

• 研究论文 •

聚合物纳米微球增韧水凝胶的制备与表征

宁方栋, 付美婷, 张慧莹, 张宇琦, 张冉*

(聊城大学材料科学与工程学院, 聊城 252000)

摘要:通过无皂乳液聚合制备阳离子纳米微球(NPs),并将其作为疏水交联中心来制备高强韧水凝胶。体系中的疏水单体甲基丙烯酸月桂酯(LMA)在表面活性剂作用下聚集到纳米微球表面,形成疏水缔合中心,通过原位引发自由基聚合得到纳米微球杂化的聚丙烯酰胺疏水缔合水凝胶 P(AAm-LMA)-NPs。当凝胶受到应力时,由纳米微球形成的动态交联点通过断裂与重组可以有效地耗散能量,极大地提高了凝胶的强度和韧性。因此,所制备的 P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶表现出十分优异的机械性能,其最大拉伸强度可达 860 kPa,断裂伸长率为 1280%,断裂韧性为 3.8 MJ/m³。聚合物纳米微球增韧水凝胶的力学性能优异,有望在生物医学和工业领域有重要应用。

关键词:阳离子纳米微球; 疏水缔合; 水凝胶; 机械性能

Preparation and Characterization of Tough Hydrogels Reinforced by Polymeric Nanospheres

NING Fang-dong, FU Mei-ting, ZHANG Hui-ying, ZHANG Yu-qi, ZHANG Ran*

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252000, China)

Abstract: Here, cationic nanospheres (NPs) were selected as hydrophobic cross-linked centers to enhance the mechanical strength of hydrogel. The hydrophobic monomer lauryl methacrylate (LMA) adsorbed on the surface of NPs to form hydrophobic association in the presence of surfactants, and then the NPs cross-linked P(AAm-LMA)-NPs hydrogels were obtained by *in situ* radical polymerization. Under deformation, the dynamic cross-linking centers formed by nanospheres in the hydrogel network could effectively dissipate energy *via* fracture and recombination, which greatly improved the strength and toughness of hydrogels. As a result, P(AAm-LMA)-NPs hydrogels showed remarkable mechanical properties with an excellent tensile strength of 860 kPa, high stretchability of 1280% and superior toughness of 3.8 MJ/m³. This work constructed tough hydrogels reinforced by polymeric nanospheres and displayed potential applications in biomedical and industrial fields.

Keywords: Cationic nanospheres; Hydrophobic association; Hydrogel; Mechanical properties

水凝胶作为一种具有良好生物相容性的高分子化合物,在人体皮肤、组织工程、细胞培养等医学领域应用广泛^[1]。传统水凝胶单一的网络结构缺乏能量耗散机制且凝胶网络不均匀,导致传统水凝胶易碎、力学性能较差。近年来,研究人员致

力于开发一系列各具特色的新型高强韧水凝胶体系,例如双网络水凝胶^[2,3]、纳米颗粒增强水凝胶^[4,5]、拓扑水凝胶^[6,7]、疏水缔合水凝胶^[8,9]等。双网络水凝胶是目前力学强度最高的一类水凝胶,疏水缔合水凝胶则表现出极高的韧性和断裂

收稿:2022-03-03;修回:2022-04-04

基金项目:国家自然科学基金(51905247)

作者简介:宁方栋(2000-),男,本科生,E-mail:1344450861@qq.com

* 通讯联系人:张冉(1990-),女,讲师,博士,E-mail:zhangranlicp@163.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.01.008

伸长率,拓扑水凝胶在短距离拉伸表现出较高的柔性,到达一定拉伸程度后表现为刚性,纳米增强水凝胶则在组织工程和药物输送领域有着重要应用。这些增强方法的核心都是通过引入“牺牲键”,通过“牺牲键”的断裂对外界能量进行耗散,从而极大提高水凝胶的强度和韧性^[10]。

研究表明,这类凝胶组织通过分子间或分子内的多重非共价键作用驱动形成了介观或微观尺度的疏水聚集微区,不仅能够保证其在生物环境中溶胀稳定,同时赋予水凝胶状组织高强韧的力学性能^[11]。通过非共价键作用如疏水相互作用、氢键作用、离子络合交联作用和静电作用等形成的三维网状水凝胶,能够修复自身的损伤,很好地适应环境,被广泛用于开发功能性高分子材料^[12]。其中,疏水缔合作用占据着不可替代的位置。疏水缔合水凝胶是一类依靠疏水相互作用缔合形成交联点的高柔性水凝胶材料,具有传统化学交联水凝胶所不具备的高强度、高拉伸率以及自愈合特性,广泛应用于生物医学和智能材料等领域^[13~15]。Liu等^[16]以丙烯酸和丙烯酰胺为亲水单体,以辛基酚聚氧乙烯醚丙烯酸酯(OP7-AC)为疏水功能单体,在表面活性剂(SDS)的作用下,制备得到具有优异机械性能的温度敏感型疏水缔合水凝胶。长春工业大学高光辉教授团队利用疏水缔合与乳液粒子的协同作用,合成了一系列乳液粒子疏水缔合水凝胶,乳液粒子作为交联点为水凝胶提供了有效的能量消散机制,赋予了水凝胶高强度^[17]。Gao等^[9,18]将二氧化硅-聚丙烯酸丁酯核壳杂化乳液粒子(HLPs)作为疏水交联中心引入到疏水缔合体系中,成功制备了具有杂化乳液粒子增韧的水凝胶,这种动态的疏水交联结构赋予了水凝胶优异的力学性能、高拉伸性和自恢复性。

本文采用无皂乳液聚合的方法,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体,[2-(甲基丙烯酰氧)乙基]三甲基氯化铵(METAC)为阳离子共聚单体,合成了粒径均一的阳离子纳米微球 P(MMA-METAC)。将纳米微球作为疏水缔合中心引入到水凝胶网络中,得到具有良好机械性能的纳米微球增韧水凝胶。在水凝胶网络中,由纳米微球形成的动态交联点通过断裂与重组可以有效地耗散能量,极大地提高了凝胶的强度和韧性。同时由于疏水作用的动态可逆特性,纳米微球复合水凝胶表现出良好的耐疲劳性和自恢复性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA,天津市大茂化学试剂厂),[2-(甲基丙烯酰氧)乙基]三甲基氯化铵(METAC,80%水溶液,TCl),甲基丙烯酸十二烷基酯(LMA)(Sigma-Aldrich),偶氮二异丁脒盐酸盐(AIBA,安耐吉),丙烯酰胺(AAm,TCl),N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,安耐吉),过硫酸铵(APS,安耐吉),十二烷基硫酸钠(SDS,天津市科密欧化学试剂有限公司),氯化钠(NaCl,北京高纯科技有限公司),使用前未经任何处理。实验所用蒸馏水为实验室自制。

1.2 P(MMA-METAC)聚合物纳米微球(NPs)的制备

P(MMA-METAC)纳米微球采用无皂乳液聚合的方法制备,以MMA为单体,METAC为阳离子共聚单体,AIBA为引发剂,具体步骤如下:首先在三口烧瓶中依次加入75 mL水和7.5 g MMA,机械搅拌混合均匀。随后将0.75 g阳离子单体METAC和0.014 g交联剂MBA加入到三口烧瓶,搅拌混合均匀。向混合溶液通入氮气,温度升至85℃,加入0.075 g引发剂AIBA,聚合反应4 h后得到P(MMA-METAC)纳米微球,得到乳液的固体含量为5%。

1.3 聚丙烯酰胺水凝胶(PAAm)的制备

在室温下,将4 g反应单体AAm、0.04 g引发剂APS和0.003 g交联剂MBA加入到装有20 mL蒸馏水的离心管中,搅拌30 min待溶解完全后加入20 μL催化剂TEMED。将混合溶液倒入表面皿(厚度约2 mm),室温下反应12 h,得到聚丙烯酰胺水凝胶PAAm。

1.4 纳米微球增韧水凝胶(P(AAm-LMA)-NPs)的制备

在室温下,将一定量的NaCl、SDS加入到装有20 mL蒸馏水的离心管中,搅拌30 min至溶液澄清,再向离心管中加入疏水单体LMA和不同含量的P(MMA-METAC)纳米微球,搅拌5 h至分散均匀,最后加入单体AAm和引发剂APS,搅拌10 min后加入20 μL催化剂TEMED。将混合溶液倒入表面皿(厚度约2 mm),室温下反应12 h,得到纳米微球增韧水凝胶P(AAm-LMA)-NPs。水凝胶的合成路线如图1所示,合成配方见表1。

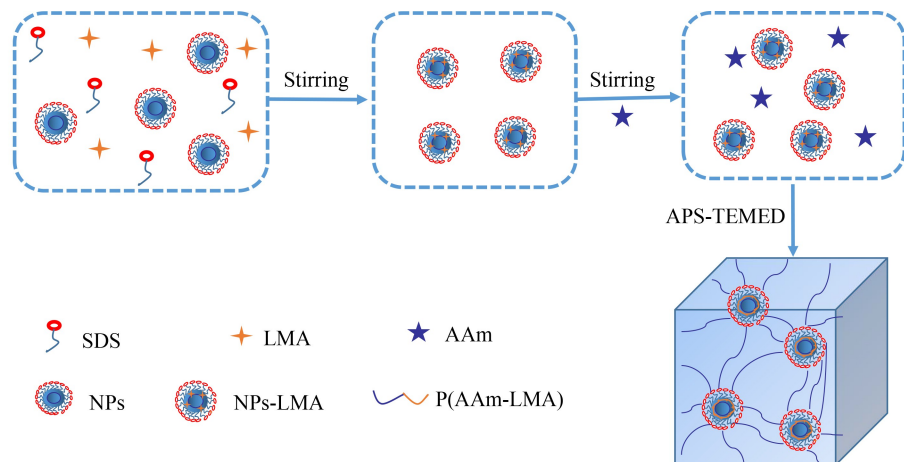


图 1 纳米微球增韧水凝胶的合成路线图

Figure 1 Fabrication of NPs cross-linked hydrogels

表 1 纳米微球增韧水凝胶的制备配方

Table 1 Recipes of NPs cross-linked hydrogels

Hydrogels	NaCl (g)	SDS (g)	NPs (wt% to AAm)	LMA (mL)	AAm (g)	APS (g)
P(AAm-LMA)	1	0.6	0.0	0.2	4	0.04
P(AAm-LMA)-NPs	1	0.6	0.25	0.2	4	0.04
	1	0.6	0.45	0.2	4	0.04
	1	0.6	0.62	0.2	4	0.04

1.5 测试与表征

通过热场发射扫描电子显微镜(SEM, MER-LIN compact)观察纳米微球的粒径和形貌,测试样品用蒸馏水稀释至 1000 倍。通过纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(DLS, Zetasizer Nano ZS)表征纳米微球的粒径分布和 Zeta 电位,将样品用蒸馏水稀释至原浓度的 1/100 用于分析测试,测试 6 次取平均值。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IR200)表征纳米微球的化学结构,首先将纳米微球乳液冷冻干燥得到白色粉末,然后与溴化钾一起研磨压片。设置分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

1.6 水凝胶的机械性能测试

水凝胶的机械性能测试在电子万能材料试验机(MTS, E44.304, 500 N)上进行。在拉伸测试中,凝胶裁成标距长度为 20 mm,宽度 6 mm,厚度 2 mm 的矩形样条,测试速度为 100 mm/min。在压缩测试中,凝胶裁成圆柱体(直径 12 mm×厚度 10 mm),测试速率为 5 mm/min。凝胶的拉伸、压缩应力、应变以及弹性模量、断裂韧性都可以从应力-应变曲线获得,其中应力、应变从曲线的断裂点

获得,拉伸模量取自应变范围 5%~15% 的曲线斜率,断裂韧性则由积分应力-应变曲线的面积得到。

2 结果与讨论

2.1 P(MMA-METAC) 纳米微球的制备与表征

采用无皂乳液聚合的方法,以 MMA 为单体, METAC 为阳离子共聚单体,合成了粒径均一的阳离子纳米微球 P(MMA-METAC)。首先通过红外光谱和扫描电镜表征了 P(MMA-METAC) 纳米微球的结构特征和形貌。图 2 为纳米微球的红外光谱图,在 1730 和 1150 cm^{-1} 处存在的强吸收峰分别是单体 MMA 上的碳氧双键(C=O)和碳氧键(C-O)的伸缩振动峰,在 950 cm^{-1} 处出现的吸收峰为阳离子单体 METAC 上碳氮键(C-N)的伸缩振动峰。红外光谱的分析结果表明,纳米微球同时具有了两种单体的结构,通过无皂乳液聚合成功制备了 P(MMA-METAC) 纳米微球。

从图 3 中可以看到,纳米微球的大小均一且表面光滑,干态平均粒径约为 100 nm,表明通过

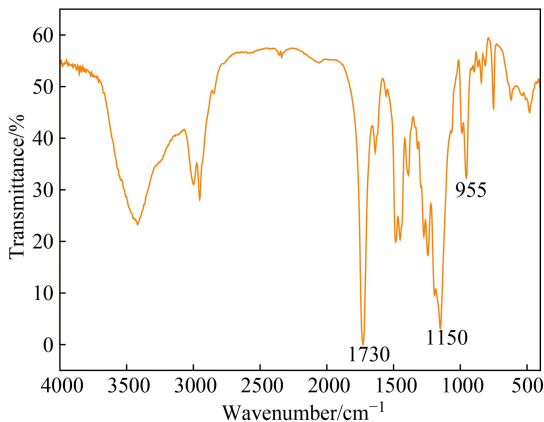


图 2 P(MMA-METAC)纳米微球的红外光谱图

Figure 2 FTIR spectroscopy of P(MMA-METAC) nanospheres

无皂乳液聚合合成了粒径均一且单分散的纳米微球。通过 DLS 粒径测试,纳米微球的水合粒径平均为 112.5 nm,其水合粒径大于通过 SEM 测得的干态粒径,原因在于水合状态下聚合物链会发生溶胀(图 4)。此外,测得的 P(MMA-METAC) 纳米微球的 Zeta 电位为 36 mV,表明溶胀的 PMETAC 阳离子聚合物链会包覆在 PMMA 核上,使得纳米微球表面带正电荷。而且,将纳米微球分散在水中,数月后仍保持稳定,不会出现分层或沉积现象。

2.2 水凝胶的机械性能

不同交联结构水凝胶的力学性能不同。为了研究水凝胶的力学性能,对其进行了单轴拉伸试

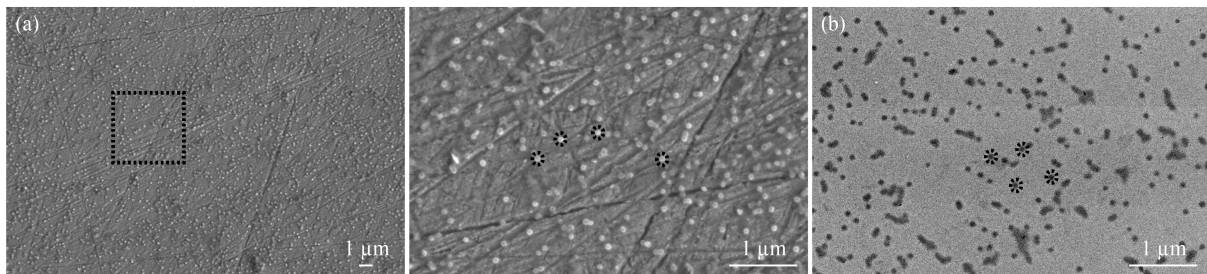


图 3 P(MMA-METAC)纳米微球的(a)SEM 形貌及相应的放大图和(b)TEM 形貌

Figure 3 (a) SEM images and (b) TEM image of P(MMA-METAC) nanospheres

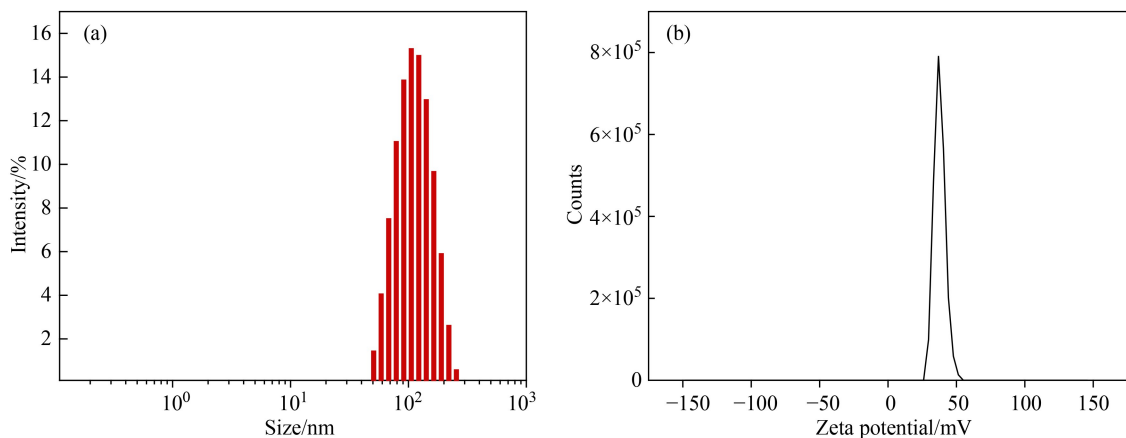


图 4 P(MMA-METAC)纳米微球的(a)粒径分布和(b) zeta 电位

Figure 4 (a) Particle size distribution and (b) zeta potential of P(MMA-METAC) nanospheres

验,不同水凝胶的应力-应变曲线如图 5(a)所示。可以看到,单化学交联聚丙烯酰胺(PAAm)水凝胶的断裂应力只有 77.3 kPa,断裂伸长率为 840%,这说明单一化学交联的水凝胶往往表现出较差的机械性能。作为对比的纯疏水缔合水凝胶(P(AAm-LMA))的断裂应力可达 510 kPa,与 PAAm 水凝胶相比提高了大约 6.5 倍,这是疏水

单体在凝胶体系中因为疏水作用聚集形成疏水缔合微区,充当了物理交联位点起到耗散外界能量的作用,从而提高了水凝胶的力学强度。然而将纳米微球引入疏水缔合凝胶体系之后,得到的微球交联的疏水缔合水凝胶 P(AAm-LMA)-NPs 在机械性能上有了显著提升,断裂应力为 860 kPa,断裂伸长率为 1280%。这说明纳米微球在凝胶网

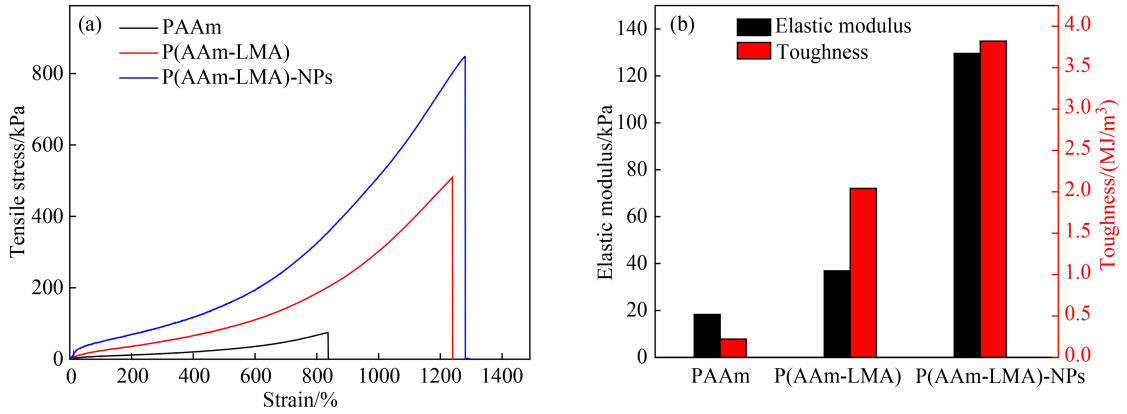


图 5 (a) PAAm、P(AAm-LMA)和 P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶的应力-应变曲线；
(b)根据应力-应变曲线计算得到的水凝胶弹性模量和韧性

Figure 5 (a) Tensile stress-strain curves of PAAm, P(AAm-LMA) and P(AAm-LMA)-NPs hydrogels;
(b) The elastic modulus and toughness of hydrogels calculated from stress-strain curves

络中起到了很好的疏水缔合交联中心的作用,对凝胶机械性能的提升起到了重要效果^[9]。此外,与 PAAm 和 P(AAm-LMA)水凝胶相比,P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶的弹性模量和断裂韧性有了显著提升(图 5b)。根据对拉伸应力-应变曲线的面积分析,单化学交联水凝胶 PAAm 的断裂韧性只有 0.22 MJ/m^3 ,对应的 P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶的断裂韧性则高达 3.82 MJ/m^3 ,提升了约 17 倍,进一步说明了纳米微球作为疏水缔合交联中心对水凝胶的增强增韧作用。总的来说,通过对比拉伸断裂强度、弹性模量以及断裂韧性数据可以得出,纳米微球增韧的水凝胶表现出更优异的机械性能。

为了定量表征纳米微球在该凝胶网络中起到的增强作用,通过加载-去加载测试来确定该凝胶

的总能量以及耗散的能量。首先以 PAAm、P(AAm-LMA)和 P(AAm-LMA)-NPs 这 3 种水凝胶为研究对象,设置预设应变值为 600%进行加载-去加载测试,所得结果如图 6(a)所示,最终的 P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶的磁滞回环面积要明显大于 PAAm 和 P(AAm-LMA)。而且 PAAm 水凝胶的加载曲线和去加载曲线基本重合,表现出橡胶弹性行为,说明单一化学交联的水凝胶缺乏有效的能量耗散机制。P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶的磁滞回环面积明显大于 P(AAm-LMA)水凝胶,说明纳米微球的加入可以聚集疏水链段,形成疏水缔合中心,从而有效地耗散外界能量。图 6(b)对这 3 种样品的加载-去加载曲线进行了定量统计,可以看出 P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶

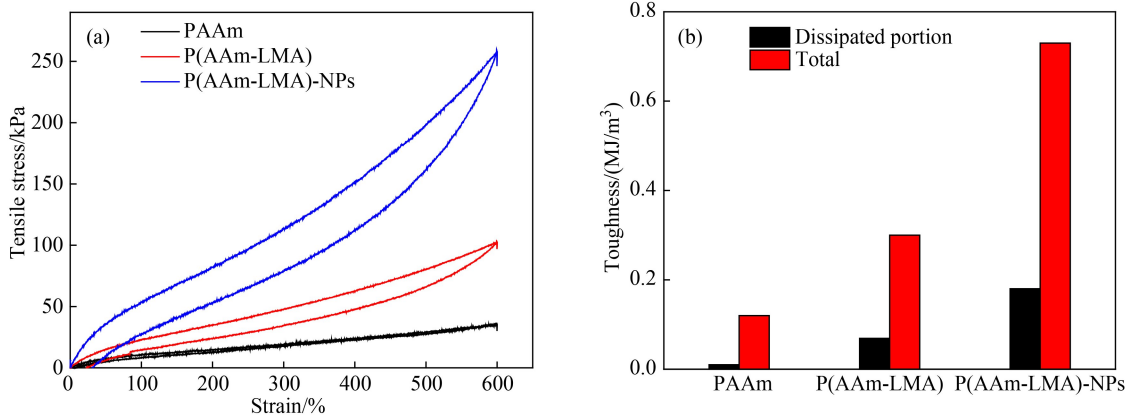


图 6 (a)PAAm、P(AAm-LMA)和 P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶的加载-去加载曲线;(b)根据加载-去加载曲线计算得到的水凝胶总强度韧性以及耗散的强度韧性

Figure 6 (a) Loading-unloading curves of PAAm, P(AAm-LMA) and P(AAm-LMA)-NPs hydrogels under 600% strain; (b) The total toughness and the dissipated toughness of hydrogels calculated from loading-unloading curves

对应的最大应力和耗散能比 P(AAm-LMA) 水凝胶都要高,证明了纳米微球对疏水凝胶网络的增强增韧作用。

对于具有三维网络结构的聚合物来说,交联

密度对材料力学性能的影响十分显著。对纳米微球增韧水凝胶而言,纳米微球浓度会直接影响水凝胶网络的交联密度。为了研究微球浓度对水凝胶力学性能的影响,对不同微球含量的水凝胶进

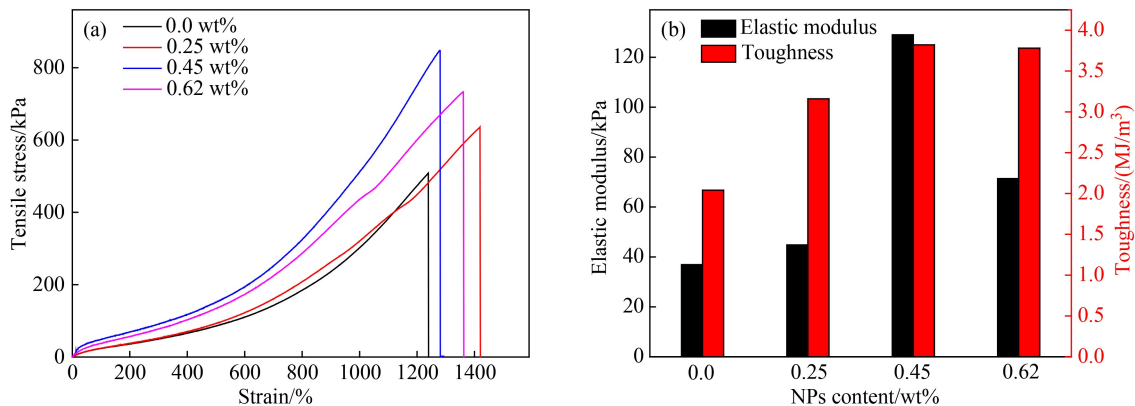


图 7 (a)不同纳米微球含量的 P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶的应力-应变曲线;(b)根据应力-应变曲线计算得到的水凝胶弹性模量和韧性

Figure 7 (a) Stress-strain curves of P(AAm-LMA)-NPs hydrogels with different nanospheres content; (b) The elastic modulus and toughness of hydrogels calculated from stress-strain curves

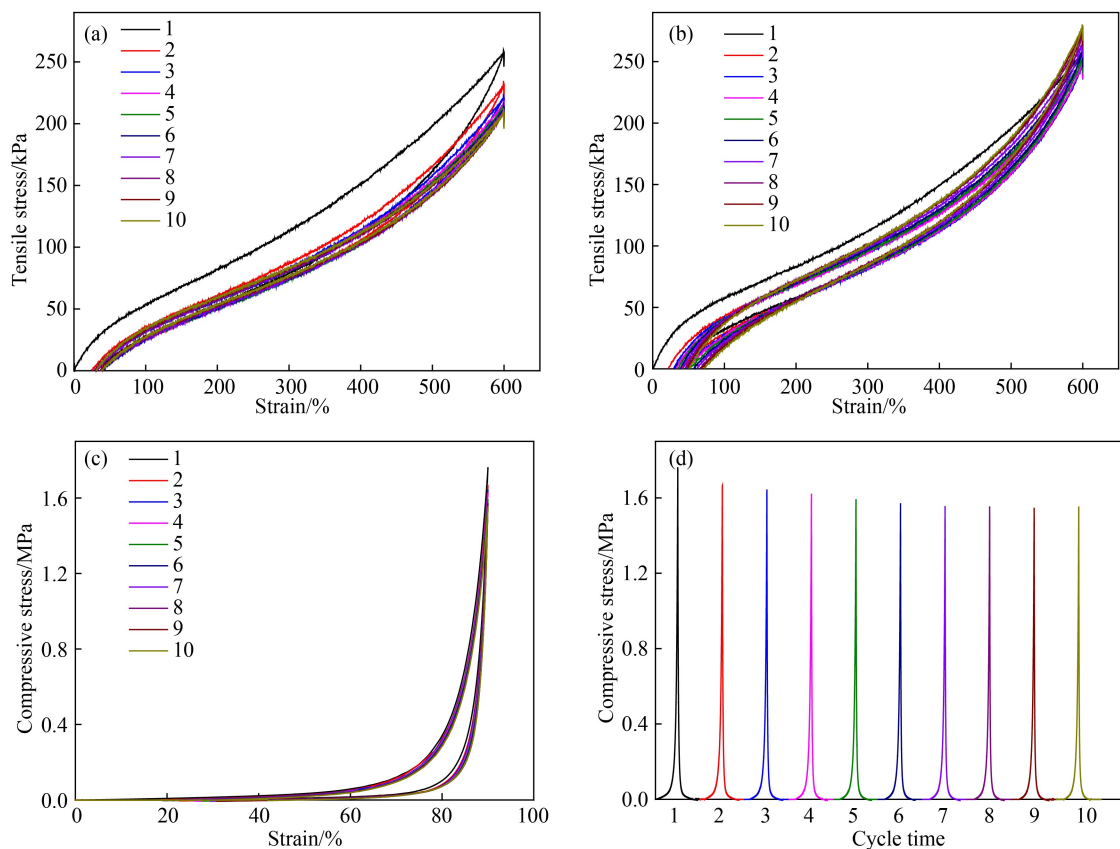


图 8 (a, b) P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶的连续 10 次加载-去加载曲线以及室温下静置恢复 2 h 样品的加载-去加载曲线; (c, d) P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶的连续 10 次压缩曲线以及水凝胶的压缩应力随加载次数的变化

Figure 8 (a, b) Ten successive loading-unloading cycles of the P(AAm-LMA)-NPs hydrogel under 600% strain and the recovered hydrogel (2 h at RT); (c, d) Cyclic compressive loading-unloading curves of the P(AAm-LMA)-NPs hydrogel under 90% strain and the corresponding stress for each cyclic compression

行单轴拉伸测试,结果如图 7 所示。可以看到,凝胶断裂应力和应变都随着微球含量的增加,呈先上升再下降的趋势,在微球含量为 0.45 wt% 时,水凝胶断裂强度达最大值(图 7a)。这是因为随着纳米微球含量的增加,体系中有效交联点的数目增加,交联密度增大,导致水凝胶力学性能变强,而继续增加纳米微球的含量将会产生过度交联,导致缔合点过多,凝胶强度反而减弱,但仍高于没有用微球增韧的水凝胶^[18]。因此,引入纳米微球的 P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶表现出更优异的机械性能,其最大拉伸强度可达 860 kPa,断裂伸长率为 1280%,断裂韧性为 3.8 MJ/m³。此外,根据应力-应变曲线计算得到的凝胶韧性呈现同样先上升后下降的趋势(图 7b)。而水凝胶的弹性模量则随着纳米微球含量的增加而增加,由于微球含量高的水凝胶单位面积的物理交联密度更大,要使水凝胶变形所施加的外界应力更大,也就是使凝胶变得更加坚硬。

为了使水凝胶材料具有更大的应用范围,良好的自恢复性和抗疲劳性也是十分重要的。为此,通过循环拉伸测试研究了纳米微球增韧水凝胶的自恢复性和抗疲劳性。如图 8(a)为 P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶连续 10 次加载-去加载曲线,拉伸应变预设 600%,第 1 次拉伸曲线的磁滞回环具有很大的面积,这说明水凝胶内部的疏水缔合交联点被破坏,耗散了大量的能量。随着第 2 次到第 10 次拉伸的进行,磁滞回环的面积基本不变,水凝胶内部的网络结构保持稳定,表现出优异的耐疲劳性。当疲劳后的样品在室温下静置 2 h 后,经过连续拉伸,水凝胶的应力甚至较原始样品更大,这可能是由于经过 10 次的连续拉伸,样品内取得一定的取向(图 8b)。图 8(c)为 P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶在压缩应变设为 90% 时进行连续 10 次压缩,从图中可以看到水凝胶的抗压强度在经历了 10 次连续压缩后基本保持不变,证明 P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶优异的弹性和耐疲劳(图 8d)。上述结果表明,纳米微球增韧水凝胶表现出优异的自恢复性和抗疲劳性,而这些性质都是基于疏水交联的动态可逆性,在遭受外力时通过断裂来耗散能量,当外力移除时,物理交联点又可以重新形成并恢复强度^[9]。

3 结论

通过无皂乳液聚合制备了阳离子纳米微球

P(MMA-METAC),然后将其作为疏水交联中心,制备得到具有优异机械性能的纳米微球增韧水凝胶 P(AAm-LMA)-NPs。引入了纳米微球的 P(AAm-LMA)-NPs 水凝胶表现出优异的拉伸和压缩强度,其最大拉伸强度可达 860 kPa,断裂伸长率为 1280%,在压缩应变为 90% 时,压缩强度可以达到 1.8 MPa。而且,疏水作用的动态可逆性使水凝胶表现出良好的耐疲劳性和自恢复性能。实验探讨了纳米微球含量对水凝胶力学性能的影响,随着微球含量增加,水凝胶的交联密度增大,机械性能增强,但当微球含量过多时,过度交联导致水凝胶的机械性能下降。与传统水凝胶相比,纳米微球复合水凝胶的力学性能优异,有望在生物医学和工业领域有重要应用。

参考文献:

- [1] Zhang, Y. S.; Khademhosseini, A. Advances in engineering hydrogels. *Science*, **2017**, 356(6337), eaaf3627.
- [2] Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv. Mater.*, **2003**, 15(14), 1155-1158.
- [3] Kaneko, D.; Tada, T.; Kurokawa, T.; Gong, J. P.; Osada, Y. Mechanically strong hydrogels with ultra-low frictional coefficients. *Adv. Mater.*, **2005**, 17(5), 535-538.
- [4] Huang, T.; Xu, H. G.; Jiao, K. X.; Zhu, L. P.; Brown, H. R.; Wang, H. L. A novel hydrogel with high mechanical strength: a macromolecular microsphere composite hydrogel. *Adv. Mater.*, **2007**, 19(12), 1622-1626.
- [5] Cong, H. P.; Wang, P.; Yu, S. H. Stretchable and self-healing graphene oxide-polymer composite hydrogels: a dual-network design. *Chem. Mater.*, **2013**, 25(16), 3357-3362.
- [6] Okumura, Y.; Ito, K. The polyrotaxane gel: a topological gel by figure-of-eight cross-links. *Adv. Mater.*, **2001**, 13(7), 485-487.
- [7] Kato, K.; Okabe, Y.; Okazumi, Y.; Ito, K. A significant impact of host-guest stoichiometry on the extensibility of polyrotaxane gels. *Chem. Commun.*, **2015**, 51(90), 16180-16183.
- [8] Li, S.; Gao, Y.; Jiang, H.; Duan, L.; Gao, G. Tough, sticky and remoldable hydrophobic association hydrogel regulated by polysaccharide and sodium dodecyl sulfate as emulsifiers. *Carbohydr.*

- Polym.*, **2018**, 201, 591-598.
- [9] Xia, S.; Zhang, Q.; Song, S. X.; Duan, L. J.; Gao, G. H. Bioinspired dynamic cross-linking hydrogel sensors with skin-like strain and pressure sensing behaviors. *Chem. Mater.*, **2019**, 31(22), 9522-9531.
- [10] Sun, T. L.; Luo, F.; Hong, W.; Cui, K. P.; Huang, Y. W.; Zhang, H. J.; King, D. R.; Kurokawa, T.; Nakajima, T.; Gong, J. P. Bulk energy dissipation mechanism for the fracture of tough and self-healing hydrogels. *Macromolecules*, **2017**, 50(7), 2923-2931.
- [11] Mati, I. K.; Cockroft, S. L. Molecular balances for quantifying non-covalent interactions. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39(11), 4195-4205.
- [12] Wang, W.; Zhang, Y. Y.; Liu, W. G. Bioinspired fabrication of high strength hydrogels from non-covalent interactions. *Prog. Polym. Sci.*, **2017**, 71, 1-25.
- [13] 牛娜, 李志英, 高婷婷, 刘玉东, 刘晓丽, 刘凤岐. 疏水缔合水凝胶. *化学进展*, **2017**, 29(7), 757-765.
- [14] 谢帅, 雒春辉. 聚合物微球交联水凝胶研究进展. *高分子通报*, **2020**, (9), 31-36.
- [15] 潘鸽, 吴广峰, 李欣鹤, 王特, 刘丽. 磺化聚苯乙烯纳米微球-聚丙烯酰胺杂化水凝胶的制备及性能. *功能高分子学报*, **2017**, 30(4), 457-463.
- [16] Yang, M.; Liu, C.; Li, Z. Y.; Gao, G., Liu, F. Q. Temperature-responsive properties of poly (acrylic acid-co-acrylamide) hydrophobic association hydrogels with high mechanical strength. *Macromolecules*, **2010**, 43(24), 10645-10651.
- [17] 高光辉, 姜海成, 高阳, 任秀艳. 高强度疏水缔合水凝胶的研究进展. *长春工业大学学报:自然科学版*, **2019**, 40(1), 8-13.
- [18] Xia, S.; Song, S.; Ren, X.; Gao, G. Highly tough, anti-fatigue and rapidly self-recoverable hydrogels reinforced with core-shell inorganic-organic hybrid latex particles. *Soft Matter*, **2017**, 13(36), 6059-6067.