

高强度水凝胶的制备及其研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.04.005

汤建新 李有为

伍绍吉 崔晓震

陈裔佳 汤力

湖南工业大学

生命科学与化学学院

湖南 株洲 412007

摘要: 水凝胶因其拥有较高的溶胀比和极高的含水率,被广泛应用于各种领域,但力学性能较弱的缺点限制了其在组织工程、软体机器人、可穿戴电子设备等高负载领域的发展。综述了近年来纳米复合水凝胶、双网络水凝胶、大分子微球复合水凝胶、疏水缔合水凝胶等高强度水凝胶的制备方法及其研究进展;讨论了各类型高强水凝胶的特点并指出了目前研究中存在的问题;同时,对高强度水凝胶未来的研究方向进行了展望。

关键词: 高强度水凝胶; 纳米复合水凝胶; 双网络水凝胶; 大分子微球复合水凝胶; 疏水缔合水凝胶

中图分类号: TQ427.2⁺6

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)04-0039-12

引文格式: 汤建新,李有为,伍绍吉,等.高强度水凝胶的制备及其研究进展[J].包装学报,2023,15(4):39-50.

1 研究背景

水凝胶是一种以水为主要成分,具有三维亲水网络结构的高分子聚合物,可通过物理或化学交联作用形成^[1-2]。研究人员可通过调控水凝胶中各组分的种类、含量以及网络结构,得到具有各种特性的水凝胶,以实现各种场景中的应用,如重金属吸附^[3-6]、药物运输和释放^[7-9]以及伤口敷料^[10-12]等。但是传统水凝胶高含水量的特性导致聚合物链间相互作用弱,网络交联密度低,进而使水凝胶在宏观上的力学性能不太理想,如易碎、断后伸长率有限等^[13]。这极大地限制了水凝胶在组织工程^[14-16]、软体机器人^[17-19]、可穿戴电子设备^[20-22]等高负载领域中的应用。因此,如何通过调整水凝胶组分和网络结构来提高水凝胶

力学强度是拓宽水凝胶应用领域的关键。

目前,研究人员通过对水凝胶组分与网络结构的设计和选择,已开发出了多种具有独特结构的高强度水凝胶:1) 纳米复合水凝胶,通过掺杂纳米粒子来增加聚合物网络的交联密度,从而实现水凝胶力学强度的提高^[23-25];2) 双网络水凝胶,通过构建双重网络结构实现对水凝胶增韧^[26-28];3) 大分子微球复合水凝胶,将水凝胶微球引入水凝胶网络结构中,利用水凝胶微球受力易变形的特点耗散能量,来提高水凝胶力学强度^[29-31]。4) 疏水缔合水凝胶,通过构建可逆的疏水缔合结构提高网络的交联密度,从而提高水凝胶韧性^[32-34]。

本文首先对纳米复合水凝胶、双网络水凝胶、大分子微球复合水凝胶和疏水缔合水凝胶等高强度水

收稿日期: 2023-03-29

基金项目: 湖南省教育厅科学研究基金资助项目(21C0425)

作者简介: 汤建新(1965-),男,湖南常德人,湖南工业大学教授,博士生导师,主要从事生物芯片原位合成检测新技术、功能纳米材料制备及应用、智能水凝胶的合成及在生物医学工程领域中的应用研究, E-mail: jxtang0733@163.com

通信作者: 汤力(1988-),男,湖南张家界人,湖南工业大学讲师,博士,主要研究方向为新型水凝胶柔性可穿戴系统的构建、高性能水凝胶伤口敷料的制备, E-mail: 308926207@qq.com

凝胶的增韧机制及其特点进行分析, 然后简要介绍高强度水凝胶的应用现状, 最后分析高强度水凝胶的发展趋势。

2 高强度水凝胶

2.1 纳米复合水凝胶

橡胶补强是指通过使用表面存在大量物理和化学交联位点的补强剂(如高岭土、炭黑等)来交联橡胶分子链, 增加高分子网络的交联密度, 从而提高其力学性能。这一原理同样适用于高含水量的水凝胶^[35]。K. Haraguchi等^[36]2002年首次报道, 在锂藻土纳米片表面, 通过自由基原位引发N-异丙基丙烯酰胺(N-isopropyl acrylamide, NIPAm)单体聚合, 合成了纳米复合水凝胶。金属离子配位效应是水凝胶增韧常用的一种方法^[37-38], 但金属离子有限的空轨道使其配位体系中的配位数有限, 限制了其对水凝胶的增韧能力。理论上, 在金属纳米粒子表面具有数不胜数的金属原子, 可以大大提高其作为交联位点的分支性, 从而制备出更强韧的水凝胶网络结构。

Qin H. L.等^[39]基于Au-S配位作用, 以N,N'-双(丙烯酰)胱胺(N,N'-Bis(acryloyl)cystamine, BACA)、金纳米粒子以及NIPAm为原料, 在极高含水量(质量分数>90%)的情况下, 制备出了高拉伸性(断后伸长率>2000%)、高断裂应力(抗拉强度>1 MPa)以及良好自愈合性能(1 min的自愈合效率接近96%)的纳米复合水凝胶。如图1所示, 首先将金纳米粒子和BACA混合得到悬浊液, 然后再将NIPAm溶解在悬浊液中, 并通过过硫酸钾热引

发成胶。

除了通过单一的交联方式对单网络结构进行交联, 还可以通过设计并修饰纳米粒子表面基团, 实现同种纳米粒子以不同的作用方式对双网络进行网络间交联的效果。Hou H. Y.等^[40]制备一种具有非中心对称结构的Janus纳米颗粒, 将其引入乙二醇壳聚糖/海藻酸钠(glycol chitosan/alginate, GC/Alg) DN水凝胶中, Janus纳米颗粒一侧的氨基可以通过苯甲酰端基聚乙烯氧化物连接到GC网络中, 另一侧的季铵基则可以和羧基相互作用连接到Alg网络中实现网络间交联。纳米颗粒有效地提高了力学性能。

此外, 纳米粒子的形状也是影响纳米复合水凝胶力学性能的关键因素。M. C. Arno等^[41]通过对比薄片形、球形以及圆柱形的纳米粒子对海藻酸钠水凝胶力学性能的影响, 发现薄片形的纳米粒子相对于其他两种形状的纳米粒子对水凝胶的力学性能具有更显著的增强效果, 其原因是薄片形的纳米粒子相对来说具有更大总表面积。如图2所示, Li Y. X.等^[42]以丙烯酸(acrylic acid, AA)为单体, 二维Ti₃C₂T_x MXene纳米片和Fe³⁺作为交联剂, 制备出了具有优良力学性能的双重物理交联纳米复合水凝胶。在MXene纳米片和引发剂过硫酸铵的存在下, 通过AA的原位自由基聚合合成了MXene-PAA(polyacrylic acid)水凝胶。MXene纳米片上的极化官能团(-F、-OH、=O等), PAA链上的羧基与Fe³⁺之间的相互作用为水凝胶提供了良好的能量耗散机制, 使水凝胶在具有高抗拉强度(10.4 MPa)和大断后伸长率(3080%)的同时, 也具有较好的自愈合性能。

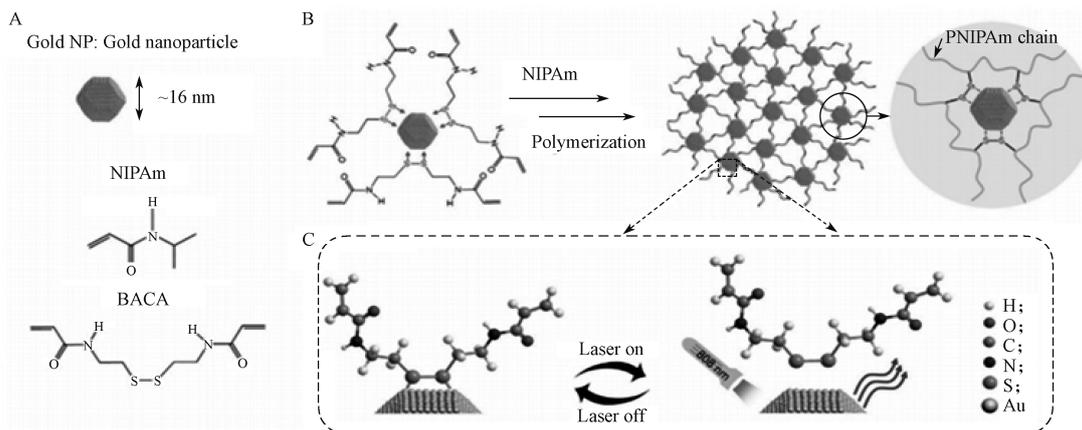


图1 GNP纳米复合水凝胶制备过程

Fig. 1 Preparation process of GNP nanocomposite hydrogel

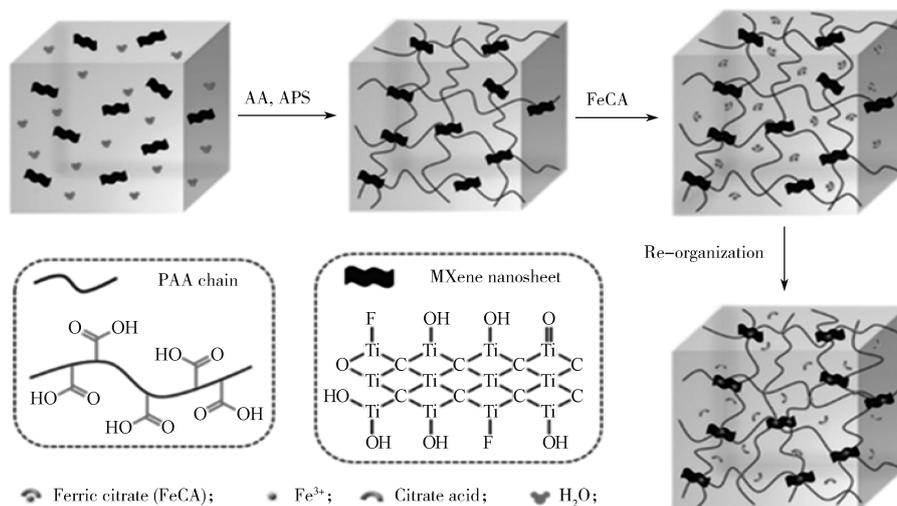


Fig. 2 MXene-PAA-Fe³⁺ 纳米复合水凝胶的制备过程

Fig. 2 Preparation process of MXene-PAA-Fe³⁺ nanocomposite hydrogel

2.2 双网络水凝胶

双网络是指由化学结构以及物理性质不同的两种聚合物网络结构互穿构成的一种水凝胶网络结构^[43]。如图3所示,双网络水凝胶中第一个网络是硬而脆的刚性网络,在受到外力作用时先发生断裂以耗散能量,第二个网络相对来说是软而韧的网络,在受到外力作用时可以保持水凝胶网络的完整性而实现高韧性^[44-46]。基于不同的交联方式,研究人员发明出了各种各样的双网络水凝胶。水凝胶网络的交联方式可分为共价交联、全物理交联和杂化交联。

2003年,Gong J. P.等^[44]第一次通过两步法合成共价交联的双网络水凝胶。首先通过自由基聚合形成第一层聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸)(poly(2-Methyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)amino]-1-propanesulfonic acid),PAMPS)刚性网络,再将其浸泡在含有引发剂、交联剂以及丙烯酰胺(acrylamide,AM)单体的混合溶液中溶胀,并通过自由基引发以形成第二层柔性网络。所得到的PAMPS/PAM双网

络水凝胶具有超强的压缩应力(17.2 MPa)和压缩应变(92%)。

受骨骼肌的启发,T. Matsuda等^[47]合成了一种能够“自生长”的水凝胶,如图4所示。众所周知,共价键的断裂会产生机械自由基。第一网络断裂产生足够的机械自由基,可以引发水凝胶中剩余的单体聚合,以实现类似于肌肉训练增强的效果。虽然共价交联的引入能够有效地改善水凝胶的力学性能。但由于共价键的不可逆性,共价交联水凝胶在外力消失后无法恢复到原始状态,以及交联剂生物毒性的特点严重影响了水凝胶的应用。

Tang L.等^[48]利用生物大分子DNA自组装形成第一层刚性网络,并通过光引发N-羟乙基丙烯酰胺(N-(2-hydroxyethyl)acrylamide,HEAA)聚合形成第二层柔性网络,得到DNA/PHEAA(poly(*n*-hydroxyethyl acrylamide))双网络水凝胶。该水凝胶具有高拉伸应力(0.89 MPa)和大拉伸应变(2140.79%)。除此之外,DNA和HEAA分子中含

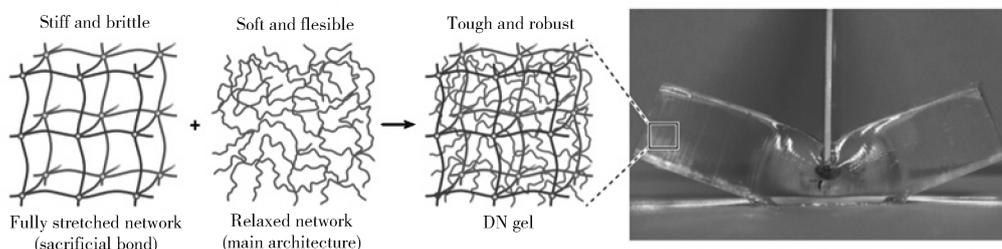


图3 双网络水凝胶的结构

Fig. 3 Structure of double network hydrogel

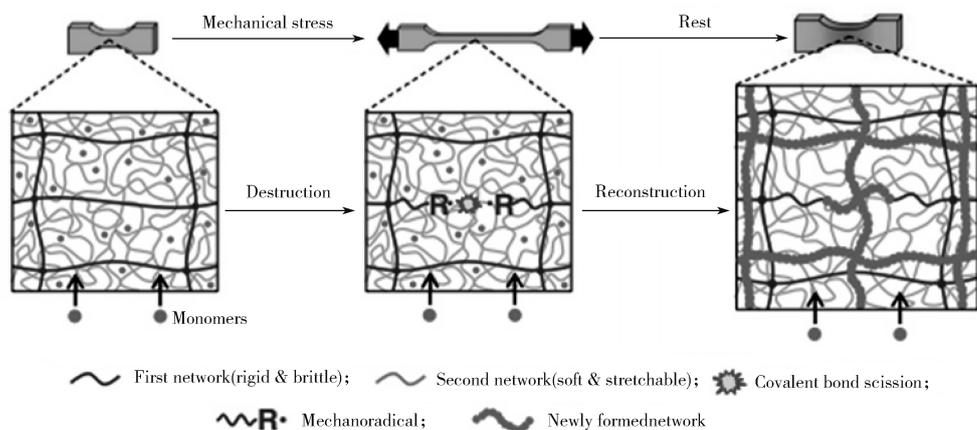


图 4 机械运动诱导水凝胶自生长的原理

Fig. 4 Mechanism of self-growth of hydrogel induced by mechanical movement

有大量的氢键基团，可形成大量可逆的氢键交联结构，使得 DNA/PHEAA 双网络水凝胶具有良好的自恢复性能（在 100% 应变下，30 s 后峰值应力恢复效率为 99.72%）。

Yuan N. X. 等^[49] 制备出了一种全物理交联的聚丙烯酰胺 / 黄原胶（acrylamide/xanthan gum, PAM/XG）双网络水凝胶。首先将疏水单体甲基丙烯酸硬脂酸酯（octadecyl methacrylate (stearyl methacrylate), SMA）通过十二烷基硫酸钠溶解在反应液中形成胶束，并且和 AM 进行混合，SMA 暴露在胶束外的甲基丙烯酸酯基和 AM 通过光引发聚合形成第一网络；然后利用 XG 与 Ca^{2+} 之间的离子配位作用形成第二层网络。虽然该水凝胶是全物理交联水凝胶，但比常规的共价交联水凝胶力学性能更优秀，表现出高达 3.64 MPa 的抗拉强度（比纯 PAM 单网络水凝胶高 13 倍）。且由于物理交联的动态可逆特性，该水凝胶表现出良好的自愈性，在 70 °C 下接触自愈 48 h，抗拉强度可恢复到初始值的 71%。此外，PAM/XG 双网络水凝胶还具有出色的抗外界干扰能力，在强酸（pH = 2.0）或强碱（pH = 12.0）条件下，仍能保持良好的力学性能（抗拉强度 > 1 MPa，断后伸长率 > 900%）。

2.3 大分子微球复合水凝胶

大分子微球又称微凝胶，目前大多数报道的微球是指微球粒径在 10 nm~1 μm 之间的凝胶微粒^[50-52]。通过在水凝胶组分中引入大分子微球构建微球复合水凝胶。水凝胶结构中的微球在受到外力时，能够发生形变，耗散能量，从而赋予该水凝胶独特的能量耗散机制^[53-54]。

Zhou H. W. 等^[55] 将磺化聚苯乙烯微球引入 P(Am-co-AA)/ Fe^{3+} 双网络水凝胶中。所得到的复合水凝胶抗拉强度达到了惊人的 4.29 MPa。

如图 5 所示，Li W. Z. 等^[56] 将 PAMPS 微球在 AM 单体溶液中溶胀，并通过自由基引发 AM 聚合制备了具有超拉伸性和抗撕裂性能的各向同性大分子微球复合凝胶。PAMPS 微球作为水凝胶网络中的物理交联中心，微球中的 PAMPS 链与 PAM 链互相缠结。由于 PAMPS 微球柔软可变形，微球之中的互穿网络可以将任何方向的应力从各向异性瞬间转化为各向同性来有效地防止裂纹尖端应力集中，缓解裂纹的扩散。此外，该研究还指出微球的刚度是影响水凝胶机械行为的一个重要因素。Li W. Z. 等使用不同含量的交联剂制备出具有不同弹性模量的 PAMPS 微球。实验结果表明，水凝胶微球弹性模量过高时，无法有效缓解微球复合水凝胶网络中裂纹的扩散，导致在应力集中点断裂；微球弹性模量过低时，结构过于疏松无法有效消散能量，但适当疏松的结构能赋予微球复合水凝胶良好的可变形性，可实现更大的拉伸应变。因此当微球弹性模量适中时，水凝胶显示出更高的断裂能和韧性。

除此之外，研究者们可以通过在微球表面引入功能基团赋予微球高反应活性。Huang T. 等^[57] 通过苯乙烯、丙烯酸丁酯和 AA 混合制成微球乳液，并通过 ^{60}Co γ 射线在氧气气氛中对其进行辐射，以实现微球表面的过氧化处理。过氧化后的微球可进一步引发 AA 的共聚反应，并作为共价交联点实现对水凝胶力学性能的增强。

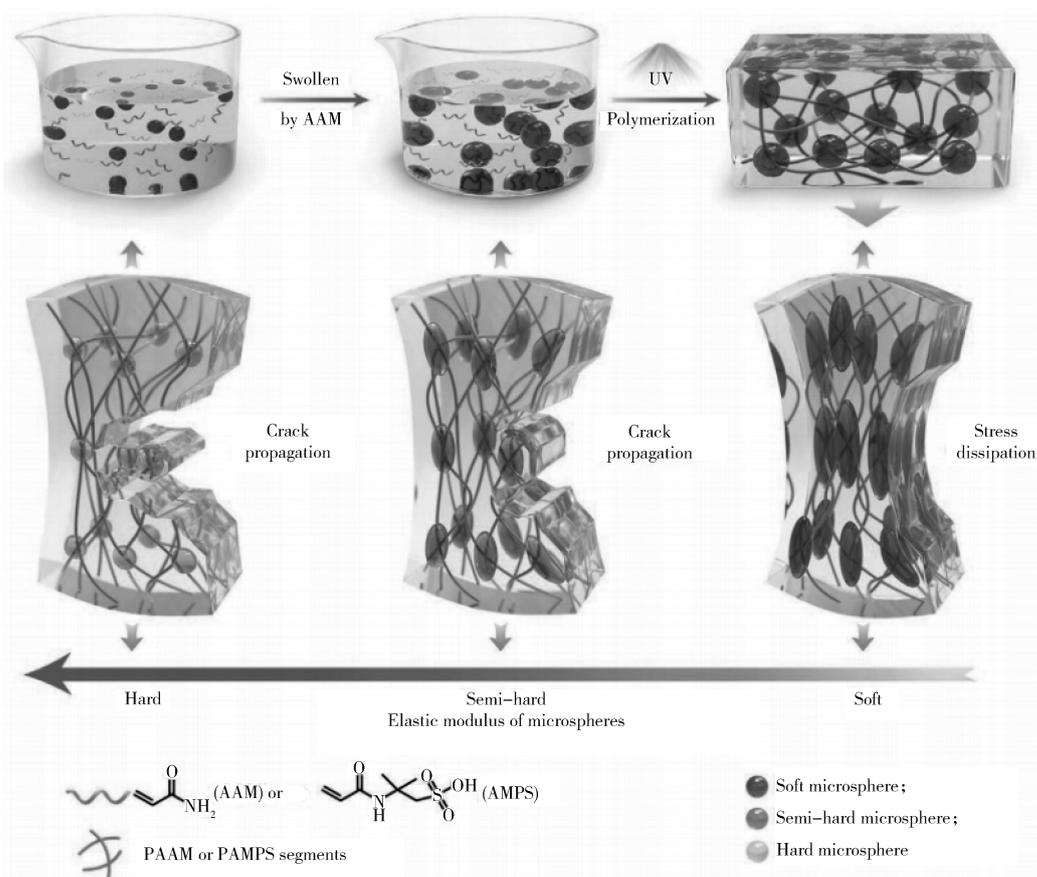


图 5 各向同性大分子微球水凝胶的制备工艺和能量耗散机理

Fig. 5 Preparation process and energy dissipation mechanism of isotropic macromolecular microsphere hydrogel

2.4 疏水缔合水凝胶

疏水缔合水凝胶由亲水单体与疏水单体合成^[58]。在合成过程中,水凝胶高分子链中的疏水基团在水环境下通过疏水缔合,将分子链束缚在一起,从而增加水凝胶网络的交联密度以实现水凝胶强度的提高^[59]。疏水缔合仅仅是由疏水基团对水的排斥力引起,是一种物理交联方式,所以疏水缔合水凝胶通常具有较好的自恢复性能^[60]。传统的疏水缔合水凝胶是在表面活性剂溶液中通过胶束共聚形成,但表面活性剂的毒性降低了该类水凝胶的生物相容性,因而严重限制了其在生物医学领域的应用。

Meng L. 等^[61]提出一种新的疏水缔合水凝胶合成策略,该策略在不需要表面活性剂的情况下,将疏水单体甲基丙烯酸十八烷基酯溶解在天然两性丝素蛋白溶液中形成疏水缔合结构,然后再将该结构作为牺牲单元引入海藻酸钙网络中。制备出的水凝胶具有高力学性能、良好自愈性和自恢复性以及高生物相容性。此外,疏水缔合作用也常与其他增韧方法结合

使用,以提高水凝胶的力学性能。

如图 6 所示,受 DNA 结构的启发, Di X. 等^[62]通过结合疏水缔合作用和核苷酸碱基之间的 π - π 堆积作用,构建出了具有高拉伸性(断裂伸长率为 680%)和高弹性(在 200% 应变下耗散能恢复率为 92.53%)的疏水缔合水凝胶。先将疏水性单体二丙烯酸-1,4-丁二酯(1,4-butanediol diacrylate, BD)和腺嘌呤(adenine, A)组装成疏水核酸基单体(4-((3-(adenin-9-yl)propanoyl)oxy)butyl acrylate, BA-A),然后将组装的 BA-A 在十二烷基硫酸钠、AM 和 N-丙烯酰基-2-甘氨酸(N-acryloyl 2-glycine, ACG)混合溶液中进行胶束共聚,制备了复合 P(AM-BA-A-ACG)水凝胶。该水凝胶主要通过疏水缔合作用、氢键、 π - π 堆积等物理相互作用进行链间可逆交联。在受到外力时,高分子链间可逆交联键的断裂能有效地进行能量耗散,从而使得该水凝胶具有较强的自恢复能力、良好的力学性能和稳定性。

对于疏水缔合水凝胶,疏水端的烷烃链越长越易

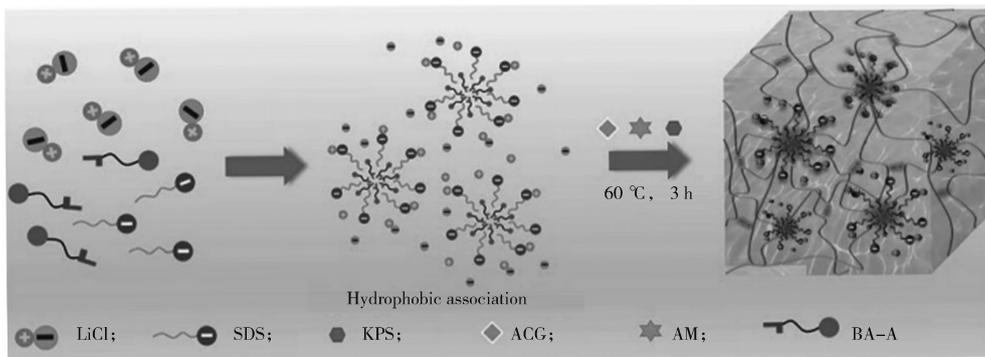


图6 P(AM-BA-A-ACG)水凝胶的结构和制备机理

Fig. 6 Structure and preparation mechanism of P(AM-BA-A-ACG) hydrogel

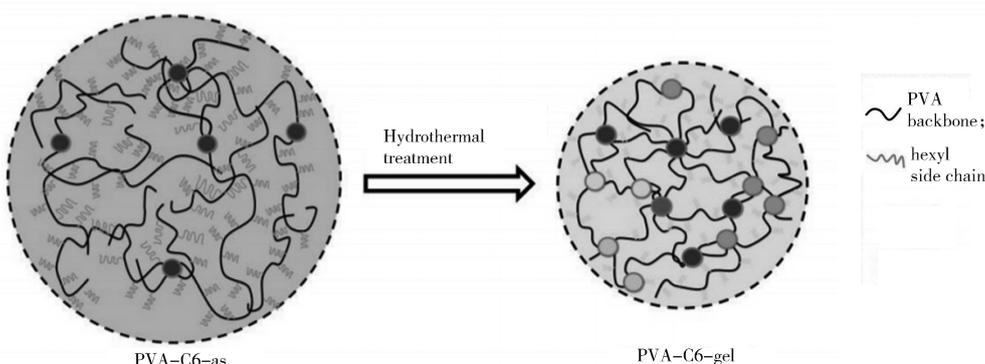


图7 己基链疏水缔合水凝胶的结构优化过程

Fig. 7 Structural optimization process of hexyl chain hydrophobically bound hydrogels

形成疏水缔合结构,使水凝胶具有更强的力学性能,但长链的位阻特性使得水凝胶具有较弱的自恢复性^[63]。

为构建同时拥有强韧的力学性能和良好的自恢复性的疏水缔合凝胶,Wang S. T.等^[64]提出了一种新的合成方法,如图7所示,该方法通过构建短链疏水团簇并对其所构成的疏水缔合水凝胶进行水热处理。水热处理能够有效地干扰疏水短链的缔合,使疏水短链之间可以发生不可逆的重排,降低疏水缔合结构的吉布斯自由能,实现结构优化,最终使该水凝胶表现出良好力学性能和自恢复性。

2.5 其他高强度水凝胶

除了上述4类水凝胶之外,还有一些具有特殊结构的高强度水凝胶,如滑环水凝胶和类四面体水凝胶。滑环水凝胶是利用交联环在分子链上的滑动耗散能量,以达到提高力学性能的效果。交联环的可滑动性使得其在宏观上表现出良好的延展性、回复性和高溶胀性。如图8所示,A. Bin Imran等^[65]以由 α -环糊精(α -Cyclodextrin, α -CD)和聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)组成的聚轮烷衍生物作为交联剂,并将离子单体丙烯酸钠引入聚合物网络

中,制备了具有良好溶胀性能的高拉伸热敏水凝胶。由于交联的 α -CD分子可沿PEG移动,因此,所得的水凝胶具有极高的断后伸长率(约为1500%)和的溶胀比(将水凝胶浸入水中,质量最高可增加至初始值的620倍)。

此外,某些水凝胶因其具有规整的网络结构,可均匀受力,所以也拥有较高的力学强度。Wang J. Q.等^[66]设计了一种由乙烯砜基修饰过的四臂聚乙二醇(star PEG vinyl sulfone, sPEG-VS)和短二硫醇交联剂共聚形成的可注射高强度凝胶。在理想浓度下,sPEG-VS的各分子链呈伸直状态,构成规整的网络结构,使得该水凝胶的最大抗压强度达到20 MPa。

3 高强度水凝胶的应用

制备高强度水凝胶时,通过选择合适的组分和网络结构,赋予水凝胶高力学性能的同时,也使其具有导电、刺激响应、组织相容等特性,以实现各种场景的应用。如图9a所示,Li X. F.等^[67]通过双离子交联方法制备了一种高强度、高韧性的双网络水凝胶,

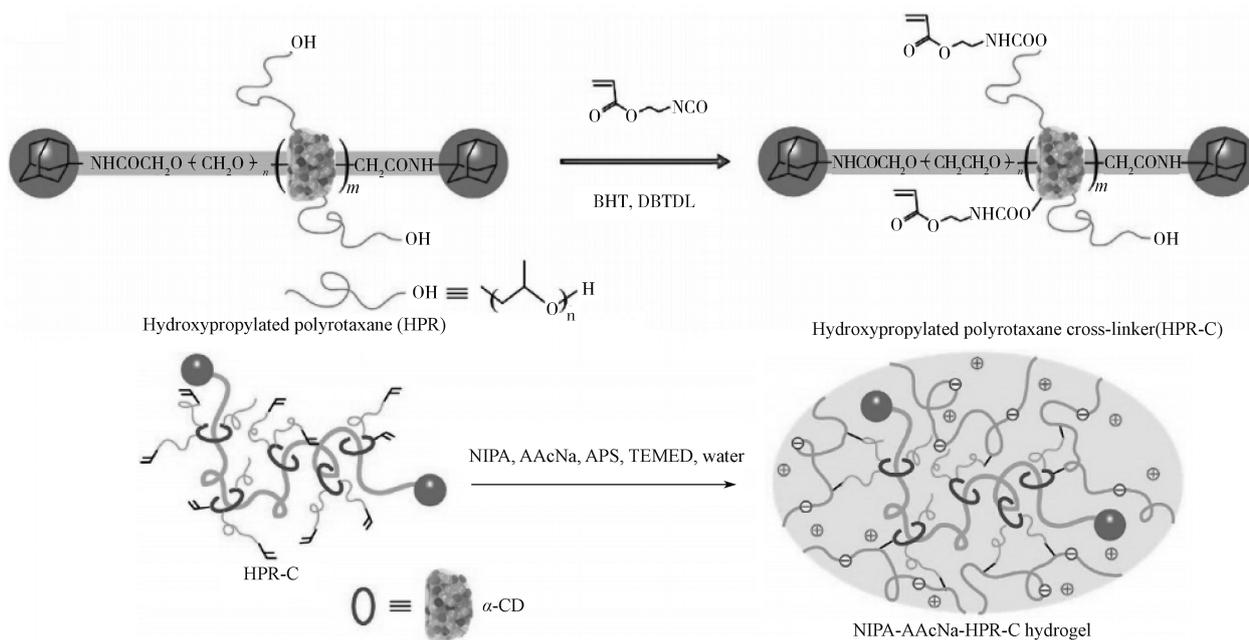


图 8 滑环水凝胶的制备过程及原理

Fig. 8 Preparation process and mechanism of slip ring hydrogel

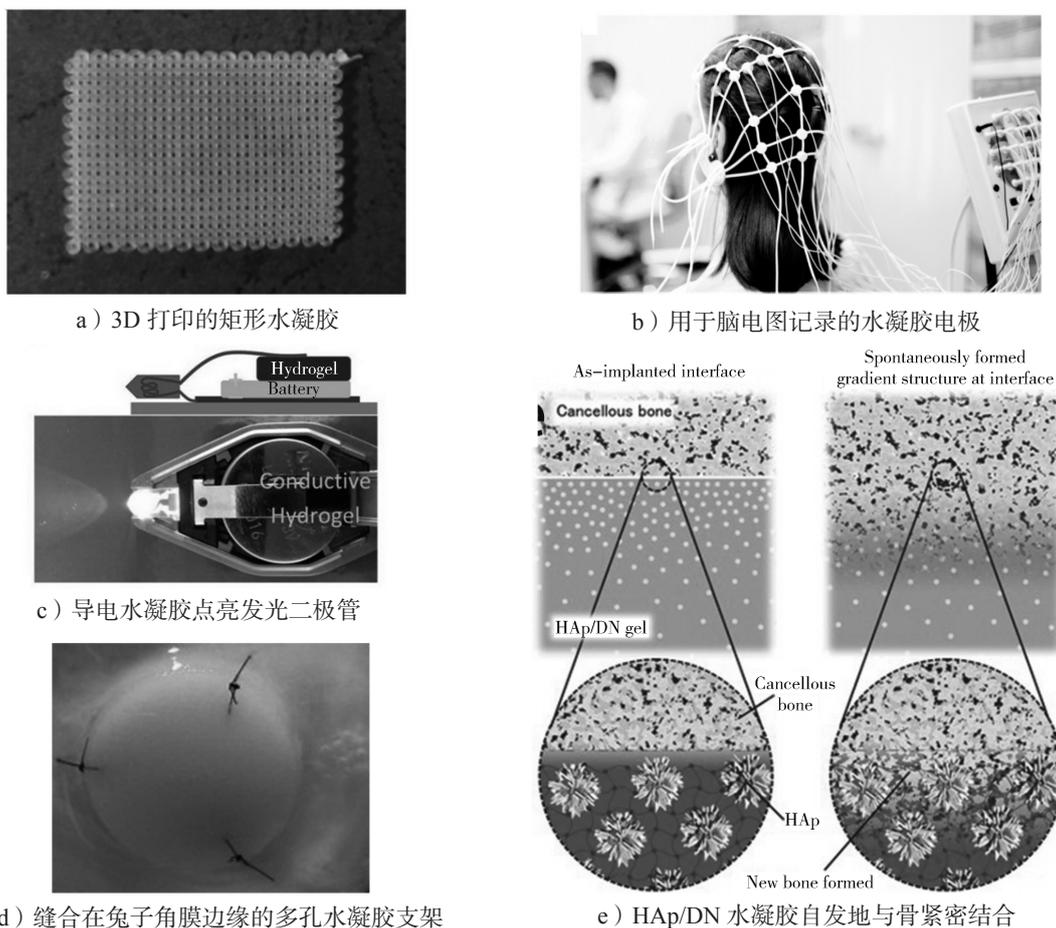


图 9 高强度水凝胶的应用

Fig. 9 Application of high-strength hydrogels

该水凝胶不仅拥有非常高的力学强度（抗拉强度为 3.24 MPa，断后伸长率为 1228%），而且具有优良的 3D 打印潜力，可打印成高精度水凝胶矩阵。

Zang L. M. 等^[68]设计了一种具有高力学性能的导电水凝胶。使用该水凝胶制作的超级电容器抗拉强度为 20.83 MPa，最大体积比电容为 13.06 F/cm³；经过 10 000 次折叠循环和 10 000 次充放电循环后，其比电容还能保持初始值的 97.9% 和 86.3%。考虑到这种水凝胶优异的整体性能，可以预见该类高强度导电水凝胶，在生物电子传感领域将有广阔的应用前景（图 7b~c）。

如图 9d 所示，Teng W. Q. 等^[69]开发了一种基于 PAA 和聚 N-异丙基丙烯酰胺（poly(N-isopropyl acrylamide), PNIPAm）的超韧多孔水凝胶支架。高强度的水凝胶为支架的使用提供了力学基础；均匀的孔隙有利于生物细胞整合入水凝胶内，以减少排异反应的发生；同时该水凝胶还能对温度 /pH 值做出响应起到药物控释的作用。

T. Nonoyama 等^[70]通过在双网络高韧水凝胶表面成矿化一层羟基磷灰石纳米晶体（hydroxylapatite, HAp），从而使水凝胶可自发地与受损的骨组织紧密结合。这种方法简单易行，可为高强度水凝胶在骨修复方面的应用产生新的突破。如图 9e 所示，明显观察到凝胶 / 骨混合层的生成，表明高强度水凝胶实现了自发与骨的紧密结合。

4 结语

高强度水凝胶在保留有传统水凝胶高溶胀率、高含水量等优势的同时，弥补了传统水凝胶在力学性能方面的不足。制备高强度水凝胶时，通过调控水凝胶网络内或网络间的结构可提高其力学性能，还可赋予水凝胶优良的自愈性、抗疲劳性、自恢复等特性，从而拓宽了其在高负载领域的应用。有理由相信，高强度水凝胶将会有广阔的发展前景。但是要将水凝胶投入实际场景应用，单纯的具有优秀的力学性能还远远不够。如何在保留高强度水凝胶优良机械强度的同时兼顾其他功能的实现，如抗冻保水性能、高导电率、化学稳定性等，是今后研究的重点方向。

参考文献：

[1] 李胜男, 付俊. 水凝胶仿生柔性电子学[J]. 应用化学, 2022, 39(1): 55-73.

- LI Shengnan, FU Jun. Biomimetic Flexible Hydrogel Electronics[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2022, 39(1): 55-73.
- [2] 王亚磊, 杜志伟, 李秀荣. PEDOT 导电水凝胶研究进展[J]. 造纸装备及材料, 2021, 50(11): 56-59.
- WANG Yalei, DU Zhiwei, LI Xiurong. Research Progress of PEDOT Conductive Hydrogel[J]. Papermaking Equipment & Materials, 2021, 50(11): 56-59.
- [3] 周贵寅, 黄剑敏, 蒋玉香, 等. 新型水凝胶高效吸附废水中 Cd(II) 的研究[J]. 包装学报, 2019, 11(2): 21-27.
- ZHOU Guiyin, HUANG Jianmin, JIANG Yuxiang, et al. A New Type of Hydrogel-Based Sorbent for Efficient Absorption of Cd(II) in Wastewater[J]. Packaging Journal, 2019, 11(2): 21-27.
- [4] HASANPOUR M, HATAMI M. Application of Three Dimensional Porous Aerogels as Adsorbent for Removal of Heavy Metal Ions from Water/Wastewater: A Review Study[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2020, 284: 102247.
- [5] PANJA S, HANSON S, WANG C. EDTA-Inspired Polydentate Hydrogels with Exceptionally High Heavy Metal Adsorption Capacity as Reusable Adsorbents for Wastewater Purification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(22): 25276-25285.
- [6] QIU Z Y, FU K X, YU D Y, et al. Radix Astragali Residue-Derived Porous Amino-Laced Double-Network Hydrogel for Efficient Pb(II) Removal: Performance and Modeling[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 438: 129418.
- [7] IKEDA M, TANIDA T, YOSHII T, et al. Installing Logic-Gate Responses to a Variety of Biological Substances in Supramolecular Hydrogel-Enzyme Hybrids[J]. Nature Chemistry, 2014, 6(6): 511-518.
- [8] WANG X D, YU K X, AN R, et al. Self-Assembling GO/Modified HEC Hybrid Stabilized Pickering Emulsions and Template Polymerization for Biomedical Hydrogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 207: 694-703.
- [9] WU C, WANG C L, SUN L, et al. PLGA Nanoparticle-Reinforced Supramolecular Peptide Hydrogels for Local Delivery of Multiple Drugs with Enhanced Synergism[J]. Soft Matter, 2020, 16(46): 10528-10536.
- [10] DING X Y, LI G, ZHANG P, et al. Injectable Self-

- Healing Hydrogel Wound Dressing with Cysteine-Specific On-Demand Dissolution Property Based on Tandem Dynamic Covalent Bonds[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(19): 2011230.
- [11] FAN Y M, LÜCHOW M, ZHANG Y N, et al. Nanogel Encapsulated Hydrogels as Advanced Wound Dressings for the Controlled Delivery of Antibiotics[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(7): 2006453.
- [12] LIANG Y P, HE J H, GUO B L. Functional Hydrogels as Wound Dressing to Enhance Wound Healing[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(8): 12687–12722.
- [13] SHAHA R K, JIANG Z L, FRICK C P, et al. Cell-Laden Particulate-Composite Hydrogels with Tunable Mechanical Properties Constructed with Gradient-Interface Hydrogel Particles[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(10): 2571–2576.
- [14] ALAMDARI S G, ALIBAKHSHI A, DE LA GUARDIA M, et al. Conductive and Semiconductive Nanocomposite Based Hydrogels for Cardiac Tissue Engineering[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2022, 11(18): e2200526.
- [15] GU Z P, HUANG K Q, LUO Y, et al. Double Network Hydrogel for Tissue Engineering[J]. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2018, 10(6): e1520.
- [16] KHUU N, KHEIRI S, KUMACHEVA E. Structurally Anisotropic Hydrogels for Tissue Engineering[J]. *Trends in Chemistry*, 2021, 3(12): 1002–1026.
- [17] SHIN S R, MIGLIORI B, MICCOLI B, et al. Electrically Driven Microengineered Bioinspired Soft Robots[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(10): 201704189.
- [18] YIN C, WEI F N, FU S H, et al. Visible Light-Driven Jellyfish-Like Miniature Swimming Soft Robot[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(39): 47147–47154.
- [19] ZHANG C W, ZOU W F, YU H C, et al. Manta Ray Inspired Soft Robot Fish with Tough Hydrogels as Structural Elements[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(46): 52430–52439.
- [20] CHEN Z, LIU J, CHEN Y J, et al. Multiple-Stimuli-Responsive and Cellulose Conductive Ionic Hydrogel for Smart Wearable Devices and Thermal Actuators[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(1): 1353–1366.
- [21] PANG Q, HU H T, ZHANG H Q, et al. Temperature-Responsive Ionic Conductive Hydrogel for Strain and Temperature Sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(23): 26536–26547.
- [22] ZHOU Y C, YANG J, BAI L, et al. Flexible Phase Change Hydrogels for Mid-/Low-Temperature Infrared Stealth[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137463.
- [23] GARCÍA-ASTRAIN C, HERNÁNDEZ R, GUARESTI O, et al. Click Crosslinked Chitosan/Gold Nanocomposite Hydrogels[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2016, 301(11): 1295–1300.
- [24] LU C H, YU C H, YE H Y C. Engineering Nanocomposite Hydrogels Using Dynamic Bonds[J]. *Acta Biomaterialia*, 2021, 130: 66–79.
- [25] XU D, GERSAPPE D. Structure Formation in Nanocomposite Hydrogels[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(9): 1853–1861.
- [26] LEI H, ZHAO J, MA X X, et al. Antibacterial Dual Network Hydrogels for Sensing and Human Health Monitoring[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2021, 10(21): e2101089.
- [27] XU X W, JERCA V V, HOOGENBOOM R. Bioinspired Double Network Hydrogels: From Covalent Double Network Hydrogels via Hybrid Double Network Hydrogels to Physical Double Network Hydrogels[J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(4): 1173–1188.
- [28] ZHANG K H, SIMIC R, YAN W Q, et al. Creating an Interface: Rendering a Double-Network Hydrogel Lubricious via Spontaneous Delamination[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(28): 25427–25435.
- [29] HU J, ANDABLO-REYES E, SOLTANAHMADI S, et al. Synergistic Microgel-Reinforced Hydrogels as High-Performance Lubricants[J]. *ACS Macro Letters*, 2020, 9(12): 1726–1731.
- [30] HUANG C, LI Y F, DUAN L J, et al. Enhancing the Self-Recovery and Mechanical Property of Hydrogels by Macromolecular Microspheres with Thermal and Redox Initiation Systems[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(26): 16015–16021.
- [31] SUN H A, LI S T, LI K, et al. Tough Andself-Healable Carrageenan-Based Double Network Microgels Enhanced Physical Hydrogels for Strain Sensor[J]. *Journal of Polymer Science*, 2022, 60(18): 2720–2732.
- [32] SARMAH D, KARAK N. Physically Cross-Linked

- Starch/Hydrophobically-Associated Poly(Acrylamide) Self-Healing Mechanically Strong Hydrogel[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 289: 119428.
- [33] WEI D D, YANG J, ZHU L, et al. Semicrystalline Hydrophobically Associated Hydrogels with Integrated High Performances[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(3): 2946–2956.
- [34] ZHAO L, WANG S T, YANG Z C, et al. Structural Evolution of Dispersed Hydrophobic Association in a Hydrogel Analyzed by the Tensile Behavior[J]. Soft Matter, 2020, 16(35): 8245–8253.
- [35] FAN Y R, FOWLER G D, ZHAO M. The Past, Present and Future of Carbon Black as a Rubber Reinforcing Filler—a Review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 247: 119115.
- [36] HARAGUCHI K, TAKEHISA T. Nanocomposite Hydrogels: A Unique Organic-Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/de-Swelling Properties[J]. Advanced Materials, 2002, 14(16): 1120–1124.
- [37] TRAN V T, MREDHA M T I, PATHAK S K, et al. Conductive Tough Hydrogels with a Staggered Ion-Coordinating Structure for High Self-Recovery Rate[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(27): 24598–24608.
- [38] 李健焯, 吴子轩, 吴进. 导电水凝胶在柔性可拉伸传感领域中的应用[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(5): 669–684.
- LI Jianye, WU Zixuan, WU Jin. Application of Conductive Hydrogels in Flexible and Stretchable Sensing[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(5): 669–684.
- [39] QIN H L, ZHANG T, LI H N, et al. Dynamic Au-Thiolate Interaction Induced Rapid Self-Healing Nanocomposite Hydrogels with Remarkable Mechanical Behaviors[J]. Chem, 2017, 3(4): 691–705.
- [40] HOU H Y, YANG T T, ZHAO Y R, et al. Janus Nanoparticle Coupled Double-Network Hydrogel[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2022, 43(17): e2200157.
- [41] ARNO M C, INAM M, WEEMS A C, et al. Exploiting the Role of Nanoparticle Shape in Enhancing Hydrogel Adhesive and Mechanical Properties[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1420.
- [42] LI Y X, YAN J H, LIU Y J, et al. Super Tough and Intelligent Multibond Network Physical Hydrogels Facilitated by $Ti_3C_2T_x$ MXene Nanosheets[J]. ACS Nano, 2022, 16(1): 1567–1577.
- [43] 许月, 张凡, 郭建明, 等. MOF基高强度荧光水凝胶的制备及性能[J]. 包装学报, 2023, 15(2): 50–58.
- XU Yue, ZHANG Fan, GUO Jianming, et al. Preparation and Properties of MOF-Based High Intensity Fluorescent Hydrogels[J]. Packaging Journal, 2023, 15(2): 50–58.
- [44] GONG J P, KATSUYAMA Y, KUROKAWA T, et al. Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength[J]. Advanced Materials, 2003, 15(14): 1155–1158.
- [45] 薛丹, 张浩田, 董艺凡. 丙烯酸胺双网络水凝胶的研究现状[J]. 化工技术与开发, 2022, 51(12): 41–46.
- XUE Dan, ZHANG Haotian, DONG Yifan. Research Status of Acrylamide Double Network Hydrogel[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2022, 51(12): 41–46.
- [46] NONOYAMA T, GONG J P. Tough Double Network Hydrogel and Its Biomedical Applications[J]. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2021, 12: 393–410.
- [47] MATSUDA T, KAWAKAMI R, NAMBA R, et al. Mechanoresponsive Self-Growing Hydrogels Inspired by Muscle Training[J]. Science, 2019, 363(6426): 504–508.
- [48] TANG L, WU S J, XU Y E, et al. Design of a DNA-Based Double Network Hydrogel for Electronic Skin Applications[J]. Advanced Materials Technologies, 2022, 7(10): 2200066.
- [49] YUAN N X, XU L, WANG H L, et al. Dual Physically Cross-Linked Double Network Hydrogels with High Mechanical Strength, Fatigue Resistance, Notch-Insensitivity, and Self-Healing Properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(49): 34034–34044.
- [50] 萧彤, 陈怡霏, 黄江鸿, 等. 纳米复合水凝胶在人工软骨中的研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2022, 52(2): 162–180.
- XIAO Tong, CHEN Yifei, HUANG Jianghong, et al. Research Progress of Nanocomposite Hydrogels in Artificial Cartilage[J]. Scientia Sinica Chimica, 2022, 52(2): 162–180.
- [51] 谢帅, 雒春辉. 聚合物微球交联水凝胶研究进展[J]. 高分子通报, 2020(9): 31–36.

- XIE Shuai, LUO Chunhui. Research Progress in Hydrogels Cross-Linked by Polymeric Nanoparticles[J]. *Polymer Bulletin*, 2020(9): 31–36.
- [52] 吴 维, 吴 迪, 马珊珊, 等. 水凝胶在生物医学领域的研究进展 [J]. *口腔医学*, 2022, 42(9): 831–837.
WU Wei, WU Di, MA Shanshan, et al. Research Progress of Hydrogels in Biomedicaline[J]. *Stomatology*, 2022, 42(9): 831–837.
- [53] FUNKE W, OKAY O, JOOS-MÜLLER B. Microgels-Intramolecularly Crosslinked Macromolecules with a Globular Structure[M]//DIMARI S, FUNKE W, HARALSON M A, et al. *Advances in Polymer Science*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2007: 139–234.
- [54] 宁方栋, 付美婷, 张慧莹, 等. 聚合物纳米微球增韧水凝胶的制备与表征 [J]. *高分子通报*, 2023, 36(1): 91–98.
NING Fangdong, FU Meiting, ZHANG Huiying, et al. Preparation and Characterization of Toagh Hydrogels Reinforced by Polymeric Nanopheres[J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 36(1): 91–98.
- [55] ZHOU H W, WANG M C, ZHAO W F, et al. Supramolecularly Mediated Robust, Anti-Fatigue, and Strain-Sensitive Macromolecular Microsphere Composite Hydrogels[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(5): 2000080.
- [56] LI W Z, ZHENG S J, ZOU X Y, et al. Tough Hydrogels with Isotropic and Unprecedented Crack Propagation Resistance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(43): 2207348.
- [57] HUANG T, XU H, JIAO K, et al. A Novel Hydrogel with High Mechanical Strength: A Macromolecular Microsphere Composite Hydrogel[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(12): 1622–1626.
- [58] 何美玲, 黄 敏, 张梦蛟, 等. 疏水缔合聚丙烯酰胺水凝胶的研制及自愈机理 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(5): 127–135.
HE Meiling, HUANG Min, ZHANG Mengjiao, et al. Developing of Hydrophobically Associated Polyacrylamide Hydrogels and Its Self-Healing Mechanism[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(5): 127–135.
- [59] 牛 娜, 李志英, 高婷婷, 等. 疏水缔合水凝胶 [J]. *化学进展*, 2017, 29(7): 757–765.
NIU Na, LI Zhiying, GAO Tingting, et al. Hydrophobic Association Hydrogel[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(7): 757–765.
- [60] HAO J K, WEISS R A. Viscoelastic and Mechanical Behavior of Hydrophobically Modified Hydrogels[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(23): 9390–9398.
- [61] MENG L, SHAO C Y, CUI C, et al. Autonomous Self-Healing Silk Fibroin Injectable Hydrogels Formed via Surfactant-Free Hydrophobic Association[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(1): 1628–1639.
- [62] DI X, LI J, YANG M M, et al. Bioinspired, Nucleobase-Driven, Highly Resilient, and Fast-Responsive Antifreeze Ionic Conductive Hydrogels for Durable Pressure and Strain Sensors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(36): 20703–20713.
- [63] 梁 熏, 董必钦, 李志英, 等. 疏水缔合水凝胶性能及链缠结 [J]. *大连理工大学学报*, 2019, 59(2): 139–145.
LIANG Zi, DONG Biqin, LI Zhiying, et al. Performance and Chain Entanglement of Hydrophobic Association Hydrogels[J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2019, 59(2): 139–145.
- [64] WANG S T, LIU M J, GAO L, et al. Optimized Association of Short Alkyl Side Chains Enables Stiff, Self-Recoverable, and Durable Shape-Memory Hydrogel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(21): 19554–19564.
- [65] BIN IMRAN A, ESAKI K, GOTOH H, et al. Extremely Stretchable Thermosensitive Hydrogels by Introducing Slide-Ring Polyrotaxane Cross-Linkers and Ionic Groups into the Polymer Network[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5124.
- [66] WANG J Q, ZHANG F J, TSANG W P, et al. Fabrication of Injectable High Strength Hydrogel Based on 4-Arm Star PEG for Cartilage Tissue Engineering[J]. *Biomaterials*, 2017, 120: 11–21.
- [67] LI X F, WANG H, LI D P, et al. Dual Ionically Cross-Linked Double-Network Hydrogels with High Strength, Toughness, Swelling Resistance, and Improved 3D Printing Processability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(37): 31198–31207.
- [68] ZANG L M, LIU Q F, QIU J H, et al. Design and Fabrication of an All-Solid-State Polymer Supercapacitor with Highly Mechanical Flexibility Based on Polypyrrole Hydrogel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(39): 33941–33947.

[69] TENG W Q, LONG T J, ZHANG Q R, et al. A Tough, Precision-Porous Hydrogel Scaffold: Ophthalmologic Applications[J]. *Biomaterials*, 2014, 35(32): 8916–8926.

Double-Network Hydrogels Strongly Bondable to Bones by Spontaneous Osteogenesis Penetration[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(31): 6740–6745.

[70] NONOYAMA T, WADA S, KIYAMA R, et al.

(责任编辑: 邓光辉)

Preparation and Research Progress of High-Strength Hydrogels

TANG Jianxin, LI Youwei, WU Shaoji, Cui Xiaozhen, Chen Yijia, TANG Li

(College of Life Science and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Hydrogels are widely used in various fields due to their high swelling ratio and high water content. However, the shortcomings of weak mechanical properties limited its development in high-load fields such as tissue engineering, soft robots, and wearable electronic devices. The methods and research progress in preparing high-strength hydrogels were summarized, including nanocomposite hydrogels, double-network hydrogels, polymer microsphere composite hydrogels, and hydrophobic association hydrogels. The characteristics of each type of high-strength hydrogel were discussed and the problems existing in the current research were pointed out. At the same time, the future research direction of high-strength hydrogels was prospected.

Keywords: high-strength hydrogel; nanocomposite hydrogel; double-network hydrogel; polymer microsphere composite hydrogel; hydrophobic association hydrogel