

key words

Nanocomposite hydrogels
Nanoparticles
mechanical strength
thermal stability
morphology
rheology

A review on Nanocomposite Hydrogels: Rheology, Morphology, and Applications

Fatemeh Karchoubi¹, Mahsa Baghban Salehi^{1*}, Hossein
Pahlevani¹

1-Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran,
14968-1-3151, Iran.

Abstract

Research Subject: Poor mechanical strengths and lack of thermal stabilities of hydrogels confine their extensive practical applications in many areas. The growing scientific need for solving this problem and achievement to the hydrogels with improved properties has led to the design and production of the nanocomposite hydrogels.

Research Approach: The polymeric networks of nanocomposite hydrogels compared to the ordinary hydrogels have improved elasticity and rheological properties. Other points that increase the importance of structural studies of nanocomposite hydrogels are the high strength of these materials versus the application of external forces, as well as maintaining its structure against increasing of temperatures. In this regard, the type and amounts of nanomaterial, the preparation method and formation of hydrogel network have a significant role in improving the physical, chemical and biological properties of hydrogels, and, it must be noted that these parameters will depend on the application of nanocomposite hydrogels. This also highlights the need for the production of nanocomposite tailored hydrogels. Therefore, orientation of the range of nanomaterials, the preparation method and product identification, along with sufficient information on the application of these materials, might have an important role in ensuring the success of these materials, requiring comprehensive library research and studies on polymerization processes, morphology and rheology.

Main Results: In this review article, the scientific advances in the field of nanocomposite hydrogels, focusing on its types based on the type of nanoparticles, its properties, preparation methods, identification methods with a new perspective on rheology, thermal analysis and morphology is investigated. Finally, the applicability of these materials is collected in a comprehensive table in various fields such as tissue engineering, enhanced oil recovery, agriculture, and etc... .

*To whom correspondence should be addressed:

Email: m.bsalehi@ccerci.ac.ir

کلمات کلیدی

هیدروژل های نانوکامپوزیتی
نانوذرات
استحکام مکانیکی
پایداری حرارتی
ریخت شناسی
رئولوژی

مروری بر هیدروژل های نانوکامپوزیتی: رئولوژی، ریخت شناسی و کاربردها

فاطمه کارچوبی^۱، مهسا باغبان صالحی^۱، حسین پهلوانی^۱

۱- تهران، پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، کدپستی
۱۴۹۶۸-۱-۳۱۵۱

چکیده

وجود ضعف در استحکام مکانیکی و عدم پایداری حرارتی هیدروژل ها، سبب ایجاد محدودیت در کاربرد گسترده ی آن ها در صنایع مختلف شده است. نیاز روزافزون صنعت برای رفع این مسئله و دستیابی به هیدروژل هایی با خواص بهبود یافته، منجر به طراحی و تولید هیدروژل های نانوکامپوزیتی شده است.

شبکه ی پلیمری هیدروژل های نانوکامپوزیتی در مقایسه با هیدروژل های مرسوم، دارای خواص ارتجاعی و رئولوژیکی بهبود یافته است. از دیگر نکاتی که بر اهمیت مطالعات ساختاری هیدروژل های نانوکامپوزیتی می افزاید، استحکام بالای این مواد در مقابل اعمال نیروی خارجی و همچنین حفظ ساختار آن در برابر افزایش دما است. در این راستا نوع و مقادیر نانوماده، روش ساخت و شکل گیری شبکه ی هیدروژل، نقش قابل توجهی در بهبود خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی هیدروژل ها دارد و البته مولفه های ذکر شده وابسته به کاربرد هیدروژل های نانوکامپوزیت، متفاوت خواهد بود. که همین امر لزوم تولید هیدروژل های نانوکامپوزیت خیاط دوز (tailor-made) را نشان می دهد. بنابراین آشنایی با گستره ی نانومواد، روش ساخت و شناسایی محصول در کنار اطلاعات کافی در مورد کاربرد این مواد نقش مهمی در تضمین موفقیت این مواد خواهد داشت که این امر مستلزم پژوهش و مطالعات کتابخانه ای جامع و اشراف به فرایندهای بسپارش، علوم ریخت شناسی و رئولوژی خواهد بود.

در این مقاله مروری، به پیشرفت های علمی در زمینه ی هیدروژل های نانوکامپوزیتی با تمرکز بر انواع آن مبنی بر نوع نانوذرات، ویژگی های آن، روش های ساخت، روش های شناسایی با دیدگاهی نوین در زمینه های رئولوژی، تحلیل حرارتی و ریخت شناسی پرداخته شده است و در نهایت قابلیت کاربرد این مواد در قالب جدولی جامع در زمینه های متفاوتی چون مهندسی بافت، ازدیاد برداشت نفت، کشاورزی و... گردآوری شده است.

*عهده دار مکاتبات: دکتر مهسا باغبان صالحی

Email: m.bsalehi@ccerci.ac.ir

مقدمه

را با محدودیت روبه رو کرده است {۵و۶}. تا به امروز جهت رفع این مشکل و بهبود استحکام ساختاری و پایداری حرارتی روش های مختلفی نظیر ساخت هیدروژل با شبکه ی دوگانه (double network hydrogel) {۷}، هیدروژل توپولوژیکی (topological hydrogel) {۸}، هیدروژل های نانوکامپوزیتی (Nanocomposite Hydrogels) (NCHs) {۹و۱۰}، هیدروژل تقویت شده با پیوند هیدروژنی (Hydrogen bonding reinforced hydrogel) {۱۱و۱۲} و هیدروژل های تقویت شده با میکروژل (microgel-reinforced hydrogels) {۱۳و۱۴} پیشنهاد و مورد استفاده قرار گرفته است {۶}.

کلمه کامپوزیت بیانگر چندسازه های مرکب از دو یا چند جزء مشخص در مقیاس میکروسکوپی است، به طوری که مواد، خواص خود را حفظ کرده و مرز

ژل های پلیمری دارای اتصالات عرضی (crosslinked) هستند که خاصیت نگه داری حلال را در ساختمان خود دارند. بسته به محیط یا حلالی که ژل در آن متورم می شود، ژل ها به دو دسته ی کلی هیدروژل ها و ارگانوژل ها طبقه بندی می شوند. ترکیباتی از ژل با حلال های آلی یا ژل هایی که توانایی جذب حلال های آلی را دارند ارگانوژل و ژل هایی که توانایی جذب آب و محلول های آبی را (تا چندین برابر وزن خشک اولیه خود) در ساختمان سه بعدی خود دارند، هیدروژل نامیده می شوند {۱}. هیدروژل ماده ای با ساختار سه بعدی، متشکل از زنجیره های آب دوست پلیمری است {۲}. مطالعات و بررسی ها نشان می دهد که عواملی نظیر نوع و حجم و بار یونی پلیمر موجود در ساختار، انعطاف پذیری زنجیره های پلیمری، نوع و چگالی

طبقه بندی هیدروژل ها



شکل ۱ طبقه بندی هیدروژل ها مبنی بر ویژگی های مختلف [۴].

Figure1: Classification of hydrogels based on the different properties [4].

مشخصی را با یکدیگر تشکیل می دهند. با طراحی مناسب کامپوزیت ها، در کنار خواص اجزای سازنده، دسترسی به خواصی امکان پذیر می شود که ممکن است در هیچ یک از اجزای سازنده وجود نداشته باشد و همین امر سبب توجه روزافزون به این مواد شده است {۱۵و۱۶}. هر کامپوزیت دارای یک یا چند فاز ناپیوسته در یک فاز پیوسته است {۱۰}. هدف از تهیه بسیاری از کامپوزیت ها بهبود خواص مکانیکی نظیر استحکام و کارایی در دمای بالا است. کامپوزیت ها را از جهات مختلف می توان طبقه بندی کرد. از دیدگاه سازوکار تقویت کنندگی کامپوزیت ها به سه دسته کلی ذره ای (پودری)، لیفی (fiber) و نانوکامپوزیت ها تقسیم می شوند {۱۷}. لازم به یادآوری است که نانوکامپوزیت ها مواد مرکبی هستند که حداقل یکی

اتصالات عرضی، تأثیر قابل ملاحظه ای بر ساختار هیدروژل ها و توانمندی آن ها در نگه داری آب دارند {۳}. بر این اساس چندین طبقه بندی برای هیدروژل ها در منابع مختلف وجود دارد {۴}، که خلاصه ای از آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

هیدروژل به علت ویژگی های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قابل تنظیم، زیست سازگاری بالا و قابلیت پاسخ گویی به محرک هایی چون نور، pH، دما و غلظت نمک، دارای کاربردهای گسترده ای در زمینه های مختلف هستند {۵}. با وجود تمامی مزایای قابل توجه اشاره شده، ساختار هیدروژل مانند عموم پلیمر ها حتی پلیمرهای اصلاح شده، دارای ضعف در استحکام مکانیکی، در مقابل کرنش و تنش وارده بر آن و همچنین عدم پایداری حرارتی بالا است، که این امر کاربرد آن

محرك در دو نوع دما و pH این مواد مورد بررسی قرار گرفته است. در بخش سوم انواع روش های ساخت هیدروژل های نانوکامپوزیتی به تفصیل شرح داده شده است. در بخش چهارم روش های شناسایی با دیدگاهی نوین ارائه و در نهایت در بخش پنجم اطلاعات کافی در خصوص قابلیت کاربرد این مواد در زمینه های متفاوتی چون مهندسی بافت، ازدیاد برداشت نفت، کشاورزی و ... مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به حجم انبوه فعالیت ها و گستردگی مطالب طرح شده در این زمینه، برای درک بهتر و بیش تر موضوع، نمودار بلوکی که نوعاً بیانگر ساختار کلی مقاله است در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲ نمودار بلوکی فعالیت های انجام شده در مقاله حاضر.

Figure 2: Block diagram of research done in this paper.

انواع هیدروژل های نانوکامپوزیتی

به طور کلی طیف وسیعی از پلیمرهای طبیعی و مصنوعی برای ساختن شبکه NCHS مورد استفاده قرار می گیرد. ترکیب اجزای آلی و غیرآلی برای تولید NCHS باعث بهبود خواص شیمیایی، زیستی، تورم، واتورم و خواص فیزیکی شده است {۲۸}. کاربرد NCHS بر اساس نوع نانوذرات به کار رفته در ساختار هیدروژل، به چهار گروه NCHS بر پایه کربن، پلیمر، فلز-اکسید فلز و مواد معدنی طبقه بندی می شود {۲۹}. هر گروه از این مواد دارای خواصی است که آن را برای کاربردهای مختلف مناسب می سازد. NCHS بر پایه کربن به طور عمده در هدایت الکتریکی و بهبود خواص مکانیکی یا خواص نوری استفاده می شود {۳۰ و ۳۱}. NCHS بر پایه پلیمر با خاصیت پاسخ گویی به محرک هایی چون pH، دما، غلظت و نور حامل های دارویی خوبی هستند و کاربرد اصلی آن ها در رسانش کنترل شده دارو است {۳۲ و ۳۳}. NCHS بر پایه فلز، قابلیت پاسخ گویی

از اجزای تشکیل دهنده آن ها دارای ابعادی در محدوده نانومتری (۱-۱۰ nm) باشد {۱۸}.

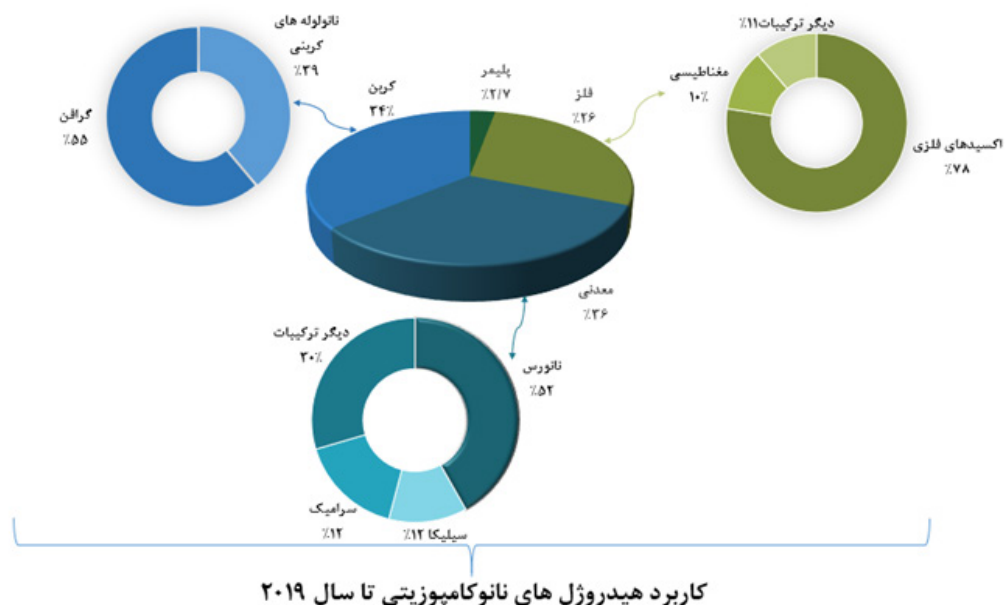
NCHS به دسته ای از مواد اطلاق می شود که در آن از پلیمر به عنوان ماتریس و از نانو ذره در نقش فاز تقویت کننده استفاده می شود {۱۹}. به عبارت دیگر NCHS شبکه ی پلیمری آب دوستی است، که به صورت فیزیکی یا کووالانسی با نانوذرات، شبکه ای می شود و ساختارهای پیچیده در مقیاس نانو می توانند از آن ساخته شود {۲۰-۲۳}. طیف وسیعی از هیدروژل های طبیعی و سنتزی برای ساخت شبکه هیدروژل های نانوکامپوزیتی استفاده می شود {۱۷ و ۲۴}.

ساختار نانوکامپوزیتی در هیدروژل ها علاوه بر بهبود

خواص رئولوژیکی {۲۰}، سبب افزایش قابل توجهی در استحکام ساختاری {۲۱ و ۲۶}، شفافیت هیدروژل، استحکام کششی، انرژی شکست {۲۵}، مقاومت خمشی و فشاری، سرعت تورم و واتورم، رسانایی گرمایی، ظرفیت گرمایی {۹} و مقاومت پیچشی {۱۹} می شود. در مقابل خواص منحصربه فرد نانوکامپوزیت ها، مشکلات فرایندی قابل توجهی در تولید این دست از مواد وجود دارد که نقش تعیین کننده ای در سازوکار ساخت آن ها دارد، یکی از مهم ترین این مشکلات عدم توزیع یکنواخت فاز دوم (نانوذره) در فاز پیوسته است که منجر به کاهش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت خواهد شد {۲۶ و ۲۷}. با توجه به کاربرد رو به رشد هیدروژل های نانوکامپوزیتی و اهمیت شناخت و کاربرد آن ها در صنعت در این پژوهش از چند دیدگاه مختلف و با تأکید بر خواص رئولوژی، به معرفی و شناسایی NCHS در پنج بخش پرداخته شده است. در بخش اول انواع هیدروژل های نانوکامپوزیتی معرفی و در بخش دوم ویژگی های مکانیکی، حرارتی، تورم و پاسخ گویی به

شود {۳۴و۲۰}. اتصالات عرضی کووالانسی مابین پلیمر و نانوذرات کربن باعث انتقال نیروی مکانیکی در شبکه اتصالات عرضی شده، که این امر منجر به افزایش استحکام مکانیکی و چقرمگی (toughness) خواهد شد {۳۶و۳۵و۲۰}. از انواع پرکاربرد NCHs برپایه کربن می توان به دو مورد گرافن و مشتقات آن نظیر اکسیدگرافن (GO)(Graphene-Oxide) و اکسیدگرافن کاهش یافته (RGO)(Reduced Graphene-Oxide) و نیز نانولوله های کربنی (CNT) یا (Carbon nano tube) اشاره کرد. کاربرد آن ها، به دلیل اهمیت و گستره ی وسیع هرکدام در ادامه مورد بررسی قرار گرفته است.

به محرک های میدان الکتریکی و مغناطیسی دارد که همین خاصیت امکان کنترل پاسخ گویی این مواد را از راه دور فراهم می کند. شایان گفتن است که خاصیت ضد باکتری در این دست از مواد، کاربرد آن ها را در تصویربرداری، داربست های رسانا و سامانه های رسانش دارو به طور گسترده ای افزایش داده است {۲۹و۲۴}. در نهایت NCHs بر پایه نانوذرات معدنی دارای استحکام مکانیکی و ساختاری مطلوب هستند که همین امر سبب استفاده گسترده ی آن ها در کاشت های مربوط به استخوان و مهندسی بافت می شود. علاوه بر آن افزایش استحکام ساختاری این مواد منجر به موفقیت کاربرد آن ها در فرایندهای کنترل هم زمان با هدف ازدیاد تولید نفت با شرایط سخت از نقطه نظر فشار،



شکل ۳ مقایسه ای بر مطالعات انجام گرفته بر انواع NCHs مبنی بر نوع نانوذره موجود در ساختار آن تا سال ۲۰۱۹.
Figure 3: Statistic comparison on experimental studies until 2019 on NCHs types based on the type of nanoparticle in its structure.

گرافن و مشتقات آن

گرافن، ساختار کربنی دو بعدی به ضخامت یک اتم است که ساختاری شبیه به شبکه لانه زنبوری دارد. ساختار گرافن آب گریز است، که این امر استفاده مستقیم گرافن در سامانه های بر پایه آب، مانند هیدروژل ها را با محدودیت مواجه می سازد {۳۸و۳۷}. محبوبیت گرافن به راحتی با ویژگی های برجسته آن نظیر مساحت سطح ویژه بالا ($2630 \frac{m^2}{g}$) {۳۹} مدول یانگ بالا (۱ T.PA) {۴۰}، تحریک پذیری الکتریکی درونی بالا ($200000 \frac{cm^2}{V.s}$) {۴۱و۳۹}، هدایت حرارتی بسیار بالا (۵۰۰۰ W/m.k) ۱۰ برابر بیشتر از مس {۳۹}، شفافیت نوری (۹۷/۷٪) {۴۲} و رسانایی خوب الکتریکی توجیه شده و برای بسیاری از کاربردهای بالقوه مورد توجه قرار گرفته است {۴۳و۳۱}.

دما و حضور یون های تک و دو ظرفیتی موجود در محیط شده است {۳۳و۳۲}.

نتایج مطالعه بیش از ۱۰۰ مقاله در این پژوهش، حاکی از کاربرد بیشتر این گروه از هیدروژل های نانوکامپوزیتی در جهان است. در شکل ۳ میزان کاربرد NCHs ها در طیف وسیعی از صنایع به صورت آماری تا سال ۲۰۱۹ نشان داده شده است.

هیدروژل نانوکامپوزیت بر پایه کربن

{۳۴} از مطالعات مقاله حاضر مطابق شکل ۳، به NCHs برپایه کربن اختصاص دارد. نانوذرات بر پایه کربن به دلیل دارا بودن خواص نوری و رسانایی الکتریکی و همچنین بهبود خواصی نظیر استحکام بالا، به طور گسترده ای در ساختار هیدروژل ها به کار برده می

نوری، الکتریکی، حرارتی و استحکام کششی بالا مورد توجه قرار گرفته است {۴۹و۴۸و۲۰}. افزایش تنها ۱۰٪ وزنی از CNT چنددیواره منجر به افزایش ۶۳٪ مقاومت ساختار هیدروژل های نانوکامپوزیت در برابر شکست و ۱۳۳٪ استحکام کششی آن ها شده است {۵۰}. همچنین مطالعات نشان می دهد که افزایش ۰/۱٪ وزنی از CNT منجر به افزایش ظرفیت جذب رنگ قرمز کنگو (congo red) از ۱۷۸/۳۲ به ۴۲۳/۳۴ میلی گرم بر گرم در NCHs شده است {۵۱}. شایان گفتن است که بارگذاری دارو در CNT می تواند در حین ساخت یا پس از آن انجام شود، این در حالی است که بارگیری در حین ساخت شبکه هیدروژل سبب کاهش میزان بارگیری (۱۰٪) شده در حالی که چنانچه بارگیری پس از ساخت به درستی سازماندهی شود، بین ۵۰ تا ۱۰۰ درصد رهایش دارو قابل دست یابی خواهد بود {۲۰}.

هیدروژل های نانوکامپوزیتی بر پایه پلیمر

همان گونه که از شکل ۳ مشخص می شود، نانوذرات پلیمری تنها کم تر از سه درصد مطالعات این مقاله را در بر گرفته است. نانوذرات پلیمری با هدف بهبود پاسخ گویی هیدروژل ها به محرک هایی چون pH {۵۳و۵۲} و دما {۵۵و۵۴} از سال ۲۰۱۰ و قبل تر از آن مورد بررسی قرار گرفته و تا کنون پیشرفت های چشمگیری داشته است. از جمله این نانوذرات پلیمری می توان به لیپوزوم (liposomes)، دندریمر (Dendrimers) و دندریت (Dendritic) اشاره کرد {۲۰}.

نتایج حاکی از آن است که استفاده از لیپوزوم ها منجر به ایجاد هم زمان خاصیت آب گریزی و آب دوستی شده؛ از این رو، قابلیت بارگیری مولکول های آب دوست یا آب گریز مانند دارو، عوامل زیست فعال، DNA، RNA و ژن ها را پیدا کرده اند، که استفاده از آن ها را در سامانه های رهایش دارو در محل دلخواه، مناسب می سازد {۲۰}. دندریمرها نیز دارای واکنش پذیری و قابلیت بارگیری بالایی هستند که ناشی از گروه های عاملی چندگانه و ساختار متخلخل شاخه ای آن ها است. NCHs حاصل شده از این نانوذرات ظرفیت تحمل تنش بالایی دارند که این NCHs را برای کاربردهایی نظیر مهندسی بافت غضروف مستعد ساخته است {۵۶و۱۸}.

هیدروژل های نانوکامپوزیتی بر پایه فلز-اکسید فلز

انواع مختلف NCHs از فلزات، اکسید فلزات و نانوذرات مغناطیسی وجود دارد، که مطابق شکل ۳، ۲۶٪ از مطالعات را به خود اختصاص داده اند. در حقیقت برهم کنش های فیزیکی بین پلیمر و نانوذرات برای رسیدن به استحکام مکانیکی لازم، کافی نیست. با این حال، کاربرد نانوذرات با فراهم آوردن اتصالات عرضی چندگانه در

همان طور که در بالا به آن اشاره شد، آب گریزی گرافن به شدت بر استفاده از آن در ساختار آب دوست هیدروژل تأثیرگذار است. در مقابل، اکسیدگرافن یک لایه گرافن تغییر یافته توسط گروه های عاملی حاوی اکسیژن است، که ضعف گرافن در آن رفع شده است. ساختارهای مختلفی برای GO پیشنهاد شده است که در این بین با توجه به غیراستوکیومتری بودن و ناهمگنی ساختاری اکسیدگرافن، ساختار ریخت شناسی تک لایه برای آن نشان داده شده است. لبه ورقه ها معمولاً متشکل از گروه های کربونیل یا کربوکسیل است، در حالی که داخل صفحات عمدتاً گروه های اپوکسی و هیدروکسیل قرار دارد. گروه های عاملی حاوی اکسیژن، میزان جذب ورق های جدا شده را کاهش می دهند، در حالی که گروه های هیدروکسیل و کربوکسیل، تشکیل پیوند هیدروژنی را تسهیل کرده و اجازه ی پراکندگی در حلال های بسیار قطبی، مانند آب را می دهند. در مقابل، با توجه به ساختار SP^2 ناقص، چندین ویژگی آن به عنوان مثال، هدایت الکتریکی و حرارتی به طور قابل توجهی نسبت به گرافن متفاوت و بهبود یافته است {۴۳-۴۰}.

برای فرآوری آسان GO، به ویژه در سامانه های آبی، چندین ویژگی منحصر به فرد گرافن، مهم تر از همه ساختار دوبعدی الکترون حذف می شود. از دست دادن این پدیده استثنایی می تواند تا حدودی از طریق کاهش GO بهبود یابد. تعداد زیادی از مواد شیمیایی تر و خشک و همچنین مسیرهای فیزیکی برای حذف گروه های عاملی اکسیژن دار از GO در دسترس است. در نتیجه، اکثر گروه های عاملی از بین رفته و ساختار لانه زنبوری تا حدودی بهبود یافته و RGO تشکیل می شود {۴۴}. در تشکیل RGO اغلب از روش فیزیکی استفاده می شود، درحالی که با روش شیمیایی چندین عامل (مانند هیدرازین، اسید اسکوربیک و غیره) را می توان کاهش داد. RGO نیز همانند GO، ترکیبی غیر استوکیومتری از اتم های کربن و اکسیژن با ساختاری شیمیایی و به شدت تحت تأثیر مسیر انتخاب شده است. بنابراین انتخاب روش، تأثیر زیادی بر کیفیت RGO دارد {۴۵و۴۳}.

نانو لوله های کربنی

نانو لوله های کربن (CNT) از لحاظ ساختاری به دو شکل تک دیواره (single-walled) یا چند دیواره (multi-walled)، به طور گسترده در هیدروژل های نانوکامپوزیتی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است {۴۷و۴۶}. نانولوله های کربنی در طیف گسترده ای از صنایع به علت ویژگی های فیزیکی و شیمیایی فوق العاده خود نظیر سطح بسیار بزرگ نسبت به حجم، قطر کوچک، ساختار توخالی و خواص استثنایی

نانوکامپوزیت های حاصل، باعث بهبود خواص مکانیکی شده است {۲۹ و ۶۱}.

هیدروژل های نانوکامپوزیتی بر پایه مواد معدنی

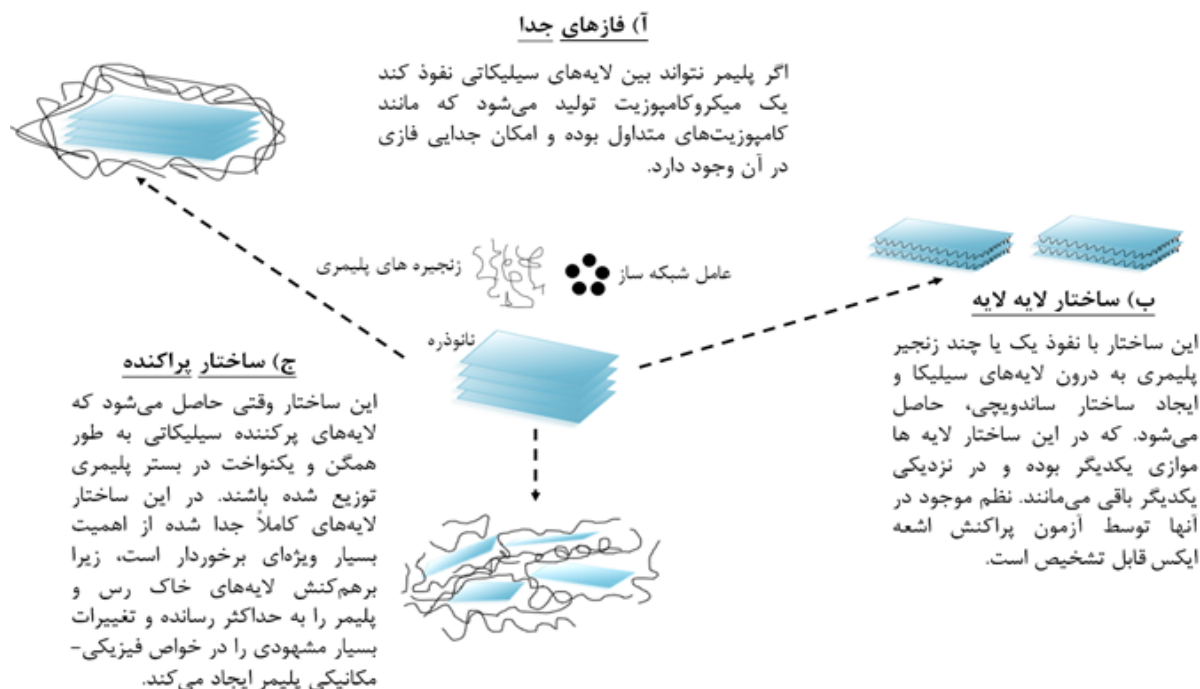
نانوذرات معدنی بسیاری برای ساخت NCHs استفاده می شوند، که از جمله آن ها می توان به هیدروکسی آپاتیت (Hydroxyapatite) (HA)، نانوذرات سیلیکات سنتزی، سیلیکا، شیشه سرامیک اشاره کرد {۵۷ و ۶۲}. یکی از انواع نانوذرات معدنی، HA است. مقادیر آب موجود در هیدروژل نانوکامپوزیت با نانوذرات HA نسبت به هیدروژل خالص پایین تر است. حضور نانوذرات HA حرکت زنجیره های پلیمری را محدود کرده و این امر سبب کاهش ظرفیت تورم می شود و در نهایت کاهش تورم منجر به افزایش سختی شده است. علاوه بر این افزایش قابل توجهی در مدول الاستیک برای این نوع از هیدروژل های نانوکامپوزیتی گزارش شده است {۲۹ و ۶۳}. نوع دیگر و پرکاربردترین نوع نانوذرات معدنی به نانورس اطلاق می شود. با توجه به میزان پراکندگی (Dispersion) لایه ها و همچنین پخش شدن آن ها در ماتریس پلیمری، سه ساختار فازهای جدا، لایه لایه و ساختار پراکنده یا پخش شده در نانوکامپوزیت ها ممکن است ایجاد شود، که طرح واره آن در شکل ۴ نشان داده شده است.

نانورس

خاک رس بر اساس ترکیب شیمیایی و ریخت شناسی ذرات طبقه بندی می شود و با توجه به فراوانی، هزینه نسبتاً پایین و زیست سازگاری به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته است {۶۴}. موننت موریلونیت از جمله نانورس و سیلیکات های لایه ای طبیعی است که به طور موفقیت آمیزی در تهیه ی هیدروژل های نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار می گیرد. ساختار سیلیکات های لایه ای از جمله موننت موریلونیت به این شکل است که بارهای منفی در درون لایه های بلوری و کاتیون های مثبت مانند Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Na^{2+} و غیره در فواصل بین لایه ها قرار دارند. به طور کلی وجود کاتیون ها امکان انجام فرایند تعویض کاتیون را موجب می شود. بدین ترتیب که کاتیون ها توسط مولکول های آب جایگزین می شوند و باعث ایجاد ساختار تک لایه یا چندلایه شده و در نتیجه باعث آب دوست شدن موننت موریلونیت می شوند. این فرایند تعویض کاتیون برای موننت موریلونیت در مقایسه با سایر سیلیکات های لایه ای طبیعی راحت تر قابل انجام است. با توجه به آب دوست بودن موننت موریلونیت، این نانوذره سازگاری بسیار خوبی با پلیمر های محلول در آب مانند پلی اکریل امید دارد {۳۳}.

شبکه هیدروژل، باعث تقویت و بهبود مقاومت مکانیکی شده است {۲۸ و ۲۰}. با توجه به خواص فیزیکی، الکتریکی، مغناطیسی و ضدمیکروبی نانوفلذات، کاربردهای مختلفی نظیر تصویربرداری، داربست های رسانا، سامانه های رسانش دارو و تصفیه آب برای این دسته از هیدروژل ها متصور است {۵۷}. اصلاح سطوح نانوذرات با گروه های عاملی، منجر به بهبود برهم کنش های ضعیف بین زنجیره های پلیمری و نانوذرات فلزی شده است {۵۸ و ۲۰}. در مطالعات اخیر، سطح TiO_2 به منظور تسهیل فعل و انفعالات کووالانسی بین نانوذرات و کربوکسی متیل سلولز با گروه های آمین اصلاح شده است و این هیدروژل های نانوکامپوزیتی در مهندسی بافت مورد استفاده قرار می گیرد {۵۹}. به عنوان مثال دی اکسید تیتانیوم به دلیل خواص شیمیایی و زیستی، اکسیدکنندگی قوی، عدم سمیت و پایداری در مدت زمان طولانی در برابر خوردگی شیمیایی برای اصلاح محیط زیست و کاربردهایی در ارتباط با انرژی، به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته است. از آن جایی که بازایی نانوذرات معلق TiO_2 دشوار است، برای جلوگیری از ایجاد آلودگی ثانویه آن را بر پایه مواد دیگر به کار می برند. به علت بارگذاری ضعیف و دوز کم فوتوکاتالیست بر پایه مواد معدنی، بارگذاری بر پایه پلیمری آلی ترجیح داده می شود {۶۰}. شایان توجه است که برخی نتایج حاکی از عدم بهبود خواص فیزیکی هیدروژل در حضور نانوذرات است. به عنوان مثال استفاده از نانوذرات آلومینیوم و تیتانیوم در ساختار هیدروژل، به دلیل محدودیت نانوذرات در برهم کنش با زنجیره پلیمری، منجر به عدم بهبود خواص فیزیکی در شبکه هیدروژل شده است {۲۰}. هیدروژل های نانوکامپوزیت فلزی از طریق چندین روش مانند سنتز در جای نانوذرات درون هیدروژل یا افزودن مستقیم نانوپرکن های فلزی درون ماتریس هیدروژل ساخته می شوند، که این امر کاربرد ضدمیکروبی فلزاتی مانند مس و نقره را گسترش داده است {۲۸}.

بر اساس نتایج حاصل از شکل ۳، ۱۰ درصد از هیدروژل های نانوکامپوزیت فلزی به نانوذرات مغناطیسی اختصاص دارد. حضور نانوذرات در ساختار هیدروژل تحت میدان مغناطیسی، منجر به تولید حرارت خواهد شد. بنابراین، دمای ماتریس اطراف پلیمر بالاتر از دمای بحرانی پایین محلول (LCST) (lower critical solution temperature) {۶۱} پلیمر است، در نتیجه منجر به آزاد شدن عوامل یا سلول های درمانی بارگذاری شده درون شبکه NCHs خواهد شد. یکی از کاربردهای جدید در استفاده از این نوع NCHs، ترکیب نانوسیم های طلا در داربست های آلژینات برای درمان بافت های آسیب دیده قلب است. علاوه بر این حضور نانوسیم ها در ساختار، به عنوان عامل تقویت کننده



شکل ۴ سه ساختار ریخت شناسی (آ) فازهای جدا، (ب) لایه لایه، (ج) پراکنده.

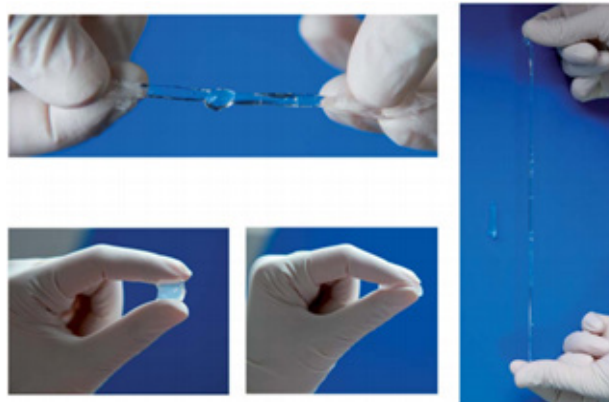
Figure 4: schematic showing three morphological states: (a) phase separated, (b) intercalated, (c) exfoliated.

نشان می دهد که این کامپوزیت توانایی تورم بالایی در محلول های آبی حاوی نمک دارد و به همین دلیل برای استفاده در فرایند های نفتی پیشنهاد می شود. علاوه بر آن ژل های نانوکامپوزیتی در مقایسه با هیدروژل های معمولی پلی اکریل آمید آب کافت شده، چروکیدگی (Syneresis) کم تری در آب سازند دارند [۳۳].

ویژگی های هیدروژل های نانوکامپوزیتی

NCHs دارای ویژگی و رفتار های مختلفی هستند که هر یک از این ویژگی ها آن ها را برای کاربردی خاص مناسب کرده است. در این بخش، ویژگی NCHs

مطالعات نشان داده است که افزودن نانورس به ماتریس هیدروژل منجر به بهبود استحکام کششی (۳۰۵ کیلو پاسکال)، ازدیاد طول تا شکست (۱۰۰۰ برابر)، مدول الاستیک (۲۷۸۰ پاسکال) {۶۴}، مقاومت قطبش (از ۱۰ به $1340 \frac{K\Omega}{cm^2}$) {۶۵} و تا حدودی نیز هدایت الکتریکی {۶۶} می شود. استفاده از نانو خاک رس سدیم مونت موریلونیت در ساختار ژل، منجر به افزایش استحکام ژل های پلیمری و کاهش عامل حساسیت آن ها نسبت به یون های موجود در حلال می شود {۶۷و۶۴}. همچنین نتایج آزمایش های انجام گرفته بر روی یک کامپوزیت فوق جاذب (Superabsorbent composite) تهیه شده از بنتونیت و پلی (اکریلیک اسید - اکریل آمید)



شکل ۵ استحکام مکانیکی NCHs: ژل در برابر خم شدن، فشردگی و کشیدن تا بیش از ۱۰ برابر طول اولیه خود بدون تخریب از خود مقاومت نشان می دهد {۲۸}.

Figure 5: NCHs exhibit extraordinary mechanical toughness: The gels can be tied, compressed, and even elongated to over 10 times of their original length without obvious damage [28].

شده است، این در حالی است که اگر مقدار نانوذره به ۱۰٪ وزنی افزایش یابد، منجر به شکنندگی ساختار خواهد شد {۷۰ و ۷۱}.

خواص حرارتی هیدروژل های نانوکامپوزیتی

رفتار ماده در برابر تغییرات دما، مولفه مهمی در تعیین شرایط عملکرد ماده است. در حقیقت پایداری گرمایی نمایانگر توانایی ماده در حفظ خواص فیزیکی و استحکام ساختاری خود در دماهای بالا است. نتایج مطالعات در این خصوص حاکی از بهبود پایداری گرمایی مواد در حضور نانوذرات است {۶۸}. نکته شایان توجه، تأثیر قابل توجه، مقدار کم نانوذرات در ساختار هیدروژل است. به طوری که تنها با افزودن ۵٪ وزنی نانوذرات سیلیکا، انرژی لازم برای تخریب حرارتی از ۶۹ به ۹۹ (KJ/mol) افزایش خواهد یافت {۶۷}، همچنین مطالعات نشان می دهد که با افزودن ۸٪ وزنی سیلیکا دمای تخریب NCHs ۱۸ درجه سانتی گراد افزایش یافته است {۷۲}. در مقایسه با پلیمر خالص، ضریب انبساط گرمایی NCHs از ۳۲۵ به ۱۹۳ (10⁻⁶/K) به پایین تر از دمای گذار شیشه کاهش می یابد، توجه به این نکته حائز اهمیت است که به علت ایجاد پیوند کووالانسی مابین نانوذرات و ماتریس پلیمری، پایداری حرارتی نانوکامپوزیت ها با کاهش ضریب انبساط حرارتی افزایش یافته است {۷۳ و ۷۴}.

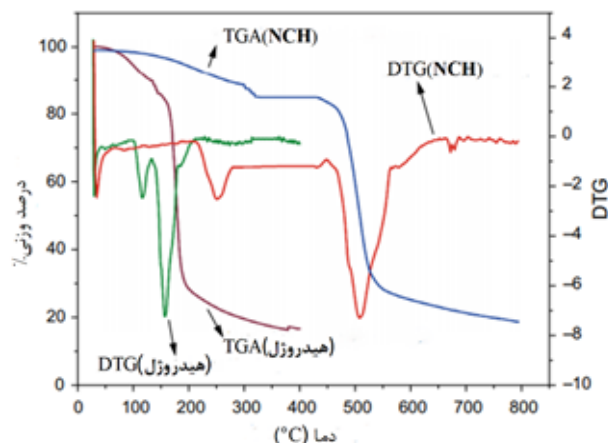
در شکل ۶، سه رژیم اصلی تخریب در آزمون های حرارتی هیدروژل پلی اکریل امید نشان داده شده است. مرحله اول کاهش وزن در دمای بالای ۱۰۰ درجه سانتی گراد رخ می دهد (نقطه ی تخریب اولیه) و ممکن است ناشی از تبخیر حلال (آب) باشد. مرحله دوم کاهش وزن در دمای بین ۱۰۰ تا ۱۴۰ درجه سانتی گراد اتفاق می افتد (نقطه ی تخریب ثانویه) که به علت تجزیه حرارتی گروه های آمید و کربوکسیلات موجود در زنجیره پلی اکریل امید است. در دمای بیش از ۱۴۰ درجه سانتی گراد روند کاهش وزن بسیار سریع بوده که ناشی از تضعیف شبکه هیدروژل است، که این مرحله تخریب نهایی نامیده می شود. روند تغییرات کاهش وزن هیدروژل در غیاب و حضور نانوماده رس (مونت موریلونیت) در شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود حضور نانورس در ماتریس پلیمری منجر به افزایش قابل توجهی در دمای تخریب هیدروژل شده است که این پایداری نسبت به سامانه های ژلی خالص بسیار قابل توجه است. با توجه به رفتار نمودار TGA (Thermogravimetric analysis) بدیهی است که آخرین قله منحنی DTG (Derivative Thermogravimetry)، مربوط به ساختار NCH، در حدود ۵۰۰ درجه سانتی گراد است که نسبت به هیدروژل معمول افزایش یافته است. این بدین معنا است که NCH در محدوده دمایی بیش

چهار بخش از دیدگاه خواص مکانیکی، حرارتی، تورم و پاسخ گویی به محرک ها مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات نشان داده است که افزودن نانوذرات همواره منجر به بهبود خواص نمی شود {۶۷ و ۶۴} و در نظر گرفتن مقادیر بهینه برای نانوذرات امری ضروری است {۶۴}.

خواص مکانیکی هیدروژل های نانوکامپوزیتی

از دلایل اصلی اضافه کردن نانوذرات به هیدروژل های پلیمری، بهبود خواص مکانیکی آن نظیر مدول یانگ، سختی، استحکام کششی و خمشی، مقاومت در برابر سایش و خراشیدگی و انعطاف پذیری است {۶۷ و ۶۵}. در شکل ۵ نمایشی از تغییراتی نظیر گره -زدن، خم شدن، کشیدگی و انقباض و مقاومت NCHs آورده شده است. به طور کلی NCHs تا ۱۰۰۰ برابر طول اصلی خود کشیده می شود و میزان این کشیدگی به نوع نانوذرات و پلیمر مصرفی وابسته است. در سامانه رس-پلیمر خاص، ازدیاد طول تا شکست، بدون در نظر گرفتن نوع و میزان رس و پلیمر، تقریباً ثابت است (به-عنوان مثال ۱۰۰۰ برابر {۶۸ و ۹} برای NCH-PNIP و ۱۶۰۰ {۶۹} برابر برای (NCH-PDMAA)). بنابراین ژل های شکننده به طرز قابل توجهی با استفاده از نانوذرات به ژل های قابل انعطاف تبدیل می شوند. همچنین NCHs نشان دهنده ی بازآرایی وابسته به زمان در کرنش های بالا هستند و این قابلیت با سامانه رس-پلیمر تغییر می کند و ترکیب، مدول و استحکام به طور قابل توجهی با افزودن مقدار رس و پلیمر بهبود پیدا می کند. شایان گفتن است که مدول افزایش یافته (۵۰۰ برابر) بدون اثرگذاری بر ازدیاد طول تا شکست بوده که این امر نسبت به مواد پلیمری معمول، رفتاری کاملاً متفاوت است. در نتیجه انرژی شکستگی به ۳۳۰۰ برابر نسبت به هیدروژل معمول افزایش یافته است {۶۴}. علاوه بر این موارد، NCHs قابلیت تحمل فشرده سازی و تراکم را تا ۹۰ برابر هیدروژل های معمول را دارد و تحت تنش های کوچک به راحتی شکسته نمی شود {۲۱}.

شایان گفتن است که حضور نانوذرات در ساختار هیدروژل های نانوکامپوزیتی همواره باعث بهبود خواص مکانیکی نخواهد شد. در برخی موارد، خواص نانوکامپوزیت ها با افزودن ذرات معدنی به دلیل تجمع در ماتریس های پلیمر کاهش یافته است. برای حل این مشکل، ضروری است که برای تعیین میزان نانوذرات در ساختار، بهینه سازی انجام شود. طی مطالعه رفتار مکانیکی NCHs با نانوذرات سیلیکا، با افزودن ۳۰٪ وزنی از پرکننده، مدول یانگ به شدت افزایش می یابد، در حالی که ازدیاد طول تا شکست، کاهش یافته و کامپوزیت شکننده تر شده است {۳۳}. در مطالعه ای دیگر افزودن پنج درصد وزنی از نانوذرات SiO_۲ سبب بهبود مدول کشسانی و مدول یانگ و استحکام کششی



شکل ۶ الگوهای گرماسنجی هیدروژل نانوکامپوزیتی پلی اکریل آمید-مونت موریلونیت و هیدروژل پلی اکریل آمید معمول {۷۵}.

Figure 6: Thermogravimetric (TG) patterns of the PAAm-g-St/MMT hydrogel and the conventional polyacrylamide hydrogel [75].

کنش حلال-پلیمر بستگی دارد. ظرفیت جذب آب هیدروژل به تعداد گروه های آب دوست و چگالی شبکه ای شدن وابسته است. درصد تورم از معادله ۱ حاصل می شود {۷۷و۳۵}:

$$\mu^* = (\mu'^2 + \mu''^2)^{0.5} \quad (1)$$

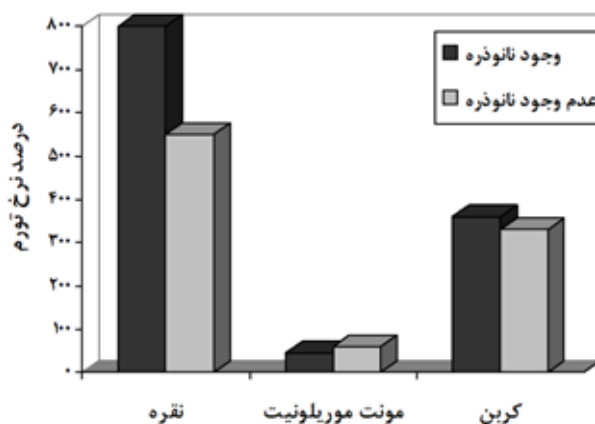
تری (۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد) نسبت به هیدروژل معمول (۰ تا کم تر از ۱۰۰ درجه سانتی گراد) پایدار است {۷۵}.

با توجه به اهمیت تعیین و بررسی خواص ساختاری NCHs، در بخش مشخصه یابی و آزمون های حرارتی به این مهم پرداخته شده است.

تورم هیدروژل های نانوکامپوزیتی

که در آن W_s وزن NCHs مرطوب و W_d وزن NCHs خشک است. ظرفیت نگه داری آب در هیدروژل با افزایش تعداد گروه های آب دوست افزایش و با افزایش چگالی شبکه ای شدن کاهش می یابد. به این معنا که هر چه چگالی اتصالات عرضی کاهش یابد، بخشی از هیدروژل که به شبکه متصل نبوده و مستعد حل شدن در حلال است، افزایش یافته و در نتیجه میزان تورم ژل افزایش می یابد. اما از طرفی وجود اتصالات عرضی باعث کاهش میزان تورم شده و آنتروپی

تورم هیدروژل ها به طور مستقیم با مقدار آب جذب شده متناسب بوده و از ویژگی مهم و تعیین کننده این ترکیبات در کاربردهای مختلف است. هیدروژل های پلیمری شبکه ای شده وقتی در آب یا حلال قرار می گیرند، متورم می شوند، اما حل نمی شوند {۷۶}. خاصیت تورم که معمولاً با عنوان درجه تورم برای تعریف هیدروژل به کار می رود، به عوامل زیادی مانند چگالی شبکه، ماهیت حلال و مولفه های برهم



شکل ۷ نرخ تورم با گذشت زمان برای قبل و بعد از افزودن به ترتیب از چپ به راست: نانونقره به PVA {۸۱}، نانومونت موریلونیت به PVA {۸۲} و نانوکربن به PGMA {۸۳}.

Figure 7 : Swelling ratio over time before and after adding nanoparticles from left to right, respectively: nanosilver to PVA [81], montmorillonite to PVA [82] and, nanocarbon to PGMA [83]

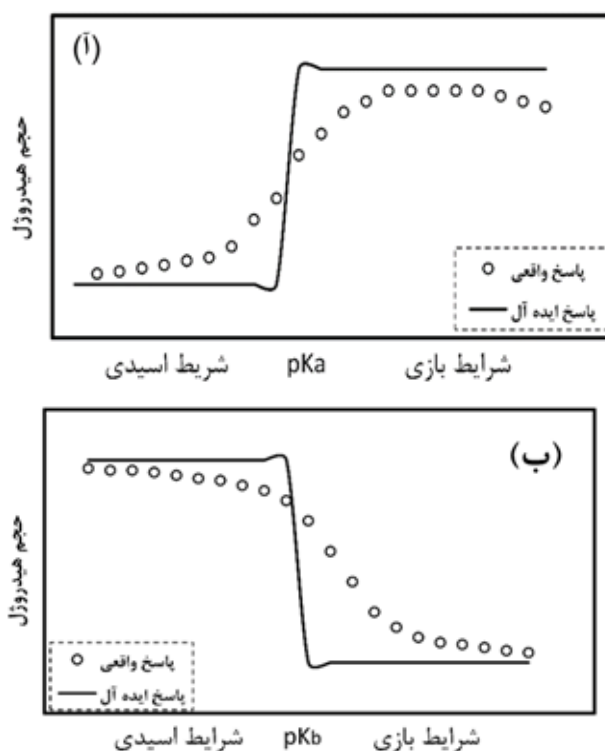
شده است. هر دو پدیده توسط گره خوردگی زنجیره های پلیمری و نانوذرات (رس) در طول تورم توجیه می شود {۷۷و۷۴}. شکل ۷ تأثیر افزودن نانوذره نسبت به هیدروژل معمول را نشان می دهد، که متناسب با نوع و میزان نانوذره اضافه شده و نوع کاربرد هیدروژل، تورم کاهش یا افزایش می یابد.

هیدروژل های نانوکامپوزیت پاسخ گو به محرک
پلیمرهای پاسخگو به محرک (stimuli-responsive) در پاسخ به تغییرات شرایط محیطی، تغییرات فیزیکی و شیمیایی ناگهانی نشان می دهند. این نوع پلیمرها با اسامی دیگری مانند هوشمند (smart or intelligent)، یا حساس به محیط (environmentally sensitive polymer) نیز شناخته می شوند {۸۴-۸۶}. عملکرد مواد هوشمند دارای سه بخش اصلی دریافت تغییر در شرایط محیطی، فراورش اطلاعات دریافتی و در نهایت ارائه پاسخ در برابر محرک است {۸۷}. محرک های فیزیکی شامل نور، فشار، دما، میدان های الکتریکی،

کاهش می یابد، بنابراین تعادلی بین رقیق شدن بی نهایت زنجیره و نیروی انقباضی (Retractive) برقرار می شود {۷۸}. به طور کلی قابلیت ارتجاعی اتصالات عرضی کووالانت یا فیزیکی شبکه برای جلوگیری از تخریب هیدروژل با کشش بی نهایت مقابله می کند. بنابراین، با تعادل این دو نیروی مخالف، نیروی خالص، تحت عنوان فشار تورم (P_{sw}) تعریف می شود، که در تعادل با آب خالص برابر صفر است (رابطه ۲) {۷۹و۷۷و۷۳}:

$$P_{sw} = kC^n \quad (2)$$

در رابطه بالا k و n ثابت و C غلظت پلیمر است. با هر بار تغییر حجم ناشی از تورم، بیشتر خصوصیات هیدروژل ها مخصوصاً خصوصیات مکانیکی آن دست خوش تغییر می شود. ساختار بسیار متخلخل هیدروژل نانوکامپوزیت در حضور آب، تورم را برای آن امکان پذیر کرده و آن ها را از هیدروژل های معمول متمایز ساخته است. ویژگی تورم و واتورم NCHS نتایج



شکل ۸ پاسخ هیدروژل های نانوکامپوزیتی حساس به pH: (آ) هیدروژل های آنیونی و (ب) هیدروژل های کاتیونی.
Figure 8: Responses of pH-sensitive hydrogels: (a) anionic and (b) cationic.

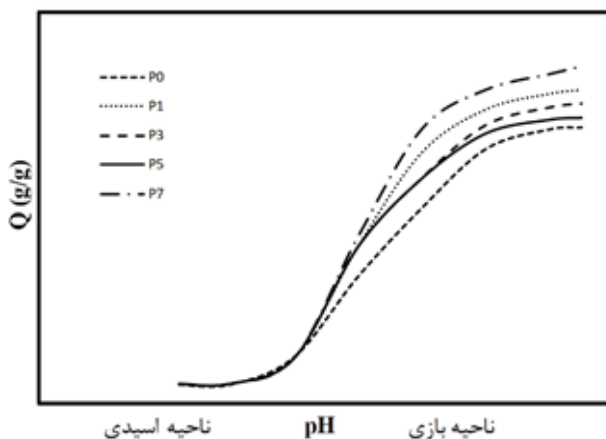
میدان های مغناطیسی و تنش مکانیکی هستند، که برهم کنش های مولکولی در نقاط بحرانی را تغییر می دهند. محرک های شیمیایی شامل pH، گروه های یونی و عوامل شیمیایی که برهم کنش های بین زنجیره های پلیمری یا بین زنجیره های پلیمری با حلال

خوبی از جمله در کنترل رهایش دارو از خود نشان داده است. شایان گفتن است که در تورم NCHS، رفتارهای غیرمعمول نظیر نقطه بیشینه در منحنی تورم {۳۵} و افزایش قابل توجه در میزان تورم تعادلی NCHS خاص با حفظ خواص مکانیکی بالا {۸۰} نیز مشاهده

هیدروژل های آنیونی و کاتیونی در شکل ۸ آورده شده است {۷۷و۹۰}.

هیدروژل های نانوکامپوزیتی پاسخ گو به دما
هیدروژل های پاسخ گو به دما از محرک های مرسوم در طراحی سامانه های پاسخ گو به محیط است که در

در سطح مولکولی را تغییر داده و به صورت پاسخ، بروز خارجی می یابند. برخی از این هیدروژل ها توانایی پاسخ گویی به چند نوع محرک را در آن واحد دارند و این خصوصیت سبب می شود تا هیدروژل بتواند در شرایط محیطی مختلف و برای کاربرد های مختلف، بازدهی بهتری نشان دهد {۸۴و۸۵}.



شکل ۹ رفتار تورم پلی (اکریلیک اسید-پلی اتیلن گلیکول-متیل اتر اکریلات)-بنتونیت حاوی صفر تا ۷ درصد مولی از بنتونیت در مقادیر مختلف pH {۴}.

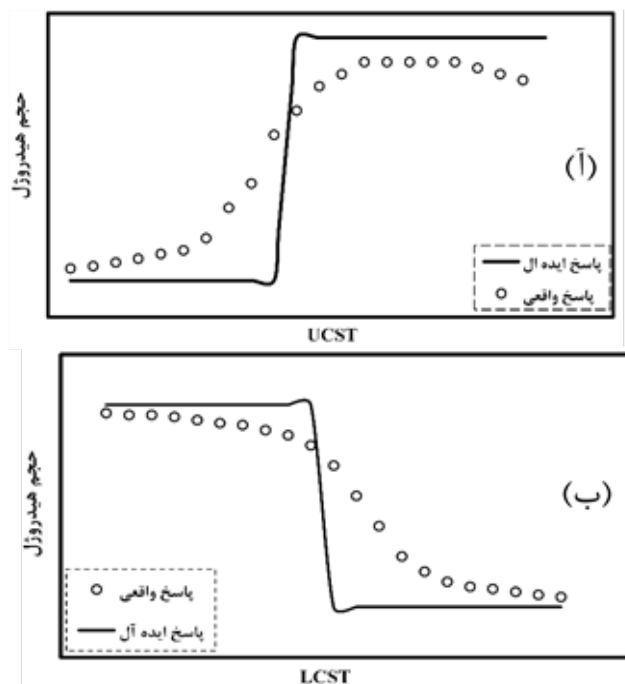
Figure 9: Swelling behavior of poly(AA-co-PEGMEA)/bentonite NCHs containing 7-0 mol% of bentonite in different pH values [4].

بین سایر محرک ها بیش-ترین گزارش های علمی را به خود اختصاص داده است {۸۹و۹۰}. اصلی ترین پاسخ به حساسیت دمایی، رفتار تورم یا تخریب است که از طریق کاهش یا افزایش دمای محیط تورم تا درجه حرارت خاصی تحت عنوان درجه حرارت انتقال فاز، رخ می دهد {۹۱و۹۲}. به طور کلی، NCHs حساس به دما، به دو گروه اصلی NCHs حساس به دما مثبت و دما منفی (positive and negative temperature sensitive) تقسیم می شوند. NCHs حساس به دما مثبت منجر به افزایش درجه تورم و تورم تحت دما شده و دمای محیط تورم به بالاتر از درجه حرارت انتقال فاز افزایش می یابد. در این NCHs، درجه حرارت انتقال فاز بیانگر دمای بحرانی بالای انحلال (UCST) (upper critical solution temperature) در هیدروژل است. در کم تر از این درجه حرارت، زنجیره های پلیمری هیدروژل، آب گریز می شوند و با افزایش دما به بالاتر از آن، ماهیت زنجیره ها به آب دوست تغییر پیدا می کند. فرایند حساسیت دمایی مثبت، برگشت پذیری دمایی نیز نامیده می شود. NCHs حساس به دما منفی، رفتاری کاملاً متفاوت دارند و دمای بحرانی آن ها تحت عنوان دمای بحرانی پایین انحلال (LCST) شناخته شده است. با افزایش دما به بالاتر از LCST، ماهیت آب دوست زنجیره های پلیمری هیدروژل، آب گریز می شوند. در نتیجه کاهش دما به پایین تر از LCST تورم را افزایش می دهد

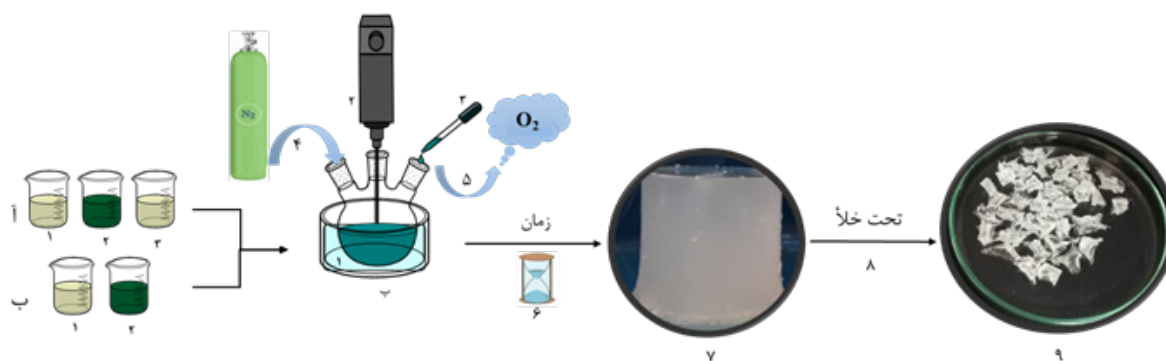
گسترده ای از NCHs پاسخ گو به محرک در رسانش دارو، زیست مواد، حسگرها و کشت سلولی نشان داده شده است {۸۸} که در ادامه به بررسی دو نوع از پرکاربردترین آن ها، یعنی هیدروژل های نانوکامپوزیتی پاسخ گو به دما و pH پرداخته شده است.

هیدروژل های نانوکامپوزیتی پاسخ گو به pH

در هیدروژل های نانوکامپوزیتی پاسخ گو به pH در pH مناسب، درجه یونیزاسیون تحت عناوین pK_a یا pK_b به طور قابل توجهی تغییر می کند. این تغییر سریع در بار خالص زنجیره های یونیزه باعث ایجاد تغییر ناگهانی حجم با ایجاد نیروهای دافعه الکترواستاتیک بین گروه های یونیزه شده و سبب ایجاد نیروی بزرگ تورم اسموتیک (osmotic) می شود {۸۹}. این هیدروژل ها شامل زنجیره های پلی الکترولیتی اسیدی (پلی آنیونی) یا بازی (پلی کاتیونی) هستند، که می توانند در پاسخ به تغییر pH مناسب و قدرت یونی، پروتون ها را در محلول آبی دریافت یا آزاد کنند. در هیدروژل های آنیونی هنگامی که pH خارجی بالاتر از pK_a گروه های یونیزه کننده در زنجیره های پلیمری است، تورم افزایش می یابد و از سوی دیگر، در هیدروژل های کاتیونی، هنگامی که pH خارجی کم تر از pK_b گروه های یونیزه کننده در زنجیره های پلیمری است، به علت دافعه الکترواستاتیکی، انتقال پروتون و تورم بیشتر به وجود می آید. طرح واره پاسخ های



شکل ۱۰ پاسخ به ترتیب (آ) مثبت و (ب) منفی NCHs حساس به درجه حرارت.
Figure 10: Representative response of (a) positive and (b) negative temperature-sensitive NCHs.



شکل ۱۱ طرح واره ای از روش تهیه هیدروژل ها. مرحله آ به ترتیب حاوی مواد اولیه ۱- مونومر، ۲- عامل اتصال دهنده عرضی و ۳- آغازکننده، حالت ب در برگیرنده ۱- پلیمر و ۲- عامل اتصال دهنده عرضی است. و ابسته به نوع انتخاب هر یک از روش ها، مرحله پ آغاز می شود. مرحله پ: ۱- ظرف واکنش درون حمام آب، ۲- همگن ساز (homogenizer)، ۳- وسیله تزریق مواد اولیه به ظرف واکنش، ۴- ورود گاز نیتروژن به ظرف واکنش و ۵- خروج گاز اکسیژن از ظرف واکنش است. ۶- با گذشت زمان از مرحله پ ۷- هیدروژل تشکیل می شود، ۸- هیدروژل تشکیل شده را تحت خلأ قرار گرفته و خشک می شود و ۹- نمایی از ژل خشک تهیه شده.

Figure 11: Schematic of the hydrogels fabrication strategy; step (a) contains raw materials such as 1. monomer, 2. crosslinking agent, and 3. initiator and step (b) contains 1. polymer and 2. crosslinking agent. neglecting from the method of preperation, step (c) begins. Step (c) includes 1. reaction vessel in water bath, 2. homogenizer, 3. injecting material into reaction vessel, 4. Purging the reaction vessel with Nitrogen gas and 5. Evacuating reaction vessel from Oxygen gas. 6. Giving the required time to complete gelation, 7. prepared hydrogel, 8. Vaccum dried hydrogels, and 9. dried hydrogel.

پلیمری قابل اجراست اما اشکال عمده آن غیر قابل اجرا بودن آن در مقیاس صنعتی است {۲۸و۲۰}.

بسپارش تعلیقی-امولسیون

هنگامی که هدف، تهیه ذرات هیدروژل یا دانه های هیدروژل است، از بسپارش امولسیون-تعلیقی استفاده می شود {۹۳}. در این روش مخلوط همگنی با افزودن عامل آغازگر انحلال پذیر در مونومر تهیه می شود. با توجه به این که این پراکندگی نانوذرات از لحاظ ترمودینامیکی بی ثبات است، لذا مونومر با هم زدن مداوم (به منظور جلوگیری از ته نشینی ذرات) و اضافه کردن عامل تعلیق-کننده، معلق نگه داشته می شود. بنابراین اندازه و شکل ذرات رزین به مولفه هایی چون گرانشی محلول مونومر، سرعت هم زدن و طراحی روتور وابسته است {۹۶}. بر خلاف بسپارش توده، اتلاف گرمایی و کنترل گرانشی برای این روش مشکل ساز نیست.

روش بسپارش زنجیره ای رادیکال آزاد

یکی دیگر از روش های ساخت NCHS بسپارش مرحله ای یا زنجیره ای است. در این میان بسپارش زنجیره ای رادیکال آزاد، متداول ترین روش سنتز است. در این روش، مونومرهای آب دوست با پیوند دوگانه ی کربن مورد استفاده قرار می گیرند. در این فرایند، آغازگر تجزیه شده و مرکز فعال که همان رادیکال آزاد است، به وجود می آید. مراکز رادیکال فعال با مونومر واکنش داده و زنجیره-های مولکولی را تولید می کنند. در نهایت ترکیب دو مرکز رادیکال فعال، منجر به خاتمه روند بسپارش می شود. علاوه بر اتصالات عرضی، رشد دو زنجیره ی رادیکال نیز باعث ایجاد شبکه در بین زنجیره ها می شود {۵۷و۲۸}.

روش بسپارش با عامل اتصال دهنده

میزان تغییرات خواص فیزیکی ناشی از اتصالات عرضی بین زنجیره های پلیمری در هیدروژل ها، به درجه شبکه ای شدن وابسته است. بسته به ماهیت پلیمر، روش های مختلفی برای شبکه ای کردن پلیمرها وجود دارد. شبکه ای شدن ممکن است از طریق بسپارش مونومرها، پیوند کووالانسی بین زنجیره های پلیمری تحت تابش، واکنش شیمیایی با اضافه کردن مواد شیمیایی مختلف به همراه گرما و گاهی تحت فشار رخ دهد. شبکه ای شدن تحت تابش با استفاده از تابش یونیزه کننده با انرژی بالا، مانند اشعه گاما، اشعه X و پرتو الکترونی انجام می شود. شایان گفتن است که اگرچه استفاده از شبکه سازهای شیمیایی، روشی بسیار متنوع برای بهبود خواص مکانیکی هیدروژل ها است، ولی عوامل شبکه ساز اغلب ترکیباتی سمی و

{۴}. برای درک بهتر، طرح واره پاسخ NCHS حساس به دما، با حساسیت مثبت و منفی به ترتیب در شکل ۱۰- آ و ۱۰- ب نشان داده شده است.

روش های ساخت هیدروژل های نانوکامپوزیتی:

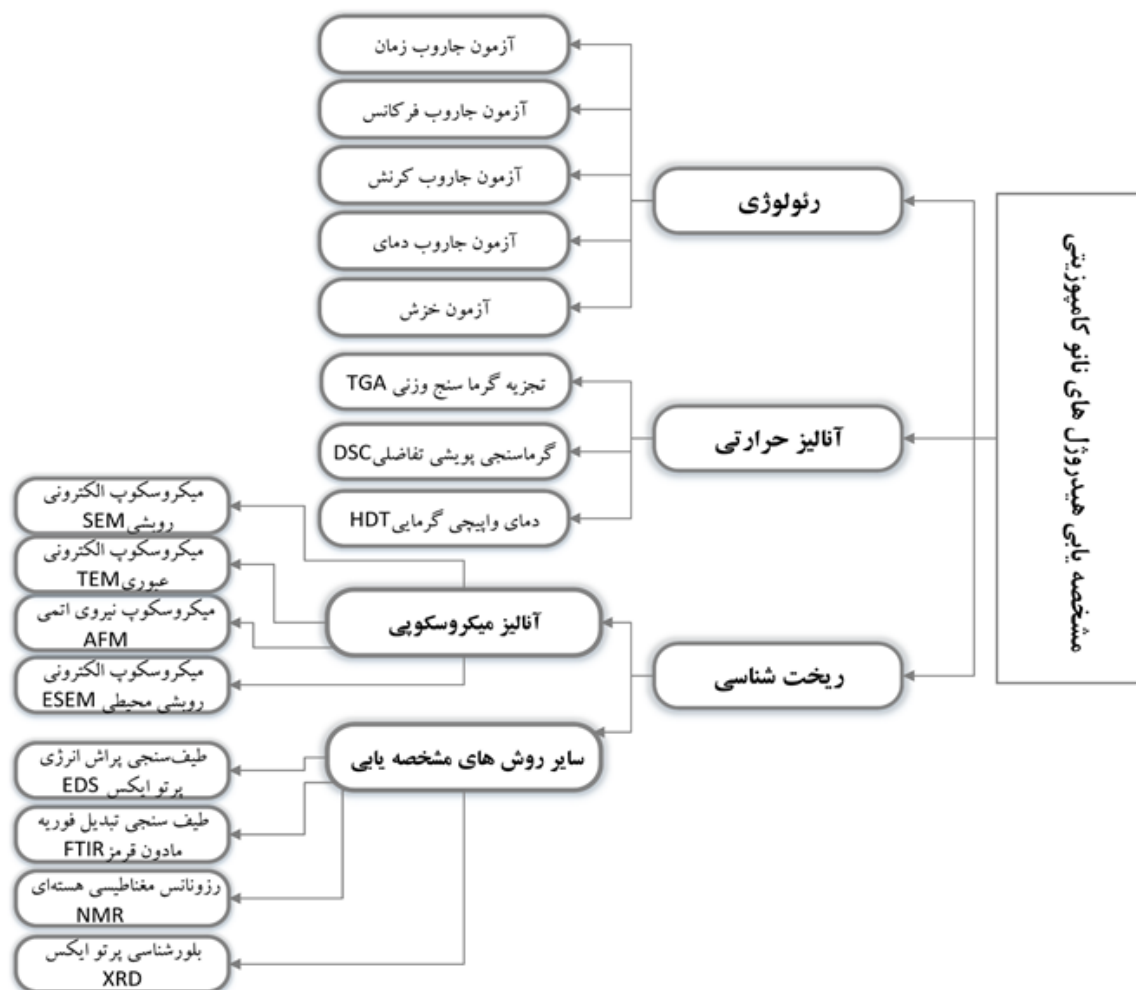
روش اتصال شبکه ها بر ظرفیت نگه داری آب، تورم، ویژگی های مکانیکی و رئولوژیکی، سرعت تخریب پذیری (Degradability)، تخلخل (Porous) و سمی بودن (Toxicity) هیدروژل مؤثر است. به همین دلیل تعیین روش ساخت، جزء مشخصه های مهم هیدروژل است. به طور کلی، NCHS می تواند از پلیمرهای سنتزی یا پلیمرهای طبیعی ساخته شود. پلیمرهای سنتزی ویژگی آب-گریزی و مقاومت شیمیایی خوبی نسبت به پلیمرهای طبیعی از خود نشان می دهند و استحکام مکانیکی بالای آن ها منجر به پایداری ساختاری آن ها می شود. چهار عامل برای آماده سازی NCHS، یعنی پلیمر، مونومر، اتصالات عرضی و آغازگر، به عنوان مولفه های اصلی در ساخت هیدروژل مطرح هستند. با توجه به اهمیت و تأثیر این مهم [۲۸] در ادامه به بررسی روش های ساخت NCHS پرداخته شده و شکل ۱۱ نشان دهنده طرح واره ای از حالت کلی ساخت هیدروژل است.

بسپارش توده

این روش شامل بسپارش مونومرها (یک یا چند نوع) با مونومرهای محلول آغازگر است. نوع مونومر انتخاب شده بستگی به کاربرد مورد نظر و خواص فیزیکی آن دارد. واکنش بسپارش می تواند با عمل تابش ماوراء بنفش یا کاتالیزورهای شیمیایی آغاز شود. این واکنش همچنین به غلظت مونومر وابسته است، به طوری که غلظت بالای مونومر باعث افزایش نرخ بسپارش می شود {۵۷و۲۸}.

بسپارش محلول

در روش بسپارش محلول برای مونومرها از حلالی به عنوان منبع گرما استفاده می شود که ممکن است روی سینتیک و شیمی هیدروژل ها تأثیرگذار باشد. حلال های معمول استفاده شده برای بسپارش محلول، شامل آب، اتانول، مخلوط آن ها و الکل بنزیل {۹۴و۹۳} است. حلال باید به دقت انتخاب شود تا از انتقال زنجیره ها که می تواند رشد پلیمر را محدود کند، اجتناب شود {۹۵}. مونومر، آغازگر و پلیمر حاصل می بایست در محلول یا حلال انتخاب شده محلول باشند. در این روش، مونومرهای یونی یا خنثی با عامل اتصالات عرضی چندمنظوره مخلوط شده و بسپارش به وسیله ی تابش اشعه ماوراء بنفش یا از طریق حرارتی آغاز می شود {۹۴و۹۳}. این روش برای همه مواد



شکل ۱۲ نمودار بلوکی مشخصه یابی برای NCHs.

Figure 12: A classification chart of characterization tests of nanocomposite hydrogels.

توجه واقع شده است {۵۷و۲۸و۲۳}.

مشخصه یابی

به طور کلی برای تشخیص مشخصات NCHs با توجه به نوع ساختار آن ها و کاربردها، دامنه ی وسیعی از آزمون ها وجود دارد. باتوجه به اهمیت موضوع، نمودار بلوکی که نوعاً بیانگر کلیه آزمون ها در زمینه شناسایی NCHs است، در شکل ۱۲ نشان داده شده است. این مشخصات به سه بخش رئولوژی، ریخت شناسی و پایداری حرارتی تقسیم می شوند {۹۸}.

آزمون های حرارتی

تجزیه گرما سنج وزنی (TGA) و گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) (Differential Scanning Calorimetry) آزمون هایی بسیار پرکاربرد در مشخصه یابی NCHs هستند. نمودار TGA نشان دهنده ی رفتار و سینتیک تجزیه ی NCHs است {۹۹}. اطلاعاتی همچون دمای تخریب، میزان کاهش جرم و پایداری حرارتی هیدروژل ها از این نمودار قابل استنباط است.

زیست ناسازگارند. براساس مطالعات اخیر در این زمینه، استفاده از روش های تابشی با قابلیت کنترل نرخ شبکه شدن هیدروژل می تواند به عنوان جایگزینی برای روش شیمیایی در فرایندی کارآمد و مفید معرفی شود {۹۷و۹۳}.

روش بسپارش تحت تابش

یکی از مناسب ترین راه های سنتز هیدروژل های نانوکامپوزیتی استفاده از تابش است. یکی از مزیت های این روش کنترل چگالی شبکه ای شدن، است. در این روش از تابش با انرژی بالا اشعه گاما یا بمباران الکترونی به عنوان آغازگر برای تهیه هیدروژل های نانوکامپوزیتی از ترکیبات غیراشباع، استفاده می شود. رادیکال های هیدروکسیل در اثر تابش بر مولکول های آب تشکیل می شوند. این رادیکال ها به زنجیره ی پلیمر حمله کرده و درشت مولکول ها را می سازند. مزیت اصلی این روش در ساخت NCHs، خلوص بالای محصول و کاهش مواد شیمیایی اولیه (آغازگر) است {۲۸}. به همین دلیل، این روش برای سنتز هیدروژل های نانوکامپوزیتی مورد

جدول ۱ آزمون هایی برای ریخت شناسی NCHs و کاربرد آن ها.
Table1: Morphological test of NCHs & their applications.

مشخصه های مورد بررسی	نوع آزمون
تعیین ساختار و اندازه حفرات NCHs در حالت خشک	آزمون های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
کنترل کیفیت، بررسی ساختاری، اندازه ی حفره ها در حالت متورم و خشک	میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (Transmission electron microscopy)
شناسایی سطحی	میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)
تعیین ساختار و اندازه حفرات NCHs در حالت مرطوب	میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (ESEM)
شناسایی عنصر ها	طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)
شناسایی گروه های عاملی و پیوند های تشکیل شده	طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)
شناسایی ساختار مولکولی	رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR)
تعیین نوع نانو کامپوزیت، شناسایی ساختار کریستالی	بلورشناسی پرتو ایکس (XRD)

الکترونی عبوری (TEM) (Transmission electron microscopy)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (Atomic Force Microscopy)، میکروسکوپ الکترونی روبشی محیطی (ESEM) (Environmental scanning electron microscope) {۱۰۵} اشاره کرد.

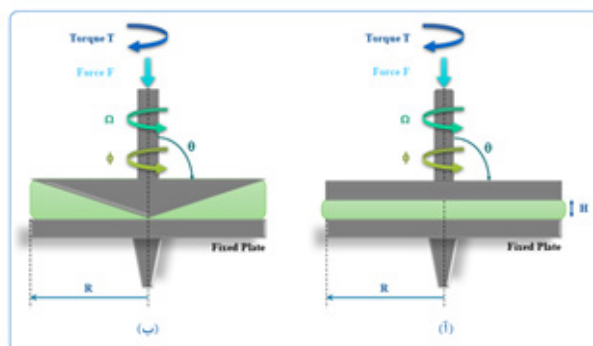
همچنین برای شناسایی عناصر، پیوند های ایجاد شده و نوع نانوکامپوزیت تشکیل شده، از آزمون های طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) {۹۹}، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) (Fourier Transform Infrared)، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) (Nuclear Magnetic Resonance) {۱۰۶} و بلورشناسی پرتو ایکس (XRD) (X-ray Powder Diffraction) استفاده می شود {۱۰۳ و ۹۹}. در جدول ۱ به مشخصه هایی که هر آزمون مورد بررسی قرار می دهد، اشاره شده است.

رئولوژی

علاوه بر آن با استفاده از نمودار DSC می توان دمای گذار شیشه ای، آنتالپی واکنش های تغییر حالت، تخریب و نقطه ی ذوب NCHs را تعیین کرد {۱۰۰}. با توجه به اهمیت حفظ پایداری حرارتی NCHs در برابر استرس و تنش، می توان از آزمون دمای واپیچی گرمایی (HDT) (Heat Deflection Temperature) استفاده کرد. در این آزمون حفظ پایداری در کنار حفظ خواص مکانیکی مورد استفاده قرار می گیرد {۱۰۱}.

ریخت شناسی

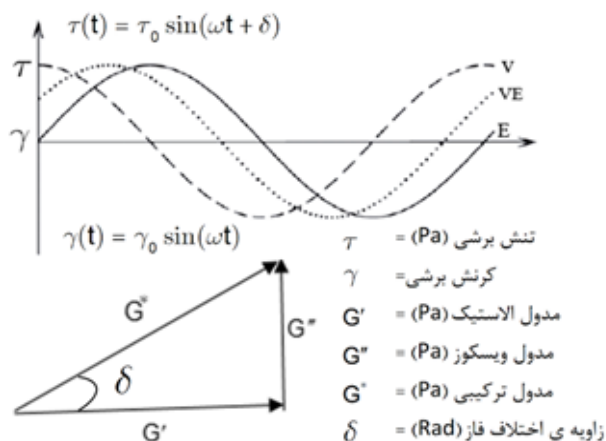
در مطالعات ریخت شناسی، اطلاعات در مورد شکل، اندازه، وجود و عدم وجود حفرات، مشخصات سطحی مانند بافت و ضخامت و همچنین توزیع پرکن ها و نانوماده در ساختار NCHs مورد بررسی و ارزیابی قرار می گیرد {۱۰۲}. در این خصوص می توان به آزمون های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Scanning Electron Microscopy) {۱۰۳ و ۳۳}، میکروسکوپ



شکل ۱۳ نمایی از رئومترهای نوسانی (آ صفحات موازی ب) صفحه - مخروط.
Figure 13: A schematic of oscillating rheometer a)parallel plate, b)cone- plate.

مولفه های قابل کنترل در انجام آزمون، در شکل ۱۳ نشان داده شده است. تعیین مولفه هایی چون ارتفاع بین دو صفحه موازی (H) (Gap)، شعاع صفحه (R)، زاویه مخروط، میزان گشتاور و یا نیروی اعمالی بر نمونه به عهده آزمایشگر و بر اساس مطالعات کتابخانه ای و تجربیات فرد انجام می شود. شایان گفتن است که انتخاب اشتباه در مورد ژئومتری سامانه یا مولفه

رئولوژی در واقع به مطالعه ی جریان و تغییر شکل مواد گفته می شود. مفاهیم، اصول و مبانی آن به هر نوع ماده اعم از سیال های متحرک قابل تعمیم است. هر زمان که سیال در معرض تنش برشی قرار می گیرد، عملاً تحت تغییر شکل دائمی قرار گرفته و وابسته به خصوصیات آن (مانند میزان تغییر شکل و...) این احتمال وجود دارد، که به حالت اولیه بازگشته یا



شکل ۱۴ نمایی از اندازه گیری های دینامیکی.

Figure 14: A schematic of dynamic measurement.

های ذکر شده در بالا منجر به نتایج اشتباه خواهد شد {۱۰۷}.

روش معمول برای تعیین خاصیت ویسکوالاستیک مواد، اندازه گیری تنش در طول کرنش برشی متناوب سینوسی است. به طور کلی در ویسکومتر صفحه- صفحه، اول حرکت نموده و باعث ایجاد تغییر شکل در ماده مورد نظر می شود. سپس موج تنش ایجاد شده (T) توسط صفحه دوم اندازه گیری و ثبت می شود {۱۰۷}. در رئومترهایی که برش کنترل شده اعمال می شود رابطه تنش-کرنش به صورت زیر نمایش داده می شود (شکل ۱۴).

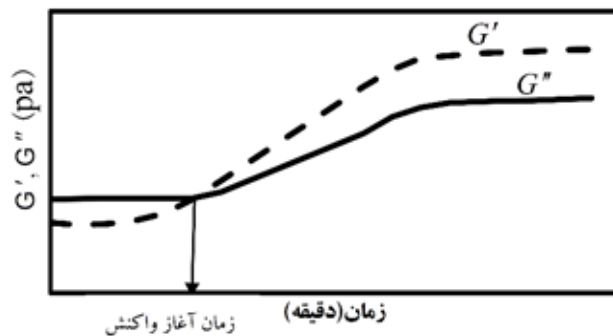
با توجه به شکل ۱۴، مدول الاستیک (G')، Storage Modulus، بیانگر انرژی ذخیره شده در ساختار NCHs و G'' نشان دهنده مدول ویسکوز (Loss Modulus) و انرژی هدر رفت نمونه است (رابطه ۳). مؤلفه الاستیک سامانه، مقدار مدول الاستیک یا انرژی ذخیره شده در سیال هنگام اعمال نیرو و مؤلفه ویسکوز سیال همان مدول ویسکوز یا به تعبیری مقدار اتلاف انرژی ماده هنگام تغییر شکل شمرده می شود {۱۰۷ و ۱۰۸}.

$$G' = \frac{\tau'_0}{\gamma} \quad , \quad G'' = \frac{\tau''_0}{\gamma} \quad (3)$$

که در رابطه بالا τ' و τ'' به ترتیب بیانگر مؤلفه بیشینه در تنش الاستیک و ویسکوز است. در تشکیل ساختار

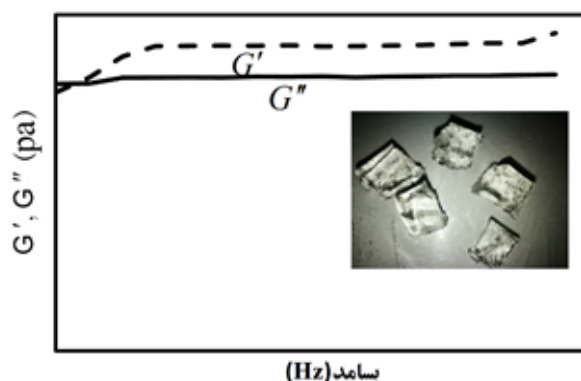
به طور کل ساختار آن تغییر کند. در حالت کلی واژه ویسکوالاستیک به معنای آن است که مواد افزون بر خاصیت الاستیک ماده جامد آرمانی (Ideal) از خواص جریان مایع آرمانی نیز برخوردار است {۹۸ و ۹۹}. در مواد جامد الاستیک، تغییر شکل آنی بر اثر اعمال نیروی تغییر شکل دهنده رخ می دهد و با حذف این نیرو، شکل اولیه مجدداً حاصل می شود. در مایع نیوتنی بلافاصله بعد از اعمال تنش، مایع جاری شده و با حذف تنش، شکل اولیه حاصل نخواهد شد. با این توضیح طبیعی است که در ماده ویسکوالاستیک بعد از اعمال تنش، تغییر شکل آنی رخ داده و تا زمانی که تنش ادامه دارد، ماده همچنان به تغییر شکل ادامه خواهد داد. با حذف تنش، شکل اولیه به طور نسبی بازیابی شده (قسمت الاستیک) ولی هرگز بازیابی کامل رخ نخواهد داد (قسمت گرانش). طبق بررسی های انجام شده هیدروژل ها نمونه خوبی از مواد ویسکوالاستیک محسوب می شوند {۹۸ و ۱۰۷}.

برای مشاهده فرایند شکل گیری ژل و همچنین اطمینان از تشکیل ساختار سه بعدی آن، پیش بینی عملکرد و حفظ ساختار در مقابل اعمال تنش و برش و با هدف کم کردن تأثیرات ژئومتری سامانه رئومتر بر شدت واکنش شبکه ای شدن، بهتر است از اندازه گیری های در حالت نوسانی (Oscillatory) استفاده شود. در این حالت می توان از دو ژئومتری با صفحه های موازی و مخروط- صفحه استفاده کرد، که طرح واره آن به همراه



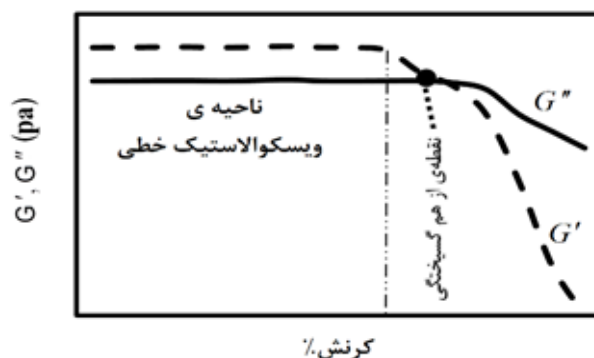
شکل ۱۵: مدول الاستیک و ویسکوز بر حسب زمان.

Figure 15: The elastic and viscous moduli variation of NCHs in face of time



شکل ۱۶: مدول الاستیک و ویسکوز NCH بر حسب تغییرات فرکانس.

Figure 16: The elastic and viscous moduli of NCH against the frequency



شکل ۱۷: مدول الاستیک و ویسکوز NCH بر حسب کرنش.

Figure ۱۷: The elastic and viscous moduli of NCH against the strain.

گرانروی دینامیکی مربوط می شود.

$$\mu^* = (\mu'^2 + \mu''^2)^{0.5} \quad (۵)$$

روابط بالا برای بررسی رفتار رئولوژیکی NCHs روابط کلیدی محسوب می شوند. شایان گفتن است، که مولفه ها در این روابط در هنگام انتقال از محلول ژلانت به ژل دستخوش تغییر قرار می گیرند. در ادامه به بررسی آزمون های پنج گانه رئولوژی مربوط به

NCHs مدول ترکیبی به عنوان شاخص مهم در مواد ویسکوالاستیک، نشان دهنده مقاومت ماده در مقابل بیش ترین کرنش است. مدول ترکیبی G^* (Complex Modulus) در حقیقت از دو مولفه مدول الاستیک و ویسکوز محاسبه می شود {۹۸}.

$$G^* = (G'^2 + G''^2)^{0.5} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} = \mu^* \quad (۴)$$

که در آن μ^* گرانروی ترکیبی بوده و به صورت زیر به

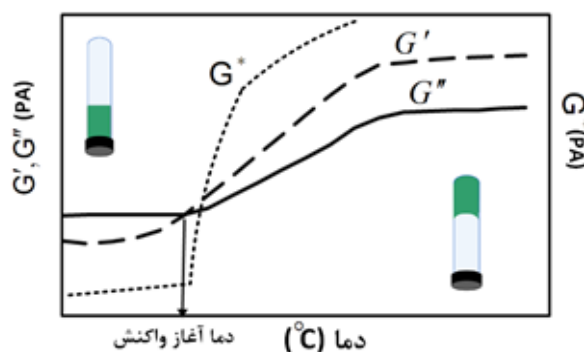
NCHs پرداخته شده است {۱۰۸}.

آزمون جاروب کرنش

یکی از مهم ترین ویژگی های شبکه ی NCHs، تعیین میزان تغییر شکل آن ها بدون آسیب رساندن به بافت شبکه ای آن است. بر این اساس آزمون جاروب کرنش

آزمون جاروب زمان

به طور کلی با آغاز فرایند تشکیل ژل، در آزمون جاروب زمان، مدول الاستیک و ویسکوز با زمان افزایش یافته



شکل ۱۸ مدول الاستیک، ویسکوز و ترکیبی بر حسب دما.

Figure 18: The elastic and viscous and complex moduli of NCH versus temperature.

برای تعیین ناحیه ی ویسکوالاستیک خطی (linear viscoelastic range)، طراحی شده است {۱۰۹}. LVR ناحیه ای از مقادیر مختلف کرنش است که در آن هیچ لغزشی بین لایه های NCHs وجود نداشته و رابطه ای خطی بین نیروی اعمال شده و تغییر شکل ایجاد شده در نمونه وجود دارد. در شکل ۱۷ طرح واره تغییرات مدول الاستیک و ویسکوز نسبت به تغییرات کرنش، محدوده ی ویسکوالاستیک خطی و نقطه ازهم گسیختگی (rupture) نمونه NCHs نشان داده شده است {۳۳}.

آزمون جاروب دما

اثر دما بر ساختار NCHs از دو دیدگاه مورد توجه و بررسی محققان قرار گرفته است. دیدگاه اول بر روی زمان تشکیل هیدروژل و تغییر فاز آن تأکید داشته و در دیدگاه دوم حفظ خاصیت ویسکوالاستیک و شبکه سه بعدی هیدروژل در مقابل افزایش دما دارای اهمیت است. با توجه به وابستگی نقطه آغازین فرایند تشکیل ساختار سه بعدی NCHs به دما، بسیاری از محققین به بررسی تغییرات گرانشی نمونه های ژلانت نسبت به دما پرداخته اند. به طور کلی افزایش ناگهانی گرانشی نسبت به افزایش دما نمایانگر دمای آغاز واکنش تشکیل NCHs است. از طرفی در برخی دیگر از مقالات تغییرات مدول الاستیک و ویسکوز نمونه نسبت به افزایش دما مورد بررسی قرار گرفته است و همانند نمودار جاروب زمان دمایی که مدول الاستیک و ویسکوز برابر می شوند؛ به عنوان دمای شروع واکنش در نظر گرفته می شود. در شکل ۱۸، طرح واره رفتار گرانشی و مدول الاستیک و ویسکوز نمونه با افزایش دما نشان

با این تفاوت که نرخ افزایش مدول الاستیک بیش تر از مدول ویسکوز است. علت این مسئله غلبه خواص الاستیک ماده بر خواص ویسکوز آن است. افزون بر این، چون منحنی مدول الاستیک و ویسکوز با گذشت زمان مقداری ثابت خواهد شد، می توان نتیجه گرفت که فرایند تشکیل ژل به مرحله تکامل رسیده است. مطالعات نشان می دهد، که نقطه برخورد دو منحنی نقطه آغازین فرایند واکنش پلیمر با عامل شبکه ساز است. در شکل ۱۶، طرح واره ای از نمودار مدول الاستیک و ویسکوز بر حسب زمان با تعیین نقطه ی آغاز واکنش، آورده شده است {۱۰۸ و ۹۸}.

آزمون جاروب فرکانس

برای تحلیل و بررسی ماهیت NCHs، لازم است تغییرات مدول الاستیک و ویسکوز هیدروژل بر حسب بسامد (آزمون جاروب فرکانس)، محاسبه شود. مقایسه این رفتار با رفتار دینامیکی مواد لاستیکی (Rubber) بیانگر این حقیقت است که تغییرات مولفه های G' و G'' نسبت به بسامد برای هر دو گروه مستقل از مقدار بسامد است و این در حالی است که در مایعات پلیمری غلیظ (بدون عامل شبکه ساز)، G' و G'' با افزایش بسامد (به جز در محدوده متوسطی از بسامد) به طور فزاینده ای افزایش می یابد؛ بنابراین رفتار رئولوژیکی ژل ها به مواد لاستیکی (نسبت به محلول پلیمری شبکه ای نشده) تشابه بیشتری خواهد داشت. در بسیاری از تحقیقات برای اطمینان از تشکیل ساختار سه بعدی NCHs این آزمون استفاده شده است. شکل ۱۶ طرح واره مدول های الاستیک و ویسکوز بر حسب بسامد را در نمونه NCHs مشخص می کند {۹۹}.

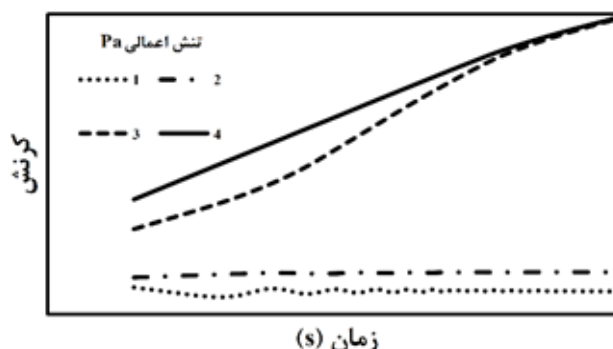
داده شده است.

در دیدگاه دوم تغییرات مدول الاستیک و ویسکوز نمونه نیمه جامد NCHS با افزایش دما مورد بررسی قرار می گیرد. در این حالت تا زمانی که مقادیر مدول ها مستقل از افزایش دما است، ژل خاصیت خود را حفظ خواهد کرد {۱۰۰}.

آزمون خزش

به طور کلی با استفاده از مدول الاستیک و ویسکوز ژل، سختی و درجه انعطاف پذیری شبکه ژل قابل تحلیل و ارزیابی است، ضمن آن که با انجام آزمایش های خزش

کاربرد هیدروژل های نانوکامپوزیتی
هیدروژل های نانوکامپوزیتی به علت داشتن خواص بهبود یافته و منحصربه فرد، قابلیت طراحی ساختار مورد نظر با ترکیب خاص، زیست سازگاری، صرفه ی اقتصادی و سهولت فرایند ساخت در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته اند. برخی از کاربردهای NCHS در جدول ۲ نشان داده شده است که این دسته بندی شامل مهندسی بافت، دارو، زیست پزشکی، محیط زیست (حذف و جذب رنگ و یون فلزات سنگین)، کشاورزی و نفت می شود.



شکل ۱۹ نمودار درصد کرنش بر حسب زمان در ۴ تنش ثابت.

Figure 19: strain percentage against time with 4 constant values of stress.

مبتنی بر تغییر شکل ژل بر حسب تنش، می توان استحکام شبکه ژل را تخمین زد.

در این آزمون تغییرات کرنش بر حسب زمان، در مقادیر ثابت از تنش مورد بررسی قرار می گیرد. تنشی که نمودار کرنش آن نسبت به زمان تغییر می کند، به عنوان تنش تسلیم نام گذاری می شود. در تنش های کم تر از آن منحنی کرنش مستقل از زمان است {۱۱۰}.

در شکل ۱۹ نمودار آزمون خزش برای نمونه NCHS نشان داده شده است (تنش تسلیم در این شکل با نام تنش ۳ نام گذاری شده است).

کاربرد هیدروژل های نانوکامپوزیتی
هیدروژل های نانوکامپوزیتی به علت داشتن خواص بهبود یافته و منحصربه فرد، قابلیت طراحی ساختار مورد نظر با ترکیب خاص، زیست سازگاری، صرفه ی اقتصادی و سهولت فرایند ساخت در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته اند. برخی از کاربردهای NCHS در جدول ۲ نشان داده شده است که این دسته بندی شامل مهندسی بافت، دارو، زیست پزشکی، محیط زیست (حذف و جذب رنگ و یون فلزات سنگین)، کشاورزی و نفت می شود.

جدول ۲ گزارشی از کاربردهای هیدروژل های نانوکامپوزیتی در صنایع مختلف.
Table2: Summarized studies on NCHs based on different applications

دسته بندی کاربردها	شماره	هیدروژل نانوکامپوزیت	روش ساخت	ویژگی های کلیدی	کاربرد	مرجع
مهندسی بافت	۱	نانورس-دی متیل اکریل امید	بسپارش رادیکال آزاد	• بهبود استحکام مکانیکی • بهبود شفافیت • تورم قابل کنترل • توانایی بالا در بازیابی شکل	مهندسی بافت	[۱۱۱]
	۲	سیلیکا-پلی اکریلات	بسپارش رادیکال آزاد	• پاسخ گو به محرک دما • با جذب پروتئین • چسبندگی سلولی	مهندسی بافت	[۱۱۲]
	۳	سیلیکا-پلی آمیدوآمین	بسپارش رادیکال آزاد	• بهبود استحکام مکانیکی • بهبود چسبندگی سلول	مهندسی بافت	[۱۱۳]
	۴	طلا-آلژینات	بسپارش حرارتی	• بهبود استحکام مکانیکی • پاسخ گو به محرک	مهندسی بافت	[۱۱۴]
	۵	نانورس (بنتونیت)-AMPS	بسپارش رادیکال آزاد	• کاهش ظرفیت تورم • بهبود قابل توجه مدول یانگ • ازدیاد طول (۶۰٪) • بهبود رفتار الاستیسیته	زائوی مصنوعی	[۱۱۵]
	۶	مونت موریلونیت-پلی اکریل امید-آلژینات	بسپارش درجا	• بازیابی سریع شکل • رهایش بارگذاری • پاسخ گویی رفتار تورم و واتورم به pH	بافت مصنوعی سامانه های رهایش	[۱۱۶]
	۷	CNT-ژلاتین-متاکریلات	بسپارش رادیکال آزاد	• افزایش خاصیت الکتریکی • بهبود سرعت رشد سلول های عضلات	مهندسی بافت نرم	[۱۱۷]
	۸	هیدروکسی آپاتیت-کیتوسان	بسپارش رادیکال آزاد	• کاهش سمیت • زیست فعالیت	مهندسی بافت استخوان	[۱۱۸]
	۹	هیدروکسی آپاتیت-کیتین	بسپارش رادیکال آزاد	• بهبود استحکام مکانیکی	مهندسی بافت	[۱۱۹]

دسته بندی کاربردها	شماره	هیدروژل نانوکامپوزیت	روش ساخت	ویژگی های کلیدی	کاربرد	مرجع
زیست پزشکی	۱۰	نانوسیم های طلا-آلژینات	بسپارش محلول	• بهبود بافت آلژینات • بهبود ارتباط بین سلول های قلبی	پیوند قلب	[۱۱۴]
	۱۱	اکسید آهن-PEG	بسپارش رادیکال آزاد	• پاسخ گو به محرک حرارتی • بهبود استحکام مکانیکی	درمان سرطان	[۱۲۰]
	۱۲	پلی هکسیل اکریلات-پلی اتیلن گلیکول متاکریلات	بسپارش رادیکال آزاد	• بهبود ظرفیت تورم • بهبود پایداری حرارتی • افزایش مدول ینانگ، مدول الاستیک و مدول ویسکوز(۷۲/۵) در حالت متورم)	زیست پزشکی	[۱۲۱]
	۱۳	GO- نشاسته	بسپارش رادیکال آزاد	• بهبود مدول مکانیکی • رسانش گرمایی و الکتریکی	پوشش های مهندسی	[۱۲۲]
	۱۴	PAA-GO	بسپارش محلول	• بهبود چقرمگی • خاصیت خود ترمیم شوندگی	زیست پزشکی مهندسی پزشکی	[۱۲۳]
	۱۵	نانونقره-PNIPAM	بسپارش درجا	• کاهش نرخ تورم تعادلی • نرخ رهایش در پاسخ به تغییر pH • رهایش قابل قبول در pH=۷	آنتی میکروبی سامانه های رهایش	[۱۲۴]
	۱۶	نانورس- آلژینات	بسپارش رادیکال آزاد	• بهبود مدول الاستیک • بهبود خواص مکانیکی	زیست مواد	[۱۲۵]
	۱۷	نانو نقره-P(MMA-co-MAA)	بسپارش رادیکال آزاد	• کاهش تورم تعادلی با افزایش MAA • خاصیت آنتی باکتری	فعالیت ضد میکروبی	[۱۲۶]
	۱۸	نانو کربن-PEG	بسپارش حرارتی	• رفتار تورمی در پاسخ به pH • افزایش تورم در محیط اسیدی نسبت به بازی • کاهش مقاومت الکتریکی با افزایش نانوذره • افزایش رسانایی الکتریکی	زیست الکترونیک	[۸۳]

دسته بندی کاربردها	شماره	هیدروژل نانوکامپوزیت	روش ساخت	ویژگی های کلیدی	کاربرد	مرجع
زیست پزشکی	۱۹	نانوکریستال سلولز-PEG	بسیارش محلول	• بهبود در بازیابی ساختار • خاصیت خود ترمیم • شوندگی	زیست پزشکی	[۱۲۷]
	۲۰	مونت موریلونیت-PAAm	بسیارش محلول	• بهبود استحکام کششی • بهبود چقرمگی • خودترمیم شوندگی	زیست پزشکی	[۱۲۸]
	۲۱	لاپونیت-PPMA-PNIPAM	بسیارش محلول	• خودترمیم شوندگی • بهبود استحکام مکانیکی	زیست پزشکی	[۱۲۹]
	۲۲	نانولوله های کربن-PAAm-co-EBA	بسیارش رادیکال آزاد	• پاسخ گو به محرک الکتریکی • هدایت الکتریکی بالا	زیست پزشکی	[۱۳۰]
دارو رسانی	۲۳	اکسید آهن-سلولز	بسیارش محلول	• پاسخ گو به محرک مغناطیسی • بهبود پایداری حرارتی • جذب و رهایش کنترل شده	دارو رسانی	[۱۳۱]
	۲۴	نانونقره-اکریلو-پیپرازین	بسیارش درجا	• پاسخ گو به محرک های دما و pH • کاهش نرخ تورم • بهبود رهایش در pH اسیدی	دارو رسانی رهایش دارو	[۱۲۴]
	۲۵	مونت موریلونیت-PVA	بسیارش درجا	• کاهش بلورینگی و دمای انتقال شیشه • بهبود مدول ویسکوز	دارو رسانی رهایش کنترل شده	[۱۳۲]
	۲۶	نقره-PVA	تابش گاما	• افزایش رفتار تورمی با افزایش نانوذرات • بهبود در رهایش • عدم پیروی از سازوکار فیک در رهایش و تورم	رهایش دارو	[۸۱]
	۲۷	گرافن اصلاح شده-AAm	بسیارش رادیکال آزاد	• بهبود استحکام • کاهش درجه تورم • افزایش مدول الاستیک	دارو رسانی	[۱۳۳]
	۲۸	دندریمرز-PEG	بسیارش رادیکال آزاد	• خود ترمیم شوندگی • بهبود استحکام مکانیکی • خاصیت چسبندگی	دارو رسانی	[۱۲۹]
	۲۹	هیدروکسی آپاتیت-PEG	بسیارش رادیکال آزاد	• بهبود خواص الاستیک • بهبود استحکام مکانیکی • بهبود پایداری فیزیولوژیک	دارو رسانی	[۱۳۴]

دسته بندی کاربردها	شماره	هیدروژل نانوکامپوزیت	روش ساخت	ویژگی های کلیدی	کاربرد	مرجع
دارو رسانی	۳۰	سیلیکا-PEG	بسپارش رادیکال آزاد	• بهبود خواص مکانیکی • بهبود چسبندگی سلولی	دارورسانی	[۱۳۵]
	۳۱	پلی آمیدوآمین-کلاژن	اتصالات عرضی	• بهبود استحکام مکانیکی	دارورسانی	[۱۳۶]
	۳۲	CMC-GO	اتصالات عرضی فیزیکی	• کاهش رهايش دارو در PH=۷,۴ • پاسخ گو به محرک pH • استحکام برهم کنش • بین نانوذره و پلیمر	دارورسانی	[۱۳۷]
	۳۳	آهن اکسید-سدیم کربوکسی متیل سلولز اصلاح شده	بسپارش رادیکال آزاد	• بهبود خواص مکانیکی • بهبود پایداری حرارتی • بهبود پاسخ گویی به محرک های مغناطیسی و الکتریکی • پیروی رفتار تورمی از هم دمای لانگمویر • بهبود ظرفیت جذب	تحويل دارو رهايش كنترل شده	[۱۳۸]
	۳۴	GO-اکریلویل-۶آمینو کاپروئیک اسید	بسپارش محلول	• بهبود استحکام مکانیکی • خود ترمیم شوندگی	دارورسانی	[۱۳۹]
	۳۵	لیپوزوم-کیتوسان	بسپارش درجا	• بهبود در رهايش • پاسخ گو به محرک دما	دارورسانی	[۱۴۰]
محیط زیست	۳۶	CNT-کاراگینان	بسپارش پیوندی	• بهبود پایداری حرارتی • بهبود سرعت جذب • کاهش تورم تعادلی در آب مقطر با افزایش نانوذرات • افزایش تورم تعادلی در محلول نمک با افزایش نانوذرات	جذب رنگ	[۱۴۱]
	۳۷	رس-وینیل-۲-پیرولیدان	بسپارش رادیکال آزاد	• بهبود استحکام مکانیکی • بهبود ظرفیت جذب • پاسخ گویی به محرک PH با رفتار تورمی	حذف رنگ	[۱۴۲]
	۳۸	مونت موریلونیت-اکریل امید-کاپا کاراگینان	بسپارش محلول	• پیروی ظرفیت جذب از هم دمای لانگمویر • بهبود در سرعت جذب	جذب رنگ(متیلن آبی)	[۱۴۳]

دسته بندی کاربردها	شماره	هیدروژل نانوکامپوزیت	روش ساخت	ویژگی های کلیدی	کاربرد	مرجع
محیط زیست	۳۹	بنتونیت-کیتوسان	تابش گاما	• بهبود خواص مکانیکی • بهبود پایداری حرارتی	بازیافت فلزات سنگین	[۱۴۴]
	۴۰	مونت موریلونیت- XG-g-P(AMPS)	بسپارش رادیکال آزاد	• قابلیت بالای جذب یون • بهبود خواص مکانیکی	جذب یون فلز مس	[۱۴۵]
	۴۱	مونت موریلونیت- poly(vinyl alcohol)	روش ذوب انجماد	• کاهش ظرفیت تورم • مقاومت در برابر شوری	جذب بلور بنفش	[۱۴۶]
صنایع نفت و گاز	۴۲	نانورس(بنتونیت) - (CTS-g-IA)	بسپارش رادیکال آزاد	• بهبود ظرفیت جذب رنگ • کاهش ظرفیت تورم	جذب متیلن آبی	[۱۴۷]
	۴۳	گرافن اکسید- Xylan-g-P(AA-co-AM)	بسپارش رادیکال آزاد	• بهبود ظرفیت تورم • بهبود خواص مکانیکی • بهبود ظرفیت جذب یون فلز سنگین	جذب یون فلزات سنگین	[۱۴۸]
	۴۴	گرافن اکسید - poly(vinyl alcohol) - سدیم آلزینات	عامل شبکه سازی درجا	• بهبود خواص مکانیکی • بهبود ظرفیت جذب یون فلز سرب	جذب یون فلز سرب	[۱۴۹]
	۴۵	PVA-Gr-TiO ₂	ژل سازی یونی پلیمر در حضور عامل اتصال عرضی	• قابلیت بالای جذب • پیروی از مدل فروندلیچ • خودبخودی بودن واکنش جذب	حذف رنگ	[۱۵۰]
	۴۶	MWCNT-پلی لاکتیک اسید	بسپارش رادیکال آزاد	• بهبود خواص مکانیکی • بهبود پایداری حرارتی	نفت	[۳۸]
	۴۷	رس(کائولین) P(AAm-co-AMPS)	بسپارش محلول	• بهبود استحکام • تورم خوب در محلول های آبی و نمک	صنایع نفت و گاز	[۱۵۱]
	۴۸	سیلیکا- پلی اکریل امید	عامل اتصال عرضی	• بهبود استحکام • کاهش تورم در محیط آبی • بهبود پایداری حرارتی	نفت	[۱۵۲]
	۴۹	مونت موریلونیت- پلی اکریل امید سولفوناته	عامل اتصال عرضی	• افزایش نرخ تورم • بهبود استحکام	نفت	[۳۵]

Conclusions

In this paper, nanocomposite hydrogels were investigated from four points of view as the type of nanoparticle in the structure of hydrogel, preparation method, morphology, and rheology. Comprehensive classification of nanocomposite hydrogels in different industries based on the type of nanoparticles, materials in the composition and sensible properties of nanocomposite hydrogels was presented in a table format as an appropriate database. The present study is a step forward for the design, preparation, and identification of nanocomposite hydrogels. The findings of this study can be listed as following:

1. Preparation method and type of nanomaterial in NCHs structure is strongly dependent on the NCHs application. Therefore, it is not possible to use the same recipe for various NCHs productions, which confirms the need for the preparation of tailored hydrogels.
2. Studies and surveys show that morphological tests have the largest proportion in NCHs research, while the use of the concept of rheology in improving the NCHs performance is essential. Because, by using the rheology evaluation, the formation or lack of formation of a three-dimensional hydrogel structure, the viscoelastic property of the linear viscoelastic range, yield stress, and etc. can be investigated.
3. According to the current research, the presence of nanoparticles in the structure of the hydrogel will increase the structural strength, thermal stability and improve the behavior of the hydrogels. However, in some cases the addition of nanoparticles has led to the loss of viscoelastic properties or the reduction of this range.

نتیجه گیری

در این مقاله هیدروژل های نانوکامپوزیتی از چهار دیدگاه نوع نانوذره موجود در ساختار هیدروژل، روش ساخت، ریخت-شناسی (مورفولوژی) و رئولوژیکی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. علاوه بر آن در این مقاله، دسته بندی جامعی از کاربرد هیدروژل های نانوکامپوزیت در صنایع مختلف بر اساس نوع نانوذره، مواد موجود در ترکیب و خاصیت بارز و شاخص هیدروژل نانوکامپوزیت، در قالب جدول به عنوان بانک اطلاعاتی مناسب، ارائه شد. پژوهش حاضر گام رو به جلویی برای طراحی، ساخت و شناسایی هیدروژل های نانوکامپوزیتی است و یافته های این پژوهش عبارتند از:

۱. روش ساخت و نوع ماده در ساختار NCHs به شدت به کاربرد NCHs وابسته است. بنابراین نمی توان از دستورالعمل یکسانی برای تولید NCHs مختلف استفاده کرد و این امر لزوم تهیه هیدروژل های خیاط دوز را تأیید می کند.
۲. مطالعات و بررسی ها نشان می دهد که آزمون های ریخت شناسی بیشترین سهم را در تحقیقات NCHs به خود اختصاص داده است و این در حالی است که استفاده از مفهوم رئولوژی در بهبود عملکرد NCHs امری ضروری است، زیرا با استفاده از ارزیابی رئولوژیکی می توان تشکیل یا عدم تشکیل ساختار سه بعدی هیدروژل، خاصیت ویسکوالاستیک، محدوده ی ویسکوالاستیک خطی، تنش تسلیم و ... را به صورت کمی بررسی کرد.
۳. بر اساس تحقیقات و مطالعات انجام شده حضور نانوذره در ساختار هیدروژل باعث افزایش استحکام ساختاری، پایداری حرارتی و بهبود رفتار رئولوژیکی هیدروژل ها خواهد شد. البته در برخی از موارد افزودن نانوذره منجر به از بین رفتن خاصیت ویسکوالاستیک یا کاهش این محدوده شده است.

علائم و اختصارات

NCHs	Nanocomposite Hydrogels
GO	Graphene-Oxide
RGO	Reduced Graphene-Oxide
CNT	Carbon nano-tube
LCST	lower critical solution temperature
UCST	upper critical solution temperature
MWCNT	multi-walled Carbon nano-tube
PAAm-co-EBA	Polyacrylamid-Co-N,N-ethylenebisacrylamide
PEG	poly(ethylene glycol)
P(AAm-co-AMPS)	poly(Acrylamide-co- γ -Acrylamido- γ -Methylpropane Sulfonic Acid)
PPMA-PNIPAM	poly(methyl methacrylate)-poly(N-isopropylacrylamide)
PVA	poly(vinyl alcohol)
AAm	acrylamide
P(MMA-co-MAA)	Polymethyl methacrylate-co-methacrylic acid
PNIPAM	poly(N-isopropyl acrylamide)
CMC	carboxymethyl cellulose
PAA	poly(acrylic acid)
HA	Hydroxyapatite
PNIP	poly N-isopropylacryamide
PDMAA	poly(N,N-dimethylacrylamide)
PGMA	Polyglycerolmethacrylate
PAAm-g-MMT	poly(Acrylamide-g-montmorillonite)
XG	Xanthan Gum
AMPS	- γ Acrylamido- γ -methylpropane sulfonic acid
CTS-g-IA	Chitosan-g-itaconic acid

مراجع

- [1] G.R. Mahdavinia, M.J. Zohuriaan-Mehr, A. Pourjavadi, Modified Chitosan III, Superabsorbency, Salt- and pH-Sensitivity of Smart Ampholytic Hydrogels from Chitosan-g-PAN, *Polym. Adv. Technol.* 180-173 (2004) 15. doi:10.1002/pat.408.
- [2] E. Gil, S. Hudson, Stimuli-Reponsive Polymers and their Bioconjugates, *Prog. Polym. Sci.* 1222-1173 (2004) 29. doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.08.003.
- [3] Ma. Baghban Salehi, D. Ehsani Sohi, M. Otadi, M. Abedi lengi, Superabsorbent Sulfonated Polyacrylamide/Aluminum Nitrate Hydrogel: Swelling, Mechanical, Thermal and Structural Properties, *Iran J Polym Sci Technol.* (2017). doi:10.22063/jipst.2017.1514.
- [4] M. Sirousazar, M. Kokabi, Intelligent Nanocomposite Hydrogels, in: A. Tiwari, A.K. Mishra, H. Kobayashi, A.P.F. Turner (Eds.), *Intell. Nanomater.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2012: pp. 531-487. doi:9781118311974/10.1002.ch12.
- [5] H. Zhang, X. Wang, H. Huang, B. Yang, C. Wang, H. Sun, Nanocomposite Interpenetrating Hydrogels with High Toughness and Good Self-recovery, *Colloid Polym. Sci.* (2019) 297 830-821. doi:10.1007/s7-04512-019-00396.
- [6] Z. Du, Y. Hu, X. Gu, M. Hu, C. Wang, Poly(acrylamide) Microgel-Reinforced Poly(acrylamide)/Hectorite Nanocomposite Hydrogels, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 8-1 (2016) 489. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.09.039.
- [7] J.P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, Y. Osada, Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength, *Adv. Mater.* 1158-1155 (2003) 15. doi:10.1002/adma.200304907.
- [8] Y. Okumura, K. Ito, The Polyrotaxane Gel: A Topological Gel by Figure-of-Eight Cross-links, (n.d.) 3.
- [9] K. Haraguchi, T. Takehisa, S. Fan, Effects of Clay Content on the Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(N -isopropylacrylamide) and Clay, *Macromolecules.* 10171-10162 (2002) 35. doi:10.1021/ma021301r.
- [10] K. Haraguchi, T. Takehisa, Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic-Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/De-Swelling Properties, *Adv Mater.* (5 (2002).
- [11] Y. Deng, J. Liu, J. Wang, L. Liu, W. Li, H. Tian, X. Zhang, Z. Xie, Y. Geng, F. Wang, Dithienocarbazole and Isoindigo based Amorphous Low// Bandgap Conjugated Polymers for Efficient Polymer Solar Cells, *Adv. Mater.* 476-471 (2014) 26. doi:10.1002/adma.201303586.
- [12] A.M. Dumitrescu, T. Slatineanu, A. Poiata, A.R. Iordan, C. Mihailescu, M.N. Palamaru, Advanced Composite Materials based on Hydrogels and Ferrites for Potential Biomedical Applications, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 194-185 (2014) 455. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.04.055.
- [13] H. Shin, B.D. Olsen, A. Khademhosseini, Gellan Gum Microgel-Reinforced Cell-laden Gelatin Hydrogels, *J Mater Chem B.* (2014) 2 2516-2508. doi:10.1039/C3TB20984A.
- [14] C. Zheng, Z. Huang, Microgel Reinforced Composite Hydrogels with pH-Responsive, Self-Healing Properties, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 332-327 (2015) 468. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.12.060.
- [15] I.M. Daniel, O. Ishai, *Engineering Mechanics of Composite Materials*, 2nd ed, Oxford University Press, New York, 2006.
- [16] A.K. Kaw, *Mechanics of Composite Materials*, 2nd ed, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2006.
- [17] E.Y. Robinson, *Analasis and Performance of Fiber Composites Second Edition* B.D. Agrawal and L.J. Broutman A Wiley-Interscience Publication John Wiley and Sons, Inc., New York 449 pages, hard cover, 1990., *Mater. Manuf. Process.* -375 (1993) 8 379. doi:10426919308934840/10.1080.
- [18] A.K. Gaharwar, N.A. Peppas, A. Khademhosseini, Nanocomposite Hydrogels for Biomedical Applications: Nanocomposite Hydrogels, *Biotechnol. Bioeng.* (2014) 111 453-441. doi:10.1002/bit.25160.
- [19] E. Thostenson, C. Li, T. Chou, Nanocomposites in Context, *Compos. Sci. Technol.* 516-491 (2005) 65. doi:10.1016/j.compscitech.2004.11.003.
- [20] D.F. Argenta, T.C. dos Santos, A.M.

- Campos, T. Caon, Hydrogel Nanocomposite Systems, in: *Nanocarriers Drug Deliv.*, Elsevier, 2019: pp. 131–81. doi:10.1016/B-12-0-9785-8.00003-814033.
- [21] K. Haraguchi, Nanocomposite Hydrogels, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 54–47 (2007) 11. doi:10.1016/j.cossms.2008.05.001.
- [22] A. Okada, A. Usuki, Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.* 1476–1449 (2006) 291. doi:10.1002/mame.200600260.
- [23] A. Radosavljevic (Krkljes, J. Spasojević, J. Krstic, Z. Kačarević-Popović, Nanocomposite Hydrogels Obtained by Gamma Irradiation, in: 2018: pp. 23–1. doi:-319-3-978/10.10071-21_0-76573.
- [24] A. Hebeish, S. Sharaf, Novel Nanocomposite Hydrogel for Wound Dressing and Other Medical Applications, *RSC Adv.* 103046–103036 (2015) 5. doi:10.1039/C5RA07076G.
- [25] K. Xu, J. Wang, S. Xiang, Q. Chen, Y. Yue, X. Su, C. Song, P. Wang, Polyampholytes Superabsorbent Nanocomposites with Excellent Gel Strength, *Compos. Sci. Technol.* 3486–3480 (2007) 67. doi:10.1016/j.compscitech.2007.02.009.
- [26] M. Rahmat, P. Hubert, Carbon Nanotube–Polymer Interactions in Nanocomposites: A Review, *Compos. Sci. Technol.* 84–72 (2011) 72. doi:10.1016/j.compscitech.2011.10.002.
- [27] S. Sinha Ray, M. Okamoto, Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.* 1641–1539 (2003) 28. doi:10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002.
- [28] S. Yang, J. Wang, H. Tan, F. Zeng, C. Liu, Mechanically Robust PEGDA–MSNs-OH Nanocomposite Hydrogel with Hierarchical Meso-macroporous Structure for Tissue Engineering, *Soft Matter*. 8981 (2012) 8. doi:10.1039/c2sm25123j.
- [29] S. Rafieian, H. Mirzadeh, H. Mahdavi, M.E. Masoumi, A Review on Nanocomposite Hydrogels and their Biomedical Applications, *Sci. Eng. Compos. Mater.* 174–154 (2019) 26. doi:10.1515/secm0161-2017-.
- [30] J.R. Potts, D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, Graphene-Based Polymer Nanocomposites, *Polymer*. 25–5 (2011) 52. doi:10.1016/j.polymer.2010.11.042.
- [31] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.* 3924–3906 (2010) 22. doi:10.1002/adma.201001068.
- [32] G. Sharma, B. Thakur, Mu. Naushad, A. Kumar, F.J. Stadler, S.M. Alfadul, G.T. Mola, Applications of Nanocomposite Hydrogels for Biomedical Engineering and Environmental Protection, *Environ. Chem. Lett.* (2018) 16 146–113. doi:10.1007/s-0671-017-10311x.
- [33] C. Zareie, A.R. Bahramian, M.V. Sefti, M.B. Salehi, Network-Gel Strength Relationship and Performance Improvement of Polyacrylamide Hydrogel Using Nano-Silica; with Regards to Application in Oil Wells Conditions, *J. Mol. Liq.* 520–512 (2019) 278. doi:10.1016/j.molliq.2019.01.089.
- [34] C. Cha, S.R. Shin, N. Annabi, M.R. Dokmeci, A. Khademhosseini, Carbon-Based Nanomaterials: Multifunctional Materials for Biomedical Engineering, *ACS Nano*. (2013) 7 2897–2891. doi:10.1021/nn401196a.
- [35] S. Mohammadi, M. Vafaie Sefti, M. Baghban Salehi, A. Mousavi Moghadam, S. Rajaei, H. Naderi, Hydrogel Swelling Properties: Comparison Between Conventional and Nanocomposite Hydrogels for Water Shutoff Treatment: Comparing Conventional Hydrogels with Nanocomposite, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 753–743 (2015) 10. doi:10.1002/apj.1912.
- [36] S.J.V. Frankland, A. Caglar, D.W. Brenner, M. Griebel, Molecular Simulation of the Influence of Chemical Cross-Links on the Shear Strength of Carbon Nanotube-Polymer Interfaces, *Am. Chem. Soc.* (–3046 (2002) 3048. doi:https://doi-org.ezp4.semantak.com/10.1021/jp+015591.
- [37] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, The Structure of Suspended Graphene Sheets, *Nature*. 63–60 (2007) 446. doi:10.1038/nature05545.
- [38] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, The Structure of Suspended Graphene Sheets, *Nature*. 60 (2007) 446.
- [39] S.K. Krishnan, E. Singh, P. Singh,

- M. Meyyappan, H.S. Nalwa, A Review on Graphene-Based Nanocomposites for Electrochemical and Fluorescent Biosensors, *RSC Adv.* 8881–8778 (2019) 9. doi:10.1039/C8RA09577A.
- [40] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*. 388–385 (2008) 321. doi:10.1126/science.1157996.
- [41] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim, Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer, *Phys. Rev. Lett.* 016602 (2008) 100. doi:10.1103/PhysRevLett.100.016602.
- [42] P. Avouris, F. Xia, Graphene Applications in Electronics and Photonics, *MRS Bull.* 1234–1225 (2012) 37. doi:10.1557/mrs.2012.206.
- [43] O. Czakkel, B. Berke, K. László, Effect of Graphene-Derivatives on the Responsivity of PNIPAM-Based Thermosensitive Nanocomposites – A Review, *Eur. Polym. J.* 116–106 (2019) 116. doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.04.004.
- [44] S. Pei, H.-M. Cheng, The Reduction of Graphene Oxide, *Carbon*. –3210 (2012) 50 3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [45] M.J. Fernández-Merino, L. Guardia, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions, *J. Phys. Chem. C*. 6432–6426 (2010) 114. doi:10.1021/jp100603h.
- [46] J. Du, P. Guo, S. Xu, C. Zhang, S. Feng, L. Cao, R. Wu, J. Wang, 21 - Organic/Inorganic Nanocomposite hydrogels, in: Y. Dong, R. Umer, A.K.-T. Lau (Eds.), *Fill. Reinf. Adv. Nanocomposites*, Woodhead Publishing, 2015: pp. 548–523. doi:10.1016/B-100079-08-0-9781-3.00021.
- [47] F. Lamberti, S. Giulitti, M. Giomo, N. Elvassore, Biosensing with Electroconductive Biomimetic Soft Materials, *J. Mater. Chem. B*. 1 5091–5083 (2013). doi:10.1039/C3TB20666A.
- [48] A.A. Adewunmi, S. Ismail, A.S. Sultan, Carbon Nanotubes (CNTs) Nanocomposite Hydrogels Developed for Various Applications: A Critical Review, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 737–717 (2016) 26. doi:10.1007/s6-0379-016-10904.
- [49] Y. Samchenko, Z. Ulberg, O. Korotych, Multipurpose Smart Hydrogel Systems, *Adv. Colloid Interface Sci.* 262–247 (2011) 168. doi:10.1016/j.cis.2011.06.005.
- [50] Y. Huang, Y. Zheng, W. Song, Y. Ma, J. Wu, L. Fan, Poly(vinyl pyrrolidone) Wrapped Multi-Walled Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composite Hydrogels, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 1405–1398 (2011) 42. doi:10.1016/j.compositesa.2011.06.003.
- [51] S. Chatterjee, M.W. Lee, S.H. Woo, Adsorption of Congo Red by Chitosan Hydrogel Beads Impregnated with Carbon Nanotubes, *Bioresour. Technol.* 1806–1800 (2010) 101. doi:10.1016/j.biortech.2009.10.051.
- [52] N. Jin, E.A. Morin, D.M. Henn, Y. Cao, J.W. Woodcock, S. Tang, W. He, B. Zhao, Agarose Hydrogels Embedded with pH-Responsive Diblock Copolymer Micelles for Triggered Release of Substances, *Biomacromolecules*. 14 2723–2713 (2013). doi:10.1021/bm4005639.
- [53] M.-T. Popescu, S. Mourtas, G. Pampalakis, S.G. Antimisiaris, C. Tsitsilianis, pH-Responsive Hydrogel/Liposome Soft Nanocomposites For Tuning Drug Release, *Biomacromolecules*. 3030–3023 (2011) 12. doi:10.1021/bm2006483.
- [54] L. Goetz, M. Foston, A.P. Mathew, K. Oksman, A.J. Ragauskas, Poly(methyl vinyl ether-co-maleic acid)-Polyethylene Glycol Nanocomposites Cross-Linked In Situ with Cellulose Nanowhiskers, *Biomacromolecules*. 2666–2660 (2010) 11. doi:10.1021/bm1006695.
- [55] J.K. Carrow, A.K. Gaharwar, Bioinspired Polymeric Nanocomposites for Regenerative Medicine, *Macromol. Chem. Phys.* (2015) 216 264–248. doi:10.1002/macp.201400427.
- [56] S.H.M. Söntjens, D.L. Nettles, M.A. Carnahan, L.A. Setton, M.W. Grinstaff, Biodendrimer-Based Hydrogel Scaffolds for Cartilage Tissue Repair, *Biomacromolecules*. 7 316–310 (2006). doi:10.1021/bm050663e.
- [57] R. Conte, A. De Luise, A. Valentino, F. Di Cristo, O. Petillo, F. Riccitello, A. Di Salle, A. Calarco, G. Peluso, Hydrogel Nanocomposite Systems, in: *Nanocarriers Drug Deliv.*, Elsevier, 2019: pp. 349–319. doi:10.1016/B-12-0-9782-8.00010-814033.
- [58] P. Schexnailder, G. Schmidt,

- Nanocomposite polymer hydrogels, *Colloid Polym. Sci.* 11-1 (2009) 287. doi:10.1007/s0-1949-008-00396.
- [59] A.K. Gaharwar, N.A. Peppas, A. Khademhosseini, Nanocomposite Hydrogels for Biomedical Applications, *Biotechnol. Bioeng.* 13 (2014) 111.
- [60] T. Wang, Z. Dai, J. Kang, F. Fu, T. Zhang, S. Wang, A TiO₂ Nanocomposite Hydrogel for Hydroponic Plants in Efficient Water Improvement, *Mater. Chem. Phys.* 250-242 (2018) 215. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.05.042.
- [61] N.S. Satarkar, D. Biswal, J.Z. Hilt, Hydrogel Nanocomposites: A Review of Applications as Remote Controlled Biomaterials, *Soft Matter*. 2364 (2010) 6. doi:10.1039/b925218p.
- [62] L. Goetz, M. Foston, A.P. Mathew, K. Oksman, A.J. Ragauskas, Poly(methyl vinyl ether-co-maleic acid)-Polyethylene Glycol Nanocomposites Cross-Linked In Situ with Cellulose Nanowhiskers, *Biomacromolecules*. 2666-2660 (2010) 11. doi:10.1021/bm1006695.
- [63] A.K. Gaharwar, S.A. Dammu, J.M. Canter, C.-J. Wu, G. Schmidt, Highly Extensible, Tough, and Elastomeric Nanocomposite Hydrogels from Poly(ethylene glycol) and Hydroxyapatite Nanoparticles, *Biomacromolecules*. (2011) 12 1650-1641. doi:10.1021/bm200027z.
- [64] I.-Y. Jeon, J.-B. Baek, Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles, *Materials*. 3674-3654 (2010) 3. doi:10.3390/ma3063654.
- [65] Y.-H. Yu, C.-C. Jen, H.-Y. Huang, P.-C. Wu, C.-C. Huang, J.-M. Yeh, Preparation and Properties of Heterocyclically Conjugated Poly(-3hexylthiophene)-Clay Nanocomposite Materials, *J. Appl. Polym. Sci.* -3438 (2004) 91 3446. doi:10.1002/app.13457.
- [66] A. Olad, A. Rashidzadeh, Preparation and Anticorrosive Properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT Nanocomposites, *Prog. Org. Coat.* 298-293 (2008) 62. doi:10.1016/j.porgcoat.2008.01.007.
- [67] J. Loste, J.-M. Lopez-Cuesta, L. Billon, H. Garay, M. Save, Transparent Polymer Nanocomposites: An Overview on their Synthesis and Advanced Properties, *Prog. Polym. Sci.* 158-133 (2019) 89. doi:10.1016/j.progpolymsci.2018.10.003.
- [68] K. Haraguchi, H.-J. Li, Mechanical Properties and Structure of Polymer-Clay Nanocomposite Gels with High Clay Content, *Macromolecules*. 1905-1898 (2006) 39. doi:10.1021/ma052468y.
- [69] K. Haraguchi, R. Farnworth, A. Ohbayashi, T. Takehisa, Compositional Effects on Mechanical Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly(N , N -dimethylacrylamide) and Clay, *Macromolecules*. 5741-5732 (2003) 36. doi:10.1021/ma034366i.
- [70] D.W. Chae, B.C. Kim, Characterization on Polystyrene/Zinc Oxide Nanocomposites Prepared from Solution Mixing, *Polym. Adv. Technol.* 850-846 (2005) 16. doi:10.1002/pat.673.
- [71] M.I. Sarwar, S. Zulfiqar, Z. Ahmad, Polyamide-Silica Nanocomposites: Mechanical, Morphological and Thermomechanical Investigations, *Polym. Int.* 296-292 (2008) 57. doi:10.1002/pi.2343.
- [72] R. Sengupta, A. Bandyopadhyay, S. Sabharwal, T.K. Chaki, A.K. Bhowmick, Polyamide6,6-/In Situ Silica Hybrid Nanocomposites by Sol-Gel Technique: Synthesis, Characterization and Properties, *Polymer*. 3354-3343 (2005) 46. doi:10.1016/j.polymer.2005.02.104.
- [73] P.K. Khanna, N. Singh, Light Emitting CdS Quantum Dots in PMMA: Synthesis and Optical Studies, *J. Lumin.* 482-474 (2007) 127. doi:10.1016/j.jlumin.2007.02.037.
- [74] S.-H. Hsiao, G.-S. Liou, L.-M. Chang, Synthesis and Properties of Organosoluble Polyimide/Clay Hybrids, *J. Appl. Polym. Sci.* 80 2072-2067 (2001). doi:10.1002/app.1306.
- [75] R. Singh, V. Mahto, Synthesis, characterization and Evaluation of Polyacrylamide Graft Starch/Clay Nanocomposite Hydrogel System for Enhanced Oil Recovery, *Pet. Sci.* 779-765 (2017) 14. doi:10.1007/s-0185-017-12182y.
- [76] J. Zhou, G. Wang, L. Zou, L. Tang, M. Marquez, Z. Hu, Viscoelastic Behavior and In Vivo Release Study of Microgel Dispersions with Inverse Thermoreversible Gelation, *Biomacromolecules*. 148-142 (2008) 9. doi:10.1021/bm700918d.
- [77] F. Ganji, E. Vasheghani-Farahani, Hydrogels in Controlled Drug Delivery

- Systems, (n.d.) 26.
- [78] M.B. Salehi, E. Vasheghani-Farahani, M.V. Sefti, A.M. Moghadam, H. Naderi, Rheological and Transport Properties of Sulfonated Polyacrylamide Hydrogels for Water Shutoff in Porous media, *Polym. Adv. Technol.* 405–396 (2014) 25.
- [79] B. Baroli, Hydrogels for Tissue Engineering and Delivery of Tissue-Inducing Substances, *J. Pharm. Sci.* –2197 (2007) 96 2223. doi:10.1002/jps.20873.
- [80] A.M. Moghadam, M.V. Sefti, M.B. Salehi, A.D. Koohi, M. Sheykhan, Effect of Nanoclay along with Other Effective Parameters on Gelation Time of Hydro Polymer Gels, *J. Macromol. Sci. Part B.* 2025–2015 (2012) 51. doi:00222348.2012.661667/10.1080.
- [81] K. Swaroop, H.M. Somashekarappa, Swelling Characteristics and Drug Release Kinetics of Ag/PVA Hydrogel Nanocomposites, in: Bhubaneswar, Odisha, India, 2017: p. 140025. doi:1.4980807/10.1063.
- [82] A. Karimi, W.M.A. Wan Daud, Comparison the Properties of PVA/Na + -MMT Nanocomposite Hydrogels Prepared by Physical and Physicochemical Crosslinking, *Polym. Compos.* 906–897 (2016) 37. doi:10.1002/pc.23248.
- [83] P. Dutta, N.N. Dass, N.S. Sarma, Stimuli Responsive Carbon Nanocomposite Hydrogels with Efficient Conducting Properties as a Precursor to Bioelectronics, *React. Funct. Polym.* 35–25 (2015) 90. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2015.03.009.
- [84] A. Kikuchi, T. Okano, Intelligent Thermoresponsive Polymeric Stationary Phases for Aqueous Chromatography of Biological Compounds, *Prog. Polym. Sci.* 27 1193–1165 (2002). doi:10.1016/S-0079 8-00013(02)6700.
- [85] M.A.C. Stuart, W.T.S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G.B. Sukhorukov, I. Szleifer, V.V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, Emerging Applications of Stimuli-Responsive Polymer Materials, *Nat. Mater.* 113–101 (2010) 9. doi:10.1038/nmat2614.
- [86] S. Kujala, J. Ryhänen, T. Jämsä, A. Danilov, J. Saaranen, A. Pramila, J. Tuukkanen, Stimuli-responsive Polymers and Biomedical Applications, (n.d.) 1.
- [87] G. Filipcsei, J. Feher, M. Zrinyi, Electric Field Sensitive Neutral Polymer Gels, *J. Mol. Struct.* (9 (2000).
- [88] W.-F. Lee, Y.-C. Chen, Effect of Bentonite on the Physical Properties and Drug-release Behavior of Poly(AA-co-PEGMEA)/Bentonite Nanocomposite Hydrogels for Mucoadhesive, *J. Appl. Polym. Sci.* 2941–2934 (2004) 91. doi:10.1002/app.13499.
- [89] F. Ullah, M.B.H. Othman, F. Javed, Z. Ahmad, H.Md. Akil, Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review, *Mater. Sci. Eng. C.* 433–414 (2015) 57. doi:10.1016/j.msec.2015.07.053.
- [90] P. Li, N.H. Kim, Siddaramaiah, J.H. Lee, Swelling Behavior of Polyacrylamide/Laponite Clay Nanocomposite Hydrogels: pH-sensitive Property, *Compos. Part B Eng.* –275 (2009) 40 283. doi:10.1016/j.compositesb.2009.01.001.
- [91] B.D. Ratner, ed., *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, 2nd ed, Elsevier Academic Press, Amsterdam ; Boston, 2004.
- [92] N.A. Peppas, J.Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer, Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology, *Adv. Mater.* 1360–1345 (2006) 18. doi:10.1002/adma.200501612.
- [93] M.F. Akhtar, M. Hanif, N.M. Ranjha, Methods of Synthesis of Hydrogels ... A Review, *Saudi Pharm. J.* 559–554 (2016) 24. doi:10.1016/j.jsps.2015.03.022.
- [94] A. Memic, H.A. Alhadrami, M.A. Hussain, M. Aldhahri, F. Al Nowaiser, F. Al-Hazmi, R. Oklu, A. Khademhosseini, Hydrogels 2.0: Improved Properties with Nanomaterial Composites for Biomedical Applications, *Biomed. Mater.* 014104 (2015) 11. doi:014104/1/11/6041-1748/10.1088.
- [95] W.-F. Su, *Principles of Polymer Design and Synthesis*, 2013. doi:-642-3-978/10.1007 2-38730.
- [96] K. Haraguchi, H.-J. Li, Control of the Coil-to-Globule Transition and Ultrahigh Mechanical Properties of PNIPA in Nanocomposite Hydrogels, *Angew. Chem. Int. Ed.* 6504–6500 (2005) 44. doi:10.1002/anie.200502004.
- [97] Hydrogels, Cross linking, Gel, Polymer, (n.d.) 8.
- [98] R. Panahi, M. Baghban-Salehi, Protein-

- Based Hydrogels, in: Md.I.H. Mondal (Ed.), *Cellul.-Based Superabsorbent Hydrogels*, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 40–1. doi:-76573-319-3-978/10.1007 1-52_0.
- [99] S. Rahimi, M. Habibian, M.B. Salehi, Effect of Polymer Molar Mass and Montmorillonite Content on Polymer Flooding Using a Glass Micromodel, *Appl. Clay Sci.* 195–186 (2018) 163. doi:10.1016/j. clay.2018.07.029.
- [100] C. Zareie, M.V. Sefti, A.R. Bahramian, M.B. Salehi, A Polyacrylamide Hydrogel for Application at high Temperature and Salinity Tolerance in Temporary Well Plugging, Iran. *Polym. J.* 587–577 (2018) 27. doi:10.1007/ s5-0634-018-13726.
- [101] C.-F. Kuan, C.-H. Chen, H.-C. Kuan, K.-C. Lin, C.-L. Chiang, H.-C. Peng, Multi-walled Carbon Nanotube Reinforced Poly (l-lactic acid) Nanocomposites Enhanced by Water-Crosslinking Reaction, *J. Phys. Chem. Solids.* 1402–1399 (2008) 69. doi:10.1016/j. jpcs.2007.10.061.
- [102] A. Mousavi Moghadam, M. Baghban Salehi, Enhancing Hydrocarbon Productivity Via Wettability Alteration: A Review on the Application of Nanoparticles, *Rev. Chem. Eng.* 563–531 (2019) 35. doi:10.1515/ revce0105-2017-.
- [103] S. Rajaei, M. Baghban Salehi, A. Mousavi Moghadam, M. Vafaie Sefti, S. Mohammadi, Nanocomposite Hydrogels Adsorption: Experimental Investigation and Performance on Sandstone Core, *J. Pet. Sci. Eng.* 941–934 (2017) 159. doi:10.1016/j. petrol.2017.08.034.
- [104] A.M. Salgueiro, A.L. Daniel-da-Silva, S. Fateixa, T. Trindade, κ -Carrageenan Hydrogel Nanocomposites with Release Behavior Mediated by Morphological Distinct Au Nanofillers, *Carbohydr. Polym.* (2013) 91 109–100. doi:10.1016/j.carbpol.2012.08.004.
- [105] S. Scognamiglio, V. Alzari, D. Nuvoli, J. Illescas, S. Marceddu, A. Mariani, Thermoresponsive Super Water Absorbent Hydrogels Prepared by Frontal Polymerization of N-isopropyl Acrylamide and -3Sulfopropyl Acrylate Potassium Salt, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 1234–1228 (2011) 49. doi:10.1002/pola.24542.
- [106] Y.D. Cerda-Sumbarda, I. Zapata-Gonzalez, A. Licea-Claverie, A. Zizumbo-Lopez, L. F. Ramos-de Valle, A. Espinoza-Martínez, Poly(hexylacrylate) Core -Poly(ethyleneglycol methacrylate) Shell Nanogels as Fillers for Poly(-2hydroxyethyl methacrylate) Nanocomposite Hydrogels, *Polym. Eng. Sci.* 59 181–170 (2019). doi:10.1002/pen.24884.
- [107] M. Capurro, F. Barberis, Evaluating the Mechanical Properties of Biomaterials, in: *Biomater. Bone Regen.*, Elsevier, 2014: pp. 323–270. doi:9780857098104.2.270/10.1533.
- [108] J. Mewis, N.J. Wagner, *Colloidal Suspension Rheology*, Cambridge University Press, Cambridge, 2011. doi:10.1017/ CB09780511977978.
- [109] M.B. Salehi, A.M. Moghadam, Rheological Study of Polyacrylamide Hydrogels in Harsh Reservoir Condition for Water Shutoff, (n.d.) 8.
- [110] A. Hajipour, M. Baghban Salehi, M. Vafaie Sefti, A. Heidari, Experimental Study of Polyacrylamide Gel in Close-In Well Operation, *Polym. Adv. Technol.* 1286–1278 (2018) 29. doi:10.1002/pat.4239.
- [111] W. Zhao, H. Xu, Y. Liu, J. Xu, R. Luan, X. Feng, Temperature-Dependent Transmittance Nanocomposite Hydrogel with High Mechanical Strength and Controllable Swelling Memory Behavior, *Eur. Polym. J.* 333–328 (2019) 112. doi:10.1016/j. eurpolymj.2019.01.026.
- [112] K. Haraguchi, T. Takehisa, M. Ebato, Control of Cell Cultivation and Cell Sheet Detachment on the Surface of Polymer/Clay Nanocomposite Hydrogels, *Biomacromolecules.* 3275–3267 (2006) 7. doi:10.1021/bm060549b.
- [113] F. Fiorini, E.A. Prasetyanto, F. Taraballi, L. Pandolfi, F. Monroy, I. López-Montero, E. Tasciotti, L. De Cola, Nanocomposite Hydrogels as Platform for Cells Growth, Proliferation, and Chemotaxis, *Small.* 4893–4881 (2016) 12. doi:10.1002/sml.201601017.
- [114] T. Dvir, B.P. Timko, M.D. Brigham, S.R. Naik, S.S. Karajanagi, O. Levy, H. Jin, K.K. Parker, R. Langer, D.S. Kohane, Nanowired Three-Dimensional Cardiac Patches, *Nat. Nanotechnol.* 725–720 (2011) 6. doi:10.1038/ nnano.2011.160.
- [115] M. Kheirabadi, R. Bagheri, K. Kabiri, Swelling and Mechanical Behavior of Nanoclay Reinforced Hydrogel: Single Network vs. Full

- Interpenetrating Polymer Network, Polym. Bull. 1681–1663 (2015) 72. doi:10.1007/s-1362-015-00289z.
- [116] X. Su, B. Chen, Tough, Resilient and pH-Sensitive Interpenetrating Polyacrylamide/Alginate/Montmorillonite Nanocomposite Hydrogels, Carbohydr. Polym. (2018) 197 507–497.
- [117] S. Ahadian, J. Ramón-Azcón, M. Estili, X. Liang, S. Ostrovidov, H. Shiku, M. Ramalingam, K. Nakajima, Y. Sakka, H. Bae, T. Matsue, A. Khademhosseini, Hybrid Hydrogels Containing Vertically Aligned Carbon Nanotubes with Anisotropic Electrical Conductivity for Muscle Myofiber Fabrication, Sci. Rep. 4271 (2014) 4.
- [118] A. Tripathi, S. Saravanan, S. Pattnaik, A. Moorthi, N.C. Partridge, N. Selvamurugan, Bio-composite Scaffolds Containing Chitosan/Nano-Hydroxyapatite/Nano-Copper-Zinc for Bone Tissue Engineering, Int. J. Biol. Macromol. 299–294 (2012) 50. doi:10.1016/j.ijbiomac.2011.11.013.
- [119] C. Chang, N. Peng, M. He, Y. Teramoto, Y. Nishio, L. Zhang, Fabrication and Properties of Chitin/Hydroxyapatite Hybrid Hydrogels as Scaffold Nano-Materials, Carbohydr. Polym. 13–7 (2013) 91. doi:10.1016/j.carbpol.2012.07.070.
- [120] S.A. Meenach, J.Z. Hilt, K.W. Anderson, Poly(ethylene glycol)-based Magnetic Hydrogel Nanocomposites for Hyperthermia Cancer Therapy, Acta Biomater. 1046–1039 (2010) 6. doi:10.1016/j.actbio.2009.10.017.
- [121] Y. Cerda, I. Zapata-González, A. Licea-Claveríe, A. Zizumbo-Lopez, L. Ramos, A. Espinoza-Martínez, Poly(hexylacrylate) Core-Poly(ethyleneglycol methacrylate) Shell Nanogels as Fillers for Poly(-2hydroxyethyl methacrylate) Nanocomposite Hydrogels, 2018. doi:10.1002/pen.24884.
- [122] A. Barati, Z. Eskandari, S.T. Miri, M. Asgari, Removal of Fluoride Ion from Aqueous Solution by Nanocomposite Hydrogel Based on Starch/Sodium Acrylate/Nano Aluminum Oxide, Sci. Technol. 26 (n.d.) 391–381.
- [123] M. Zhong, Y.-T. Liu, X.-M. Xie, Self-healable, Super Tough Graphene Oxide-Poly(acrylic acid) Nanocomposite Hydrogels Facilitated by Dual Cross-Linking Effects Through Dynamic Ionic Interactions, J. Mater. Chem. B. 4008–4001 (2015) 3. doi:10.1039/C5TB00075K.
- [124] G. Deen, V. Chua, Synthesis and Properties of New “Stimuli” Responsive Nanocomposite Hydrogels Containing Silver Nanoparticles, Gels. 134–117 (2015) 1. doi:10.3390/gels1010117.
- [125] W.L. Hom, S.R. Bhatia, Significant Enhancement of Elasticity in Alginate-Clay Nanocomposite Hydrogels with PEO-PPO-PEO Copolymers, Polymer. 175–170 (2017) 109. doi:10.1016/j.polymer.2016.12.058.
- [126] Q.-B. Wei, F. Fu, Y.-Q. Zhang, L. Tang, Preparation, Characterization, and Antibacterial Properties of pH-Responsive P(MMA-co-MAA)/Silver Nanocomposite Hydrogels, J. Polym. Res. 349 (2014) 21. doi:10.1007/s4-0349-013-10965.
- [127] C. Shao, M. Wang, H. Chang, F. Xu, J. Yang, A Self-Healing Cellulose Nanocrystal-Poly(ethylene glycol) Nanocomposite Hydrogel via Diels-Alder Click Reaction, ACS Sustain. Chem. Eng. 6174–6167 (2017) 5. doi:10.1021/acssuschemeng.7b01060.
- [128] G. Gao, G. Du, Y. Sun, J. Fu, Self-Healable, Tough, and Ultrastretchable Nanocomposite Hydrogels Based on Reversible Polyacrylamide/Montmorillonite Adsorption, ACS Appl. Mater. Interfaces. –5029 (2015) 7 5037. doi:10.1021/acsami.5b00704.
- [129] Q. Wang, J.L. Mynar, M. Yoshida, E. Lee, M. Lee, K. Okuro, K. Kinbara, T. Aida, High-Water-Content Mouldable Hydrogels by Mixing Clay and a Dendritic Molecular Binder, Nature. 339 (2010) 463.
- [130] A. Servant, V. Leon, D. Jasim, L. Methven, P. Limousin, E.V. Fernandez-Pacheco, M. Prato, K. Kostarelos, Graphene-Based Electroresponsive Scaffolds as Polymeric Implants for On-Demand Drug Delivery, Adv. Healthc. Mater. 1343–1334 (2014) 3. doi:10.1002/adhm.201400016.
- [131] W. Zhao, K. Odelius, U. Edlund, C. Zhao, A.-C. Albertsson, In Situ Synthesis of Magnetic Field-Responsive Hemicellulose Hydrogels for Drug Delivery, Biomacromolecules. (2015) 16 2528–2522. doi:10.1021/acs.biomac.5b00801.
- [132] A. Karimi, W.M.A. Wan Daud, Materials, Preparation, and Characterization of PVA/MMT Nanocomposite Hydrogels: A Review, Polym. Compos. 1102–1086 (2017) 38. doi:10.1002/pc.23671.
- [133] S. Liu, M. Huang, Preparation and Properties of Graphene Oxide Modified

- Nanocomposite Hydrogels, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 012017 (2014) 62. doi:899-1757/10.1088X/012017/1/62.
- [134] A.K. Gaharwar, S.A. Dammu, J.M. Canter, C.-J. Wu, G. Schmidt, Highly Extensible, Tough, and Elastomeric Nanocomposite Hydrogels from Poly(ethylene glycol) and Hydroxyapatite Nanoparticles, *Biomacromolecules*. (2011) 12 1650–1641. doi:10.1021/bm200027z.
- [135] A.K. Gaharwar, C. Rivera, C.-J. Wu, B.K. Chan, G. Schmidt, Photocrosslinked Nanocomposite Hydrogels from PEG and Silica Nanospheres: Structural, Mechanical and Cell Adhesion Characteristics, *Mater. Sci. Eng. C*. 1807–1800 (2013) 33. doi:10.1016/j.msec.2012.12.099.
- [136] S. Zhong, L.Y.L. Yung, Enhanced Biological Stability of Collagen with Incorporation of PAMAM Dendrimer, *J. Biomed. Mater. Res. A*. 91A (122–114 (2009. doi:10.1002/jbm.a.32188.
- [137] M. Rasoulzadeh, H. Namazi, Carboxymethyl Cellulose/Graphene Oxide Bio-Nanocomposite Hydrogel beads as Anticancer Drug Carrier Agent, *Carbohydr. Polym.* 326–320 (2017) 168. doi:10.1016/j.carbpol.2017.03.014.
- [138] G.R. Mahdavinia, A. Afzali, H. Etemadi, H. Hoseinzadeh, Magnetic/pH-Sensitive Nanocomposite Hydrogel based Carboxymethyl Cellulose -g- Polyacrylamide/ Montmorillonite for Colon Targeted Drug Delivery, *Nanomedicine Res. J.* 2017) 2). doi:10.22034/nmrj.2017.58964.1058.
- [139] H.-P. Cong, P. Wang, S.-H. Yu, Stretchable and Self-Healing Graphene Oxide-Polymer Composite Hydrogels: A Dual-Network Design, 2013. doi:10.1021/cm401919c.
- [140] A. López-Noriega, C.L. Hastings, B. Ozbakir, K.E. O'Donnell, F.J. O'Brien, G. Storm, W.E. Hennink, G.P. Duffy, E. Ruiz-Hernández, Hyperthermia-Induced Drug Delivery from Thermosensitive Liposomes Encapsulated in an Injectable Hydrogel for Local Chemotherapy, *Adv. Healthc. Mater.* (2014) 3 859–854. doi:10.1002/adhm.201300649.
- [141] R. Seyrani, G.B. Marandi, Carrageenan-based Hydrogel Nanocomposites Prepared in Presence of Carbon Nanotubes and Their Adsorption of Brilliant Green, *Iran J Polym Sci TechnolPersian*. 517–528 (2016) 28.
- [142] J. Wang, W. Wu, Swelling Behaviors, Tensile Properties and Thermodynamic Studies of Water Sorption of -2hydroxyethyl methacrylate/epoxy methacrylate Copolymeric Hydrogels, *Eur. Polym. J.* –1143 (2005) 41 1151. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.11.034.
- [143] G. Mahdavinia, A. Baghban, S. Zorofi, A. Massoudi, Kappa-Carrageenan Biopolymer-Based Nanocomposite Hydrogel and Adsorption of Methylene Blue Cationic Dye from Water, 2014.
- [144] M. Çelik, M. Önal, Synthesis and Characterization of Poly(glycidyl methacrylate)/Na-Montmorillonite Nanocomposites: Synthesis and Characterization of PGMA/NA-MMT Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* (2004) 94 1538–1532. doi:10.1002/app.21075.
- [145] M. Aflaki Jalali, A. Dadvand Koohi, M. Sheykhan, Experimental Study of the Removal of Copper Ions using Hydrogels of Xanthan, -2acrylamido-2-methyl-1-propane Sulfonic Acid, Montmorillonite: Kinetic and Equilibrium Study, *Carbohydr. Polym.* 132–124 (2016) 142. doi:10.1016/j.carbpol.2016.01.033.
- [146] H. Hosseinzadeh, S. Zoroufi, G.R. Mahdavinia, Study on Adsorption of Cationic dye on Novel Kappa-Carrageenan/Poly(vinyl alcohol)/Montmorillonite Nanocomposite Hydrogels, *Polym. Bull.* 1363–1339 (2015) 72. doi:10.1007/s5-1340-015-00289.
- [147] F. Shakib, A. Dadvand Koohi, A. Kamran Pirzaman, Adsorption of Methylene Blue by Using Novel Chitosan-g-Itaconic Acid/ Bentonite Nanocomposite – Equilibrium and Kinetic Study, *Water Sci. Technol.* (2017) 75 1943–1932. doi:10.2166/wst.2017.077.
- [148] W. Kong, M. Chang, C. Zhang, X. Liu, B. He, J. Ren, Preparation of Xylan-g-/P(AA-co-AM)/GO Nanocomposite Hydrogel and its Adsorption for Heavy Metal Ions, *Polymers*. 11 621 (2019). doi:10.3390/polym11040621.
- [149] Y. Yu, G. Zhang, L. Ye, Preparation and Adsorption Mechanism of Polyvinyl Alcohol/Graphene Oxide-Sodium Alginate Nanocomposite Hydrogel with High Pb(II) Adsorption Capacity, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 47318 (2019). doi:10.1002/app.47318.
- [150] B. Rahnama, H. Baniasadi, M. Lotfi, Fabrication of PVA/Gr/TiO₂ Adsorbent and Study of its Application in Removal of Malachite Green, *Mdrsjrns*. 68–59 (2019) 3.
- [151] H. Zhu & X. Yao Synthesis and

Characterization of Poly(Acrylamide-co-2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid)/Kaolin Superabsorbent Composite, Journal of Macromolecular Science, Part A, ,(2013) ,50:2 184-175, DOI:10601325.2013.74189/10.1080 1

[152] C. Zareie, M. Vafaei, A.R. Bahramian, M. Baghban Salehi, Investigation of the Performance of Silica Nanoparticles in Increasing the Strength of a Polymer Gel Prepared by Polyacrylamide in Oil Well Condition, Mdrsjrns. 49-39 (2018) 1.