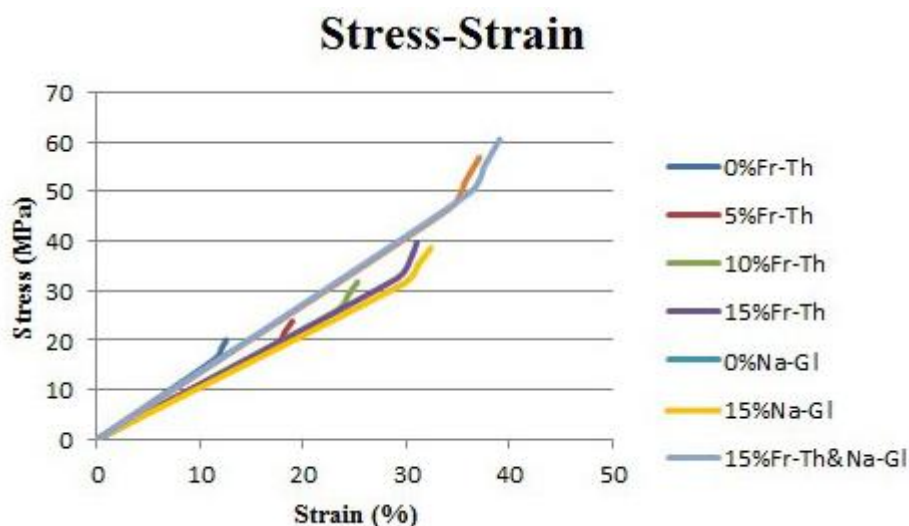
ادامه شکل ۳- تصاویر FTIR (ب) هیدروژل ۱۵٪ (انجماد-ذوب)، (د) هیدروژل ۱۵٪ (سدیم کلراید-گلیسرول)، (ه) هیدروژل ۱۵٪ (سدیم کلراید-گلیسرول و انجماد-ذوب).

به‌طورکلی، هیدروژل‌های PVA فاقد نانوذرات ZnO به مقدار قابل ملاحظه‌ای شبکه‌ای نگردیده است؛ اما در هر دو روش تهیه هیدروژل‌های PVA حاوی نانوذرات ZnO، ایجاد اتصال عرضی و تشکیل شبکه به میزان قابل توجهی ملاحظه می‌شود.

۳-۳- تعیین خواص مکانیکی با آزمون کشش

منحنی‌های تنش-کرنش نمونه‌های هیدروژل PVA/ZnO تهیه‌شده با روش‌های مختلف، در شکل (۴) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تمامی نمونه‌ها رفتار یک ماده انعطاف‌پذیر با یک ناحیه الاستیک خطی در کرنش‌های پایین و به دنبال آن یک ناحیه پلاستیک تا نقطه شکست را نشان می‌دهند. شیب ناحیه خطی اولیه، بیانگر مدول الاستیک نمونه‌ها است. نتایج کمی حاصل از این منحنی‌ها شامل استحکام کششی، ازدیاد

برای هیدروژل PVA حاوی ۱۵٪ نانوذره (سدیم کلراید-گلیسرول)، اعداد موجی 3330 cm^{-1} ، 2939 cm^{-1} ، 1641 cm^{-1} ، 1085 cm^{-1} ، 831 cm^{-1} ، به ترتیب مربوط به کشش قوی گروه آلکن C-H، کشش متوسط گروه آلکن وینیلیدین C=C، کشش قوی گروه آلفاتیک اتر C-O و خمش قوی گروه آلکن C=C می‌باشد. در تصویر هیدروژل PVA ۱۵٪ (سدیم کلراید-گلیسرول و انجماد-ذوب) اعداد موجی 3373 cm^{-1} ، 2944 cm^{-1} ، 1641 cm^{-1} ، 1037 cm^{-1} ، 831 cm^{-1} ، به ترتیب مربوط به کشش گروه آمین اولیه آلفاتیک N-H، گروه کششی قوی گسترده نمک آمین N-H، کشش گروه تک جایگزین قوی آلکن C=C، گروه کششی قوی سولفونیل کلراید S=O، گروه کششی قوی سولفوکسید S=O و سپس آلکن قوی C=C می‌باشد.



شکل ۴- نمودار تنش- کرنش هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی.

جدول ۲- استحکام کششی هیدروژل‌های PVA/ZnO حاصل از آزمون کششی

انحراف از معیار	استحکام کششی (MPa)				کد نمونه
	میانگین	X3	X2	X1	
۰/۴۹	۱۲/۰۳	۱۲/۵۲	۱۲/۰۳	۱۱/۵۴	0%Fr-Th
۰/۷۴	۱۸/۱۹	۱۸/۹۳	۱۸/۱۹	۱۷/۴۵	5%Fr-Th
۰/۹۹	۲۴/۲۶	۲۵/۲۵	۲۴/۲۶	۲۳/۲۶	10%Fr-Th
۱/۲۴	۳۰/۳۳	۳۱/۵۷	۳۰/۳۳	۲۹/۰۹	15%Fr-Th
۱/۲۶	۳۱/۰۸	۳۲/۳۴	۳۱/۰۸	۲۹/۸۳	0%Na-Gl
۱/۴۵	۳۵/۶۱	۳۷/۰۶	۳۵/۶۱	۳۴/۱۶	15%Na-Gl
۱/۵۳	۳۷/۵۱	۳۹/۰۴	۳۷/۵۱	۳۵/۹۹	15%Fr-Th&Na-Gl

استحکام کششی به‌طور منظم افزایش یافت و نمونه 15%Fr-Th به ۳۰/۳۳ مگاپاسکال رسید. این بهبود در منحنی‌های شکل (۴)، با جابه‌جایی نقطه شکست به سمت بالا قابل مشاهده است. نمونه‌های سنتز شده با روش شبکه‌ای شدن با سدیم کلراید- گلیسرول (Na-Gl) استحکام پایه بالاتری از خود نشان دادند. نمونه 0%Na-Gl با استحکام ۳۱/۰۸ مگاپاسکال، نقطه شکست بسیار بالاتری نسبت به نمونه 0%Fr-Th در نمودار دارد. این افزایش قابل توجه را می‌توان به اثر نمک‌زدایی سدیم کلراید نسبت داد که با کاهش دافعه الکترواستاتیک و افزایش برهم‌کنش‌های زنجیره‌ای، منجر به تشکیل شبکه‌ای متراکم‌تر

طول تا نقطه شکست و مدول ذخیره در جداول (۲) تا (۴) خلاصه شده است.

مطابق داده‌های جدول (۲) و منحنی‌های شکل (۴)، روش سنتز تأثیر معنی‌داری بر استحکام کششی نمونه‌ها دارد ($p < 0/001$). کم‌ترین مقدار استحکام کششی مربوط به نمونه PVA خالص سنتز شده به روش انجماد-ذوب (۱۲/۰۳ مگاپاسکال) است که در منحنی مربوط به نمونه 0%Fr-Th با پایین‌ترین نقطه شکست قابل مشاهده است. این ضعف به دلیل تشکیل شبکه فیزیکی ضعیف‌تر در این روش می‌باشد (۱۴ و ۱۷). با افزایش غلظت نانوذرات ZnO در روش انجماد-ذوب،

جدول ۳- ازدیاد طول در نقطه شکست هیدروژل‌های PVA/ZnO حاصل از آزمون کششی

انحراف از معیار	ازدیاد طول (%)				کد نمونه
	میانگین	X3	X2	X1	
۱/۸۲	۱۸/۲۱	۲۰/۰۳	۱۸/۲۱	۱۶/۳۹	0%Fr-Th
۲/۱۷	۲۱/۶۶	۲۳/۸۳	۲۱/۶۶	۱۹/۴۹	5%Fr-Th
۲/۸۹	۲۸/۸۸	۳۱/۷۷	۲۸/۸۸	۲۵/۹۹	10%Fr-Th
۳/۶۱	۳۶/۱۱	۳۹/۷۲	۳۶/۱۱	۳۲/۵۰	15%Fr-Th
۳/۵۱	۳۵/۰۶	۳۸/۵۷	۳۵/۰۶	۳۱/۵۵	0%Na-Gl
۵/۱۷	۵۱/۷۳	۵۶/۹۰	۵۱/۷۳	۴۶/۵۶	15%Na-Gl
۵/۵۰	۵۵/۰۲	۶۰/۵۲	۵۵/۰۲	۴۹/۵۲	15%Fr-Th&Na-Gl

جدول ۴- مدول ذخیره هیدروژل‌های PVA/ZnO حاصل از آزمون کششی

انحراف از معیار	مدول ذخیره‌ای (MPa)				کد نمونه
	میانگین	X3	X2	X1	
۰/۳۲	۸/۰۱	۸/۳۲	۸/۰۰	۷/۶۸	0%Fr-Th
۰/۴۳	۱۰/۸۱	۱۱/۲۳	۱۰/۸۰	۱۰/۳۷	5%Fr-Th
۰/۵۸	۱۴/۴۲	۱۵/۰۰	۱۴/۴۲	۱۳/۸۴	10%Fr-Th
۰/۷۲	۱۸/۰۳	۱۸/۷۵	۱۸/۰۳	۱۷/۳۱	15%Fr-Th
۰/۸۴	۲۱/۰۸	۲۱/۹۲	۲۱/۰۸	۲۰/۲۴	0%Na-Gl
۰/۸۸	۲۲/۰۰	۲۲/۸۸	۲۲/۰۰	۲۱/۱۲	15%Na-Gl
۰/۹۲	۲۳/۰۰	۲۳/۹۲	۲۳/۰۰	۲۲/۰۸	15%Fr-Th&Na-Gl

همخوانی دارد.

روند تغییرات ازدیاد طول (جدول ۳) را می‌توان در محور افقی شکل (۴) دنبال کرد. نمونه 0%Fr-Th کم‌ترین ازدیاد طول را دارد که در نمودار با کوتاه‌ترین منحنی در جهت محور کرنش مشخص است. با افزایش غلظت نانوذرات تا ۱۵٪ در این روش، ازدیاد طول به‌طور معنی‌داری افزایش یافت ($p < 0.01$). نمونه 15%Na-Gl ازدیاد طول بیش‌تری نسبت به نمونه 15%Fr-Th دارد که در شکل (۴) با امتداد بیش‌تر منحنی نمونه 15%Na-Gl در محور کرنش قابل مشاهده است. بیش‌ترین ازدیاد طول مربوط به نمونه 15%Fr-Th&Na-Gl با حدود ۵۵٪ است که در نمودار به‌عنوان بلندترین منحنی در جهت افقی دیده می‌شود.

می‌گردد (۱۴ و ۱۷). نمونه ترکیبی 15%Fr-Th&Na-Gl با استحکام ۳۷/۵۱ مگاپاسکال، بالاترین نقطه شکست را در میان تمام منحنی‌های شکل (۴) دارا است ($p < 0.001$ در مقایسه با سایر نمونه‌ها) که نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی دو روش شبکه‌ای شدن می‌باشد. این مقادیر استحکام کششی با نتایج گزارش شده توسط چن و همکاران (۲۰)، برای هیدروژل‌های PVA/ZnO تهیه شده به روش انجماد-ذوب (۲/۲-۱/۹ مگاپاسکال) قابل مقایسه بوده و در مواردی بالاتر است. همچنین تیسو و همکاران (۲۱)، گزارش کردند که افزودن ZnO به PVA منجر به افزایش ۱۱۶٪ استحکام کششی می‌شود که با یافته‌های تحقیق حاضر (حدود ۲۲۵٪ افزایش برای نمونه ترکیبی نسبت به نمونه پایه انجماد-ذوب)

جدول ۵- چگالی نوری و درصد زنده‌مانی سلول بر نمونه‌ها پس از ۷۲ ساعت

کد نمونه	نمونه	روش تهیه	X ₁	X ₂	X ₃	میانگین	انحراف از معیار	زنده‌مانی سلول (%)
Controll	کنترل	-	۱/۱۰۵	۱/۲	۰/۹۹۸	۱/۰۹۷۶	۰/۰۸۶۷	۱۰۰
0%Fr-Th	۰٪ نانو	انجماد-ذوب	۰/۷۲۷	۰/۶۸۹	۰/۷۵۸	۰/۷۲۴۶	۰/۰۲۸	۶۶
5%Fr-Th	۵٪ نانو	انجماد-ذوب	۰/۷۳۳	۰/۷۱۴	۰/۷۴۸	۰/۷۳۱۶	۰/۰۱۳	۶۶
10%Fr-Th	۱۰٪ نانو	انجماد-ذوب	۰/۷۲	۰/۷۰۶	۰/۷۵۱	۰/۷۲۵۶	۰/۰۱۸	۶۶
15%Fr-Th	۱۵٪ نانو	انجماد-ذوب	۰/۷۵۲	۰/۷۲۹	۰/۷۷۴	۰/۷۵۱۶	۰/۰۲۴	۶۸
0%Na-Gl	۰٪ نانو	سدیم کلراید-گلیسرول	۰/۸۵	۰/۸۳	۰/۸۹	۰/۷۳۸۰	۰/۰۲۳	۶۸
15%Na-Gl	۱۵٪ نانو	سدیم کلراید-گلیسرول	۱/۰۳	۰/۰۱۱	۱/۳۵	۱/۲۱	۰/۰۳۳	۶۹
15%Fr-Th&Na-Gl	۱۵٪ نانو	سدیم کلراید-گلیسرول و انجماد-ذوب	۱/۱۸۳	۱/۳۲۰	۱/۲۷	۱/۲۵۰	۰/۰۳۴	۷۰

۳-۴- ارزیابی زنده‌مانی سلول (MTT)

همان‌طور که در جدول (۵) مشاهده می‌شود، تمامی نمونه‌ها زنده‌مانی سلولی بالاتر از ۶۵٪ نشان دادند که بیانگر سمیت سلولی پایین و زیست‌سازگاری مناسب هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی می‌باشد. کم‌ترین درصد زنده‌مانی مربوط به نمونه PVA خالص تهیه‌شده به روش انجماد-ذوب (0%Fr-Th) با ۶۶٪ و بیش‌ترین آن مربوط به نمونه ترکیبی 15%Fr-Th&Na-Gl با ۷۰٪ است. نمونه ترکیبی نسبت به نمونه کنترل در سطح $p < 0/01$ تفاوت معنی‌دار نشان داد.

با افزایش غلظت ZnO از ۵ به ۱۵ درصد در نمونه‌های تهیه‌شده به روش انجماد-ذوب، درصد زنده‌مانی سلول از ۶۶٪ به ۶۸٪ افزایش یافت. این بهبود می‌تواند به دلیل خواص باکتریایی و زیست‌سازگاری ذاتی نانوذرات ZnO باشد (۱۴ و ۱۷)، اگرچه این افزایش از نظر آماری معنی‌دار نبود ($p > 0/05$).

نمونه‌های تهیه‌شده با روش سدیم کلراید-گلیسرول، زنده‌مانی بالاتری نسبت به نمونه‌های مشابه با روش انجماد-ذوب نشان دادند. نمونه 0%Na-Gl با ۶۸٪ زنده‌مانی نسبت به نمونه 0%Fr-Th با ۶۶٪ زنده‌مانی، افزایش معنی‌داری را نشان داد ($p < 0/05$). این موضوع احتمالاً به دلیل تشکیل شبکه هیدروژلی متراکم‌تر و کاهش آزادسازی اجزای سمی است.

این یافته‌ها با نتایج مروری اسدپور و همکاران (۲۲)، همسو است که بیان می‌کنند تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های OH پلی‌وینیل‌الکل و سطح نانوذرات ZnO منجر به بهبود خواص مکانیکی می‌شود.

مدول ذخیره که متناسب با شیب ناحیه خطی منحنی‌های تنش-کرنش در شکل (۴) است، روندی مشابه با استحکام کششی را دنبال کرد (جدول ۴). نمونه 0%Fr-Th با کم‌ترین شیب اولیه، کم‌ترین مدول را دارا است. نمونه‌های حاوی سدیم کلراید-گلیسرول مانند 0%Na-Gl و 15%Na-Gl شیب تندتری در ناحیه خطی دارند که بیانگر مدول بالاتر آن‌ها است. بیش‌ترین شیب و در نتیجه بیش‌ترین مدول مربوط به نمونه ترکیبی 15%Fr-Th&Na-Gl است که در شکل (۴)، به صورت شیب‌دارترین منحنی در کرنش‌های پایین قابل مشاهده می‌باشد. این امر به دلیل استفاده همزمان از نانوذره، سدیم کلراید، گلیسرول و چرخه‌های انجماد-ذوب و تشکیل شبکه ژل مستحکم‌تر است.

مطالعه چن و همکاران (۲۳) نیز نشان داد که افزودن نانوذرات ZnO به PVA منجر به افزایش مدول ذخیره و تشکیل ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی متراکم‌تر می‌شود که با مشاهدات این تحقیق مطابقت دارد.

خواص مکانیکی می‌شود.

در تست کشش، نمونه ۱۵٪ نانوذره تهیه شده با سدیم کلراید-گلیسرول و انجماد-ذوب، به دلیل اثر هم‌افزایی نانوذره و عوامل شبکه‌ساز، مقاومت در برابر شکست، ازدیاد طول و مدول ذخیره بیش‌تری نشان داد. این امر نشان‌دهنده تشکیل شبکه هیدروژلی قوی و کامل، برقراری پیوند بین گلیسرول و PVA، پخش همگن نانوذرات و بهبود خواص مکانیکی برای کاربردهای پزشکی است.

تست سمیت سلولی نشان داد که تمامی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات غیرسمی هستند و با افزایش درصد نانوذره، درصد زنده‌مانی سلول افزایش می‌یابد که بیانگر بهبود خواص و افزایش سازگاری نمونه با سلول زنده است؛ بنابراین، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی PVA حاوی نانوذرات ZnO ویژگی‌های اساسی برای کاربردهای زیستی را دارا می‌باشند.

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منفعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

آذین پیدایش: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، اعتبارسنجی نتایج. الناز فرزین فر: جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، نوشتن مقاله، بازنگری نهایی مقاله. فاطمه عرب گل: مدیریت منابع، راهنمایی پروژه.

بالاترین درصد زنده‌مانی (۷۰٪) در نمونه ترکیبی 15%Fr-Th&Na-Gl مشاهده شد که با نتایج خواص مکانیکی (بیش‌ترین استحکام کششی و مدول ذخیره) همخوانی دارد. این نمونه، به دلیل اثر هم‌افزایی نانوذرات ZnO، سدیم کلراید، گلیسرول و چرخه‌های انجماد-ذوب، ساختاری پایدارتر و زیست‌سازگارتر ایجاد کرده است.

این یافته‌ها با نتایج تحقیقات مشابه همسو است. پیدایش و همکاران (۱۲) در بررسی PVA/ZnO، زنده‌مانی سلولی ۶۵-۷۲٪ را پس از ۷۲ ساعت گزارش کردند که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد. همچنین خلیلی‌پور و پیدایش (۱۷)، نشان دادند که افزودن نانوذرات ZnO تا ۱۵٪ باعث افزایش زیست‌سازگاری هیدروژل‌های PVA می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی برپایه پلی‌وینیل الکل در درصدهای متفاوت (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد) از نانوذرات اکسید روی به‌روش انجماد-ذوب تهیه و با هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده با استفاده از سدیم کلراید-گلیسرول مقایسه شدند و خواص فیزیکی و سمیت آن‌ها برای کاربردهای زیستی مورد بررسی قرار گرفت.

تصاویر FESEM نشان داد که نمونه PVA حاوی ۱۵٪ نانوذره تهیه شده با سدیم کلراید-گلیسرول و انجماد-ذوب، با نقص کم‌تر و وجود مناطق کلوخه‌ای، شاهدهی بر تشکیل پیوندهای هیدروژنی و شبکه قوی هیدروژل بود.

نتایج FTIR حاکی از تشکیل هم‌افزای پیوندهای هیدروژنی قوی فراوان در نمونه ۱۵٪ نانوذره تهیه شده با سدیم کلراید-گلیسرول و انجماد-ذوب است. این امر نشان‌دهنده بهبود خواص نمونه، افزایش مقاومت در برابر تنش و کشش و برقراری پیوند هیدروژنی قوی بین گلیسرول و PVA است که منجر به بهبود

واژه‌نامه

1. freeze-thaw method
2. poly(vinyl alcohol) (PVA)
3. glycerol
4. zinc oxide (ZnO) nanoparticles

5. ultrasonic
 6. field emission scanning electron microscopy (FESEM)
 7. energy dispersive x-ray (EDX) microscopy
 8. freeze-dryer
 9. Fourier transformed infrared (FTIR)
 10. 2,5-diphenyltetrazolium bromide-(dimethylthiazol-2-yl-4,5)-3 (MTT)
 11. phosphate buffered saline (PBS)
 12. ultraviolet (UV)
 13. dimethyl sulfoxide (DMSO)
 14. ELIZA
-
1. Bercea M. Recent advances in poly(vinyl alcohol)-based hydrogels. *Polymers*. 2021;16(14):2021. <https://doi.org/10.3390/polym16142021>
 2. Chamkouri H, Chamkouri M. A review of hydrogels, their properties and applications in medicine. *Am J Biomed Sci Res*. 2021;11(6):485-493. <https://doi.org/10.34297/AJBSR.2021.11.001682>
 3. Darwis D. Role of radiation processing in production of hydrogels for medical applications. *Atom Indonesia*. 2009;35(2):85-104. <https://doi.org/10.17146/aij.2009.12>
 4. Giannouli P, Morris E R. Cryogelation of xanthan. *Food Hydrocolloids*. 2003;17(4):495-501. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(03\)00019-5](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00019-5)
 5. Gulrez SKH, Al-Assaf S, Phillips GO. Hydrogels: methods of preparation, characterisation and applications. In: Carpi A, editor. *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering – From Analysis and Modeling to Technology Applications*. Rijeka (Croatia): IntechOpen; 2011. p. 117-150. <https://doi.org/10.5772/24553>
 6. Gupta S, Goswami S, Sinha A. A combined effect of freeze-thaw cycles and polymer concentration on the structure and mechanical properties of transparent PVA gels. *Biomed Mater*. 2012;7(1):015006. <https://doi.org/10.1088/1748-6041/7/1/015006>
 7. Hamidi M, Azadi A, Rafiei P. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Adv Drug Deliv Rev*. 2008; 60(15):1638-1649. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2008.09.004>
 8. Muangsri R, Chuysinuan P, Thanyacharoen T, Techasakul S, Ummartyotin S. Utilization of freeze thaw process for sodium alginate and polyvinyl alcohol-based hydrogel composite. *J Met Mater Miner*. 2022;32(2):34-41. <https://doi.org/10.55713/jmmm.v32i2.1257>
 9. Părpăriță E, Cheaburu-Yılmaz C N, Pațachia S, Vasile C. Polyvinyl alcohol/chitosan/montmorillonite nanocomposites preparation by freeze/thaw cycles and characterization. *Acta Chem Iasi*. 2014;22(2):75-96. <https://doi.org/10.2478/achi-2014-0007>
 10. Parsa P, Paydayesh A, Davachi S M. Investigating the effect of tetracycline addition on nanocomposite hydrogels based on polyvinyl alcohol and chitosan nanoparticles for specific medical applications. *Int J Biol Macromol*. 2019;121:1061-1069. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.074>
 11. Paydayesh A, Heleil L, Sh Dadkhah A. Preparation and application of poly(hydroxyl ethyl methacrylate) nanocomposite hydrogels containing iron oxide nanoparticles as wound dressing. *Polym Polym Compos*. 2022;30(10):1369-1381. <https://doi.org/10.1177/09673911211063106>
 12. Paydayesh A, Soltani S, Sh Dadkhah A. Preparation and evaluation of polyvinyl alcohol hydrogels with zinc oxide nanoparticles as a drug controlled release agent for a hydrophilic drug. *J Polym Eng*. 2023;43(7):584-593. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2023-0011>
 13. Puttawibul P, Benjakul S, Meesane J. Freeze-thawed hybridized preparation with biomimetic self-assembly for a polyvinyl alcohol/collagen hydrogel created for meniscus tissue engineering. *J Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering*. 2014; 21:17-33. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JBBBE.21.17>
 14. Farzinfar E, Paydayesh A. Investigation of polyvinyl alcohol nanocomposite hydrogels containing chitosan nanoparticles as wound dressing. *Int J Polymeric Mater Polymeric Biomaterials*. 2019;68(11):628-638. <https://doi.org/10.1080/00914037.2018.1482468>
 15. Saini T, Meena J, Verma V, Saini S, Malik R. Polyvinyl Alcohol: Recent Advances and Applications in Sustainable Materials. *Polym-Plast Technol Mater*. 2024;63(15):1757-1788. <https://doi.org/10.1080/25740881.2024.2438046>
 16. Stammen J A, et al. Mechanical properties of a novel PVA hydrogel in shear and unconfined compression. *Biomaterials*. 2001;22(8):799-806. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00248-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00248-2)
 17. Khalilipour A., Paydayesh A. Characterization of polyvinyl alcohol/ZnO nanocomposite hydrogels for wound dressings. *J. Macromol. Sci., Part B: Phys*. 2019, 58, 371–384. <https://doi.org/10.1080/00222348.2018.1560936>
 18. Tavakoli J, Gascooke J R, Xie N, Tang B Z, Tang Y. Enlightening freeze–thaw process of physically cross-linked poly(vinyl alcohol) hydrogels by aggregation-induced emission fluorogens. *ACS Appl Polym Mater*. 2019;1(6):1390-1398. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00173>
 19. Waqar MA, Mubarak N, Khan AM, Shaheen F, Mustafa MA, Riaz T. Recent advances in polymers, preparation techniques, applications and future

مراجع

- perspectives of hydrogels. *Int J Polym Mater Polym Biomater*. 2025;74(4):265-284.
<https://doi.org/10.1080/00914037.2024.2335163>
20. Chen L, Zhang Y, Wang X, Liu H, Li J. Hydrophilic and absorption properties of reversible nanocomposite polyvinyl alcohol hydrogels reinforced with graphene-doped zinc oxide nanoplates. *J Mater Sci*. 2022;57(12):6345-6358.
<https://doi.org/10.1007/s10853-022-06984-7>
21. Asadpour S, Raei M, Jafari A, Kargar F, Saber-Samandari S. A review on zinc oxide/poly(vinyl alcohol) nanocomposites: Synthesis, characterization and applications. *Int J Polym Mater Polym Biomater*. 2022;71(15):1123-1140.
<https://doi.org/10.1080/00914037.2021.1941956>
22. Tsou CH, Zhao J, Yuan S, De Guzman M, Zeng W, Yang T. Characterization and properties of polyvinyl alcohol/zinc oxide nanocomposite hydrogels. *J Polym Res*. 2022;29(4):127-138.
<https://doi.org/10.1007/s10965-022-02976-4>
23. Chen H, Wu Z, Li X, Wang Y, Liu S. Enhanced mechanical properties of PVA/ZnO nanocomposite hydrogels for biomedical applications. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2024;149:106245-106255.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.106245>