

• 综述 •

高分子增强水凝胶的制备策略及机理

姜纯强, 闫嘉倩, 冯继芳, 高建平, 许国贺*

(河北农业大学理工系, 沧州 061100)

摘要: 高分子水凝胶是一类在医学、制药、软骨组织工程、人工肌肉、仿生制动器和吸附剂等领域具有广泛应用前景的高分子材料, 但是由于高分子水凝胶的机械强度较低, 很大程度上限制了其应用。近年来, 高分子增强水凝胶受到许多国内外科学家的广泛关注。研究证明, 增强后的高分子水凝胶具有抗溶胀性、较强的韧性、超高机械强度的特点, 具有显著的应用价值。本文介绍了高分子水凝胶的概念、高分子水凝胶增强的机理, 并详细归纳了高分子增强水凝胶的制备策略, 主要包括浸泡在电解质溶液中制备水凝胶、纳米复合水凝胶、多网络水凝胶, 总结了最新的研究进展。最后, 基于目前高分子水凝胶存在的一些问题(如部分水凝胶生物相容性差、水凝胶在人体内无法降解、导电性差等), 对未来高分子增强水凝胶发展以及可用于扩大天然材料应用领域、生物领域、环境修复领域做出了展望。

关键词: 高分子水凝胶; 增强; 制备策略; 机理

Preparation Strategies and Mechanisms of Polymer Reinforced Hydrogels

JIANG Chun-qiang, YAN Jia-qian, FENG Ji-fang, GAO Jian-ping, XU Guo-he*

(College of Science and Engineering, Hebei Agricultural University, Cangzhou 061100, China)

Abstract: Polymer hydrogel is a kind of polymer material which has wide application prospect in medicine, pharmacy, cartilage tissue engineering, artificial muscle, bionic brake and adsorbent. However, its applications are limited largely because of its low mechanical strength. In recent years, polymer reinforced hydrogels have attracted extensive attention from many scientists at home and abroad. It has been proven that the reinforced polymer hydrogels have the characteristics of anti-swelling, strong toughness and ultra-high mechanical strength, which possess significant application value. This paper introduces the concept of polymer hydrogel and its reinforcing mechanisms. And the strategies of preparation of polymer reinforced hydrogels are summarized in detail, including the preparation of hydrogels by immersion in electrolyte solutions, nanocomposites hydrogels and multinetwork hydrogels. Finally, based on some problems existing in current polymer hydrogel (such as some hydrogels have poor biocompatibility, cannot be degraded in human body and poor conductivity), the future development of polymer reinforced hydrogels and their application in natural materials, biology and environmental remediation are prospected.

Keywords: Polymer hydrogels; Reinforcement; Preparation strategies; Mechanisms

收稿: 2022-06-23; 修回: 2022-07-31

基金项目: 河北省教育厅科学技术研究项目(QN2020265), 2022 年河北省在读研究生创新能力培养资助项目(CXZZSS2022101)

* 通讯联系人: 许国贺, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究领域为智能高分子材料的合成与应用。E-mail: naokijaffery@aliyun.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.04.004

高分子水凝胶是一类具有物理或化学交联结构、可吸收大量水分但不溶于水的三维高分子网络或大分子聚集体^[1],在水环境下高分子水凝胶能够发生超吸水溶胀。根据交联的类型不同,高分子水凝胶分为两种:物理交联水凝胶和化学交联水凝胶^[2,3]。

高分子水凝胶具有无毒、可降解、柔软以及良好的生物相容性。在生物医学领域、组织工程、石油化工等众多领域具有重要的研究意义^[4~8]。如EI-Mahrouk等^[9]利用柠檬酸盐或三聚磷酸盐(TPP)交联高分子壳聚糖制备了含有甲硝唑的阳离子型pH响应型水凝胶药物控释体系。在狗的胃液pH条件下,前4h该体系显著膨胀(膨胀率约700%),并在24h内释放负载药物,而且该壳聚糖水凝胶载体可以稳定存在约48h,其含水量不受药物控释的影响,相比口服甲硝唑片消灭胃部幽门螺旋杆菌更高效。Zhuang等^[10]利用生物质聚合物硒酸酯多糖和氧化石墨烯制备得到具有吸附性能的水凝胶(Se CA-GH)。对于染料的吸附以及 Hg^{2+} 的去除十分有效,实验表明Se CA-GH对亚甲基蓝的吸附量可达到168 mg/g,对 Hg^{2+} 的吸附量可到达331 mg/g,该材料具有很好的循环和可再生性能,对于水处理环境保护贡献巨大。

但是人工合成的水凝胶往往力学性能差,这一缺陷极大限制了水凝胶在许多方面的应用^[11~14]。国内外研究者提出了很多创新体系或制备策略以增强水凝胶的力学强度,如浸泡电解质溶液法增强水凝胶、构建纳米复合水凝胶、构建多网络水凝胶等。这些方法在很大程度上提高了高分子水凝胶的机械强度,如拉伸和压缩性能、撕裂能、断裂伸长率等。

本文详细介绍了高分子水凝胶增强的机理以及制备策略。最后基于目前高分子水凝胶存在的一些问题对高分子水凝胶的发展做了展望。

1 高分子增强水凝胶的制备策略及机理

1.1 高分子增强水凝胶的制备策略

1.1.1 浸泡电解质溶液法增强水凝胶

将制备好的水凝胶经过干燥处理后得到干水凝胶,将干水凝胶简单地浸泡在电解质溶液中,使水凝胶得到增强^[15~18]。常用的电解质溶液如氯化钠水溶液、硫酸铵水溶液。

1.1.2 构建纳米复合水凝胶

制备纳米复合水凝胶通常有三种方法:原位聚合、原位生长和物理混合。原位聚合就是把反应单体填充到层状纳米纤维、纳米粒子等(如 SiO_2 纳米粒子、埃洛石纳米管(HNTs))层状物的层间,让其在层间发生聚合交联反应,交联反应结束后得到纳米复合水凝胶。原位生长是指单体与纳米纤维或纳米粒子交联,再经过原位生长(借助基体材料本身性质如纳米效应在基体上形成生长中心并以此为“核”在基体上“结晶”的过程)得到纳米复合水凝胶。物理混合是指单体与纳米纤维或者纳米粒子简单混合,交联后得到纳米复合水凝胶^[19,20]。

1.1.3 构建多网络水凝胶

通常将一种单体交联,形成单网络水凝胶,经过冷冻-干燥处理,再浸泡在第二单体溶液中进行进一步交联,得到双网络水凝胶。双网络水凝胶经过冷冻-干燥处理,再浸泡在第三单体溶液中进行进一步交联,得到三网络水凝胶。依此类推,得到多网络水凝胶^[21]。有时体系中含有金属离子,利用聚合物链上的 COO^- 与金属离子之间可以形成配位键,形成另一重物理交联网络^[22]。如果分子链本身有些特殊的基团如羟基、羧基,构建多网络结构水凝胶时,利用聚合物分子中含有的N、O、S、F,与另一聚合物分子上的羟基、羧基上的H形成氢键,形成另一重物理交联网络^[23]。还可以利用聚合物链本身的结晶缔合,形成另一重物理交联网络^[24]。此外,通过将多种单体混合后交联,多种聚合物通过网络互穿缠结,形成多网络。再经过冷冻,在室温下解冻,形成多网络水凝胶。如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮和丙烯酸混合交联后,第一网络是聚丙烯酸链之间的缠结,第二网络是聚乙烯吡咯烷酮链之间的缠结,第三网络是聚乙烯醇链结晶缔合形成的物理交联网络^[21,25,26]。

1.2 高分子增强水凝胶的机理

1.2.1 浸泡电解质法增强水凝胶机理

第一种是浸泡在电解质溶液中,如图1所示,如果聚合物分子链含有大量的羟基、羧基等官能团时^[27],含有N、O、S的电解质溶液有的可以和聚合物链上的羟基、羧基上的H形成分子间氢键^[28],如聚乙烯醇链上的羧基上的H可以和硫酸铵溶液(AS)中的N、O、S形成分子间氢键。电解质溶液中的金属离子和聚合物分子链间也可能形

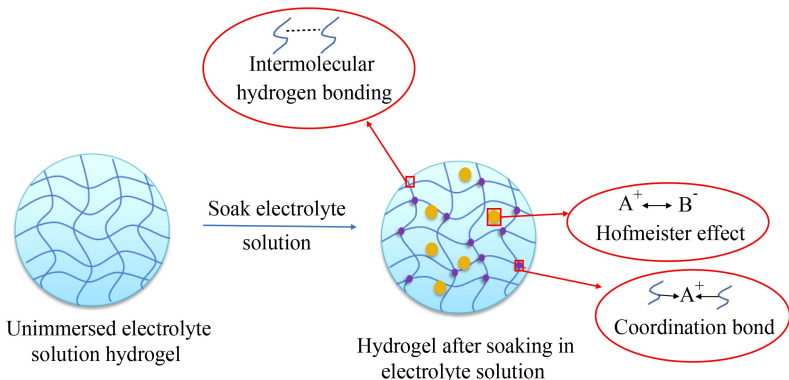


图 1 浸泡在电解质溶液法增强水凝胶机理示意图

Figure 1 Schematic diagram of the reinforced hydrogel mechanism by soaking in electrolyte solution

成配位键^[29,30],如加入 Zn^{2+} 可以与聚丙烯酸链上的羧基形成配位键,加入 Ag^+ 可以和木质素(DEL)形成螯合物。电解质溶液电解出来的阴阳离子还可能形成离子效应^[31],如加入 NaCl 溶液,增加聚乙烯醇的溶解度,从而增加聚乙烯醇的密度,促进链之间的相互作用,提高凝胶的机械强度。这不仅可以有效地耗散能量,还使凝胶保持弹性^[16,32~35]。

1.2.2 纳米复合增强水凝胶机理

第二种是通过制备纳米复合水凝胶,常用的制备纳米复合水凝胶的方法有原位聚合、原位生长或物理混合^[36~40]。如图 2 所示,加入纳米纤维或纳米粒子后,纳米纤维或纳米粒子网络附着到大分子链聚合物网络中,在聚合物链上,形成强/弱键(多重物理或化学相互作用),降低粘附能并提供能量耗散^[41~45],有利于增强水凝胶的弹性和自愈性^[46~48]。除此之外,加入纳米粒子可以诱导聚合物结晶,并且纳米粒子可以使晶体变小,聚合物结晶和晶体变小都增强了高分子水凝胶的机械强度^[49]。另外,纳米粒子上的 N、O 还可能与聚合物链上的 H 形成氢键,如聚(*N*-乙烯基乙酰胺)(PNVA)上的 N 与聚乙烯醇(PVA)上的 H 通过氢键作用形成网络,进而增强水凝胶机械强度。常见的纳米粒子有埃洛石纳米管(HNTs)、 SiO_2 纳米粒子、纤维素纳米粒子(CNCS)。加入纳米纤维还可以形成物理缠结网络,增加物理交联点,膨胀后可能发生取向,从而提高水凝胶的机械强度^[50]。当纳米纤维网络高于共价交联网络的力学强度时,高分子水凝胶表现出优异的塑性,在此基础上,将塑性水凝胶进一步拉伸,使得纳米纤维取向,提高水凝胶的机械强度和韧性^[50]。常见的纳米纤维包括甲壳素纳米纤维(ChNF)、木质素

(DEL)、MXene 纳米纤维、PS-PNVA 胶体纳米纤维、碳纳米管等。

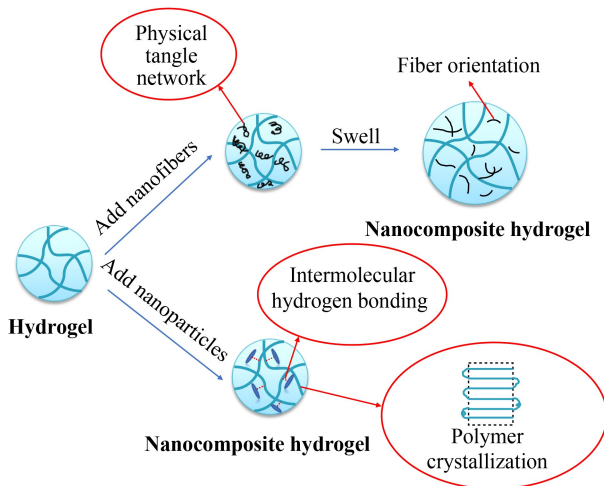


图 2 构建纳米复合水凝胶法增强水凝胶机理示意图

Figure 2 Schematic diagram of the mechanism of building nanocomposite hydrogels to reinforce hydrogels

1.2.3 多网络增强水凝胶机理

第三种是通过构建多网络结构,形成多网络高分子水凝胶如图 3 所示,多网络高分子水凝胶包括双网络(DN)高分子水凝胶、三网络(TN)高分子水凝胶等。由于多网络高分子水凝胶可以形成互穿聚合物网络(IPN)结构^[51~55]并且聚合物分子链之间发生缠结^[25,26],因此多网络水凝胶机械强度大多优于具有相同基质的单网络水凝胶。如果分子链本身有些特殊的基团如羟基、羧基^[22,56~59],构建多网络结构水凝胶时,聚合物分子中含有的 N、O、S、F 可以和羟基、羧基上的 H 形成氢键。另外,某些聚合物链还可以和金属离子之间形成配位键^[21,60,61],如加入铈离子也可以和聚丙烯酸链上的羧基形成配位键,加入 Fe^{2+} 可以与邻菲咯啉上的 N 形成配位键,可以增强链与链

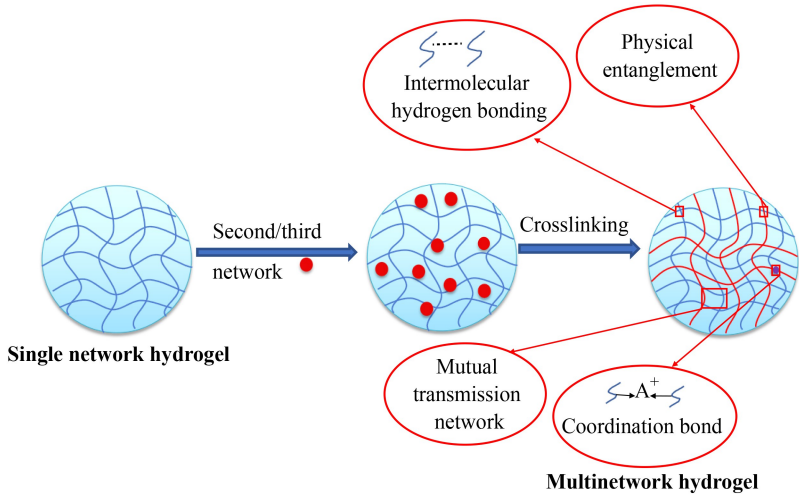


图 3 构建多网络水凝胶法增强水凝胶机理示意图

Figure 3 Schematic diagram of the mechanism of building multi-network hydrogels to reinforce hydrogels

之间的连接,进而增强高分子水凝胶的机械性能^[62~66]。

2 高分子增强水凝胶的研究进展

2.1 浸泡电解质溶液法增强水凝胶研究进展

Xiang 等^[67]在通过浸泡电解质溶液制备耐低温、抗溶胀、高韧性的水凝胶。通过冻融法制备出壳聚糖(CS)/聚乙烯醇(PVA)水凝胶,将制备好的水凝胶浸泡在饱和的 NaCl 溶液中,通过离子效应增强水凝胶的机械强度。NaCl 溶液的添加使疏水链缔合,增加了聚合物链密度,促进了 PVA 链之间的相互作用,从而增强水凝胶力学强度^[16,34]。结果表明,在饱和的 NaCl 溶液浸泡 24 h 后的 CS/PVA 水凝胶在 -23 ℃ 的低温下仍能保持优异的柔韧性,它的拉伸断裂应力达到 4.02 MPa,拉伸断裂应变达到 406.4%,最大压缩应力为 18.7 MPa,水凝胶的杨氏模量和拉伸功分别高达 2.07 MPa 和 9.31 MJ·m⁻³。

Sun 等^[68]在通过三次冻融循环,将水凝胶通

过聚乙烯醇结晶区域交联,制备了聚乙烯醇(PVA)/琼脂(Agar)水凝胶,琼脂分散在凝胶基质中,然后将制备好的水凝胶浸泡到硫酸铵(AS)溶液中,如图 4 所示,AS 溶液中的 N、O、S 可以和聚乙烯醇中羟基上的 H 形成氢键,从而增强水凝胶的机械强度。实验结果表明,经过硫酸铵溶液浸泡后分子间氢键更强,凝胶网络变得更加致密、更均匀,得到了超强(拉应力为 18.0 MPa)、自愈(愈合效率为 82.9%)的水凝胶。

2.2 纳米复合增强水凝胶研究进展

Chen 等^[69]通过用氯化钙脱水饱和甲醇为原料,将湿的甲壳素纳米纤维(WChNF)和甲醇处理过的甲壳素纳米纤维(ChNF)片在 Ca 溶剂中处理,然后在室温下制备水凝胶。经过 X 射线衍射、场发射扫描电子显微镜分析、机械性能测试,结果表明,纳米纤维内的水分是保持原有纳米纤维网络结构、降低结晶度损失的主要因素。

Cai 等^[70]以一种绿色物质木质素(DEL)和可生物降解聚乙烯醇(PVA)为原料,制备了一种高

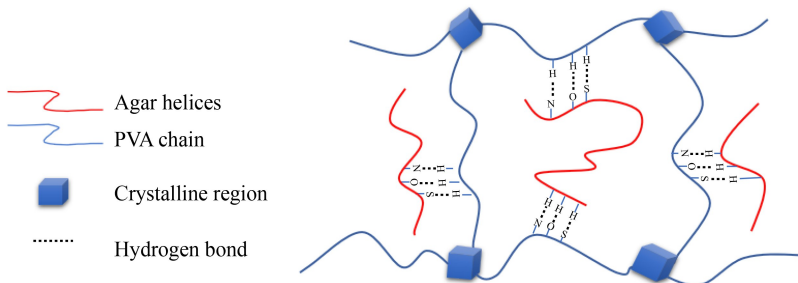


图 4 PVA/Agar 水凝胶浸泡 AS 溶液增强水凝胶结构示意图

Figure 4 Schematic diagram of the structure of PVA/Agar hydrogel soaked in AS solution to reinforce the hydrogel

强度、高韧性的导电水凝胶。DEL 可以与 PVA 进行自组装形成纳米相分离结构,DEL 和 PVA 合成的初步水凝胶浸泡在柠檬酸钠中,用还原剂柠檬酸钠还原水凝胶中的银离子形成银纳米粒子,制备了 Ag@PVA/DEL 复合水凝胶。通过拉伸、压缩和导电实验,结果显示,复合水凝胶具特别大的韧性($78.1 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$)、强大的抗拉强度

(13.3 MPa)、较高的断裂应变(1220%)和较强的导电性。如图 5 所示,DEL 含有丰富的羟基、羧基和醛基等官能团^[42],由于这些官能团能与 PVA 链形成强氢键^[43],DEL 还能和银离子螯合,将更多的银离子引入到网络中^[46,47],从而增强水凝胶的机械强度,并且水凝胶网络中的银离子也能赋予水凝胶良好的导电性。

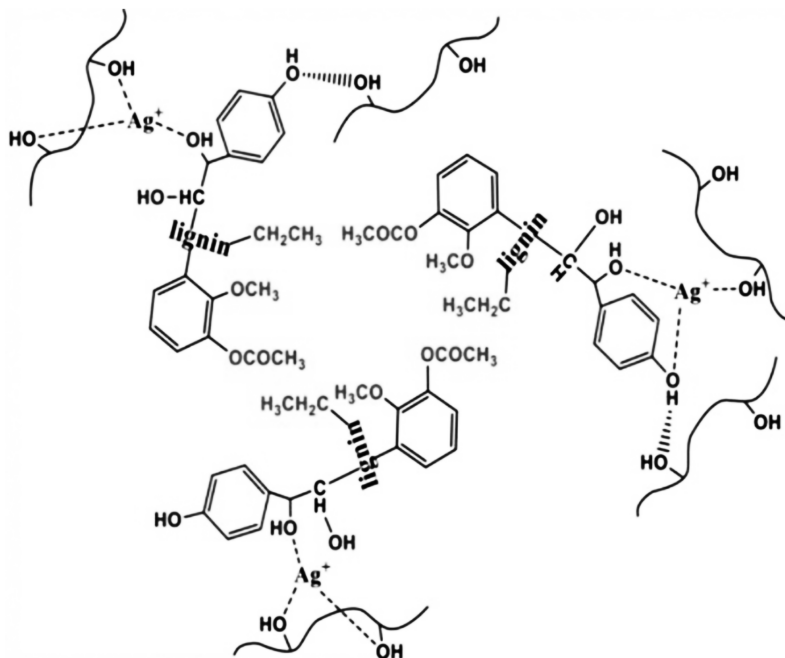


图 5 Ag@PVA/DEL 复合水凝胶结构图^[70]

Figure 5 Structure diagram of Ag@PVA/DEL composite hydrogel^[70]

Liu 等^[71]采用光固化法通过加入新型的 Laponite RDS 改性纳米粘土一步法制备了一种高透明、可拉伸、导电的离子纳米复合水凝胶。具体操作步骤是:丙烯酸胺(AAM)、99%的双丙烯酸胺(BIS)、一种磷酸盐 Laponite RDS、光引发剂 IRGACURE 2959,通过 90°C 下的强烈搅拌形成前体水凝胶,再加入柠檬酸钠溶液,形成复合溶液,通过紫外光固化 600 s 形成复合水凝胶。Laponite RDS 提供给 AAM 可以物理吸附的界面,起到了多功能交联剂的作用,形成了物理交联结构,使水凝胶获得了良好的拉伸性能,并且与 BIS 作为共交联剂,可以稳定网络结构。水凝胶的断裂伸长率最高可达 1416% 。

Toyoda 等^[72]通过反复冻融法制备了聚乙烯醇(PVA)和聚苯乙烯-聚(*N*-乙烯基乙酰胺)(PS-PNVA)胶体纳米粒子的纳米复合水凝胶。采用无皂乳液聚合法制备出分散均匀的 PS-PNVA 胶

体纳米粒子,PNVA 与 PVA 之间通过氢键作用形成网络。通过对复合水凝胶的溶胀特性、结构和力学性能进行评价,最终得到溶胀性能与力学性能较好的纳米复合水凝胶。根据引发剂 2,2-偶氮杂比[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐的浓度不同,可得到不同力学性能的水凝胶,引发剂浓度为 2.03 mmol/L 时,其拉伸强度可达到 180 MPa 。

Feng 等^[73]采用原位自由基聚合的方法,在埃洛石纳米管(HNTs)中,通过乙醇浸泡,制备了一种由聚丙烯酰胺(PAAm)组成的高强度纳米复合水凝胶。如图 6 所示,HNTs 作为物理交联剂,HNTs 表面醇的氢原子可以和 PAAm 链的氮原子形成氢键,同时,乙醇浸泡使水凝胶网络收缩,增强了 HNTs 与 PAAm 之间的相互作用。在乙醇中浸泡 1 h 后,水凝胶的拉伸强度从 74 kPa 显著增加到 234 kPa ,断裂伸长率从 885% 增加到 2083% 。

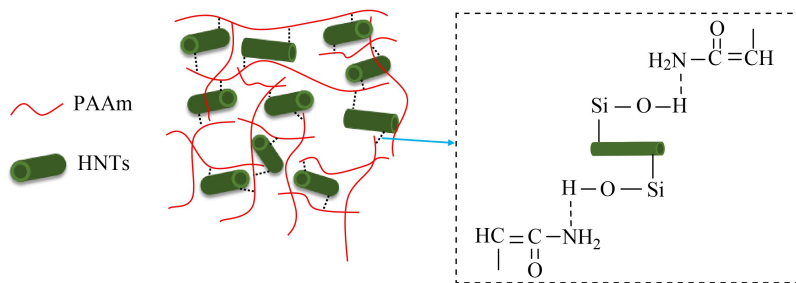


图6 HNTs/PAAm 纳米复合水凝胶结构示意图

Figure 6 Schematic diagram of the structure of HNTs/PAAm nanocomposite hydrogel

Li 等^[74]采用原位聚合法(FP)(即一种可以通过在管内的局部扩散反应将单体转化为聚合物的方法^[75]),将 SiO_2 纳米粒子快速嵌入聚丙烯酸-丙烯酰胺(PAA)水凝胶基体中制备了一系列 PAA/ SiO_2 复合水凝胶。通过 FP 法使得单体快速聚合, SiO_2 纳米纤维快速锁定并与 PAA 形成很强的界面相互作用,有效避免了聚合过程中 SiO_2 纳米粒子的沉淀。力学性能的测试表明随着 SiO_2 纳米粒子含量的增加,水凝胶的抗压强度增加,其最高可达 42.6 kPa,而纯 PAA 水凝胶的抗压强度仅为 12.1 kPa。

Wan 等^[76]通过将动态 Fe^{3+} 交联纤维素纳米晶体(CNCs)与均质聚合物网络相结合,研究了一种可穿戴软应变传感器。CNCs 充当“硬”纳米级增强域,聚乙烯醇(PVA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的聚合物链充当“软”基质相,游离 Fe^{3+} 离子提供导电性。丰富的物理交联点不仅增强了水凝胶的机械性能,也使水凝胶具有自愈性能。拉伸应力达到 2.1 MPa,韧性达到约 $9.0 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$,断裂伸长率高达 830%,并且在 5 min 内就可以自愈。

2.3 多网络增强水凝胶研究进展

Huang 等^[57]通过两步连续自由基聚合反应制备了超高机械强度的水凝胶,该 DN 水凝胶以聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸)(PAMPS)聚电解质为第一网络,以聚丙烯酰胺(PAAm)中性聚合物为第二网络。第一网络是刚性和脆性聚合物,第二网络是柔软和韧性的聚合物,这两种聚合物的巧妙结合得到了特殊结构的 DN 水凝胶。

该 DN 水凝胶的高强度是由于二元结构的协同效应,而不是像传统的 IPN 或纤维增强水凝胶那样两组分网络的线性组合。最终制备的 DN 凝胶的压缩断裂应力达到几十 MPa,和软骨相当,撕裂能达到 $4400 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$,比单网络的 PAMPS 和

PAAm 水凝胶高数千倍。

Yin 等^[77]通过两步连续的自由基聚合反应制备了坚韧的聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸)(PAMPS)/聚二甲醚(PCDME)DN 水凝胶。其中 PAMPS 作为第一网络,以两性离子单体 *N*-(羧甲基)-*N*,*N*-二甲基-2-(甲基丙烯酰氧基)乙胺内盐(CDME)为原料制备出 PCDME 作为第二网络。通过强度测试证实了 PAMPS/PCDME DN 水凝胶的韧性与 PAMPS/PAAm DN 水凝胶的韧性相当,杨氏模量为 0.2~0.9 MPa,断裂应变为 1.2~1.4 MPa,断裂应变达到 2.2~6.0 mm/mm。通过巨噬细胞粘附实验证实了 PCDME 水凝胶和坚韧的 PAMPS/PCDME DN 水凝胶具有良好的抗生物淤积性能。这些结果表明基于 PCDME 的 DN 水凝胶作为一种新型软湿生物材料具有很高的潜力。

Xin 等^[78]以 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)为第一网络单体,丙烯酸(AAc)为第二网络单体,合成了 DN 凝胶。第一网络合成过程中较高的交联水平和较高的单体浓度均显著提高了 DN 凝胶的抗拉强度和韧性,第一网络之所以对 DN 性能影响如此之大,是因为水凝胶在断裂过程中大部分的能量耗散归因于第一网络中链的断裂和裂纹的形成。实验研究发现,第一网络的韧性越大,DN 凝胶在断裂过程中耗散的能量越多,而通过能量的耗散可提高水凝胶的力学性能。

本课题组^[79]开发一种聚丙烯酸/铈离子(PAA/铈离子)双网络结构的自修复水凝胶,如图 7 所示,通过传统交联方式制备聚丙烯酸水凝胶形成第一化学交联网络,再通过铈离子与水凝胶网络中的羧基之间的离子相互作用实现第二物理交联网络。此外由于愈合过程中铈离子和羧基之间形成配位键,双网络水凝胶具有自愈性,自愈后的水凝胶,通过拉伸测试得出,可拉伸到约为原

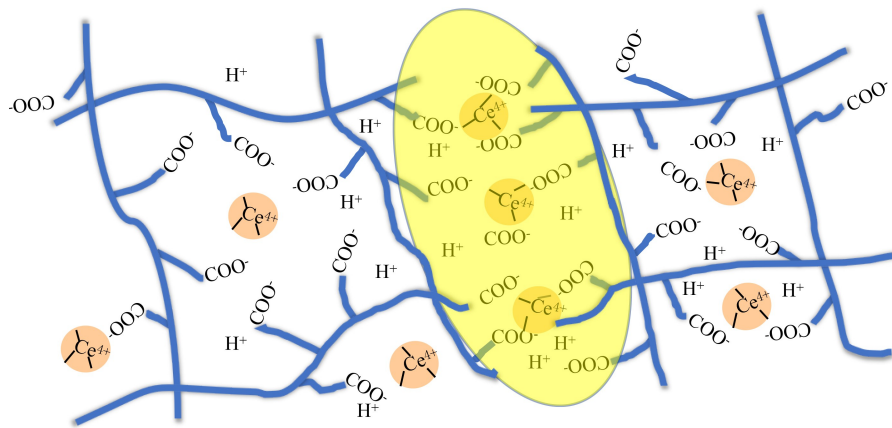


图 7 PAA/铈离子水凝胶双网络结构示意图

Figure 7 Schematic diagram of the double network structure of PAA/cerium ion hydrogel

来长度的 560%。

Argun 等^[27]通过连续聚合反应制备了基于聚丙烯酰胺(PAAm)和聚(*N,N*-二甲基丙烯酰胺)(PDMA)的具有高机械强度的非离子双重网络(DN)和三重网络(TN)水凝胶。TN 水凝胶的第一个网络由化学交联的 PAAm 或 PDMA 构成,而第二和第三个网络由线性聚合物(AAm 聚合物/DMA 聚合物)构成。TN 水凝胶是基于第二单体溶液与第一网络聚合时的平移熵损失构建的,第二单体的熵降低,使得第三单体溶液可以进入凝胶相,从而获得新的热力学平衡。另外,第一网络 PAAm 水凝胶使用聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEG-DM)作为交联剂以提高水凝胶的不均匀程度,因为高度不均匀且孔径分布较宽的第一网络会吸收更多的第二单体溶液(AAm 溶液),使第二网络与第一网络的单元摩尔比增加至 4.6,交联密度增大,断裂应力高达 5.7 MPa,从而得到力学性能更好的 DN 水凝胶。DN 水凝胶于第三单体溶液(DMA 溶液)中膨胀,进一步将第二、第三聚合物与第一聚合物的单元摩尔比提高至 17,形成水含量约为 90%,断裂应力高达 10 MPa 的 TN 水凝胶。制备基于 PDMA 的 TN 水凝胶时,在第二单体溶液(DMA 溶液)中,由于第一网络 PDMA 水凝胶与 DMA 单体之间的疏水相互作用,使得 TN 水凝胶的断裂应力进一步增大。当 PEG-DM 浓度为 10 mol%,第三聚合物与第一聚合物的单元摩尔比为 10~34 时,TN 水凝胶具有最高断裂应力(10~19 MPa)和最高杨氏模量(1~2 MPa)。

Li 等^[80]以聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和丙烯酸(AA)为原料,通过自由基聚合和

冻融法制备了三网络(TN)水凝胶。如图 8 所示,第一网络是聚丙烯酸(PAA)链之间的缠结。PVP 链之间发生缠结形成第二网络结构。第三网络是 PVA 通过结晶缔合形成。并且加入 Zn^{2+} 可以和 PAA 中的 COO^- 之间形成配位键,其中 PVP 和 PVA 形成分子间氢键,PVP 和 PAA 之间形成分子间氢键,都可以有效地耗散能量并保持弹性。非共价键的相互作用使 PVA/PVP/PAA-TN 水凝胶具有良好的力学性能和疲劳性能。制备的 TN 水凝胶断裂应力为 1.87 MPa,应变速率为 175%,80%压缩变形下的应力为 3.5 MPa。

Wang 等^[81]以聚丙烯酰胺(PAM)、明胶(Gela)和聚乙烯醇(PVA)为原料,采用简单的共聚、冻融制备了水凝胶。通过交联剂进行化学交联的 PAM 聚合物凝胶作为第一网络,通过形成氢键进行物理交联的 Gela 凝胶作为第二网络,通过形成氢键进行物理交联的 PVA 凝胶作为第三网络,最终形成了机械强度高的三网络水凝胶。含 2% Gela 和 8% PVA 的 PAM/Gela/PVA 水凝胶具有较高的力学性能,断裂应变和应力分别为 256% 和 500 kPa,抗压强度可达 4.6 MPa 在 85% 的变形量下,其力学性能优于单网络(SN)和双网络(DN)水凝胶。

2.4 协同多种途径增强水凝胶研究进展

2.4.1 纳米复合双网络水凝胶

Zhang 等^[82]制备了一种高强度、自愈、温度敏感含 MXene 纳米复合双网络水凝胶。MXene 作为一种类似石墨烯的新型二维材料,由于其优异的力学性能、导电性和导热性,在超级电容器等电化学材料领域引起了广泛关注。首先用 MXene

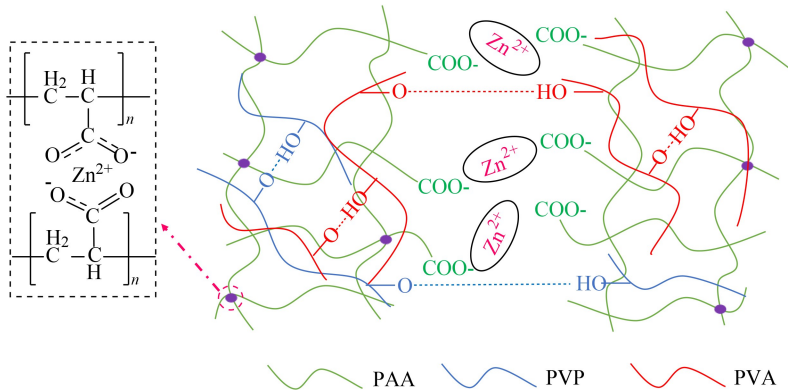


图 8 PVA/PVP/PAA 三网络水凝胶结构示意图

Figure 8 Schematic diagram of the three-network structure of PVA/PVP/PAA hydrogel

前驱体材料三元层状化合物 MAX,通过尤里温合
法^[83]制备 MXene,如图 9 所示,以聚(*N*-异丙基丙
烯酰胺)(PNIPAM)水凝胶为基体,将 MXene 纳
米纤维加入到基体中制备出复合水凝胶。在本研
究中使用对照试验,采用相同工艺制备纯 PNIPAM
水凝胶、疏水缔合型聚丙烯酰胺(HAPAM)水凝
胶、无 Mxene 水凝胶和石墨烯复合水凝胶。制备的
水凝胶分别命名为 PNIPAM、HAPAM、DN(双网络
水凝胶)、NCDN(纳米复合双网络水凝胶)。

通过对以上四种水凝胶进行力学性能试验,

发现化学交联 PNIPAM 水凝胶的力学性能最差,
抗拉强度和伸长率都很低,而 HAPAM 水凝胶的
断裂伸长率最好,但强度较低。DN 水凝胶的拉伸
强度明显高于纯 PNIPAM 和 HAPAM 水凝胶,
接近 0.38 MPa,这主要是由于交联密度增加和
DN 结构。随着纳米填料的加入以及交联点的增
加,NCDN 水凝胶的强度进一步增强,达到 0.4
MPa,虽然断裂伸长率略有降低,但韧性和弹性模
量有所提高。

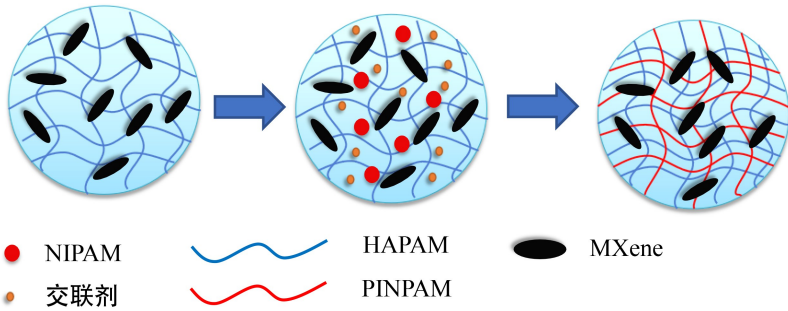


图 9 MXene 纳米复合双网络水凝胶结构示意

Figure 9 Schematic diagram of MXene nanocomposite double network hydrogel structure

2. 4. 2 双网络和浸泡电解质溶液增强水凝胶

Yang 等^[84]通过壳聚糖(CS)和聚丙烯酰胺
(PAM)制备 DN 凝胶。首先通过氢键使短链 CS
(在中性水中的高溶解度)与共价 PAM 网络相结
合以构建复合水凝胶(PAM-CS 复合水凝胶),然
后通过浸泡在碱性溶液或盐水中形成 CS 微晶和
链缠结网络将复合水凝胶转化为高机械杂化 DN
水凝胶(PAM-CS DN 水凝胶)。

该混合 DN 水凝胶优异的力学性能源于 CS
物理网络与 PAM 共价网络的协同作用,其中 CS
网络的破裂有效地耗散了能量,而 PAM 网络在变

形过程中保持了水凝胶的完整,并且 CS 物理网络
的可逆重组赋予了混合 DN 水凝胶快速自我恢复
能力以及卓越的抗疲劳能力。最终制备的 DN 水
凝胶具有较高的拉伸强度(约为 2 MPa),超高韧
性(断裂能约为 10 kJ·m²),自恢复性能(松弛 4 h
后恢复效率超过 90%),具有优异的承载能力、抗
碰撞能力和抗疲劳性。

3 结论与展望

高分子增强水凝胶是近几年来备受关注的热
点,目前在基础研究和应用研究领域都取得了突

破性的进展和重要成就,包括高分子水凝胶增强机理的研究、高分子增强水凝胶的方法研究以及对增强后的高分子水凝胶应用的初步探索。因制备的复合水凝胶机械性能好、超韧性、抗溶胀、耐低温、导电、生物相容性较好、可生物降解且降解产物易被吸收等优点,可广泛应用于压力、人体传感器,软骨组织工程,吸附剂等方面。

虽然如此,高分子水凝胶的发展还面临着巨大的挑战:(1)在生物医学应用等方面需要面临复杂的环境条件,这也对高分子水凝胶的性能提出了非常苛刻的要求,如部分水凝胶在人体内无法降解;(2)部分水凝胶的生物相容性较差;(3)电作为一种清洁、稳定且可控的刺激源,在构建可变形水凝胶的研究及应用却很受限,究其原因是一大部分电致变形水凝胶都是基于高电压,使其无法应用在生物体相关领域,因此,获得具有低电压响应型变形水凝胶势在必行;(4)目前国内外许多课题组研究了自振荡水凝胶,它有许多功能,如自主攀爬运动^[85]、类肠道运动^[86]、类自走运动^[87]、类纤毛运动^[88]、钟摆运动^[89]。本课题组^[90]也通过制备梯度网络结构的水凝胶,并与化学自振荡反应^[91]耦合,构建了一种具有不对称自形变能力的水凝胶体系,该体系表现出周期性和不对称地形形状变化。但是如何兼顾变形能力和强度也是一大难题。

针对以上挑战可从如下方面进行探索:(1)通过利用生物可吸收的材料(如甲壳素、聚乳酸、聚己内酯等)作为原料制备水凝胶,或者通过生物改性使交联剂具有可降解性如偶氮类化合物改性成为两端为醛基的热降解交联剂^[92];(2)直接使用生物相容性的材料制备水凝胶或者应用表面涂层技术、光化学固定技术、表面仿生修饰技术等改进水凝胶的生物相容性;(3)寻找低电压响应型水凝胶材料,同时加入一些导电聚合物或导电的纳米粒子,增强导电性;(4)将普通水凝胶的增强方法扩展到自振荡、可形变水凝胶领域,构建柔性和刚性的双网络水凝胶使其兼顾变形能力和力学强度,会大大扩展其应用领域。

参考文献:

- [1] Chen, G. X.; Zhang, Q.; Ma, L. Y.; Zhao, Y.; Ran, J. B. Rational design of a high-strength tough hydrogel from fundamental principles. *Macromol. Chem. Phys.*, **2021**, 222(12), 2100064.
- [2] Yu, J. Q.; Li, X. P.; Chen, N.; Xue, S. L.;

- Zhao, J.; Li, S. D.; Hou, X.; Yuan, X. B. Microgel-integrated, high-strength *in situ* formed hydrogel enables timely emergency trauma treatment. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, **2022**, 215, 112508.
- [3] Huang, X. X.; Li, J. C.; Luo, J.; Gao, Q.; Mao, A.; Li, J. Z. Research progress on double-network hydrogels. *Mater. Today Commun.*, **2021**, 29, 102757.
- [4] Tamer, T. M.; Collins, M. N.; Valachová, K.; Hassan, M. A.; Omer, A. M.; Mohy-Eldin, M. S.; Švík, K.; Jurčík, R.; Ondruška L', Biró, C.; Albadarin, A. B.; Šoltés, L. MitoQ loaded chitosan-hyaluronan composite membranes for wound healing. *Materials (Basel)*, **2018**, 11(4), E569.
- [5] Zhang, C. Y.; Wu, H. L.; Chen, J.; Zhu, P. Z.; Gao, C. X. La³⁺ modified poly(γ -glutamic acid) hydrogels with high strength and anti-swelling property for cartilage regeneration. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(38), 50978.
- [6] Li, L. Q.; Wu, P. W.; Yu, F.; Ma, J. Double network hydrogels for energy/environmental applications: challenges and opportunities. *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(17), 9215-9247.
- [7] Yang, C. H.; Suo, Z. G. Hydrogel ionotronics. *Nat. Rev. Mater.*, **2018**, 3(6), 125-142.
- [8] Fan, C. J.; Wang, D. A. A biodegradable PEG-based micro-cavitary hydrogel as scaffold for cartilage tissue engineering. *Eur. Polym. J.*, **2015**, 72, 651-660.
- [9] El-Mahrouk, G. M.; Aboul-Einien, M. H.; Makhoulouf, A. I. Design, optimization, and evaluation of a novel metronidazole-loaded gastro-retentive pH-sensitive hydrogel. *AAPS Pharm. Sci. Tech.*, **2016**, 17(6), 1285-1297.
- [10] Zhuang, Y. T.; Jiang, R.; Wu, D. F.; Yu, Y. L.; Wang, J. H. Selenocarrageenan-inspired hybrid graphene hydrogel as recyclable adsorbent for efficient scavenging of dyes and Hg²⁺ in water environment. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, 540, 572-578.
- [11] Ren, G.; Clancy, C.; Tamer, T. M.; Schaller, B.; Walker, G. M.; Collins, M. N. Cinnamyl O-amine functionalized chitosan as a new excipient in direct compressed tablets with improved drug delivery. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2019**, 141, 936-946.
- [12] Li, Y.; Yang, H. Y.; Lee, D. S. Advances in bi-

- odegradable and injectable hydrogels for biomedical applications. *J. Control. Release*, **2020**, 330, 151-160.
- [13] Jia, F.; Kubiak, J. M.; Onoda, M.; Wang, Y. P.; MacFarlane, R. J. Design and synthesis of quick setting nonswelling hydrogels *via* brush polymers. *Adv. Sci.*, **2021**, 8(16), e2100968.
- [14] Tang, Y. H.; Zhang, X.; Li, X. Y.; Ma, C. Y.; Chu, X. X.; Wang, L. L.; Xu, W. L. A review on recent advances of protein-polymer hydrogels. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 162, 110881-110892.
- [15] Xu, X. W.; Jerca, F. A.; Jerca, V. V.; Hoogenboom, R. Covalent poly(2-isopropenyl-2-oxazoline) hydrogels with ultrahigh mechanical strength and toughness through secondary terpyridine metal-coordination crosslinks. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(48), 1904886.
- [16] He, Q. Y.; Huang, Y.; Wang, S. Y. Hofmeister effect-assisted one step fabrication of ductile and strong gelatin hydrogels. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(5), 1705069.
- [17] Jiang, X. C.; Xiang, N. P.; Zhang, H. X.; Sun, Y. J.; Lin, Z.; Hou, L. X. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/sodium alginate hydrogel with high toughness and electric conductivity. *Carbohydr. Polym.*, **2018**, 186, 377-383.
- [18] Das, S. K.; Parandhaman, T.; Dey, M. D. Biomolecule-assisted synthesis of biomimetic nanocomposite hydrogel for hemostatic and wound healing applications. *Green Chem.*, **2021**, 23(2), 629-669.
- [19] France, K. J.; Hoare, T.; Cranston, E. D. Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose. *Chem. Mater.*, **2017**, 29(11), 4609-4631.
- [20] Zhang, Z. Z.; Jiang, W. Q.; Xie, X. M.; Liang, H. Q.; Chen, H.; Chen, K.; Zhang, Y.; Xu, W. L.; Chen, M. J. Recent developments of nanomaterials in hydrogels; characteristics, influences, and applications. *ChemistrySelect*, **2021**, 6(44), 12358-12382.
- [21] Chen, Q.; Zhu, L.; Chen, H.; Yan, H. L.; Huang, L. N.; Yang, J.; Zheng, J. A novel design strategy for fully physically linked double network hydrogels with tough, fatigue resistant, and self-healing properties. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(10), 1598-1607.
- [22] Na, Y. H.; Kurokawa, T.; Katsuyama, Y.; Tsukeshiba, H.; Gong, J. P.; Osada, Y.; Okabe, S.; Karino, T.; Shibayama, M. Structural characteristics of double network gels with extremely high mechanical strength. *Macromolecules*, **2004**, 37(14), 5370-5374.
- [23] Gong, J. P. Why are double network hydrogels so tough? *Soft Matter*, **2010**, 6(12), 2583-2590.
- [24] Lipowczan, A.; Trochimczuk, A. W. Phosphates-containing interpenetrating polymer networks (IPNs) acting as slow release fertilizer hydrogels (SRFHs) suitable for agricultural applications. *Materials (Basel)*, **2021**, 14(11), 2893.
- [25] Wang, X. H.; Song, F.; Qian, D.; He, Y. D.; Nie, W. C.; Wang, X. L.; Wang, Y. Z. Strong and tough fully physically crosslinked double network hydrogels with tunable mechanics and high self-healing performance. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 349, 588-594.
- [26] Argun, A.; Can, V.; Altun, U.; Okay, O. Nonionic double and triple network hydrogels of high mechanical strength. *Macromolecules*, **2014**, 47(18), 6430-6440.
- [27] Phadke, A.; Zhang, C.; Arman, B.; Hsu, C. C.; Mashelkar, R. A.; Lele, A. K.; Tauber, M. J.; Arya, G.; Varghese, S. Rapid self-healing hydrogels. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2012**, 109(12), 4383-4388.
- [28] Ming, C. G.; Xue, S. Z. Preparation, structure and properties of hemicellulose/PVA semi-interpenetrating hydrogels. *Papermaking Sci. Technol*, **2015**, 34, 28-32.
- [29] Song, J. H.; Rong, J. Y. Research progress of polyvinyl alcohol (PVA) hydrogel. *Mater. Guide*, **1997**, 1, 43-45.
- [30] Suzuki, A.; Tsujimura, S. Hofmeister effects on the glucose oxidase hydrogel-modified electrode. *Electrochimica Acta*, **2016**, 201, 228-232.
- [31] Xu, L.; Li, X.; Zhai, M.; Huang, L.; Peng, J.; Li, J.; Wei, G. Ion-specific swelling of poly(styrene sulfonic acid) hydrogel. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111(13), 3391-3397.
- [32] Price, C.; Carroll, J.; Clare, T. L. Chemoresistive and photonic hydrogel sensors of transition metal ions *via* Hofmeister series principles. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2018**, 256, 870-877.
- [33] Roy, S.; Javid, N.; Sefcik, J.; Halling, P. J.; Ulijn, R. V. Salt-induced control of supramolecular order in biocatalytic hydrogelation. *Langmuir*, **2012**, 28(48), 16664-16670.

- [34] Wang, X. T.; Wei, C. Z.; Cao, B.; Jiang, L. X.; Hou, Y. T.; Chang, J. Fabrication of multi-layered hydrogel scaffolds with elaborate structure and good mechanical properties *via* 3D printing and ionic reinforcement. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(21), 18338-18350.
- [35] Jaspers, M.; Rowan, A. E.; Kouwer, P. H. J. Tuning hydrogel mechanics using the hofmeister effect. *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25(41), 6503-6510.
- [36] Gu, Y. Y.; Zhang, S. P.; Martinetti, L.; Lee, K. H.; McIntosh, L. D.; Frisbie, C. D.; Lodge, T. P. High toughness, high conductivity ion gels by sequential triblock copolymer self-assembly and chemical cross-linking. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(26), 9652-9655.
- [37] Kim, C. C.; Lee, H. H.; Oh, K. H.; Sun, J. Y. Highly stretchable, transparent ionic touch panel. *Science*, **2016**, 353(6300), 682-687.
- [38] Ryplida, B.; Lee, K. D.; In, I.; Park, S. Y. Light-induced swelling-responsive conductive, adhesive, and stretchable wireless film hydrogel as electronic artificial skin. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(32), 1903209.
- [39] Tong, R. P.; Chen, G. X.; Pan, D. H.; Qi, H. S.; Li, R. A.; Tian, J. F.; Lu, F. C.; He, M. H. Highly stretchable and compressible cellulose ionic hydrogels for flexible strain sensors. *Biomacromolecules*, **2019**, 20(5), 2096-2104.
- [40] Raschip, I. E.; Hitruc, G. E.; Vasile, C.; Popescu, M. C. Effect of the lignin type on the morphology and thermal properties of the xanthan/lignin hydrogels. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2013**, 54, 230-237.
- [41] Lin, F. C.; Wang, Z.; Shen, Y. P.; Tang, L. R.; Zhang, P. L.; Wang, Y. F.; Chen, Y. D.; Huang, B.; Lu, B. L. Natural skin-inspired versatile cellulose biomimetic hydrogels. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(46), 26442-26455.
- [42] Li, C. Z.; Zhao, X. C.; Wang, A. Q.; Huber, G. W.; Zhang, T. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels. *Chem. Rev.*, **2015**, 115(21), 11559-11624.
- [43] Zhang, X.; Liu, W. F.; Yang, D. J.; Qiu, X. Q. Biomimetic supertough and strong biodegradable polymeric materials with improved thermal properties and excellent UV-blocking performance. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(4), 1806912.
- [44] Zhang, X.; Liu, W. F.; Cai, J. Q.; Huang, J. H.; Qiu, X. Q. Equip the hydrogel with armor: strong and super tough biomass reinforced hydrogels with excellent conductivity and anti-bacterial performance. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(47), 26917-26926.
- [45] Luo, X. G.; Liu, C.; Yuan, J.; Zhu, X. R.; Liu, S. L. Interfacial solid-phase chemical modification with mannich reaction and Fe(III) chelation for designing lignin-based spherical nanoparticle adsorbents for highly efficient removal of low concentration phosphate from water. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2017**, 5(8), 6539-6547.
- [46] Garcia-Valls, R.; Hatton, T. A. Metal ion complexation with lignin derivatives. *Chem. Eng. J.*, **2003**, 94(2), 99-105.
- [47] Gan, D. L.; Xing, W. S.; Jiang, L. L.; Fang, J.; Zhao, C. C.; Ren, F. Z.; Fang, L. M.; Wang, K. F.; Lu, X. Plant-inspired adhesive and tough hydrogel based on Ag-Lignin nanoparticles-triggered dynamic redox catechol chemistry. *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 1487.
- [48] Liu, S. L.; Oderinde, O.; Hussain, I.; Yao, F.; Fu, G. D. Dual ionic cross-linked double network hydrogel with self-healing, conductive, and force sensitive properties. *Polymer*, **2018**, 144, 111-120.
- [49] Zhan, T. Y.; Wang, S.; Guo, Z. Y.; Hu, Y. F. Preparation and application of a stretchable, conductive and temperature-sensitive dual-network nanocomposite hydrogel. *J. Macromol. Sci. A*, **2022**, 59(1), 72-82.
- [50] Zhang, Y. P.; Huang, R.; Peng, S.; Ma, Z. C. MWCNTs/cellulose hydrogels prepared from NaOH/urea aqueous solution with improved mechanical properties. *J. Chem.*, **2015**, 2015, 413497.
- [51] Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv. Mater.*, **2003**, 15(14), 1155-1158.
- [52] 朱琳, 陈强, 徐昆. 高强度双网络水凝胶的增韧机理. *化学进展*, **2014**, 26(6), 1032-1038.
- [53] Sakai, T.; Matsunaga, T.; Yamamoto, Y.; Ito, C.; Yoshida, R.; Suzuki, S.; Sasaki, N.; Shibayama, M.; Chung, U. I. Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like macromonomers. *Macromolecules*, **2008**, 41(14), 5379-5384.
- [54] 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.
- [55] Li, W. B.; An, H. Y.; Tan, Y.; Lu, C. G.; Liu, C.; Li, P. C.; Xu, K.; Wang, P. X. Hydrophobically associated hydrogels based on acrylamide and anionic surface active monomer with high mechanical strength. *Soft Matter*, **2012**, 8(18), 5078-5086.
- [56] Ducrot, E.; Chen, Y. L.; Bulters, M.; Sijbesma, R. P.; Creton, C. Toughening elastomers with sacrificial bonds and watching them break. *Science*, **2014**, 344(6180), 186-189.
- [57] Huang, M.; Furukawa, H.; Tanaka, Y.; Nakajima, T.; Osada, Y.; Gong, J. P. Importance of entanglement between first and second components in high-strength double network gels. *Macromolecules*, **2007**, 40(18), 6658-6664.
- [58] Shibayama, M. Spatial inhomogeneity and dynamic fluctuations of polymer gels. *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199(1), 1-30.
- [59] Lindemann, B.; Schröder, U. P.; Oppermann, W. Influence of the cross-linker reactivity on the formation of inhomogeneities in hydrogels. *Macromolecules*, **1997**, 30(14), 4073-4077.
- [60] Kizilay, M. Y.; Okay, O. Effect of initial monomer concentration on spatial inhomogeneity in poly-(acrylamide) gels. *Macromolecules*, **2003**, 36(18), 6856-6862.
- [61] Yuan, N. X.; Xu, L.; Wang, H. L.; Fu, Y. P.; Zhang, Z.; Liu, L.; Wang, C. L.; Zhao, J. H.; Rong, J. H. Dual physically cross-linked double network hydrogels with high mechanical strength, fatigue resistance, Notch-insensitivity, and self-healing properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(49), 34034-34044.
- [62] Haque, M. A.; Kurokawa, T.; Gong, J. P. Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials. *Polymer*, **2012**, 53(9), 1805-1822.
- [63] Nakajima, T.; Sato, H.; Zhao, Y.; Kawahara, S.; Kurokawa, T.; Sugahara, K.; Gong, J. P. A universal molecular stent method to toughen any hydrogels based on double network concept. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, 22(21), 4426-4432.
- [64] Chen, Q.; Zhu, L.; Zhao, C.; Wang, Q. M.; Zheng, J. A robust, one-pot synthesis of highly mechanical and recoverable double network hydrogels using thermoreversible sol-gel polysaccharide. *Adv. Mater.*, **2013**, 25(30), 4171-4176.
- [65] Webber, R. E.; Creton, C.; Brown, H. R.; Gong, J. P. Large strain hysteresis and Mullins effect of tough double-network hydrogels. *Macromolecules*, **2007**, 40(8), 2919-2927.
- [66] Qiao, Z.; Parks, J.; Choi, P.; Ji, H. F. Applications of highly stretchable and tough hydrogels. *Polymers*, **2019**, 11(11), 1773.
- [67] Xiang, X. T.; Chen, G. Q.; Chen, K.; Jiang, X. C.; Hou, L. X. Facile preparation and characterization of super tough chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogel with low temperature resistance and anti-swelling property. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2020**, 142, 574-582.
- [68] Sun, X. X.; Luo, C. H.; Luo, F. L. Preparation and properties of self-healable and conductive PVA-agar hydrogel with ultra-high mechanical strength. *Eur. Polym. J.*, **2019**, 124, 109465.
- [69] Chen, C. C.; Yano, H.; Li, D. G.; Abe, K. Preparation of high-strength α -chitin nanofiber-based hydrogels under mild conditions. *Cellulose*, **2015**, 22(4), 2543-2550.
- [70] Cai, J. Q.; Zhang, X.; Liu, W. F.; Huang, J. H.; Qiu, X. Q. Synthesis of highly conductive hydrogel with high strength and super toughness. *Polymer*, **2020**, 202(19), 122643.
- [71] Liu, Q. F.; Geng, Z. J.; Pei, D. T.; Li, Z. Y.; Yu, S. One-step preparation of a highly transparent, stretchable and conductive ionic nanocomposite hydrogel. *Chem. Phys. Lett.*, **2020**, 754, 137667.
- [72] Toyoda, N.; Yamamoto, T.; Arakawa, K.; Teshima, A. Preparation of PVA/polymer colloid nanocomposite hydrogel using PS-PNVA particles. *Chem. Lett.*, **2019**, 48(4), 378-381.
- [73] Feng, K. Y.; Hung, G. Y.; Yang, X. H.; Liu, M. X. High-strength and physical cross-linked nanocomposite hydrogel with clay nanotubes for strain sensor and dye adsorption application. *Compos. Sci. Technol.*, **2019**, 181, 107701.
- [74] Li, S. F.; Wang, H. L.; Huang, W. D.; Liu, X. L. Facile preparation of pH-sensitive poly(acrylic acid-co-acrylamide)/SiO₂ hybrid hydrogels with high strength by *in situ* frontal polymerization. *Colloid Polym. Sci.*, **2014**, 292(1), 107-113.
- [75] Pojman, J. A. Traveling fronts of methacrylic acid polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113(16), 6284-6286.

- [76] Liu, Y. J. ; Cao, W. T. ; Ma, M. G. ; Wan, P. B. Ultrasensitive wearable soft strain sensors of conductive, self-healing, and elastic hydrogels with synergistic “soft and hard” hybrid networks. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(30), 25559-25570.
- [77] Yin, H. Y. ; Akasaki, T. ; Sun, T. L. ; Nakajima, T. ; Kurokawa, T. ; Nonoyama, T. ; Taira, T. ; Saruwatari, Y. ; Gong, J. P. Double network hydrogels from polyzwitterions: high mechanical strength and excellent anti-biofouling properties. *J. Mater. Chem. B*, **2013**, 1(30), 3685-3693.
- [78] Xin, H. ; Saricilar, S. Z. ; Brown, H. R. ; Whitten, P. G. ; Spinks, G. M. Effect of first network topology on the toughness of double network hydrogels. *Macromolecules*, **2013**, 46(16), 6613-6620.
- [79] Zhou, H. W. ; Xu, G. H. ; Li, J. ; Zeng, S. H. ; Zhang, X. L. ; Zheng, Z. H. ; Ding, X. B. ; Chen, W. X. ; Wang, Q. G. ; Zhang, W. Z. Preparation and self-healing behaviors of poly(acrylic acid)/cerium ions double network hydrogels. *Macromol. Res.*, **2015**, 23(12), 1098-1102.
- [80] Li, X. F. ; Qin, H. L. ; Zhang, X. L. ; Guo, Z. G. Triple-network hydrogels with high strength, low friction and self-healing by chemical-physical crosslinking. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, 556, 549-556.
- [81] Wang, Y. X. ; Yan, J. Y. ; Wang, Z. C. ; Wu, J. N. ; Meng, G. H. ; Liu, Z. Y. ; Guo, X. H. One-pot fabrication of triple-network structure hydrogels with high-strength and self-healing properties. *Mater. Lett.*, **2017**, 207, 53-56.
- [82] Zhang, Y. L. ; Chen, K. X. ; Li, Y. S. ; Lan, J. ; Yan, B. ; Shi, L. Y. ; Ran, R. A thermo-degradable hydrogel with light-tunable degradation and drug release. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11, 47350-47360.
- [83] Lukatskaya, M. R. ; Kota, S. ; Lin, Z. F. ; Zhao, M. Q. ; Shpigel, N. ; Levi, M. D. ; Halim, J. ; Taberna, P. L. ; Barsoum, M. W. ; Simon, P. ; Gogotsi, Y. Ultra-high-rate pseudocapacitive energy storage in two-dimensional transition metal carbides. *Nat. Energy*, **2017**, 2, 17105.
- [84] Yang, Y. Y. ; Wang, X. ; Yang, F. ; Shen, H. ; Wu, D. C. A universal soaking strategy to convert composite hydrogels into extremely tough and rapidly recoverable double-network hydrogels. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(33), 7178-7184.
- [85] Hara, Y. ; Saiki, M. ; Suzuki, T. ; Kikuchi, K. A meniscus-climbing gel robot. *Chem. Lett.*, **2014**, 43(6), 938-940.
- [86] Shiraki, Y. ; Yoshida, R. Autonomous intestine-like motion of tubular self-oscillating gel. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(25), 6112-6116.
- [87] Maeda, S. ; Hara, Y. ; Sakai, T. ; Yoshida, R. ; Hashimoto, S. Self-walking gel. *Adv. Mater.*, **2007**, 19(21), 3480-3484.
- [88] Tabata, O. ; Hirasawa, H. ; Aoki, S. ; Yoshida, R. ; Kokufuta, E. Ciliary motion actuator using self-oscillating gel. *Sens. Actuat. A Phys.*, **2002**, 95(2-3), 234-238.
- [89] Maeda, S. ; Hara, Y. ; Yoshida, R. ; Hashimoto, S. Control of the dynamic motion of a gel actuator driven by the belousov-zhabotinsky reaction. *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, 29(5), 401-405.
- [90] Zhou, H. W. ; Yang, Y. ; Xu, G. H. ; Chen, W. X. ; Zhang, W. Z. ; Wang, Q. G. ; Zheng, Z. H. ; Ding, X. B. Ru(II)(tpy)₂-functionalized hydrogels: synthesis, reversible responsiveness, and coupling with the belousov-zhabotinsky reaction. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2015**, 53(19), 2214-2222.
- [91] Jwo, J. J. ; Noyes, R. M. Oscillations in chemical systems. IX. Reactions of cerium(IV) with malonic acid and its derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97(19), 5422-5431.
- [92] Hu, J. J. ; Chen, Y. H. ; Li, Y. Q. ; Zhou, Z. J. ; Cheng, Y. Y. A thermo-degradable hydrogel with light-tunable degradation and drug release. *Biomaterials*, **2017**, 112, 133-140.