Research Paper

Fabrication and characterization of a polyacrylamide hydrogel nanocomposite crosslinked with ZIF-8 at room temperature and investigation of the effect of these MOFs on enhancing the mechanical properties of the hydrogel

Sedigheh Tatian[1], HamidReza Mohammadian Semnani[2*], Sedigheh Zeinali[3]

1-Ph.D. Candidate, Nanomaterials Department, Faculty of Nanotechnology, Campus of New Sciences and Technologies, Semnan University, Semnan, Iran.

Address: Faculty of Nanotechnology, Campus of New Sciences and Technologies, Semnan University, Semnan, Iran.
Postal code: 45399-35196.
Tell: +98(23)31535400
Fax: +98(23)33335404
Email: s_tatian@semnan.ac.ir

2-Professor, Department of Metal Forming, Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.

Address: Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Semnan University, Semnan, Iran.
Postal code: 35131-19111.
Tell: +98(23)31533880
Fax: +98(23)31539535
Email: hmohammadian@semnan.ac.ir

3-Associate Professor, Department of Nano Chemical Engineering**,** Faculty of New Technologies, Shiraz University, Shiraz, Iran.

Address: Faculty of New Technologies, Shiraz University, Shiraz, Iran.
Postal code: 71946-84334.
Tell: +98(71)36139664
Fax: +98(71)36139664
Email: zeinali@shirazu.ac.ir

***Corresponding author:** HamidReza Mohammadian Semnani

Abstract

Introduction: Hydrogels, as hydrophilic polymer networks have widespread applications in medical fields and engineering domains due to their biocompatibility and flexibility. However, their mechanical weaknesses have limited their use in load-bearing applications. In this study, ZIF-8 was used as a nanofiller in a polyacrylamide (PAAm) hydrogel matrix. The synthesis of ZIF-8 at room temperature was cost-effective and compatible with mild conditions.

Method: SEM, XRD and FTIR techniques and their underlying principles can be used to the study of MOF-hydrogel composites. Also, the mechanical properties of nanocomposite hydrogels are determined by analyzing the stress-strain curves.

Findings: SEM and XRD analyses confirmed that ZIF-8 was well-distributed within the polymer matrix without compromising its crystalline structure. Additionally, FTIR spectra revealed physical interactions between the nanoparticles and polymer chains. Mechanical tests demonstrated the addition of just 3 wt% ZIF-8 led to a 3000% increase in compressive strength compared to the pure hydrogel. Furthermore, samples containing less than 10 wt% ZIF-8 withstood compressive strains exceeding 90% without fracture, indicating a retention of flexibility alongside enhanced strength. This improvement is attributed to the reinforcing effect of the nanoparticles and the uniform stress distribution within the polymer network. The findings of this study prove that incorporating hydrogels with metal-organic frameworks like ZIF-8 can significantly mitigate their mechanical limitations.

Keywords: Hydrogels, Nanocomposites, Metal-Organic Frameworks, ZIF-8, Compressive Strength.

Extended Abstract

Introduction

Hydrogels are three-dimensional polymer networks capable of absorbing large amounts of water while maintaining their structure. Due to their unique properties, they are widely used in engineering, medicine, pharmaceuticals, and biotechnology (1,2). However, their weak mechanical properties limit their applications, especially in load-bearing scenarios (3).

To address this, researchers have developed methods to enhance hydrogels, including double-network hydrogels, nanocomposite hydrogels, hydrogen-bond-reinforced hydrogels, and microgel-reinforced hydrogels (4). Among these, hydrogel-based nanocomposites have gained attention, where polymer networks are combined with nanofillers to improve mechanical performance.

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are porous crystalline materials formed via coordination bonds between metal nodes and organic linkers. Their high porosity, tunability, and stability make them ideal nanofillers (16). Recent studies highlight their role in enhancing hydrogel mechanical properties:

In 2019, Liu and et al. utilized ZIF-67 and UiO-66, as effective nanofillers to enhance the mechanical properties of acrylamide hydrogels. Experiments demonstrated that by adding 10 wt% of ZIF-67 and UiO-66 MOFs, the tensile stress reached 56 and 98 kPa, respectively, compared to unfilled hydrogels with a tensile stress of 18 kPa, indicating a remarkable increase in the tensile strength of the samples (18).

In 2020, Su and et al. developed Methacrylamide/polyacrylamide-MIL-101 (MAAm/PAAm-MIL-101) nanocomposite hydrogels with flexibility and compressibility, featuring a net-like microstructure. These MOF-reinforced hydrogels could withstand up to 500% tensile strain and 90% compressive strain without failure in the system (19).

In 2021, Wang and et al. designed a composite of gelatin methacrylate hydrogels and copper-nicotinic acid (Cu-NA) MOFs. The experimental results revealed that the presence of just 3% MOFs could prevent sample failure under compressive stress (20).

This study focuses on synthesizing and characterizing a polyacrylamide (PAAm) hydrogel nanocomposite reinforced with ZIF-8 nanoparticles. The objective is to investigate the impact of ZIF-8 incorporation on the mechanical properties of the hydrogel, particularly compressive strength and elasticity.

Materials and Methods

Materials

Zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), 2-methylimidazole (Hmim), ammonium hydroxide (NH_4OH), methanol, acrylamide (AM), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), N,N-methylene bis acrylamide (MBAA), ammonium persulfate (APS), and N,N,N',N'-tetra methyl ethylene diamine (TEMED) were used without further purification.

Synthesis of ZIF-8 Nanoparticles

ZIF-8 nanoparticles were synthesized via a room-temperature solution reaction. Aqueous solutions of $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and Hmim in NH_4OH were mixed, resulting in a milky suspension. After crystallization, the product was centrifuged, washed with deionized water and methanol, and dried at room temperature (23) .

Preparation of PAAm/ZIF-8 Nanocomposite Hydrogel

A precursor solution containing AM, HEA, MBAA, and APS was prepared. Different weight percentages (1–9 wt%) of ZIF-8 were dispersed into the solution. TEMED was added as a catalyst, and the mixture was transferred into cylindrical molds, allowing gelation at room temperature (17) .

Characterization of MOF-Hydrogel Composites

For MOFs, common techniques include: SEM for visualizing the structure, XRD for studying the crystallinity of the MOF, FTIR for confirming the functional groups of organic linkers. These methods and their underlying principles can also be extended to the study of MOF-hydrogel composites.

Mechanical Properties of Nanocomposite Hydrogels

Understanding the mechanical properties of nanocomposite hydrogels is crucial before deploying them as stress-bearing components in real-world biomedical or engineering applications. For soft materials like hydrogels and hydrogel-based composites, tensile/compressive properties and fracture behavior are of particular importance.

Findings and Discussion

SEM Test Results

The ZIF-8 synthesized in this study exhibited a cubic structure with a nearly uniform size (Figures 2a and 2b). Based on the SEM images, the diameter of ZIF-8 crystals ranged from 996 to 1027 nm, with an average diameter of 1010 nm (Figures 2a and 2b). The SEM images in Figures 2d, 2e, and 2f display the cross-section of the PAAm/ZIF-8 composite at different magnifications. These images confirm the presence of

ZIF-8 crystals on the surface of the PAAm hydrogel. Additionally, they reveal that the internal structure of the PAAm/ZIF-8 composite is densely packed with ZIF-8 particles.

XRD Test Results

Figure 3 presents the XRD patterns of the samples studied in this research. The XRD pattern of ZIF-8 showed diffraction peaks (2θ) at angles of 7.4°, 10.4°, 12.7°, 14.7°, 16.4°, 18.0°, 19.5°, 22.1°, 24.5°, 26.7°, and 29.6°, corresponding to the (011), (002), (112), (022), (013), (222), (123), (114), (233), (134), and (044) crystal planes of ZIF-8, respectively (26,27). Furthermore, comparing the XRD pattern of the PAAm/ZIF-8 composite with that of pure ZIF-8, it is evident that the crystalline structure of ZIF-8 remains intact within the composite, as confirmed by our XRD results (Figure 3).

FTIR Test Results

The FTIR spectra of the PAAm/ZIF-8 composite (Figure 4) exhibited two broad peaks at 3375 cm^{-1} and 3191 cm^{-1}, attributed to primary amines (R-NH_2) and secondary amines (R-NH-R) in PAAm, respectively. A peak at 1655 cm^{-1} was assigned to the carbonyl group (C=O) in PAAm. The imidazolate rings of ZIF-8 in the composite showed peaks at 1422 cm^{-1} (ring stretching) and 1322 cm^{-1} (aromatic C-N-H). Additionally, peaks at 1014 cm^{-1} and 759 cm^{-1} were attributed to C-N bending and C-H vibrations, respectively. A peak at 421 cm^{-1} corresponded to the Zn-N bond (27).

Mechanical Properties Evaluation

For the composite with 3.6 wt% ZIF-8, the compressive strength reached 1929 kPa, whereas 2.0 wt% ZIF-8 yielded 921 kPa—an over 100% increase with just a 1.5 wt% rise in ZIF-8 content. Notably, pure PAAm hydrogel had a compressive strength of only 62 kPa, meaning that adding ~3.5 wt% ZIF-8 led to a >3000% enhancement.

This mechanical improvement is attributed to molecular interactions between ZIF-8 and PAAm. The imidazolate groups in ZIF-8 form strong electrostatic and hydrogen bonds with PAAm chains, increasing crosslinking density and stability. These interactions restrict polymer chain mobility, preventing structural degradation under mechanical load. The extensive hydrogen-bonded network enhances mechanical performance (16-18).

Moreover, composites with higher ZIF-8 content (3.8–9 wt%) exhibited no fracture, demonstrating high flexibility and compressibility. They endured over 90% compressive strain without failure and fully recovered upon load removal (Figure 7).

Conclusion

This study successfully developed a ZIF-8 reinforced PAAm hydrogel nanocomposite with significantly improved mechanical properties. The addition of 3.6 wt% ZIF-8 increased compressive strength by 3000%, while higher loadings (up to 9 wt%) enabled high elasticity (>90% strain recovery). The strong interfacial interactions between ZIF-8 and PAAm contributed to the superior mechanical performance. These findings suggest that PAAm/ZIF-8 nanocomposites are promising for load-bearing biomedical applications, such as tissue engineering and wound dressings. Future work will explore biological compatibility and application-specific performance.

Ethical Considerations Adherence to Research Ethics Principles

The participation of individuals in this study was voluntary and based on their informed consent.

Funding

This research was conducted at the personal expense of the authors and with financial support from the University of Semnan for doctoral projects.

Authors' Contributions

Conducting experiments: Sedigheh Tatian

Data and results analysis: Sedigheh Tatian, Hamidreza Mohammadian Semnani, Sedigheh Zeinli

Final writing: Sedigheh Tatian, Hamidreza Mohammadian Semnani, Sedigheh Zeinli

Conflict of Interest

According to the authors, this article has no conflicts of interest.

مقاله پژوهشی

ساخت و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت هیدروژلی پلی‌اکریل‌آمید اتصال عرضی داده شده با چارچوب فلز-آلی زیف-۸ (ZIF-8) در دمای اتاق و بررسی اثر حضور این چارچوب‌های فلز-آلی در افزایش خصوصیات مکانیکی هیدروژل

نام نویسندگان: صدیقه طاطیان۱، حمیدرضا محمدیان سمنانی۲*، صدیقه زینلی۳

۱. دانشجوی دکتری، گروه نانو مواد، دانشکده نانو فناوری، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

نشانی: دانشکده نانوفناوری، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه سمنان، ایران. کدپستی: ۳۵۱۹۶-۴۵۳۹۹

تلفن: ۰۰+۹۸(۲۳)۳۱۵۳۵۴۰۰

نمابر: ۰۴+۹۸(۲۳)۳۳۳۳۵۴۰۴

پست الکترونیکی: s_tatian@semnan.ac.ir

۲. استاد، گروه شکل دهی فلزات، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران.

نشانی: دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، ایران. کدپستی: ۱۹۱۱۱-۳۵۱۳۱

تلفن: ۸۸۰+۹۸(۲۳)۳۱۵۳۳۸۸۰

نمابر: ۳۵+۹۸(۲۳)۳۱۵۳۹۵۳۵

پست الکترونیکی: hmohammadian@semnan.ac.ir

۳. دانشیار، گروه نانو مهندسی شیمی، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

نشانی: دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه شیراز، ایران. کدپستی: ۷۱۹۴۶-۸۴۳۳۴

تلفن: ۶۴+۹۸(۷۱)۳۶۱۳۹۶۶۴

نمابر: ۶۴+۹۸(۷۱)۳۶۱۳۹۶۶۴

پست الکترونیکی: zeinali@shirazu.ac.ir

*** نویسنده مسئول:** دکتر حمیدرضا محمدیان سمنانی

hmohammadian@semnan.ac.ir

چکیده

مقدمه: هیدروژل‌ها به‌عنوان شبکه‌های پلیمری آب‌دوست، به دلیل زیست‌سازگاری و انعطاف‌پذیری کاربردهای گسترده‌ای در حوزه‌های پزشکی و مهندسی دارند. با این حال، ضعف در خواص مکانیکی، استفاده از آن‌ها را در کاربردهای مبتنی بر تحمل بار محدود کرده است. یکی از راهکارهای پژوهشگران برای غلبه بر این چالش، استفاده از نانوپرکننده‌ها است که در میان آن‌ها، چارچوب‌های فلز–آلی (MOFs) گزینه‌ای امیدوارکننده هستند.

روش: در این مطالعه، از ZIF-8 به‌عنوان نانوپرکننده در ماتریس هیدروژل پلی‌آکریل‌آمید (PAAm) استفاده شد. روش سنتز ZIF-8 در دمای اتاق، مقرون‌به‌صرفه و سازگار با شرایط ملایم بود.

یافته‌ها: آنالیزهای SEM و XRD تأیید کردند که ZIF-8 بدون تخریب ساختار کریستالی خود، به‌خوبی در ماتریس پلیمری توزیع شده است. همچنین، طیف‌های FTIR برهمکنش‌های فیزیکی بین نانوذرات و زنجیره‌های پلیمری را نشان دادند .هم‌چنین نتایج آزمون‌های مکانیکی بهبود چشم‌گیری را در استحکام کامپوزیت‌ها گزارش کردند. افزودن تنها ۳ درصد وزنی ZIF-8 منجر به افزایش ۳۰۰۰ درصدی استحکام فشاری نسبت به هیدروژل خالص شد. علاوه بر این، نمونه‌های حاوی کمتر از ۱۰ درصد وزنی ZIF-8 توانستند کرنش‌های فشاری بالای ۹۰ درصد را بدون شکست تحمل کنند، که نشان‌دهنده حفظ انعطاف‌پذیری همراه با استحکام است. این بهبود به دلیل اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات و توزیع یکنواخت تنش در شبکه پلیمری است.

نتیجه گیری: یافته‌های این پژوهش ثابت می‌کند که ترکیب هیدروژل‌ها با چارچوب‌های فلز–آلی مانند ZIF-8 می‌تواند محدودیت‌های مکانیکی آن‌ها را به‌طور قابل‌توجهی کاهش دهد. این راهبرد نه تنها کاربرد هیدروژل‌ها را در شرایط تحمل بار گسترش می‌دهد، بلکه امکان طراحی مواد نرم با قابلیت‌های چندمنظوره را نیز فراهم می‌کند.

واژه‌های کلیدی: هیدروژل‌ها، نانوکامپوزیت‌ها، چارچوب‌های فلز–آلی، ZIF-8، استحکام فشاری.

مقدمه

هیدروژل‌ها شبکه‌های پلیمری سه‌بعدی هستند که قابلیت جذب مقادیر زیادی آب در ساختار شبکه‌ای خود داشته و شکل پذیرند. این شبکه‌های سه بعدی آب‌دوست، دارای اتصالات عرضی هستند که در تماس با آب متورم شده، اما حل نمی شوند. این مواد به‌دلیل خواص منحصر به فرد از جمله انعطاف‌پذیری، زیست‌سازگاری و قابلیت تنظیم خواص فیزیکی و شیمیایی در حوزه‌های مهندسی، پزشکی، داروسازی و زیست‌فناوری کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده‌اند (۲,۱). با این حال استفاده از آن‌ها به‌دلیل خصوصیات مکانیکی ضعیف، تبدیل به یک چالش اساسی شده است و همین مسئله می‌تواند دامنه کاربرد آن‌ها را به شدت محدود کند؛ زیرا برای کاربردهای تحمل بار در شرایط مختلف استفاده، داشتن خواص مکانیکی مناسب از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد (۳).

محققان برای حل این مشکل به سراغ توسعه‌ی هیدروژل‌ها رفته و تا به امروز جهت رفع آن و بهبود استحکام ساختاری و پایداری حرارتی، روش‌های مختلفی نظیر ساخت هیدروژل‌های با شبکه‌ی دوگانه، هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی، هیدروژل‌های تقویت شده با پیوند هیدروژنی و هم‌چنین هیدروژل‌های تقویت شده با میکروژل پیشنهاد و مورد استفاده قرار گرفته است (۴).

همان‌طور که در بالا اشاره شد یکی از روش‌های پیشنهادی ارائه شده جهت بهبود رفتار مکانیکی هیدروژل‌ها –که نویسندگان این مقاله نیز توجه خود را به آن معطوف نموده‌اند– ساخت نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی هیدروژل می‌باشد. در این نوع از هیدروژل‌ها شبکه‌های هیدروژل و نانوپرکننده‌ها با هم ترکیب شده و تعامل بین زنجیره‌های پلیمری و نانوپرکننده‌ها موجب بهبود عملکرد هیدروژل‌های خالص می‌شود.

با انتخاب مواد تشکیل‌دهنده، نانوپرکننده‌ها و پلیمرهای آب‌دوست، می‌توان انواع مختلفی از این نانوکامپوزیت‌ها را تولید کرد. در سال‌های اخیر پیشرفت‌های قابل توجهی در زمینه‌ی طراحی و ساخت این دسته از مواد صورت گرفته است که رایج‌ترین روش‌های ساخت با توزیع یکنواخت نانوپرکننده‌ها سه مورد زیر می‌باشند: ۱– ژل‌شدن سوسپانسیون نانوپرکننده‌ها، ۲– تشکیل نانوذرات واکنشی درون یک هیدروژل از پیش ساخته‌شده، و ۳– اتصال عرضی فیزیکی با استفاده از نانوپرکننده‌ها در تشکیل هیدروژل (۶,۵).

نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی را می‌توان در فضای طراحی گسترده‌ای برای دستیابی به خواص برتر تنظیم کرد. برای ساخت مواد مذکور طیف وسیعی از نانوپرکننده‌های آلی و معدنی قابل استفاده هستند. این نانوپرکننده‌ها می‌توانند به اشکال مختلف در سیستم کامپوزیت حضور داشته باشند. علاوه بر این، شبکه سازنده هیدروژل می‌تواند از پلیمرهای مصنوعی یا طبیعی تشکیل شود و این شبکه به‌صورت شیمیایی یا فیزیکی توسط نانوپرکننده‌ها اتصال عرضی می‌یابد. این دسته از مواد به‌عنوان موادی که به سرعت در حال توسعه هستند، در طیف وسیعی از کاربردهای زیست‌پزشکی و مهندسی، از جمله حسگرها، محرک‌ها، هادی‌ها و پوشش‌ها (۷–۱۰)، تحویل دارو و پانسمان زخم (۱۲,۱۱)، مهندسی بافت و کاربردهای ضد میکروبی (۱۳–۱۵) استفاده شده‌اند. بسیاری از کاربردهای عملی زیست‌پزشکی به نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی چندمنظوره با خواص مکانیکی خوب و تعامل پویا با محیط‌های سلولی نیاز دارند (۱۷).

چارچوب‌های فلز–آلی[1] (MOFs) دسته‌ای از نانومواد هستند که از طریق پیوندهای هماهنگی بین گره‌های فلزی و پیوند دهنده‌های آلی ساخته می‌شوند. این خانواده که از مواد متخلخل بلوری تشکیل شده‌اند به سرعت در حال گسترش بوده و به‌دلیل تخلخل و عملکرد قابل تنظیم، توانایی جذب بالا و پایداری شیمیایی و حرارتی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند (۵). در چند سال اخیر این مواد هیبریدی به‌عنوان نانوپرکننده در ساخت کامپوزیت‌های هیدروژلی مورد توجه محققان قرار گرفتند.

در سال ۲۰۱۹، لیو[2] و همکارانش برای اولین بار رویکرد جدیدی در زمینه هیدروژل‌های با استحکام بالا معرفی کردند. آن‌ها از چارچوب‌های فلز–آلی زیف[3]–۶۷ (ZIF-67) و یو.آی.اُ[4]–۶۶ (UiO-66) به‌عنوان نانوپرکننده‌هایی تأثیرگذار برای بهبود عملکرد مکانیکی هیدروژل‌های اکریل‌آمید[5] بهره گرفتند. آزمایش‌ها نشان داد با افزودن ۱۰ درصد وزنی از MOF های ZIF-67 و UiO-66، تنش کششی به ترتیب ۵۶ و ۹۸ کیلوپاسکال در مقایسه با هیدروژل‌های بدون پرکننده با تنش کششی ۱۸ کیلوپاسکال گزارش شد و افزایش چشم‌گیر در استحکام کششی نمونه‌ها مشاهده گردید (۱۸).

در سال ۲۰۲۰، سو[6] و همکارانش ساخت هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی متا اکریل‌آمید[7]/پلی‌اکریل‌آمید[8]–اِم‌آی‌اِل[9]–۱۰۱ (MAAm/PAAm-MIL-101) با قابلیت انعطاف پذیری و فشردگی با ریزساختار تور–مروارید ارائه کردند. این هیدروژل‌های پر شده با MOF ها توانستند تا ۵۰۰ درصد کرنش کششی و تا ۹۰ درصد کرنش فشاری را بدون تجربه شکست در سیستم تحمل کرده و پس از حذف بار از روی سیستم سریعاً به حالت اولیه بازگردند (۱۹).

---

[1] **M**etal **O**rganic **F**rameworks
[2] Liu
[3] **Z**eolitic **I**midazolate **F**ramework
[4] **Uni**versity of **O**slo
[5] **A**cryl**a**mide
[6] Xu
[7] **M**eth**a**cryl**am**ide
[8] **P**oly**a**cryl**am**ide
[9] **M**atériaux de l'**I**nstitut **L**avoisier

در سال ۲۰۲۱، وانگ[10] و همکارانش کامپوزیتی از هیدروژل ژلاتین متا اکریلات[11] و MOF های مس–اسید نیکوتینیک[12] (Cu-NA) طراحی کردند. نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان داد می‌توان تنها با حضور سه درصد از MOF ها از شکست نمونه‌ها تحت تنش فشاری جلوگیری شود (۲۰).

با این اوصاف می‌توان نانوکامپوزیت‌های MOF–هیدروژل را به‌عنوان دسته‌ی مهمی از خانواده‌ی بزرگ MOF ها و به‌عنوان نسل جدیدی از این مواد معرفی نمود که در سال‌های نه چندان دور دستاوردهای چشمگیری را به دنیا عرضه خواهند کرد (۲۱).

با توجه به این‌که هیدروژل متشکل از یک شبکه سه‌بعدی از پلیمرهای آب‌دوست اتصال‌عرضی‌شده و حاوی مقادیر زیادی آب است که می‌تواند شامل طیف وسیعی از اشکال ساختاری و ترکیبات شیمیایی باشد؛ در زمان استفاده از MOF ها به‌عنوان نانوپرکننده، این شبکه‌های سه‌بعدی شرایطی را فراهم می‌کنند و باعث افزایش پراکندگی MOF ها در ماتریس‌های هیدروژل شده و MOF ها نیز می‌توانند با اجزای هیدروژل تعامل کرده و خواص هیدروژل را تنظیم کنند که این امر می‌تواند منجر به اثر هم افزایی در کامپوزیت MOF–هیدروژل شود (۲۲).

پراکندگی پایدار MOF ها در ماتریس‌های هیدروژل، می‌تواند خواص مکانیکی هیدروژل‌ها را بهبود بخشیده تا استفاده از آن‌ها را برای کاربردهای زیستی مانند بهبود زخم و تحویل دارو امکان‌پذیر گردد.

هدف از تحقیق حاضر استفاده از چارچوب فلز–آلی ZIF-8 در ساخت و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت هیدروژلی پلی‌اکریل‌آمید اتصال عرضی داده شده با این چارچوب فلز–آلی در دمای اتاق و بررسی اثر حضور این MOF ها در افزایش خصوصیات مکانیکی هیدروژل می‌باشد. در اینجا ما در ابتدا ZIF-8 را به‌عنوان نانوپرکننده تولید نموده، سپس از آن‌ها در ساخت در کامپوزیت هیدروژلی بر پایه PAAm استفاده کردیم. ZIF-8 چارچوبی فلز–آلی از دسته‌ی چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی است که در آن گره فلزی از جنس یون‌های روی از طریق اتم‌های نیتروژن به آنیون‌های ایمیدازولات متصل شده است و پایداری شیمیایی و حرارتی قابل توجهی دارد (۲۳).

PAAm یک پلیمر مصنوعی از مونومر آکریل‌آمید بوده که یک هیدروژل بی‌رنگ، غیرسمی، پایدار است و دارای خواص آب‌دوستی، چسبندگی و زیست‌سازگاری می‌باشد (۵). پس از این‌که با انجام و بررسی نتایج آزمون‌های مشخصه‌یابی، از ساخت کامپوزیت مذکور اطمینان حاصل نمودیم به سراغ انجام آزمون مکانیکی رفته و به بررسی نتایج حاصل از آن پرداختیم.

مواد و روش‌ها

مواد

نیترات روی شش آبه ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$)، ۲–متیل‌ایمیدازول (Hmim, $C_4H_6N_2$)، هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH، محلول آبی ۲۵٪)، متانول (CH_3OH، ۹۹/۹٪)، آکریل‌آمید (AM، ≥۹۹٪)، ۲–هیدروکسی‌اتیل آکریلات (HEA، ≥۹۶٪)، N,N–متیلن بیس‌آکریل‌آمید (MBAA، ۹۹٪)، آمونیوم پرسولفات (APS، ≥۹۸٪)، و N,N,N,N–تترامتیل‌اتیلن‌دی‌آمین (TEMED، ≥۹۹/۵٪) از شرکت MilliporeSigma خریداری شدند و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند.

ساخت نانوذرات ZIF-8

نانوذرات ZIF-8 با استفاده از روش واکنش محلول در دمای اتاق تولید شدند. در یک فرآیند معمولی، ۵۹۴ میلی‌گرم $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ در سه میلی‌لیتر آب دیونیزه (DI) حل شد؛ ۳۲۸ میلی‌گرم از Hmim در ۴/۸ میلی‌لیتر محلول NH_4OH حل شد؛ پس از آن محلول‌های نیترات روی و ۲–متیل‌ایمیدازول با هم مخلوط شدند. محلول به سرعت به سوسپانسیونی شیری رنگ تبدیل شد و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق (~۲۵ درجه سانتی‌گراد) هم زده شد تا تبلور کامل شود. محصول پس از طی مدت زمان پنج دقیقه با سانتریفیوژ جمع‌آوری و سه بار با آب دی‌یونیزه و سه بار با متانول شست‌وشو داده شد. پس از آن، ماده‌ی ساخته شده به مدت ۲۴ ساعت در متانول قرار داده شد؛ در نهایت، ZIF-8 به‌صورت پودر نانو با خشک‌کردن در دمای اتاق به مدت یک شب جمع‌آوری شد (۲۴).

تهیه کامپوزیت هیدروژل PAAm تقویت‌شده با ZIF-8

۱/۴ گرم AM و ۴۰ میکرولیتر HEA با شش میلی‌لیتر آب مقطر در یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری تحت هم‌زدن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق مخلوط شدند؛ سپس ۴۱/۱ میلی‌گرم APS و ۱۱/۱ میلی‌گرم MBAA به مخلوط اضافه شد. سپس مقدار معینی از پودرهای ZIF-8 با درصدهای وزنی مختلف (۹٪–۱ وزنی) به محلول ژل تحت هم‌زدن به مدت ۲۰ دقیقه اضافه شد، پس از آن بشر از روی گرم‌کن مغناطیسی برداشته شده و پنج میکرولیتر

---

[10] Wang
[11] **M**eth**a**crylate
[12] **N**icotinic **A**cid-**C**opper

کاتالیزور TEMED به محلول اضافه شده و محلول به سرعت به قالب‌های مورد نظر (قالب استوانه‌ای شیشه‌ای با قطر ۱۸ و ارتفاع ۱۹ میلی‌متر) منتقل شد. کامپوزیت‌های هیدروژلی با پرکننده ZIF-8 در عرض یک دقیقه تشکیل شدند (۱۸).

آزمون‌های مشخصه یابی و مکانیکی

مشخصه‌یابی کامپوزیت‌های MOF–هیدروژل

کامپوزیت‌های MOF–هیدروژل تهیه شده در آزمایشگاه‌های تولید مواد می‌بایست با روش‌های مختلف مشخصه‌یابی شوند تا ساختار کریستالی و خواص فیزیکوشیمیایی MOF و کامپوزیت MOF–هیدروژل تعیین گردد. با توجه به تنوع روش‌های ساخت هیدروژل‌های حاوی MOF، معماری‌های کامپوزیتی مختلفی نیز به‌دست می‌آیند. برای تأیید موفقیت‌آمیز بودن ساخت کامپوزیت‌ها و ارائه تصویری دقیق از ساختار آن‌ها، می‌بایست از روش‌های مختلف مشخصه‌یابی به‌صورت هم‌زمان استفاده شود. بسته به روش ساخت هیدروژل‌های حاوی MOF، هر جزء می‌تواند ابتدا به‌طور جداگانه مشخصه‌یابی شود. برای MOF ها، روش‌های رایج شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی[۱۳] (SEM) برای تجسم ساختار، پراش اشعه ایکس[۱۴] (XRD) برای مطالعه بلورینگی MOF، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه[۱۵] (FTIR) برای تأیید گروه‌های عاملی پیوند دهنده‌های آلی به کار می‌رود. این روش‌ها و دلایل استفاده از آن‌ها می‌توانند برای مطالعه کامپوزیت‌های MOF–هیدروژل نیز گسترش یابند.

SEM بی‌تردید پرکاربردترین روش در مطالعه این هیبریدها است و امکان تجسم واضح نحوه جاسازی ذرات MOF در الیاف پلیمری را فراهم می‌کند. در این پژوهش از دستگاه SEM مدل TESCAN-Vega3 (ساخت کشور جمهوری چک) جهت بررسی ساختار مواد تولید شده در آزمایشگاه، استفاده شده است.

به‌دلیل این‌که عمدتاً MOF ها ساختاری کریستالی دارند؛ با آزمون XRD می‌توان نشان داد که پیک‌های پراش مشابهی در هر دو نمونه‌ی MOF–هیدروژل و MOF مشاهده می‌شود اما در هیدروژل خالص به دلیل ساختار غیرکریستالی این پیک‌ها وجود ندارند. بررسی ساختار کریستالی مواد تهیه شده در این پژوهش توسط دستگاه XRD مدل Bruker D8 Advance (ساخت کشور آلمان) انجام شد. هم‌چنین به کمک آزمون FTIR می‌توان نشان داد که کامپوزیت دارای پیک‌هایی از هر دو پلیمر پایه و پیوند دهنده‌های آلی است. لازم به ذکر است که این آزمون برای مطالعه برهمکنش‌های سطحی بین MOF ها و پلیمرها نیز استفاده می‌شود. از دستگاه ATR- FTIR مدل Bruker Tensor II (ساخت کشور آلمان) برای انجام آزمون FTIR نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش استفاده گردید. با جمع‌بندی این اطلاعات، شواهد قوی و دلایلی محکم برای باور به موفقیت‌آمیز بودن ساخت ماده کامپوزیتی به‌دست می آید.

آگاهی از خصوصیات مکانیکی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی قبل از استقرار آن‌ها در نقش اجزای تحمل کننده‌ی تنش در کاربردهای واقعی زیست‌پزشکی یا مهندسی اهمیت حیاتی دارد. اهم خواص مکانیکی که با توجه به کاربردهای موادی که در حوزه‌های نام برده شده مورد مطالعه قرار می‌گیرند عبارت‌اند از سفتی، انطباق، استحکام، استحکام تسلیم، پسماند، چقرمگی شکست، و حد خستگی. با این حال، برای مواد نرم مانند هیدروژل‌ها و کامپوزیت‌های بر پایه هیدروژل، خواص کششی/فشاری و شکست از اهمیت و توجه زیادی برخوردار است.

از دلایل اصلی افزودن نانوذرات به هیدروژل‌های پلیمری، بهبود خواص مکانیکی هیدروژل‌ها نظیر سختی، استحکام کششی و فشاری و انعطاف پذیری از طریق تقویت ساختار شبکه‌ای هیدروژل می‌باشد. نانوذرات با ایفای نقش اتصال دهنده‌های عرضی، موجب ایجاد ساختارهای پایدارتر و انعطاف‌پذیرتر در هیدروژل‌ها می‌شوند (۲۵,۲۴).

برای ارزیابی ویژگی‌های مکانیکی هیدروژل‌های پلی‌آکریل‌آمید تقویت‌شده با ZIF-8، ما یک آزمایش فشرده‌سازی نامحدود روی مواد کامپوزیتی ساخته شده انجام دادیم؛ به این ترتیب که سه نمونه از هر کدام از کامپوزیت‌ها آماده شده (ارتفاع متوسط: ۱۷±۰/۵ و قطر متوسط: ۱۸±۰/۵ میلی‌متر) و در دستگاه آزمون خواص مکانیکی عمومی مدل Zwick z020 (ساخت کشور آلمان) تحت تنش مکانیکی با سرعت یک متر بر ثانیه قرار گرفت (شکل ۱) و نمودار نیرو بر حسب جابه‌جایی هر نمونه به‌دست آمد و با استفاده از آن، مقادیر تنش و کرنش در هر لحظه محاسبه گردید.

---

[13] **S**canning **E**lectron **M**icroscopy
[14] **X**-ray **D**iffraction
[15] **F**ourier-**T**ransform **I**nfrared Spectroscopy

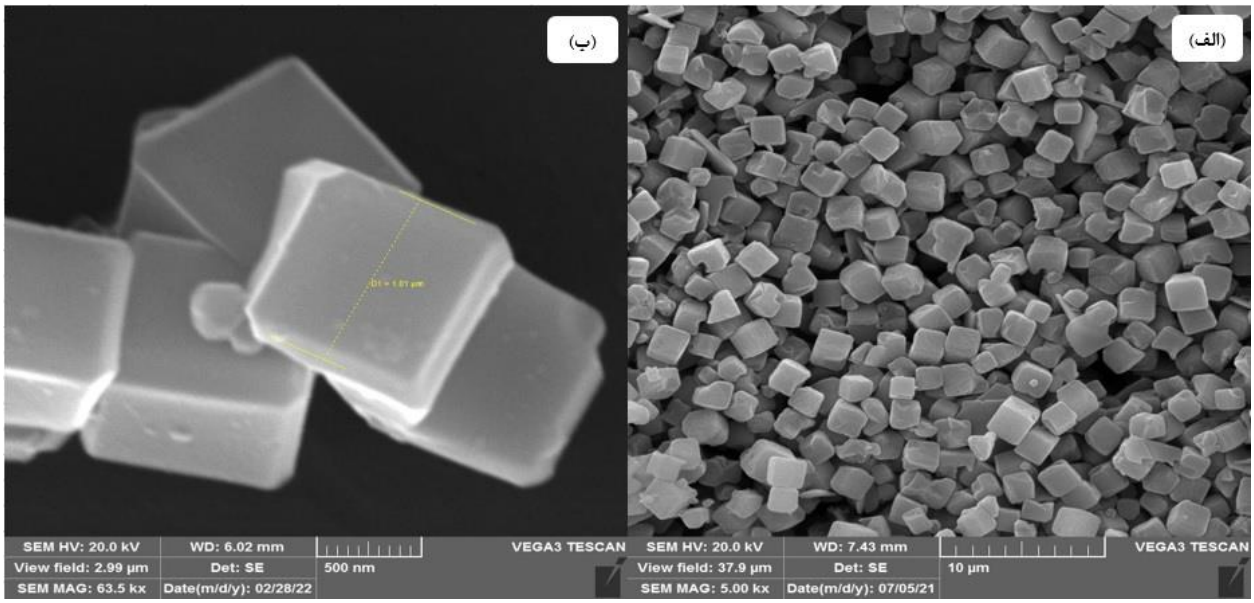
شکل۱- (الف) تصاویر نمونه‌های کامپوزیتی آماده شده در درصدهای مختلف ZIF-8 جهت انجام آزمون مکانیکی فشاری، (ب) نمونه تحت تنش مکانیکی در لحظات ابتدایی تحمل تنش، (ج) نمونه تحت تنش مکانیکی در بیشترین حد کرنش.

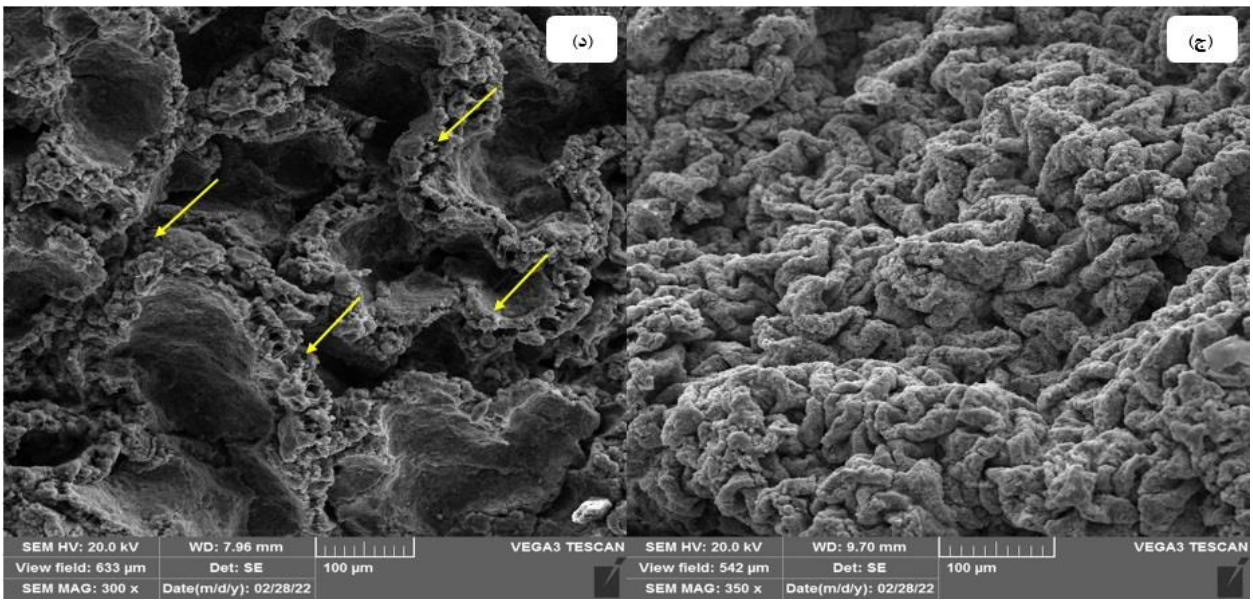
نتایج

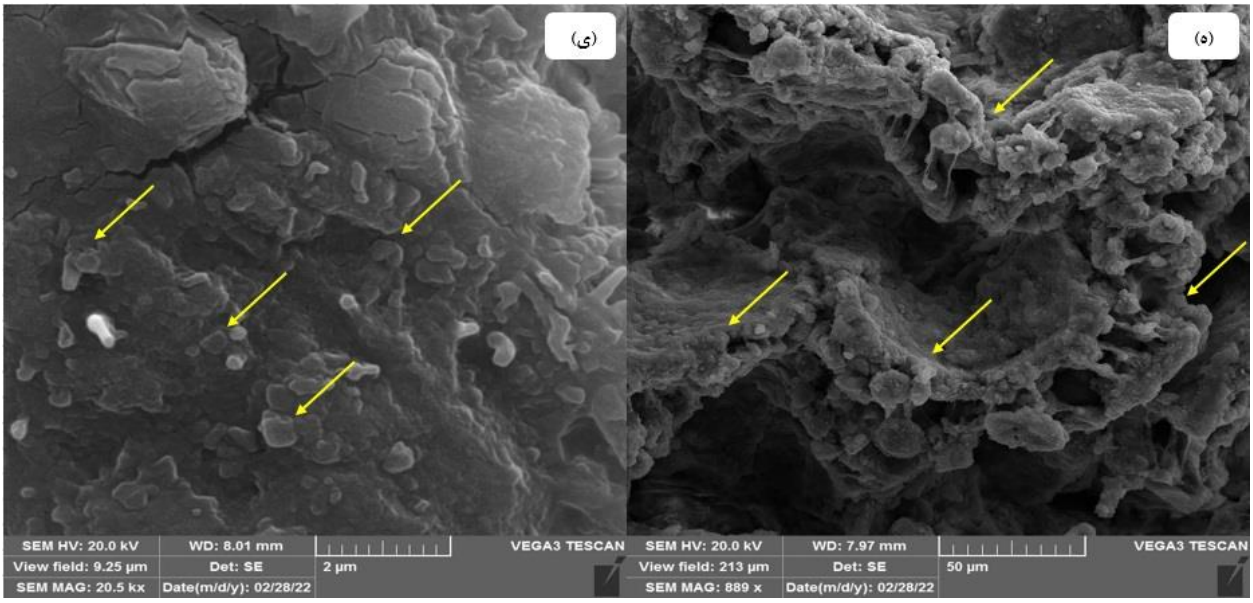
نتایج آزمون SEM

ریخت‌شناسی کریستال‌های ZIF-8 و هیدروژل PAAm توسط تصاویر SEM نشان داده شده در شکل (۲) آورده شده است. چارچوب فلز-آلی ZIF-8 تولید شده در این مطالعه دارای ساختار مکعبی با اندازه تقریباً یکنواخت بوده است (شکل (۲-الف و ب)). بر اساس تصاویر SEM نشان داده شده در شکل مذکور، قطر کریستال‌های ZIF-8 از ۹۹۶ تا ۱۰۲۷ نانومتر متغیر بود. قطر متوسط کریستال‌های ZIF-8 برابر با ۱۰۱۰ نانومتر به‌دست آمد (شکل (۲-الف و ب)).

تصاویر SEM شکل (۲-د، ه و ی) برش مقطع عرضی کامپوزیت PAAm/ZIF-8 را در بزرگ‌نمایی‌های متفاوت نشان می‌دهد. با استفاده از این تصاویر حضور کریستال‌های ZIF-8 بر روی سطح هیدروژل PAAm قابل مشاهده می‌باشد. هم‌چنین از تصاویر دریافت می‌شود که سطح درونی کامپوزیت PAAm/ZIF-8به‌طور متراکم با ذرات ZIF-8 پوشیده شده است.



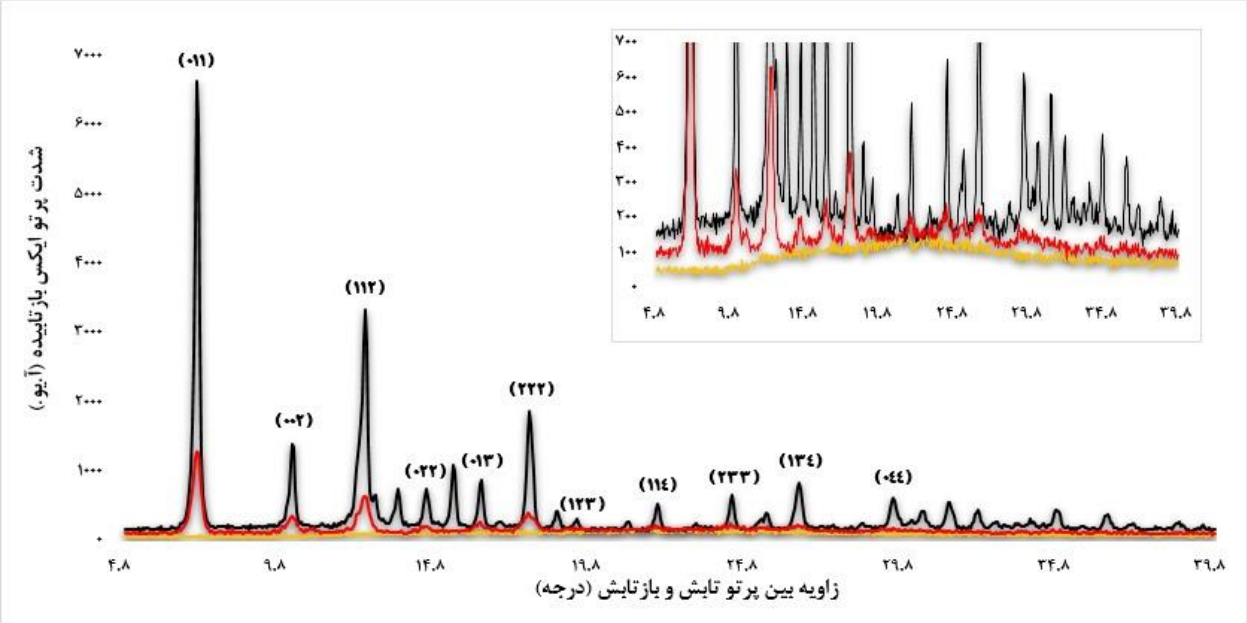




شکل۲- تصاویر SEM ذرات چارچوب فلز-آلی ZIF-8 (الف و ب)، برش مقطع عرضی هیدروژل PAAm (ج) و برش مقطع عرضی کامپوزیت PAAm/ZIF-8 (د، ه و ی).

نتایج آزمون XRD

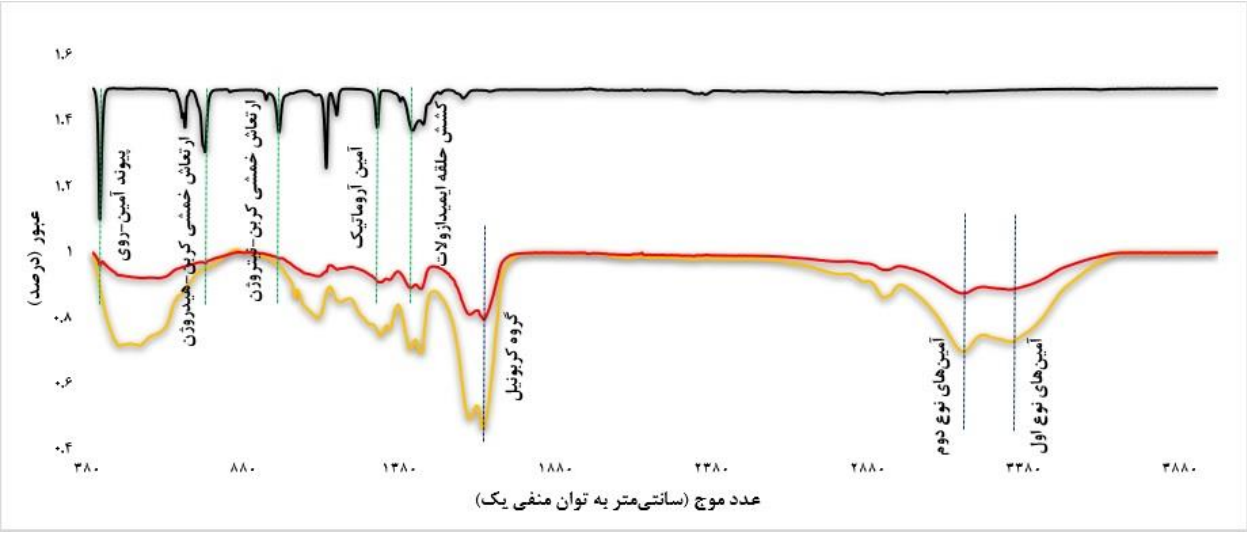
شکل (۳) نتایج الگوی XRD نمونه‌های مورد مطالعه در این پژوهش را به نمایش گذاشته است. الگوی XRD مربوط به نمونه ZIF-8 پیک‌های پراش (2θ) را در زوایای ۷/۴، ۱۰/۴، ۱۲/۷، ۱۴/۷، ۱۶/۴، ۱۸/۰، ۱۹/۵، ۲۲/۱، ۲۴/۵، ۲۶/۷ و ۲۹/۶ درجه نشان داد. این پیک‌ها به ترتیب مربوط به صفحات (۰۱۱)، (۰۰۲)، (۱۱۲)، (۰۲۲)، (۰۱۳)، (۲۲۲)، (۱۲۳)، (۱۱۴)، (۲۳۳)، (۱۳۴) و (۰۴۴) کریستال ZIF-8 بوده و با پیک‌های مشخصه کریستال‌های ZIF-8 گزارش شده در مراجع مطابقت دارد (۲۷,۲۶). هم‌چنین با مشاهده‌ی الگوی XRD کامپوزیت PAAm/ZIF-8 و مقایسه با نتایج الگوی XRD مربوط به ZIF-8 منتج از این پژوهش و سایر مراجع (۲۷)، درمی‌یابیم ساختار کریستالی ZIF-8 در کامپوزیت PAAm/ZIF-8 دست‌نخورده باقی مانده است؛ همان‌طور که توسط نتایج XRD این پژوهش نیز تأیید شده است (شکل (۳)). هم‌چنین الگوی XRD هیدروژل PAAm یک منحنی پهن را نشان می‌دهد که در XRD نانوکامپوزیت هیدروژلی PAAm/ZIF-8 نیز تکرار شده است و بیانگر ساختار غیرکریستالی هیدروژل مذکور می‌باشد.



شکل۳- الگوی XRD چارچوب فلز-آلی ZIF-8 (نمودار مشکی رنگ)، هیدروژل PAAm (نمودار زرد رنگ) و کامپوزیت PAAm/ZIF-8 (نمودار قرمز رنگ).

نتایج آزمون FTIR

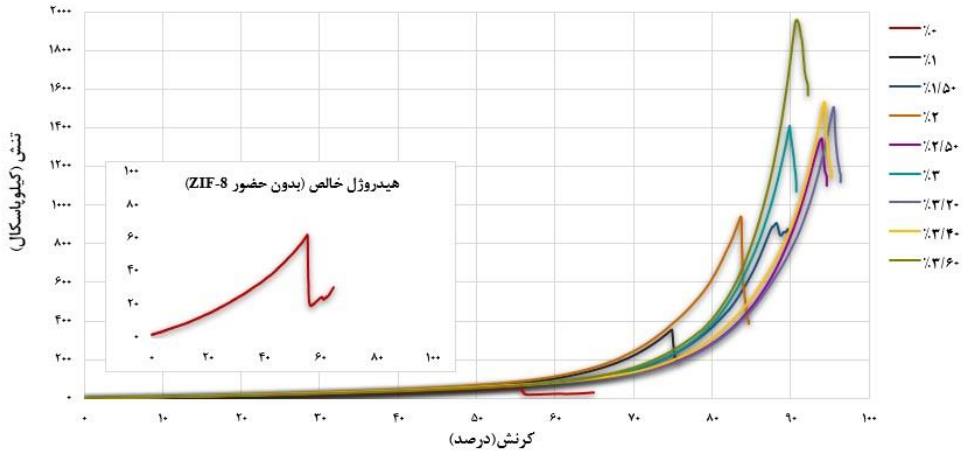
در این پژوهش، آزمون FTIR برای تعیین گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی موجود در چارچوب فلز-آلی ZIF-8 و هیدروژل پلی‌اکریل‌آمید به‌کار رفته است. در طیف‌های FT-IR نمایش داده شده در شکل (۴) (مربوط به کامپوزیت هیدروژلی PAAm/ZIF-8)، دو پیک پهن در اعداد موج ۳۳۷۵ و ۳۱۹۱ سانتی‌متر به توان منفی یک وجود دارد، که به‌ترتیب به آمین‌های نوع اول ($R-NH_2$) و آمین‌های نوع دوم (R-NH-R) در PAAm نسبت داده می‌شوند. پیک قابل مشاهده در عدد موج ۱۶۵۵ سانتی‌متر به توان منفی یک به گروه کربونیل (C=O) در PAAm نسبت داده می‌شود (۲۷). حلقه‌های ایمیدازولاتی ZIF-8 موجود در کامپوزیت پیک‌هایی در ۱۴۲۲ سانتی‌متر به توان منفی یک برای کشش حلقه و ۱۳۲۲ سانتی‌متر به توان منفی یک برای آمین آروماتیک (HN-C) نشان می‌دهند. به‌طور مشابه، پیک‌های ۱۰۱۴ و ۷۵۹ سانتی‌متر به توان منفی یک به‌ترتیب به ارتعاش خمشی C–N و C–H نسبت داده می‌شوند. هم‌چنین پیک در ۴۲۱ سانتی‌متر به توان منفی یک مربوط به پیوند آمین روی (Zn-NH) است (۲۸). جابجایی اندکی که در پیک‌های کامپوزیت نسبت به هیدروژل خالص و ZIF-8 مشاهده می‌شود، به‌دلیل گنجانده شدن MOF ها در ساختار هیدروژل می‌باشد.



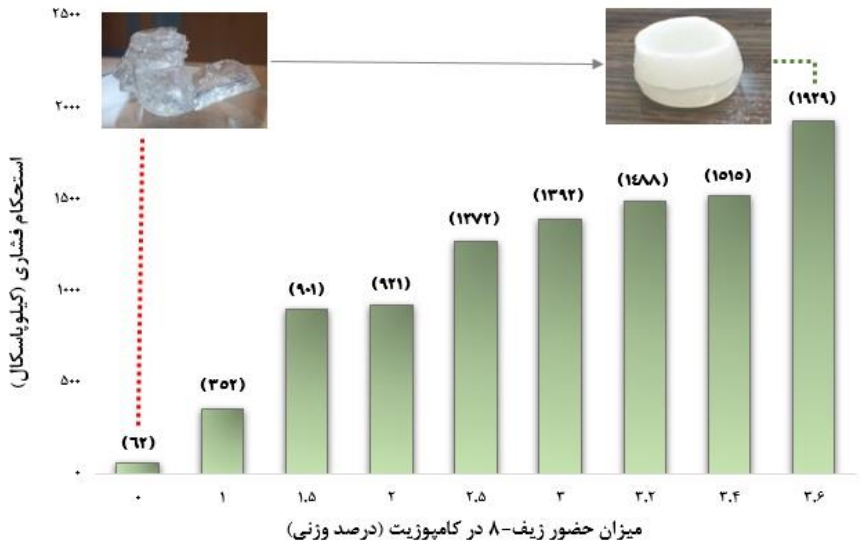
شکل٤- طیف FTIR چارچوب فلز-آلی ZIF-8 (نمودار مشکی رنگ)، هیدروژل PAAm (نمودار زرد رنگ) و کامپوزیت PAAm/ZIF-8 (نمودار قرمز رنگ).

بررسی خصوصیات مکانیکی

شکل (۵) منحنی‌های تنش-کرنش فشاری را برای پیکربندی‌های مختلف نسبت وزنی ZIF-8 (۹-۱ درصد وزنی) به هیدروژل پلی‌آکریل‌آمید نشان می‌دهد. بر اساس این نمودار، غلظت ZIF-8 در ساختار هیدروژل به‌طور محسوسی بر خواص مکانیکی تأثیر می‌گذارد. نمودار شکل (۶) روند افزایشی استحکام فشاری هیدروژل کامپوزیتی بر حسب درصد حضور ZIF-8 (۳/۶-۱ درصد وزنی) را نشان می‌دهد. از بررسی نمودار درمی‌یابیم برای نانوکامپوزیت با درصد وزنی ۳/۶ از چارچوب فلز-آلی ZIF-8 استحکام فشاری معادل ۱۹۲۹ کیلوپاسکال گزارش شده است؛ در صورتی‌که حضور ۲/۰ درصد وزنی از ZIF-8 ماده را به استحکام فشاری ۹۲۱ کیلوپاسکال رسانده است؛ یعنی تنها با افزایش ۱/۵ درصد وزنی حضور ZIF-8 در هیدروژل، افزایش بیش از صد درصدی در استحکام فشاری ملاحظه گردید. باید به این نکته نیز توجه نمود که میزان استحکام فشاری هیدروژل خالص در عدم حضور ZIF-8 فقط ۶۲ کیلوپاسکال بوده است و با توجه به نتایج آزمون‌ها درمی‌یابیم که با اضافه شدن حدود ۳/۵ درصد از ZIF-8، افزایش بیش از ۳۰۰۰ درصدی در استحکام فشاری هیدروژل به‌دست آمد. این بهبود مشاهده شده در رفتار مکانیکی کامپوزیت مذکور را می‌توان به مکانیسم برهمکنش مولکولی بین ZIF-8 و پلی‌آکریل‌آمید نسبت داد (۲۷). اتصالات ایمیدازولاتی موجود در ZIF-8 می‌توانند با زنجیره‌های پلیمری پلی‌اکریل‌آمید برهم‌کنش‌های قوی الکترواستاتیک و هیدروژنی ایجاد کنند. این برهم‌کنش‌ها باعث افزایش چگالی اتصالات فیزیکی و شیمیایی در شبکه هیدروژل شده و در نتیجه استحکام مکانیکی آن را بهبود می‌بخشند. هم‌چنین این ذرات با ایجاد پیوندهای پویا بین زنجیره‌های پلیمری، سبب محدود شدن حرکت زنجیره شده، شبکه هیدروژل را پایدارتر کرده و با افزایش درصد حضور MOF در هیدروژل پایه، از تخریب ساختاری تحت بار مکانیکی جلوگیری می‌کنند. شبکه پیوند هیدروژنی گسترده ساختار مولکولی قوی‌تر و به‌هم پیوسته ایجاد می‌کند که به‌طور مستقیم به عملکرد مکانیکی برتر هیدروژل کامپوزیت منجر خواهد شد (۱۶-۱۸).

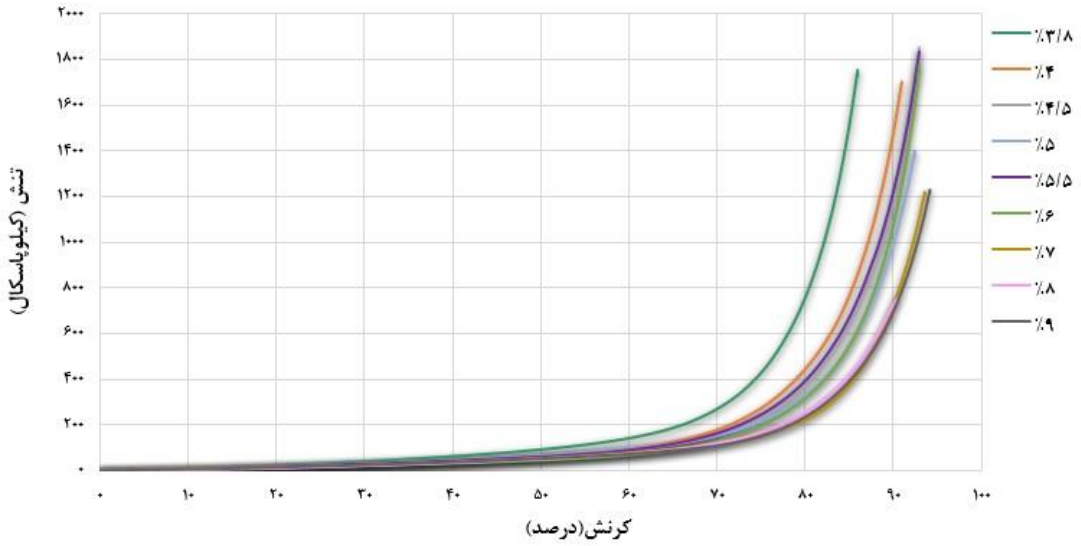


شکل۵- نمودار تنش-کرنش فشاری هیدروژل PAAm خالص و نمونه‌های کامپوزیتی PAAm/ZIF-8 (از ۱ تا ۳/٦ درصد وزنی ZIF-8).



شکل۶- بررسی روند تأثیر افزایش حضور چارچوب‌های فلز-آلی ZIF-8 بر استحکام فشاری هیدروژل پلی‌اکریل‌آمید.

هم‌چنین ذکر این نکته حائز اهمیت است که با افزایش میزان حضور MOF مذکور در هیدروژل (از ۳/۸ تا ۹ درصد وزنی) شکست در نمونه کامپوزیتی مشاهده نشده است به این ترتیب که هیدروژل‌های کامپوزیتی قابلیت انعطاف پذیری و فشردگی از خود نشان داده و تا بیش از ۹۰ درصد کرنش فشاری را بدون تجربه شکست در سیستم تحمل کرده و پس از حذف بار از روی سیستم سریعاً به حالت اولیه خود بازگشتند (شکل ۷).



شکل۷- نمودار تنش-کرنش فشاری نمونه‌های کامپوزیتی PAAm/ZIF-8 (از ۳/۸ تا ۹ درصد وزنی ZIF-8).

نتیجه گیری

این پژوهش موفق به توسعه یک کامپوزیت هیدروژلی تقویت‌شده با چارچوب فلز-آلی ZIF-8 شد که بهبود قابل‌توجهی در خواص مکانیکی هیدروژل پایه PAAm ایجاد کرد. نتایج آزمون‌های مکانیکی نشان داد که افزودن ۳/۶ درصد وزنی ZIF-8 منجر به افزایش ۳۰۰۰ درصدی استحکام فشاری (از ۶۲ به ۱۹۲۹ کیلوپاسکال) نسبت به هیدروژل خالص شد. هم‌چنین، با افزایش درصد حضور پرکننده از ۳/۸ تا ۹ درصد وزنی ZIF-8، کامپوزیت‌های ساخته شده

موفق شدند حتی تحت کرنش فشاری بالای ۹۵ درصد نیز بدون شکست به حالت اولیه خود بازگردند. بنابراین نتایج حاکی از این است که حضور ZIF-8 به‌عنوان نانوپرکننده، نه‌تنها استحکام فشاری را تا بیش از ۳۰ برابر افزایش داد، بلکه انعطاف‌پذیری و توانایی بازگشت به حالت اولیه پس از اعمال تنش را نیز بهبود بخشید. مکانیسم این بهبود به‌ویژه به‌دلیل برهم‌کنش‌های قوی الکترواستاتیک و هیدروژنی بین زنجیره‌های پلیمری هیدروژل و چارچوب ZIF-8 و تشکیل پیوندهای عرضی پویا بین گره‌های روی (Zn) و گروه‌های آمین پلیمر بود. یافته‌ها نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌هایPAAm/ZIF-8 گزینه‌ای امیدوارکننده برای کاربردهای تحمل‌بار در محصولات حوزه مهندسی بافت و زیست‌پزشکی هستند.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

این پژوهش با هزینه شخصی نویسندگان و حمایت مالی دانشگاه سمنان از پروژه‌های مقطع دکتری انجام شده است.

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایش‌ها: صدیقه طاطیان

تحلیل داده‌ها و نتایج: صدیقه طاطیان، حمیدرضا محمدیان سمنانی، صدیقه زینلی.

نگارش نهایی: صدیقه طاطیان، حمیدرضا محمدیان سمنانی، صدیقه زینلی.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

References

1. Maghsoodnia A. Hydrogel-based Composites: A Review. Polymerization. 2016;6(4):94–102.
2. Hubbard AM, Cui W, Huang Y, Takahashi R, Dickey MD, Genzer J, et al. Hydrogel/Elastomer Laminates Bonded via Fabric Interphases for Stimuli-Responsive Actuators. Matter [Internet]. 2019;1(3):674–89. Available from: https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.04.008
3. Li J, Illeperuma WRK, Suo Z, Vlassak JJ. Hybrid hydrogels with extremely high stiffness and toughness. ACS Macro Lett. 2014;3(6):520–3.
4. Fatemeh Karchoubi, Mahsa Baghban Salehi H, Pahlevani. A review on Nanocomposite Hydrogels: Rheology, Morphology, and Applications. Appl Res Chem - Polym Eng. 2019;3(3):3–38.
5. Toh JE, Lee CS, Lim WH, Pichika MR, Chua BW. Stimulus-responsive MOF–hydrogel composites: Classification, preparation, characterization, and their advancement in medical treatments. Open Chem. 2024;22(1).
6. Hubbard AM, Cui W, Huang Y, Takahashi R, Dickey MD, Genzer J, et al. Hydrogel/Elastomer Laminates Bonded via Fabric Interphases for Stimuli-Responsive Actuators. Matter. 2019;
7. Xing W, Tang Y. On mechanical properties of nanocomposite hydrogels: Searching for superior properties. Nano Mater Sci [Internet]. 2022;4(2):83–96. Available from: https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.07.004
8. Yang Z, Peng H, Wang W, Liu T. Crystallization behavior of poly(ε-caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. J Appl Polym Sci. 2010;116(5):2658–67.
9. Liao M, Wan P, Wen J, Gong M, Wu X, Wang Y, et al. Wearable, Healable, and Adhesive Epidermal Sensors Assembled from Mussel-Inspired Conductive Hybrid Hydrogel Framework. Adv Funct Mater. 2017;27(48):1–11.

10. Liu M, Ishida Y, Ebina Y, Sasaki T, Hikima T, Takata M, et al. An anisotropic hydrogel with electrostatic repulsion between cofacially aligned nanosheets. Nature [Internet]. 2015;517(7532):68–72. Available from: http://dx.doi.org/10.1038/nature14060

11. Peng Q, Chen J, Wang T, Peng X, Liu J, Wang X, et al. Recent advances in designing conductive hydrogels for flexible electronics. InfoMat. 2020;2(5):843–65.

12. Kaniewska K, Karbarz M, Katz E. Nanocomposite hydrogel films and coatings – Features and applications. Appl Mater Today [Internet]. 2020;20:100776. Available from: https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100776

13. Rasoulzadeh M, Namazi H. Carboxymethyl cellulose/graphene oxide bio-nanocomposite hydrogel beads as anticancer drug carrier agent. Carbohydr Polym [Internet]. 2017;168:320–6. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.014

14. Mahmoud NN, Hikmat S, Abu Ghith D, Hajeer M, Hamadneh L, Qattan D, et al. Gold nanoparticles loaded into polymeric hydrogel for wound healing in rats: Effect of nanoparticles' shape and surface modification. Int J Pharm [Internet]. 2019;565(May):174–86. Available from: https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.04.079

15. Yegappan R, Selvaprithiviraj V, Amirthalingam S, Mohandas A, Hwang NS, Jayakumar R. Injectable angiogenic and osteogenic carrageenan nanocomposite hydrogel for bone tissue engineering. Int J Biol Macromol [Internet]. 2019;122:320–8. Available from: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.182

16. Wahid F, Zhong C, Wang H-S, Hu X-H, Chu L-Q. Recent advances in antimicrobial hydrogels containing metal ions and metals/metal oxide nanoparticles. Polymers (Basel). 2017;9(12):636.

17. Wang H, Zhao Z, Liu Y, Shao C, Bian F, Zhao Y. Biomimetic enzyme cascade reaction system in microfluidic electrospray microcapsules. Sci Adv. 2018;4(6).

18. Liu H, Peng H, Xin Y, Zhang J. Metal-organic frameworks: A universal strategy towards super-elastic hydrogels. Polym Chem. 2019;10(18):2263–72.

19. Xu J, Wu C, Qiu Y, Tang X, Zeng D. Novel Elastically Stretchable Metal–Organic Framework Laden Hydrogel with Pearl–Net Microstructure and Freezing Resistance through Post-Synthetic Polymerization. Macromol Rapid Commun. 2020;41(6):1–9.

20. Wang TL, Zhou ZF, Liu JF, Hou XD, Zhou Z, Dai YL, et al. Donut-like MOFs of copper/nicotinic acid and composite hydrogels with superior bioactivity for rh-bFGF delivering and skin wound healing. J Nanobiotechnology [Internet]. 2021;19(1):1–21. Available from: https://doi.org/10.1186/s12951-021-01014-z

21. Bigham A, Islami N, Khosravi A, Zarepour A, Iravani S, Zarrabi A. MOFs and MOF-Based Composites as Next-Generation Materials for Wound Healing and Dressings. Small. 2024;20(30):1–35.

22. Ding M, Cai X, Jiang HL. Improving MOF stability: Approaches and applications. Chem Sci. 2019;10(44):10209–30.

23. Rahman S, Toyabur M, Hitendra R, Kim K, Kim S. ZIF‐8‐enhanced multifunctional , high‐performance nanocomposite hydrogel – based wearable strain sensor for healthcare applications. Adv Compos Hybrid Mater [Internet]. 2024;3:1–15. Available from: https://doi.org/10.1007/s42114-024-00987-3

24. He M, Yao J, Liu Q, Wang K, Chen F, Wang H. Microporous and Mesoporous Materials Facile

synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution. Microporous Mesoporous Mater [Internet]. 2014;184:55–60. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.003

25. Wang Q, Zhang Y, Ma Y, Wang M, Pan G. Nano-crosslinked dynamic hydrogels for biomedical applications. Mater Today Bio [Internet]. 2023;20(March):100640. Available from: https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2023.100640

26. Zaragoza J, Fukuoka S, Kraus M, Thomin J, Asuri P. Exploring the role of nanoparticles in enhancing mechanical properties of hydrogel nanocomposites. Nanomaterials. 2018;8(11):1–10.

27. Maan O, Song P, Chen N, Lu Q. An In Situ Procedure for the Preparation of Zeolitic Imidazolate Framework-8 Polyacrylamide Hydrogel for Adsorption of Aqueous Pollutants. 2019;1801895:1–9.

28. Hsieh CT, Ariga K, Shrestha LK, Hsu SH. Development of MOF Reinforcement for Structural Stability and Toughness Enhancement of Biodegradable Bioinks. Biomacromolecules. 2021;22(3):1053–64.