

Magnetic Polymeric Composites and Gels Containing Magnetite Nanoparticles

Alireza Mouraki, Samira Sanjabi, Ali Reza Mahdavian*

Faculty of Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box 14975-112,
Tehran, Iran

Received: 28 May 2018, Accepted: 3 July 2018

Abstract

Nowadays and with developments in science and technology of nanomaterials, polymers have displayed new capabilities by addition of inorganic nanoparticles like magnetic substances, besides retaining their natural characteristics. To maintain the initial properties, nanoparticles must be dispersed in the polymer matrix uniformly. Various ways have been proposed to improve this dispersion by modification of the nanoparticles surface with organic compounds. These functionalities can even participate in polymerization reactions or help their compatibilization. Most organic polymers can protect these nanoparticles against environmental degradation due to their hydrophobic nature. Magnetic nanoparticles and nanocomposites have several applications in dye, ink, sensors and microprocessors, medicine, controlled drug delivery, catalysts, water treatment and waste separation. Magnetic polymers have become increasingly important because of their properties such as toughness, easy processability, flexibility, elasticity and biocompatibility, as well as reversible chemical and physical changes in response to an external magnetic field. The main feature of these polymers is their ability to respond to changes in external magnetic field, as they quickly undergo microscopic changes structurally by on/off switching of the magnetic field. Magnetic gels and elastomers are some examples of these materials that have attracted much attention recently.

Key Words

magnetic nanoparticle,
polymer,
nanocomposite,
magnetite,
magnetic gel

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.mahdavian@ippi.ac.ir

کامپوزیت‌ها و ژل‌های پلیمری مغناطیسی حاوی نانوذرات مگنتیت

علیرضا مورکی، سمیرا سنجابی، علیرضا مهدویان*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۳۹۷/۳/۷، پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۱۲

امروزه با توسعه دانش و فناوری نانو می‌توان در کنار حفظ خواص، با افزودن نانوذرات معدنی، به‌ویژه ذرات دارای خواص مغناطیسی، قابلیت‌های جدیدی را به مواد پلیمری القا کرد. به‌منظور حفظ خواص اولیه، پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمری باید به‌خوبی انجام شود. برای بهبود پراکنش در پلیمرهای آلی، راه‌های گوناگونی ارائه شده است. یکی از آن‌ها، اصلاح سطح نانوذرات با ترکیبات آلی حاوی گروه‌های عامل‌دار است که حتی می‌توانند در واکنش پلیمرشدن شرکت کنند. اغلب پلیمرهای آلی به‌دلیل ماهیت آب‌گریزی می‌توانند از این نانوذرات در برابر تخریب‌های محیطی محافظت کنند. نانوذرات و نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی کاربردهای زیادی در تهیه رنگ، جوهر، حسگرها و ریزپردازنده‌ها، پزشکی، داروسازی کنترل‌شده، کاتالیزورها، تصفیه آب و جداسازی آلاینده‌ها دارند. پلیمرهای مغناطیسی از ویژگی‌هایی مانند چقرمگی، فرایندپذیری آسان، انعطاف‌پذیری، قابلیت ارتجاعی و زیست‌سازگاری برخوردارند. بدین سبب و نیز به‌دلیل داشتن تغییرات شیمیایی و فیزیکی برگشت‌پذیر در پاسخ به میدان مغناطیسی خارجی، اهمیت این مواد روزبه‌روز در حال افزایش است. اصلی‌ترین ویژگی پلیمرهای مغناطیسی، قابلیت آن‌ها در پاسخ به تغییرات میدان مغناطیسی خارجی است. زیرا این پلیمرها وقتی در معرض میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرند، ساختار آن‌ها به‌سرعت دچار تغییرات میکروسکوپی می‌شود. به همین صورت، پس از اینکه اثر میدان مغناطیسی خارجی از بین رفت، به‌سرعت به‌حالت اولیه خود برمی‌گردند. ژل‌ها و الاستومرهای پلیمری پاسخگو به میدان مغناطیسی، مثال‌هایی از این دست هستند که مورد توجه قرار گرفته‌اند.

بسیار ش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال هشتم، شماره ۳
صفحه ۱۳-۲۰، ۱۳۹۷
ISSN: 2252-0449

چکیده



علیرضا مورکی



سمیرا سنجابی



علیرضا مهدویان

واژگان کلیدی

نانوذره مغناطیسی،
پلیمر،
نانوکامپوزیت،
مگنتیت،
ژل مغناطیسی

مقدمه

تولید کارآمد دستگاه‌ها و سامانه‌ها با کنترل ماده در مقیاس نانومتر و بهره‌برداری از خواص آن، پدیده نوظهوری است که در مقیاس نانو توسعه یافته است. نانوذره، به ذره‌ای گفته می‌شود که دارای اندازه‌ای بین ۱ nm تا ۱۰۰ nm بوده و نیروی الکتروستاتیکی بین ذرات، آن‌ها را در کنار هم قرار می‌دهد. سطح موثر نانوذره، به دلیل اندازه بسیار کوچک آن، افزایش می‌یابد. افزایش نسبت سطح به حجم نانوذرات باعث می‌شود، اتم‌های بسیار زیاد واقع در سطح در معرض قرار گرفته و تاثیر بسیار بیشتری بر خواص فیزیکی داشته باشند. نانوذرات در زمان‌های گذشته هم کاربرد داشته‌اند. در دهه ۱۹۳۰ اولین بار روش فراوری با بخار برای تولید نانوذرات بلوری به‌کار گرفته شد. در اوایل ۱۹۴۰ ذرات نانو سیلیکای تبخیرشده و ته‌نشین شده ساخته شد و به‌عنوان جایگزین ذرات کربن سیاه برای افزایش مقاومت لاستیک استفاده شد [۱،۲].

امروزه رایج‌ترین نانوذرات استفاده‌شده، نانوذرات سرامیکی، فلزی، پلیمری و نیمه‌رسانا هستند که در صنعت کاربردهای فراوانی دارند. در این بین اکسیدهای آهن جزء شناخته‌شده‌ترین نانوذرات فلزی هستند که خواص مغناطیسی نشان می‌دهند. نانوذرات مغناطیسی انواع متفاوتی دارند که شامل اکسیدهای آهن ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، Fe_3O_4)، فلزات خالص (Fe و Co)، فرومغناطیس‌های از نوع اسپینل (MnFe_2O_4 ، CoFe_2O_4) (spinel) و MgFe_2O_4) و آلیاژها (FePt و CoPt_3) می‌شوند. از ویژگی‌های نانوذرات مغناطیسی می‌توان به پایداری شیمیایی و کلوئیدی در شرایط و محیط‌های متفاوت، اندازه ذرات کوچک، قابلیت جداسازی سریع و کامل، تولید آسان و کم‌هزینه، پاسخ مناسب به میدان مغناطیسی اعمال‌شده و سطح زیست‌سازگار آن‌ها اشاره کرد. در میان این ذرات مغناطیسی، نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن مگنتیت (Fe_3O_4) از اهمیت بیشتری برخوردارند. دو روش اصلی برای تهیه نانوذرات مغناطیسی مگنتیت وجود دارد: روش مکانیکی کاهش اندازه و روش شیمیایی.

روش‌های مبتنی بر فرایندهای شیمیایی مشتمل بر شش روش متفاوت هستند که عبارت‌اند از:

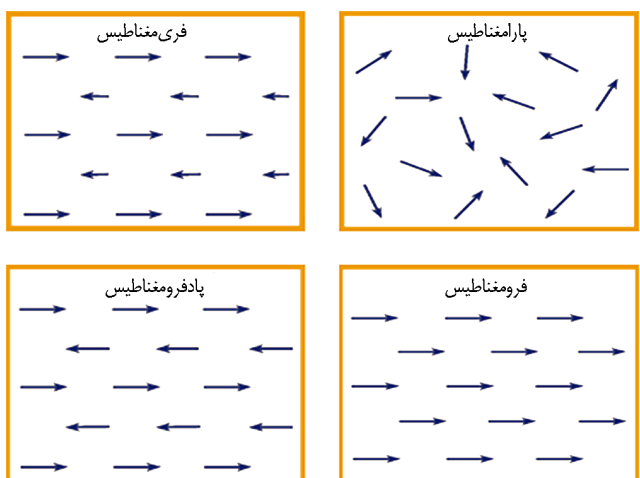
- هم‌رسوبی،
- تجزیه گرمایی،
- پلی‌ال،
- هواسل (aerosol)،
- میکروامولسیون و
- سولوترمال (solo thermal) [۳].

نانوذرات مغناطیسی پوشش‌یافته با پلیمر در بخش‌های مختلف صنعت گستره وسیعی از کاربردها را دارند. نانوذرات مغناطیسی کاربردهای زیادی در تهیه رنگ، جوهر، فرمول‌بندی لوازم آرایشی و حامل کاتالیزورها دارند. همچنین، در صنعت کاغذسازی، جداسازی، رنگ‌نگاری، تصفیه آب و جداسازی آلاینده‌ها استفاده می‌شوند [۴].

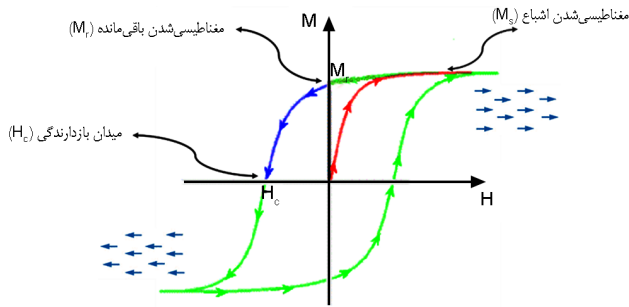
نانوذرات پلیمری مغناطیسی در صنایع داروسازی، زیست‌شناسی و پزشکی به‌منظور انتقال ترکیبات مدنظر گسترش زیادی داشته‌اند [۵]. زیست‌مولکول‌ها با قرارگرفتن روی سطح نانوذرات مغناطیسی، می‌توانند از محیط به‌سرعت جدا شوند. نانوذرات پلیمری مغناطیسی افزون بر کاربردهای برون‌تنی در کاربردهای درون‌تنی هم استفاده می‌شوند که شامل کاربرد به‌عنوان بهبوددهنده کیفیت تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (magnetic resonance imaging, MRI)، دارورسانی کنترل‌شده، تصفیه و پاک‌سازی خون، هیپرترمی (hyperthermia)، جداسازی مغناطیسی و تشخیص ویروس و باکتری است [۶].

دسته‌بندی مواد مغناطیسی

مواد مغناطیسی بر اساس ساختار الکترونی و نحوه پاسخ به میدان مغناطیسی اعمال‌شده (H) به ۵ دسته تقسیم می‌شوند که عبارت‌اند از: دیامغناطیسی (diamagnetic)، پارامغناطیسی (paramagnetic)، فرومغناطیسی (ferromagnetic)، فری مغناطیسی (ferrimagnetic) و پادفرومغناطیسی (antiferromagnetic) (شکل ۱) [۳]. در ادامه به معرفی اجمالی هریک از این دسته‌ها پرداخته می‌شود.



شکل ۱- دسته‌بندی مواد مغناطیسی (نظم ممان‌های مغناطیسی در نبود میدان مغناطیسی خارجی است) [۳].



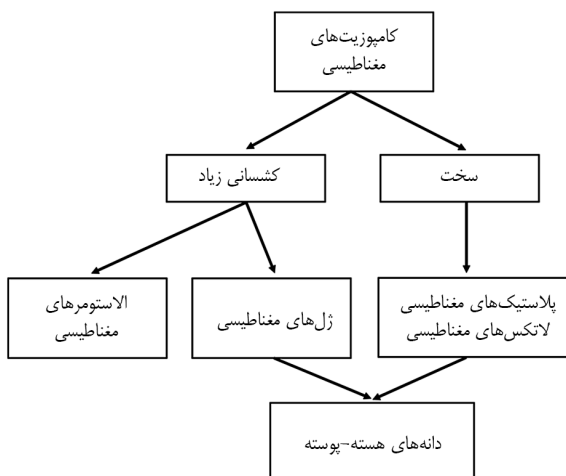
شکل ۲- حلقه پسماند مواد مغناطیسی [۳].

مغناطیسی شدن باقی مانده مواد مغناطیسی هنگام برداشتن میدان مغناطیسی خارجی و

نیروی وادارنده یا پسماندزدایی (H_c , coercive force): قابلیت مواد مغناطیسی برای نگه داشتن مغناطیسی شدن خود هنگام اعمال میدان مغناطیسی خارجی در خلاف جهت ممان‌های مغناطیسی آن‌ها. شکل حلقه پسماند به اندازه و شکل ذرات، میکروساختار و جهت میدان اعمالی نسبت به نمونه وابسته است. همچنین، مقدار مغناطیسی شدن اشباع به مقدار ماده مغناطیسی استفاده شده در پلیمر نیز بستگی دارد.

نانوذرات پلیمری مغناطیسی هوشمند

طبقه‌بندی کلی پلیمرهای مغناطیسی بر مبنای ماتریس پلیمری به‌طور نمایی در شکل ۳ نشان داده شده است [۶]. مواد کامپوزیتی شامل ماتریس به نسبت سخت که ذرات مغناطیسی توزیع شده در آن را پلاستیک‌های مغناطیسی می‌نامند. این مواد به‌طور موفقیت آمیز در مغناطیس‌های دائمی، هسته‌های مغناطیسی و اتصال مواد به یکدیگر کاربرد دارند. پلاستیک‌های مغناطیسی به سبب انعطاف پذیری کم



شکل ۳- طبقه‌بندی پلیمرهای مغناطیسی با توجه به ماتریس پلیمری [۶].

جفت نشده وجود ندارد. بدین دلیل، این مواد هیچ ممان مغناطیسی ندارند. آن‌ها دارای گزینش پذیری مغناطیسی منفی بوده و با آهن ربا دفع می‌شوند.

مواد پارامغناطیسی: این مواد در لایه خارجی دارای الکترون‌های جفت نشده بوده و ممان مغناطیسی دائمی دارند. اما به‌طور مجزا و بدون هیچ برهم‌کنشی بر یکدیگر عمل می‌کنند. این موضوع به جهت گیری تصادفی ممان‌ها منجر می‌شود.

مواد فرومغناطیسی: مواد فرومغناطیسی در نبود میدان مغناطیسی خارجی، خاصیت مغناطیسی شدن خود به خود داشته و ممان‌های مغناطیسی باهم برهم‌کنش دارند. این موضوع باعث هم‌جهت شدن ممان‌ها در نبود میدان می‌شود. هر ماده فرومغناطیسی دارای یک دمای کوری (T_c , Curie temperature) است. در بیش از این دما، ویژگی فرومغناطیسی از بین می‌رود و به خاصیت پارامغناطیسی تبدیل می‌شود. علت این اتفاق به افزایش انرژی گرمایی و بی‌نظمی بازمی‌گردد.

مواد پادفرومغناطیسی: در این مواد، ممان‌های مغناطیسی با جهت گیری خلاف جهت یکدیگر، جفت شده و جهت گیری مغناطیسی شدن به گونه‌ای است که برآیند ممان مغناطیسی صفر می‌شود.

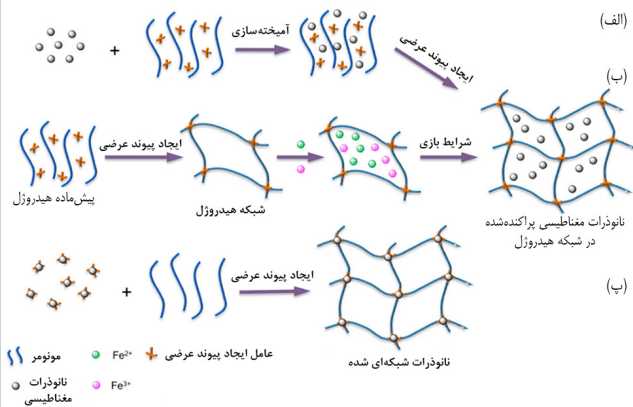
مواد فری مغناطیسی: این مواد شبیه مواد فرومغناطیسی عمل می‌کنند، اما نظمی مشابه با مواد پادفرومغناطیسی دارند. آن‌ها دارای خاصیت مغناطیسی شدن خود به خود، دمای کوری و پسماند مغناطیسی بوده و ممان‌های مغناطیسی آن‌ها در خلاف جهت یکدیگر قرار گرفته‌اند. اما اندازه ممان‌ها در یک جهت بزرگ‌تر از جهت دیگر است.

مطالعه تغییرات مغناطیسی شدن نمونه نسبت به تغییر میدان مغناطیسی اعمال شده (شکل ۲)، اطلاعات مفیدی درباره خواص مغناطیسی نانوذرات و پلیمرهای مغناطیسی فراهم می‌کند. حلقه پسماند (hysteresis loop) مغناطیسی از مشخصات مهم پلیمرهای مغناطیسی به حساب می‌آید. برای مطالعه خواص مغناطیسی پلیمرهای حاوی نانوذرات مغناطیسی از مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (vibrating sample magnetometer, VSM) استفاده می‌شود. نتایج تجزیه VSM قابلیت پاسخ مواد مغناطیسی (مغناطیسی شدن) در برابر میدان مغناطیسی خارجی را بسته به قدرت میدان بیان می‌کند [۳]. پارامترهای مهم زیر را با استفاده از این روش می‌توان ارزیابی کرد:

مغناطیسی شدن اشباع (M_s , saturation magnetization):

بیشترین مقدار مغناطیسی شدن مواد مغناطیسی،

مغناطیسی شدن باقی مانده (M_r , remanence magnetization):



شکل ۴- نمایی از تهیه ژل مغناطیسی [۸].

مولکولی بسیار انعطاف‌پذیری استفاده شود که قابلیت شبکه‌ای شدن را دارند. ذرات پرکننده مغناطیسی می‌توانند از مواد فرومغناطیسی یا فری مغناطیسی تهیه شوند. مهم‌ترین اصل، فعل‌وانفعالات بسیار قوی در چسبندگی سطحی ذرات مغناطیسی به زنجیرهای پلیمر شبکه‌ای است. خواص مغناطیسی-کشسانی فروژل‌ها می‌تواند به‌طور جدی تحت تاثیر عوامل شیمیایی قرار گیرد. در طول تهیه و سنتز امکان تغییر غلظت و درجه شبکه‌ای شدن پلیمر اولیه و همچنین مقدار ذرات مغناطیسی وجود دارد که وارد الاستومر می‌شوند. خواص مغناطیسی با کیفیت و اندازه ذرات مغناطیسی پراکنده و غلظت آن‌ها تعیین می‌شود [۶].

پایداری کلونیدی نانوذرات جامد مغناطیسی در طول سنتز از نکات مهمی است که لازم است بدان توجه شود. معمولاً هنگام آمیختن ذرات کلونیدی با محلول پلیمری، ناسازگاری رخ می‌دهد. برای جلوگیری از تجمع و لخته‌شدن، حتماً باید ذرات مغناطیسی پایدار شوند. این کار می‌تواند با کمک عوامل سطح‌فعال یا جذب سطحی بسیار قوی بین ذرات مغناطیسی و زنجیرهای پلیمر انجام شود. ژل مغناطیسی با قابلیت پاسخگویی زیاد نیازمند مدول کشسانی کم، حساسیت زیاد به هنگام اعمال میدان مغناطیسی خارجی و همچنین مغناطیسی شدن اشباع زیاد است. با کاهش مدول کشسانی در اثر تورم، پاسخ مغناطیسی-کشسانی به میدان خارجی افزایش داده می‌شود. فرایند تهیه با جزئیات بیشتر در مقالات متعددی توضیح داده شده است که به‌عنوان نمونه می‌توان به فعالیت‌های پژوهشی Szabó و همکاران [۹]، Xulu و همکاران [۱۰]، Varga و همکاران [۱۱]، مهدویان و همکاران [۲] و سایر مثال‌های پرتعداد اشاره کرد.

با استفاده از آثار مغناطیسی-رنولوژیکی می‌توان پلیمرهای مغناطیسی تهیه کرد که دارای توزیع یکنواخت ذرات هستند.

قابلیت تغییر اندازه، شکل یا خواص کشسانی را در مجاورت میدان مغناطیسی خارجی ندارند.

کامپوزیت‌های دارای ذرات ریز مغناطیسی (در مقیاس نانو) توزیع شده در ماتریس پلیمری انعطاف‌پذیر، نسل جدید الاستومرها و ژل‌های مغناطیسی را تشکیل داده‌اند. اصطلاحات گوناگونی مانند الاستومرهای مغناطیسی، پلیمرهای مغناطیسی فعال و مگنتوالاست‌ها به آن‌ها نسبت داده می‌شود. همچنین، ژل‌های مغناطیسی رنولوژیکی (magnetorheological gels)، ژل‌های مغناطیسی و فروژل‌ها (ferrogels) به مواد مغناطیسی نرم یا ژله‌ای اطلاق می‌شود. این مواد زیرمجموعه‌ای از مواد هوشمند بوده که دارای قابلیت تغییر خواص در مجاورت میدان مغناطیسی خارجی هستند. ذرات مغناطیسی، با توجه به میدان مغناطیسی خارجی شکل الاستومر را تنظیم می‌کنند. همه نیروهای وارد شده بر این ذرات به‌طور مستقیم به زنجیرهای پلیمرها انتقال می‌یابد که باعث تغییر شکل آن‌ها می‌شود. تغییر شکل بلافاصله پس از اعمال میدان مغناطیسی خارجی ظاهر می‌شود. همچنین، پس از قطع شدن میدان مغناطیسی، ذره به سرعت به شکل اولیه بازمی‌گردد. ادغام خواص مغناطیسی و الاستومری به پدیده‌های جالبی منجر می‌شود که پاسخی به میدان مغناطیسی اعمال شده است. آثار تغییر شکل بزرگ، مدول کشسانی تنظیم‌پذیر، تغییر شکل‌های ناهمگن و پاسخ سریع به میدان مغناطیسی، دریچه‌ای جدید را برای به‌کارگیری این مواد در کاربردهای گوناگون گشوده است [۷].

ژل‌های مغناطیسی در واقع شبکه‌های پیوند عرضی یافته شیمیایی دارای ذرات پرکننده مغناطیسی هستند. همچنین، نوع دیگری از پلیمرهای مغناطیسی با ذرات هسته-پوسته وجود دارد که هسته مغناطیسی با لایه پلیمری پوشش یافته است.

ژل‌های پلیمری و مواد الاستومری پاسخگو به میدان مغناطیسی

ژل‌های حساس به میدان مغناطیسی، پلیمرهای شبکه‌ای شده شیمیایی هستند که با فروسیال (ferrofluid) متورم شده‌اند. فروسیال شامل ذرات مغناطیسی تک‌پراکنشی با اندازه ذرات زیر ۲۰ nm و به‌حالت کلونیدی است. اگر ژل پلیمری حساس به میدان در معرض میدان خارجی قرار گیرد، دو نوع برهم‌کنش متفاوت میدان-ذرات و ذرات-ذرات می‌تواند رخ دهد. در میدان متناوب، برهم‌کنش میدان-ذرات بر برهم‌کنش ذرات-ذرات غالب است.

به‌طور کلی در شکل ۴ مشاهده می‌شود، تهیه ژل‌های پاسخگو به میدان مغناطیسی نیازمند پلیمری خاص یا نوع ویژه‌ای از مواد مغناطیسی نیست. برای شبکه پلیمری ممکن است از زنجیرهای

جداسازی مغناطیسی و تبدیل انرژی شیمیایی به مکانیکی دارند. شکل ۶ ژل مغناطیسی را نشان می‌دهد که با اعمال میدان مغناطیسی انقباض پیدا می‌کند [۱۳].

نانوذرات پلیمری هسته-پوسته پاسخگو به میدان مغناطیسی

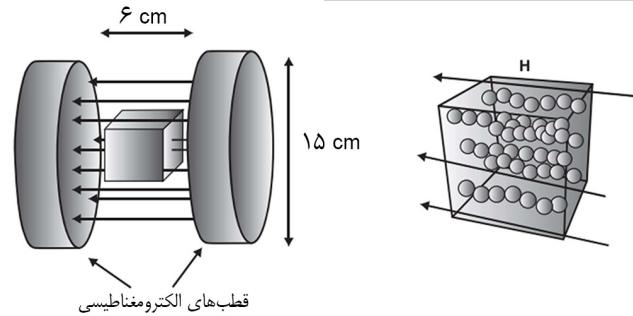
راهبردهای متعددی برای تهیه نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی استفاده شده‌اند تا با روش‌های گوناگون پلیمرشدن، نانوذرات مگنتیت را درون پلیمرها کپسولی کنند. تعدادی از این روش‌های پلیمرشدن عبارت‌اند از: امولسیون متداول، امولسیون بدون عامل سطح فعال، امولسیون معکوس، میکروامولسیون معکوس، تعلیقی، مینی‌امولسیون، پراکنشی و رسوبی دانه‌ای [۱۶-۱۴]. در این روش‌ها، کوپلیمرشدن مونومرها معمولاً برای واردکردن گروه‌های عاملی فعال به درون نانوکره‌های کامپوزیتی استفاده می‌شود.

کپسول‌دارکردن نانوذرات آهن اکسید در ماتریس آب‌گریز، باعث محافظت بهتر از ذرات معدنی در برابر عوامل محیطی می‌شود، چون ماده کپسول‌شده کمتر در معرض محیط قرار می‌گیرد. بدین منظور، سطح نانوذرات مگنتیت باید به‌خوبی آب‌گریز شود تا درصد زیادی از کپسول‌دارشدن انجام شده و باعث ایجاد پاسخ مغناطیسی قوی به میدان خارجی شود. مواد نانوکامپوزیتی بر پایه پلیمر به‌طور عمده با کپسول‌دارکردن یا پیوندزنی پلیمرها روی سطح نانوذرات معدنی تهیه می‌شوند. در فرایند کپسول‌دارکردن نانوذرات آهن اکسید بر اساس بود یا نبود پیوند شیمیایی (بین پلیمر و نانوذرات معدنی) در سطح، دو سازوکار فیزیکی و شیمیایی امکان‌پذیر است.

کپسول‌دارکردن فیزیکی شامل یکی از این دو فرایند است:

- ۱- مخلوط‌کردن پلیمرها و نانوذرات معدنی و
- ۲- پلیمرشدن مونومرها به‌طور درجا که نانوذرات مغناطیسی در بین زنجیرهای پلیمری به‌دام می‌افتند [۱].

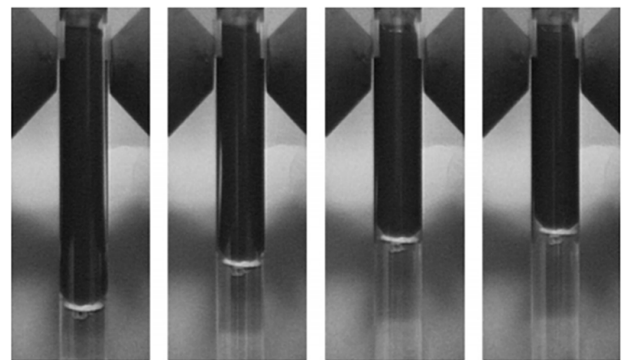
در بسیاری از کارها برای اصلاح فیزیکی سطح نانوذرات، از اولئیک اسید استفاده شده است تا سطح ذرات مگنتیت آب‌گریز شود. در این روش، برهم‌کنش ضعیف بین سطحی، میان ذرات معدنی و پوسته پلیمر به‌علت نبود پیوند کووالانسی وجود دارد. کپسول‌دارکردن شیمیایی به‌علت تشکیل پیوندهای کووالانسی، برهم‌کنش بین سطحی قوی‌تری را فراهم می‌آورد. در اینجا دو راهبرد عمده مطرح می‌شود. راهبرد اول، استفاده از نانوذرات معدنی پیش‌اصلاح‌شده با عامل جفت‌کننده سیلانی دارای یک پیوند دوگانه قابل پلیمرشدن به‌عنوان کومونومر (مانند آمینوپروپیل تری‌متوکسی سیلان یا ۳-متاکریلوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان) برای پلیمرشدن مونومرهای وینیلی است [۱۷]. راهبرد دوم، استفاده از نانوذرات



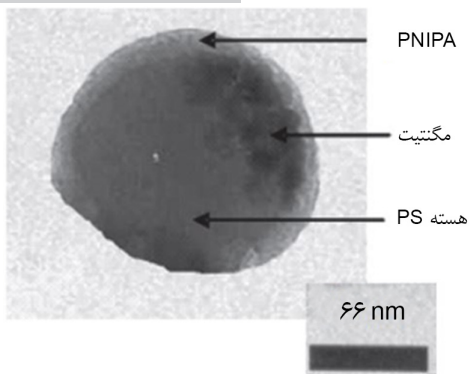
شکل ۵- تهیه کامپوزیت پلیمری دارای محورهای هم‌جهت تحت میدان مغناطیسی یکنواخت [۱۲].

همچنین، با جهت‌دهی به ذرات مغناطیسی، می‌توان آن‌ها را با ایجاد شبکه به‌حالت ثابت درآورد. میدان مغناطیسی خارجی جهت‌گیری ممان‌های مغناطیسی را در مخلوط کنترل می‌کند. اگر ذرات به‌اندازه کافی به‌یکدیگر نزدیک باشند، برهم‌کنش‌ها رخ می‌دهند و با توجه به نیروهای جاذبه، ساختار زنجیر مرواریدی (pearl chain structure) رشد می‌کند. اگر واکنش پلیمرشدن تحت میدان خارجی یکنواخت انجام شود، به‌خاطر برهم‌کنش بین ذرات، رشد ساختار زنجیر مرواریدی اتفاق می‌افتد. پیوندهای عرضی شیمیایی باعث ثابت شدن جهت‌گیری‌ها هنگام اعمال میدان مغناطیسی شده و نمونه به‌دست آمده در راستای یک محور منظم می‌شود. این موضوع در شکل ۵ نشان داده شده است [۱۲].

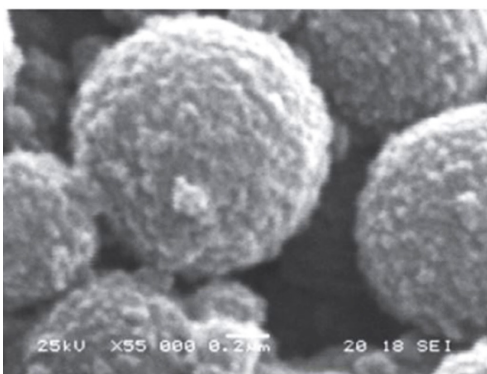
ژل‌های حساس به میدان باید به‌گونه‌ای تهیه شوند که اگر بارها کشیده یا جمع شوند، قسمت ژل دچار آسیب دیدگی و پارگی نشود. زمان پاسخ برای دستیابی به شکل تعادل باید کمتر از ثانیه و مستقل از اندازه ژل باشد. این موضوع نشانه پاسخ سریع نانوذرات مغناطیسی موجود در ژل است. ژل‌های مغناطیسی کاربردهای زیادی در ساخت بافت مصنوعی، دارورسانی هدفمند، دریچه‌های شیمیایی، تشخیص مولکولی، ماهیچه مصنوعی،



شکل ۶- انقباض ژل مغناطیسی با اعمال میدان مغناطیسی دارای قدرت‌های متفاوت (از چپ به راست افزایش میدان مغناطیسی) [۱۳].



(الف)



(ب)

شکل ۷- (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) هسته-پوسته ذرات MPS-PNIPA در حالت خشک و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) ذرات MPS اولیه (براساس تصویر TEM، ضخامت میانگین لایه PNIPA خشک به عنوان پوسته، ۸/۸ nm است) [۲۰].

امواج فراصوت قرار گرفت. سپس اکتان تبخیر شده و پراکنش پایداری از مگنتیت پدیدار شده با SDS باقی ماند. در مرحله آخر، پراکنش مگنتیت و مینی امولسیون استیرین با فراصوت‌دهی مخلوط شد و با پلیمر شدن مینی امولسیون، نانوذرات پلی استیرین مغناطیسی به دست آمد. این مراحل در شکل ۸ نشان داده شده است. با استفاده از این فرایند، کپسول‌دار شدن بیش از ۴۰٪ وزنی نانوذرات مگنتیت در درون ذرات پلی استیرین انجام شد.

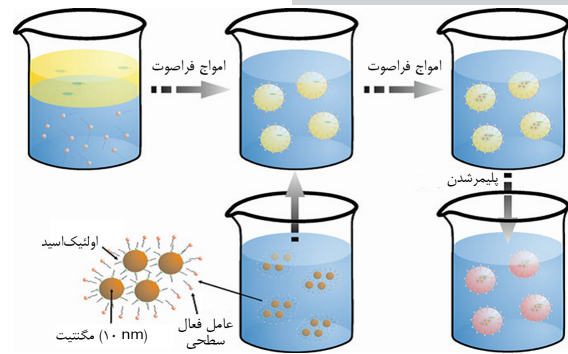
گروه مهدویان در سال ۲۰۰۸، سطح نانوذرات مگنتیت را با استفاده از اولئیک اسید آب‌گریز کردند. سپس، پلیمر شدن مینی امولسیون در مجاورت SDS و Span 80 به عنوان عامل سطح فعال، هگزا دکان به عنوان عامل آب‌گریز و مونومرهای بوتیل آکریلات و استیرین انجام شد. قطر ذرات به دست آمده ۸۰-۱۵۰ nm بود. آن‌ها پایداری، اندازه و خواص مغناطیسی ذرات را بررسی و بهینه‌سازی کردند. در نهایت، ذرات نانوکامپوزیت مغناطیسی با درصد‌های وزنی مختلف

معدنی پیش‌اصلاح شده با ترکیبات حاوی گروه‌های آغازگر به عنوان ماکروآغازگر برای پلیمر شدن زنده مونومرهای وینیلی است [۱۸]. نانوذرات پلیمری مغناطیسی با ساختار هسته-پوسته هم خواص ذرات مغناطیسی را به تنهایی و هم خواص پراکنش‌های غیرمغناطیسی را در یکدیگر ادغام می‌کنند. در نبود میدان مغناطیسی، پراکنش ذرات شامل کره‌های همسان‌گرد است. در حالی که در مجاورت میدان مغناطیسی خارجی، این ذرات ساختارهای ناهمسان‌گرد تشکیل می‌دهند. تهیه ذرات مغناطیسی از نوع هسته-پوسته دو مرحله دارد. مرحله اول، مربوط به تهیه هسته مغناطیسی است. هسته می‌تواند شامل تک نانوذره مغناطیسی یا چند نانوذره پراکنده مغناطیسی درون هسته باشد. Lien و همکاران ذرات مغناطیسی تک پراکنشی کپسول‌دار شده با سیلیکا (SiO₂/Fe₃O₄) را به عنوان هسته استفاده کردند. سپس، پلی (N-ایزوپروپیل آکریل آمید) را بدان پیوند زدند که نتیجه آن ایجاد ذرات پاسخگو به میدان مغناطیسی و دما بوده است [۱۹]. در سال ۲۰۰۵، نوع دیگری از ذرات دو عاملی تهیه شد. بدین ترتیب که در مرحله اول، لاتکس مغناطیسی پلی استیرین (MPS) با اندازه ذرات متوسط ۹۰ nm با روش پلیمر شدن مینی امولسیون سنتز شد. مرحله دوم، فرایند پلیمر شدن پوسته بود. در این مرحله، پوسته‌ای با ماهیت قابلیت تشکیل ژل و ضخامت متفاوت روی سطح ذرات MPS متصل شد [۲۰]. ژل پلیمری بر پایه هیدروژل (N-ایزوپروپیل آکریل آمید) (PNIPA) به عنوان پوسته در نظر گرفته شد. PNIPA از جمله ژل‌های پاسخگو به دما بوده که مطالعات زیادی روی آن انجام یافته است.

در شکل ۷، اندازه‌گیری مقدار دمای بحرانی پایینی محلول (LCST) برای تورم ژل‌های PNIPA در آب، دمای ۳۴°C را نشان داده است. ژل‌های مختلف دیگری وجود دارند که انتقال‌های تورم و جمع‌شدگی برگشت پذیر را با LCST یا دمای بحرانی بالایی محلول (UCST) متفاوت نشان می‌دهند. این ژل‌ها معمولاً برای ساکن کردن آنزیم‌ها یا به عنوان حامل گروه‌های عاملی مشخص در کاربردهای زیست‌شیمی یا زیست پزشکی، افزون بر پاسخگویی به میدان مغناطیسی خارجی به کار گرفته می‌شوند.

گروه Landfester در سال ۲۰۰۳، از روش سه مرحله‌ای شامل فرایند مینی امولسیون برای کپسول‌دار کردن نانوذرات مگنتیت در ماتریس پلی استیرین استفاده کرد [۲۱]. در اولین مرحله، نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ با قطر کمتر از ۱۰ nm از محلول فرو و فریک کلرید به روش هم‌رسوبی تهیه شدند. سپس، آب‌گریز کردن نانوذرات با اولئیک اسید انجام شد. فروسیال (نانوذرات آب‌گریز شده در اکتان) در محلول آبی دودسیل سولفات (SDS) پراکنده شده و تحت تابش

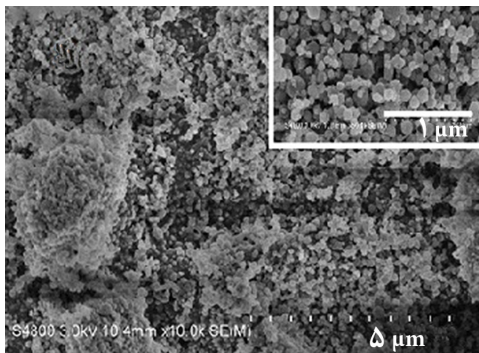
می‌توان زبری سطح و اندازه میکروذرات مغناطیسی را کنترل کرد. گروه Cao در سال ۲۰۱۳، کپسول‌دار کردن نانوذرات مگنتیت پوشش‌یافته با اولئیک اسید را با روش‌های مختلف پلیمر شدن مینی‌امولسیون شامل تک‌مرحله‌ای، دو مرحله‌ای و سه مرحله‌ای انجام داد [۲۵]. در فرایند مینی‌امولسیون‌سازی تک‌مرحله‌ای، ذرات شکل نامنظم داشتند و کلوخه شدن به شدت رخ می‌داد. در فرایند دو مرحله‌ای، شکل ذرات نظم بیشتری داشته و کلوخه شدن بهبود یافت، اما تک‌پراکنشی کم بود. در فرایند سه مرحله‌ای، ذرات با شکل کاملاً منظم و اندازه یکنواخت به دست آمدند که به خوبی



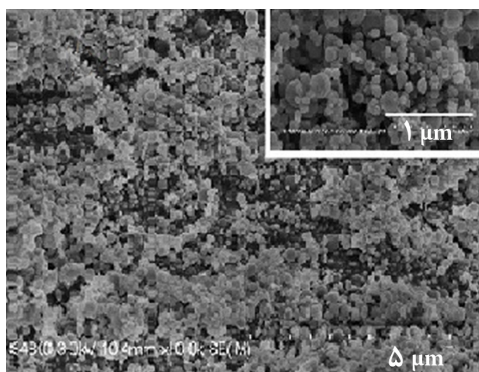
شکل ۸- روش سه مرحله‌ای شامل فرایند مینی‌امولسیون برای کپسول‌دار کردن نانوذرات مغناطیسی در ماتریس پلی‌استیرن [۲۱].

تهیه شدند. تصویر TEM ذرات نانوکامپوزیت مغناطیسی (۵-۱۵٪) وزنی مگنتیت با شکل شناسی هسته-پوسته در شکل ۹ نشان داده شده است [۲۲، ۲۳].

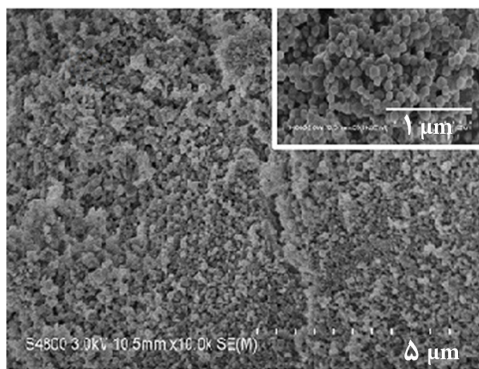
Kim و همکاران در سال ۲۰۱۰، با استفاده از دستگاه میکروسپال‌کننده، میکروذرات تک‌پراکنش پاسخگو به میدان مغناطیسی حاوی ذرات کلوییدی خودآرایی شده را تهیه کردند [۲۴]. میکروذرات پاسخگو به میدان مغناطیسی از ترکیب تری‌متیلول پروپان تری‌آکریلات (TPTA)، نانوذرات سیلیکا و مگنتیت به دست آمد. قطره‌های تک‌پراکنده از تعلیق فوق، حاوی مونومر پخت‌شونده با نور بود که با به‌کارگیری دستگاه میکروسپال‌کننده شیشه‌ای هم‌محور ساخته شد. سپس با تابش نور فرابنفش پلیمر شدن انجام یافت. با بسامد چرخش ذرات مزبور در میدان مغناطیسی به خوبی



(الف)

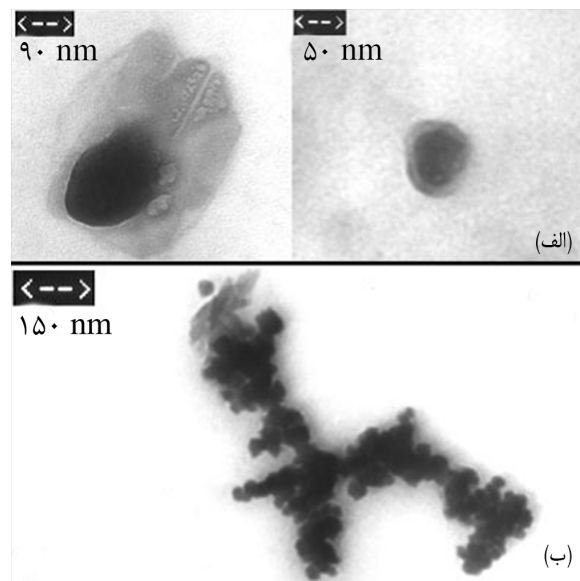


(ب)

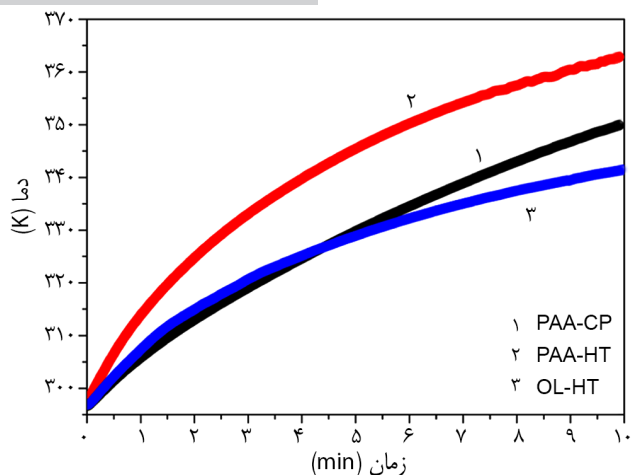


(پ)

شکل ۱۰- پلیمر شدن مینی‌امولسیون نانوذرات مگنتیت با روش: (الف) تک‌مرحله‌ای، (ب) دو مرحله‌ای و (پ) سه مرحله‌ای [۲۵].



شکل ۹- تصویر TEM ذرات نانوکامپوزیت مغناطیسی استیرن-بوتیل‌آکریلات حاوی ۱۵٪ وزنی مگنتیت با شکل شناسی هسته-پوسته: (الف) ذره منفرد و (ب) ذرات تجمع یافته [۲۲].



شکل ۱۱- نیم‌رخ دمایی هیپرترمی برای نمونه‌های تهیه‌شده به روش‌های هم‌رسوبی (CP) و هیدروترمال (HT) (بسامد ۳۰۰ kHz، میدان مغناطیسی خارجی ۱۵۰ Oe و غلظت نمونه‌ها ۱۵ mg/mL). PAA و OL به ترتیب نمایانگر اولئیک اسید و پلی‌آکرلیک اسید به‌عنوان مواد پوشش‌دهنده سطح Fe_3O_4 هستند [۲۹].

بوده است. نانوذرات تهیه‌شده نه تنها رفتار ابرپارامغناطیس با مغناطیسی‌شدن اشباع زیاد نشان دادند، بلکه عملکرد عالی در هیپرترمی مغناطیسی نیز بروز دادند. بنابراین، اطلاعات مربوط به ترکیب توده و سطح ممکن است برای توضیح روابط خواص-ساختار نانوذرات مناسب باشد. لیگاند پوششی، عامل مهم دیگری برای افزایش M_s است. ساختار و ترکیب نانوذرات مگنتیت به روش سنتز آن‌ها بستگی دارد که برای کنترل دقیق‌تر خواص مغناطیسی ضروری است. نیم‌رخ دمایی هیپرترمی مغناطیسی نانوذرات تهیه‌شده در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

نانوذرات مغناطیسی برای کاربردهای پزشکی باید دارای چند ویژگی مهم باشند:

- دارای ساختار بلوری و به‌صورت تک‌دامنه باشند.
- توزیع اندازه نانوذرات تا حد ممکن باریک بوده و دارای توزیع هم‌اندازه باشند.
- تمام نانوذرات در نمونه‌ای خاص باید هم‌شکل باشند. به‌طور غالب از نانوذرات کروی استفاده می‌شود.

- پایداری و زیست‌سازگاری در کاربردهای زیست‌پزشکی از ضروریات است و با استفاده از ساختارهای هسته-پوسته قابل دست‌یابی است. این موضوع معمولاً شامل یک هسته اکسید فلزی یا فلزی است که در پوششی از پلیمر یا مواد غیرآلی قرار گرفته است و به ذرات زیست‌سازگاری داده یا امکان اتصال به زیست‌مولکول‌ها را فراهم می‌آورد.

تک‌پراکنده بودند. نتایج نشان داد، مقدار مگنتیت کپسول‌دار شده ۴۳/۳٪ وزنی و مغناطیسی‌شدن اشباع ۳۳/۵۸ emu/g بود. تحلیل با SEM نیز نشان داد، نانوذرات پلیمری دارای ساختار کروی و اندازه متوسط ۹۸ nm هستند که در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

کاربرد نانوذرات پلیمری مغناطیسی در هیپرترمی

با وجود پیشرفت‌های چشمگیر درمانی، بسیاری از سرطان‌ها با روش‌های متداول همچنان درمان‌ناپذیر هستند. هیپرترمی روشی است که به‌تازگی در درمان سرطان مطرح شده است. در این روش درمانی، دمای تومور با کمک عوامل خارجی به محدوده بین ۴۲°C تا ۴۵°C برده می‌شود. این افزایش گرما می‌تواند در اثر قرارگیری نانوذرات مغناطیسی جاگذاری‌شده در ناحیه تومور، تحت میدان مغناطیسی متناوب (alternating magnetic field, AMF) ایجاد شود. اما دمای بیش از دمای بحرانی خطرناک است. بدین منظور، دمای نانوذرات مغناطیسی را با کنترل AMF در محدوده ۴۳°C می‌توان کنترل کرد. زمانی که هیپرترمی مغناطیسی اعمال می‌شود، تغلیظ این نانوذرات در بافت مربوط موجب افزایش سریع‌تر دما در تومور، نسبت به بافت سالم می‌شود [۲۶].

نانوذرات مغناطیسی بر پایه آهن اکسید به دلیل سمی نبودن، زیست‌سازگاری عالی و فرایندپذیری آسان، برای کاربرد هیپرترمی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. افزون بر این، کاربرد مگنتیت نسبت به نانوذرات کبالت به دلیل دمای کوری بیشتر، مغناطیسی‌شدن اشباع افزون‌تر و سمی بودن کمتر در آزمون‌های بالینی برتری دارد [۲۷].

Gilchrist با در نظر گرفتن احتمال تبدیل انرژی مغناطیسی به انرژی گرمایی، پدیده گرمایش مواد مغناطیسی را برای اولین بار بررسی کرد [۲۸]. براساس سازوکارهای تولید گرما، عوامل متفاوت اثرگذار بر قدرت گرمایشی وجود دارند که شامل AMF، ساختار و خواص مغناطیسی نانوذرات هستند. عموماً قدرت گرمایش با ازدیاد دامنه و بسامد AMF، افزایش می‌یابد، اما اثر نانوذرات به‌نوعی پیچیده‌تر است. خواص ویژه نانوذرات مانند ناهمسان‌گردی بلوری مغناطیسی، قطر، مغناطیس‌پذیری و همگن بودن نانوذرات می‌تواند بر گرمای تولیدی اثر داشته باشد.

گروه Kolenko در سال ۲۰۱۴، گزارشی درباره نانوذرات ابرپارامغناطیس Fe_3O_4 آب‌گریز (پوشش‌یافته با اولئیک اسید) و آب‌دوست (پوشش‌یافته با پلی‌آکرلیک اسید) که از روش‌های هم‌رسوبی و هیدروترمال سنتز شده بود، برای کاربرد هیپرترمی مغناطیسی منتشر کرد [۲۹]. در این کار، متوسط اندازه ذرات تهیه‌شده ۲۰ nm و مغناطیسی‌شدن اشباع (M_s) آن‌ها ۸۴ emu/g

مغناطیسی ممکن است با تشکیل پیوند کووالانسی یا پیوند هیدروژنی باشد. مزیت اصلی نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی نسبت به نانوکامپوزیت‌های متداول این است که آن‌ها می‌توانند با استخراج مغناطیسی به سرعت از مخلوط‌ها جدا شوند. کپسول‌دار کردن و اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی مانند مگنتیت با پلیمر، ذرات را از اکسایش و عوامل محیطی محافظت می‌کند و سمیت، میزان پراکندگی و پایداری کلئیدی آن‌ها را بهبود می‌بخشد. از میان روش‌های مختلف، روش پلیمر شدن و کپسول‌دار کردن هم‌زمان، جذاب‌ترین راهبرد برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر-معدنی است. زیرا نوع نانوذرات و پلیمر برای برآورده کردن نیازها به‌طور گسترده تغییرپذیر است. در این روش تحت شرایط مناسب، پلیمر شدن مونومر روی سطح نانوذرات رخ می‌دهد و کپسول‌ها تشکیل می‌شوند که مقدار و نوع نانوذرات و نیز نحوه توزیع آن‌ها می‌تواند بر خواص نهایی نانوکامپوزیت و کاربرد آن اثر بگذارد. در ژل‌های پلیمری و الاستومرهای مغناطیسی با کاهش مدول کشسانی با کمک تورم، پاسخ مغناطیسی-کشسانی به میدان خارجی افزایش داده می‌شود. شکل الاستومر با توجه به میدان مغناطیسی خارجی با ذرات مغناطیسی تنظیم می‌شود و همه نیروهای وارد شده بر ذرات به‌طور مستقیم به زنجیر پلیمرها انتقال می‌یابد. این کار می‌تواند باعث تغییر شکل برگشت‌پذیر شود. از مهم‌ترین کاربردهای نانوذرات مغناطیسی در پزشکی می‌توان به کاربرد هیپرترمی مغناطیسی و دارورسانی هدفمند اشاره کرد که نتایج بسیار مناسبی در درمان انواع سرطان‌ها در پی داشته‌اند.

مراجع

1. Mahdiah A., Mahdavian A.R., and Salehi-Mobarakeh H., *Chemical Modification of Magnetite Nanoparticles and Preparation of Acrylic-Base Magnetic Nanocomposite Particles via Miniemulsion Polymerization*, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, February 2015.
2. Mahdavian A.R. and Mirrahimi M.A.S., Efficient Separation of Heavy Metal Cations by Anchoring Polyacrylic Acid on Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles Through Surface Modification, *Chem. Eng. J.*, **159**, 264–271, 2010.
3. Mouraki A., Mahdavian A.R., and Salehi-Mobarakeh H., *Preparation of Magnetic Nanocomposite Particles Based on Photochemical/Magnetite Acrylic Copolymer Containing Spi-*

- اندازه و حجم هیدرودینامیک کوچک‌تر از 50 nm از دیگر ویژگی‌های مدنظر در این زمینه است. زیرا انتشار را آسان می‌کند و ذرات را از دفع شدن به وسیله سامانه دفاعی بدن در امان می‌دارد [30].

نتیجه‌گیری

پیشرفت‌های اخیر در روش‌های نانساخت نانوذرات مغناطیسی مگنتیت گستره وسیعی از کاربردها را در تهیه رنگ، جوهر، داروسازی، فرمول‌بندی لوازم آرایشی، حامل کاتالیزورها و زیست‌پزشکی معرفی کرده است. این ذرات را در کاربردهای پزشکی برای هر دو حالت برون‌تنی و درون‌تنی می‌توان استفاده کرد که به اندازه، شکل و ترکیب درصد نانوذرات مغناطیسی و نیز به قدرت میدان مغناطیسی و سامانه‌های زیستی وابسته هستند. مطالعه تغییرات مغناطیسی شدن بر حسب میدان خارجی اعمالی بر نمونه که همان حلقه پسماند است، اطلاعات مفیدی درباره خواص مغناطیسی نانوذرات و پلیمرهای مغناطیسی فراهم می‌کند. ذرات مغناطیسی مگنتیت با اندازه زیر 20 nm از نظر مغناطیسی رفتار ابرپارامغناطیسی نشان می‌دهند. نقش پلیمرها در تهیه کامپوزیت‌ها و لاتکس‌های مغناطیسی، محافظت از بخش معدنی و نیز برهم‌کنش با زیست‌مولکول‌ها و داروها به‌علت دارابودن گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر است. واکنش بین پلیمر مغناطیسی و نانوذرات

- ropyran by Miniemulsion Polymerization*, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, March 2018.
4. Rahman M.M. and Elaissari A., *Organic-Inorganic Hybrid Magnetic Latex, Hybrid Latex Particles*, Springer, Berlin, Heidelberg, 237–281, 2010.
5. Lee J.J., Jeong K.J., Hashimoto M., Kwon A.H., Rwei A., and Shankarappa S.A., Synthetic Ligand-Coated Magnetic Nanoparticles for Microfluidic Bacterial Separation From Blood, *Nano Lett.*, **14**, 1–5, 2014.
6. Aguilar M. and Roman J., *Smart Polymers and Their Applications*, Woodhead, Cambridge, 584, 2014.
7. Weeber R., Hermes M., Schmidt A.M., and Holm C., *Polymer*

- Architecture of Magnetic Gels: A Review, *J. Phys.: Condens. Matter*, **30**, 63-70, 2018.
8. Häring M., Schiller J., Mayr J., Grijalvo S., Eritja R., and Díaz D., Magnetic Gel Composites for Hyperthermia Cancer Therapy, *Gels*, **1**, 135–161, 2015.
 9. Szabó D., Czako-Nagy I., Zrínyi M., and Vértes A., Magnetic and Mossbauer Studies of Magnetite-Loaded Polyvinyl Alcohol Hydrogels, *J. Colloid Interface Sci.*, **221**, 166–172, 2000.
 10. Xulu P.M., Filipcsei G., and Zrínyi M., Preparation and Responsive Properties of Magnetically Soft Poly(N-isopropylacrylamide) Gels, *Macromolecules*, **33**, 1716–1719, 2000.
 11. Varga Z., Filipcsei G., and Zrínyi M., Magnetic Field Sensitive Functional Elastomers with Tuneable Elastic Modulus, *Polym. J.*, **47**, 227–233, 2006.
 12. Filipcsei G., Zrínyi M., Szabo D., and Feher J., *Polymer Gels and Networks: Electrical and Magnetic Field Sensitive Smart Polymer Gels*, CRC, Boca Raton, FL, USA, 400, 2001.
 13. Filipcsei G. and Zrínyi M., Magnetodeformation Effects and the Swelling of Ferrogels in a Uniform Magnetic Field, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 76-85, 2010.
 14. Mahdich A., Mahdavian A.R., and Salehi-Mobarakeh H., Chemical Modification of Magnetite Nanoparticles and Preparation of Acrylic-Base Magnetic Nanocomposite Particles via Miniemulsion Polymerization, *J. Magn. Magn. Mater.*, **426**, 230–238, 2017.
 15. Duan Y., Novel Preparation of Fe₃O₄/Styrene-co-Butyl Acrylate Composite Microspheres via a Phase Inversion Emulsion Process, *Colloid. Polym. Sci.*, **295**, 1757–1763, 2017.
 16. Barrera G., Sciancalepore C., Messori M., Allia P., Tiberto P., and Bondioli F., Magnetite-Epoxy Nanocomposites Obtained by the Reactive Suspension Method: Microstructural, Thermo-Mechanical and Magnetic Properties, *Eur. Polym. J.*, **94**, 354–365, 2017.
 17. Zhang Q., Zhang H., Xie G., and Zhang J., Effect of Surface Treatment of Magnetic Particles on the Preparation of Magnetic Polymer Microspheres by Miniemulsion Polymerization, *J. Magn. Magn. Mater.*, **311**, 140–144, 2007.
 18. Espiard P. and Guyot A., Poly(ethyl acrylate) Latexes Encapsulating Nanoparticles of Silica: Grafting Process onto Silica, *Polym. J.*, **36**, 4391-4395, 1995.
 19. Lien Y.H. and Wu T.M., Preparation and Characterization of Thermosensitive Polymers Grafted onto Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, **326**, 517–521, 2008.
 20. Yui N., Mrsny R.J., and Park K., *Reflexive Polymers and Hydrogels: Understanding and Designing Fast Responsive Polymeric Systems*, CRC, Boca Raton, FL, USA, 472, 2004.
 21. Ramirez L.P. and Landfester K., Magnetic Polystyrene Nanoparticles with a High Magnetite Content Obtained by Miniemulsion Processes, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 22–31, 2003.
 22. Mahdavian A.R., Ashjari M., and Salehi-Mobarakeh H., Nanocomposite Particles with Core-Shell Morphology. I. Preparation and Characterization of Fe₃O₄-Poly(butyl acrylate-styrene) Particles via Miniemulsion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1242–1249, 2008.
 23. Mahdavian A.R., Sehri Y., and Salehi-Mobarakeh H., Nanocomposite Particles with Core-Shell Morphology II. An Investigation into the Affecting Parameters on Preparation of Fe₃O₄-Poly(butyl acrylate-styrene) Particles via Miniemulsion Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2482–2488, 2008.
 24. Kim S.H., Sim J.Y., Lim J.M., and Yang S.M., Magnetoresponsive Microparticles with Nanoscopic Surface Structures for Remote-Controlled Locomotion, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 3786–3790, 2010.
 25. Zhu L., Yang X., and Cao Y., Preparation of Surface-Imprinted Polymer Magnetic Nanoparticles with Miniemulsion Polymerization for Recognition of Salicylic Acid, *Anal. Lett.*, **46**, 982–998, 2013.
 26. Lepock J.R., Cellular Effects of Hyperthermia: Relevance to the Minimum Dose for Thermal Damage, *Int. J. Hyperth.*, **19**, 252–266, 2003.
 27. Kim D.H., Lee S.H., Kim K.N., Kim K.M., Shim I.B., and Lee Y.K., Temperature Change of Various Ferrite Particles with Alternating Magnetic Field for Hyperthermic Application, *J. Magn. Magn. Mater.*, **293**, 320–327, 2005.
 28. Gilchrist A.D., Electrical Generating Systems, *US. Pat. No. 2,781,486*, 1957.
 29. Kolenko Y.V., Bañobre-López M., Rodríguez-Abreu C., Carbó-Argibay E., Sailsman A., and Piñero-Redondo Y., Large-Scale Synthesis of Colloidal Fe₃O₄ Nanoparticles Exhibiting High Heating Efficiency in Magnetic Hyperthermia, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 8691–8701, 2014.
 30. Varadan V. K., Chen L., and Xie J., *Nanomedicine*, John Wiley and Sons, Chichester, UK., 484, 2008.