

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2025.05.010

聚乙二醇基双网络水凝胶作为类软骨材料的研究

刘晓旭, 周贵寅

(湖南工业大学 生物与医学工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 分别以聚(丙烯酸-co-丙烯酰胺)、线性聚乙二醇(PEG)为第一和第二网络, 采用光聚合法制备了具有软骨力学性能的双网络水凝胶。采用傅立叶红外光谱证明了水凝胶的成功合成, 并以称重法计算其溶胀性能, 以万能拉伸试验机测试其力学性能。研究表明, 制备的水凝胶可在304%的拉伸应变下, 应力约达1.82 MPa; 在80%的压缩应变下, 应力约为10.36 MPa, 且该水凝胶能够以较高的韧性(3.37 MJ/m³)有效地耗散能量, 10次循环后的峰值应力保持在初始应力值的99.1%, 且具有较低的溶胀率, 为2.16。可见, 这种双网络交联条件使得水凝胶的自恢复性、抗疲劳性能显著提升, 并且具有良好的抗溶胀性能, 可作为一种新型的类软骨材料。

关键词: 类软骨材料; 双网络水凝胶; 聚乙二醇; 力学性能; 溶胀性能

中图分类号: TQ427.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2025)05-0067-07

引文格式: 刘晓旭, 周贵寅. 聚乙二醇基双网络水凝胶作为类软骨材料的研究[J]. 湖南工业大学学报, 2025, 39(5): 67-73.

Study on the Application of PEG-Based Double Network Hydrogel to Cartilage Replacement

LIU Xiaoxu, ZHOU Guiyin

(School of Biological Science and Medical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: By using polyacrylate-co-acrylamide and linear polyethylene glycol (PEG) as the first and second networks respectively, the double network hydrogels with mechanical properties of cartilage have thus been prepared by photopolymerization. The successful synthesis of hydrogel is verified by Fourier infrared spectroscopy, with its swelling property calculated by weighing method, followed by a test of its mechanical properties by a universal tensile testing machine. The results show that the stress of the prepared hydrogel is about 1.82 MPa under 304% tensile strain; while under 80% compression strain, the stress is approximately 10.36 MPa, with the hydrogel effectively dissipating energy with high toughness (3.37 MJ/m³). After 10 cycles, the peak stress remains at 99.1% of the initial stress value with a low swelling rate of 2.16. It can be seen that this double network cross-linking condition improves significantly the self-recovery and anti-fatigue properties of the hydrogel, characterized with fine anti-swelling properties, which makes it a new potential cartilage-like material.

Keywords: cartilage-like material; double network hydrogel; polyethylene glycol; mechanical property; swelling property

收稿日期: 2024-07-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52070078); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目(23A0451); 湖南省自然科学基金资助项目(2024JJ7138)

作者简介: 刘晓旭, 女, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为生物医用材料, E-mail: liuxiaoxu1999@163.com

通信简介: 周贵寅, 男, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要研究方向为生物医用材料, E-mail: gyzhou@hut.edu.cn

0 引言

软骨作为一种特殊且致密的结缔组织,具有很高的抗压强度,能够承受关节运动时的压力,其主要功能是提供关节表面的润滑和承载作用^[1]。由于软骨缺乏血管组织,其代谢活性较低,营养物质供应较难,故外界的细胞、药物和免疫细胞很难到达软骨损伤部位,一旦损伤很难进行自我修复^[2-3],所以类软骨置换材料需在软骨活动中提供必要的韧性和弹性,不仅需要具有类似于天然软骨的力学性能,同时需具备良好的生物相容性,不会引起免疫反应和炎症。

水凝胶是一种具有三维交联网络结构的“软而湿”材料,由于其独特的理化性能,在近几十年得到了越来越多的关注^[4-5]。水凝胶结构中含有大量的水分子,在微观结构上具有固定且形状稳定的特点,其理化性质和力学性能与细胞外基质类似,并具有良好的生物相容性^[6-7]。合成高分子水凝胶由聚合物材料制备而成,具有较高的可控性,因而可调节材料的整体力学强度^[8]。双网络水凝胶则是一种可通过两种不同聚合物网络来调控网络间互穿结构和相互作用,从而实现力学增韧的凝胶。其在受到外部应力时,具有刚脆性的第一网络结构起作用,可以高效地消耗掉大量能量;柔韧性的第二网络结构维持其整体性能。这种双网络结构使得水凝胶具有优异的力学性能^[9-10],其制备过程可以分为物理和化学交联两种方式^[11]。许多科研工作者对双网络水凝胶进行了深入研究,如 P. Baei 等^[12]以硫酸化海藻酸钠和壳聚糖为基础,开发了 3 种不同类型的软骨水凝胶。殷健宝等^[13]采用物理循环冷冻法制备了一种力学性能良好的新型聚乙烯醇/聚乙二醇(PVA/PEG)复合水凝胶。双网络水凝胶作为一种具有出色的力学特性和生物相容性的多功能水凝胶^[14],逐渐展现出广阔的应用前景。

本文以丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)为原料,加入线性聚乙二醇(PEG)得到一种半互穿式双网络水凝胶。其中丙烯酸与丙烯酰胺共价交联,PEG 的加入能够与两个单体间通过氢键作用提升整体网络交联密度,达到 10.36 MPa 的力学强度。溶胀实验也表明该水凝胶具有长期稳定性,在去离子水中的溶胀率仅为 2.16,可作为类软骨材料在体内长期应用。该水凝胶不仅具有良好的力学性能、优秀的恢复性,同时还具有长期稳定性,具有类软骨替换材料的潜力。尽管天然软骨的再生能力有限,但通过先进的生物工程和材料科学,有望开发出能够促进软骨再生和修复的新方法。

1 实验

1.1 主要试剂及仪器

聚乙二醇(PEG, 分析纯)、丙烯酰胺(AM, 分析纯)、丙烯酸(AA, 分析纯),均购于阿拉丁试剂有限公司;尿素(分析纯)、氯化钠(分析纯)、2-羟基-4-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮(I-2959, 分析纯)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA, 分析纯),均购于国药集团化学试剂有限公司。

电热鼓风干燥箱,101-OBS 型,邦西仪器科技(上海)有限公司;傅里叶变换红外光谱仪, Nicolet 5700 型,美国赛默飞世尔科技公司;万能试验机, AGX-X-10 kN 型,岛津(苏州)仪器制造公司。

1.2 PEG/p(AA-co-AM) 双网络水凝胶的制备

采用一锅法制备水凝胶:首先控制丙烯酸和丙烯酰胺总质量为 3.9 g,改变单体 AA 与 AM 的质量比例(AA 与 AM 质量比从 3:1~1:3 变化),并加入交联剂 MBA 以及光引发剂 I-2959,设定其质量均为单体总质量的 0.5%,随后加入不同质量聚乙二醇(0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 g)和 1.6 mL 去离子水,混合后置于 10 mL 玻璃瓶中,在室温下于磁力搅拌器中搅拌 20 min,待混合均匀后将溶液注入 2 mL 离心管模具中,并在室温下用功率为 8 W、波长为 365 nm 的紫外灯照射 2 h 使其聚合。丙烯酸($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$)和丙烯酰胺($\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$)两种不饱和单体在光引发剂和交联剂的作用下,通过交联剂与自由基反应,不断生成增长的聚合物链,进而形成稳定的聚合物网络,最终获得 $\text{PEG}_{0.5}\text{AA}_1\text{AM}_3$ 水凝胶,其制备原理见图 1。

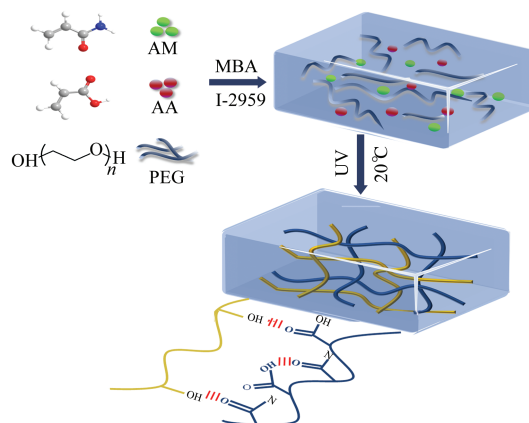


图 1 PEG-AA-AM 水凝胶制备原理图

Fig. 1 Schematic diagram of PEG-AA-AM hydrogel preparation

1.3 表征与测试

1.3.1 力学性能测试

1) 拉伸性能测试。在万能试验机上进行力学性能测试,用膜具将水凝胶切成标准哑铃状(长 17

mm、宽 4 mm、厚 1 mm), 以 100 mm/min 的拉伸速率进行水凝胶的拉伸性能测试。拉伸应变 ε 、拉伸应力 σ 、拉伸模量 E 、耗散能 U_{hys} 的计算公式如下:

$$\varepsilon = \Delta l / l_0 \times 100\%, \quad (1)$$

$$\sigma = F / A_0, \quad (2)$$

$$E = \sigma / \varepsilon = F \Delta l / (A_0 l_0) = K, \quad (3)$$

$$U_{\text{hys}} = \int_0^{\varepsilon_x} (\sigma_{\text{load}} - \sigma_{\text{unload}}) d\varepsilon. \quad (4)$$

式(1)~(4)中: Δl 和 l_0 分别为水凝胶在加载过程中的伸长率和初始长度; F 为拉伸过程中的应力; A_0 为原始横截面积; K 为拉伸应力-应变曲线的斜率(0~10%); ε_x 为预设应变; σ_{load} 和 σ_{unload} 分别为拉伸加载-卸载过程中对应的应力水平。

2) 压缩性能测试。采用圆柱形试样(高 4 mm, 直径 8 mm), 以 10 mm/min 的压缩速率进行压缩实验。压缩应变 ε' 、压缩应力 σ' 、压缩模量 E' 、耗散能 U'_{hys} 的计算公式如下:

$$\varepsilon' = \Delta h / h_0 \times 100\%, \quad (5)$$

$$\sigma' = F / A_0, \quad (6)$$

$$E' = \sigma' / \varepsilon' = F \Delta h / (A_0 h_0) = K. \quad (7)$$

$$U'_{\text{hys}} = \int_0^{\varepsilon_x} (\sigma'_{\text{load}} - \sigma'_{\text{unload}}) d\varepsilon. \quad (8)$$

式(5)~(8)中: Δh 和 h_0 分别为水凝胶在加载过程中的压缩变形量和初始高度。

3) 循环应变-应力测试。将水凝胶样品以恒定的速率连续多次加载到恒定应变, 然后以相同速率卸载到零应变。压缩和拉伸速率分别为 10 mm/min 和 100 mm/min, 恒定应变分别设定为 50% 和 100%。耗散能 U_{hys} 定义为应力-应变曲线下或加载-卸载曲线之间的面积, 能量耗散系数 η 的计算式为

$$\eta = U_{\text{hys}} / \int_{\text{loading}} \sigma d\varepsilon. \quad (9)$$

4) 自恢复性能试验。以 100 mm/min 的速率对水凝胶样品进行拉伸, 达到设定应变后, 以同样的速率恢复到初始长度, 反复循环, 每次循环的时间设置为原始, 0, 30, 60, 90 s。以 10 mm/min 的速率进行压缩循环试验, 压缩应变设置为 60%, 以相同的方法进行 5 次循环。同时, 设置了不同应变进行拉伸和压缩循环试验, 并计算这些循环试验的耗散能。

1.3.2 溶胀性能测试

通过称重法测定水凝胶的溶胀行为, 将水凝胶裁剪成正方形(10 mm × 10 mm)小块后分别浸泡在去离子水中、0.15 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(PBS)中(模拟人体内盐环境)、0.9% NaCl 溶液和 5 mol/L 尿素中, 测试其溶胀率(分别设置 3 个平行试样), 在 37 °C 条件下进行溶胀实验。并在不同时间段取出, 擦干

水凝胶表面溶液后称重, 直到水凝胶达到溶胀平衡。记录各个时段的溶胀率 Q_t 和最终平衡溶胀率 Q_{SR} , 计算公式如下:

$$Q_t = W_t / W_0, \quad Q_{\text{SR}} = W_e / W_0.$$

式中: W_e 和 W_0 分别为水凝胶达到平衡溶胀时的质量(g)和初始状态下的质量(g); W_t 为溶胀过程中不同时间段下的水凝胶质量(g)。

1.3.3 红外表征实验

将水凝胶样品剪碎在表面皿中, 并置于干燥箱中干燥 24 h, 完成后用刮刀将其研磨成粉末(约 0.003 g)。采用傅立叶红外光谱仪对水凝胶的结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 PEG/p(AA-co-AM) 双网络水凝胶力学性能分析

2.1.1 PEG/p(AA-co-AM) 水凝胶的压缩性能

考虑到水凝胶由 PEG 和 p(AA-co-AM) 两个网络结构组成, 对水凝胶进行压缩实验时, 分别从 AA 与 AM 的不同质量比例、PEG 含量以及单体总含量对水凝胶的力学性能进行分析, 来揭示不同组分对水凝胶力学性能的影响, 得到的试样压缩性能及对应的弹性模量和耗散能见图 2。如图 2a 所示, 当 AA 与 AM 的质量比为 3:1 时, 水凝胶的压缩强度为 0.73 MPa, 随着质量比减小, 压缩强度逐渐增加, 在 1:3 时达 2.42 MPa。从图 2d 可以看出, 水凝胶耗散能从最初的 0.010 MJ/m³ 增加到 0.038 MJ/m³, 弹性模量从 0.28 MPa 增加到 0.74 MPa, 所以选取水凝胶最佳单体比例为 1:3 进行后续研究。PEG 含量对水凝胶的影响如图 2b 所示, 在 PEG 添加质量为 0.5 g 时, 其压缩强度达到了最大值 6.45 MPa; 随着 PEG 含量的再增加, 水凝胶的压缩强度反而下降, 总体表现出先增加后减小的变化趋势。从图 2e 中可以看出, 水凝胶耗散能在 PEG 添加质量为 0.5 g 时, 为 0.22 MJ/m³, 随后降低, 其弹性模量也呈现出同样的变化趋势。这是由于 PEG 的加入使水凝胶整体网络交联得更加紧密, 提升了水凝胶的刚度, 但 PEG 加入量过多时, 会干扰水凝胶聚合物交联网络的形成, 使得凝胶结构松散, 强度降低。所以固定水凝胶最佳 PEG 添加质量为 0.5 g。最后探究单体总含量对水凝胶的影响, 如图 2c 和 2f 所示, 随着单体占比不断增加, 水凝胶的压缩强度和弹性模量同时增加, 在 65% 时取得最大值, 压缩强度为 10.36 MPa, 弹性模量为 1.28 MPa, 其性能符合关节软骨需求。综上所述, 确定以单体比例为 1:3、PEG 添加质量为 0.5 g、单体质量占比为 65% 作为水凝胶的最佳配比, 进行后续测试。

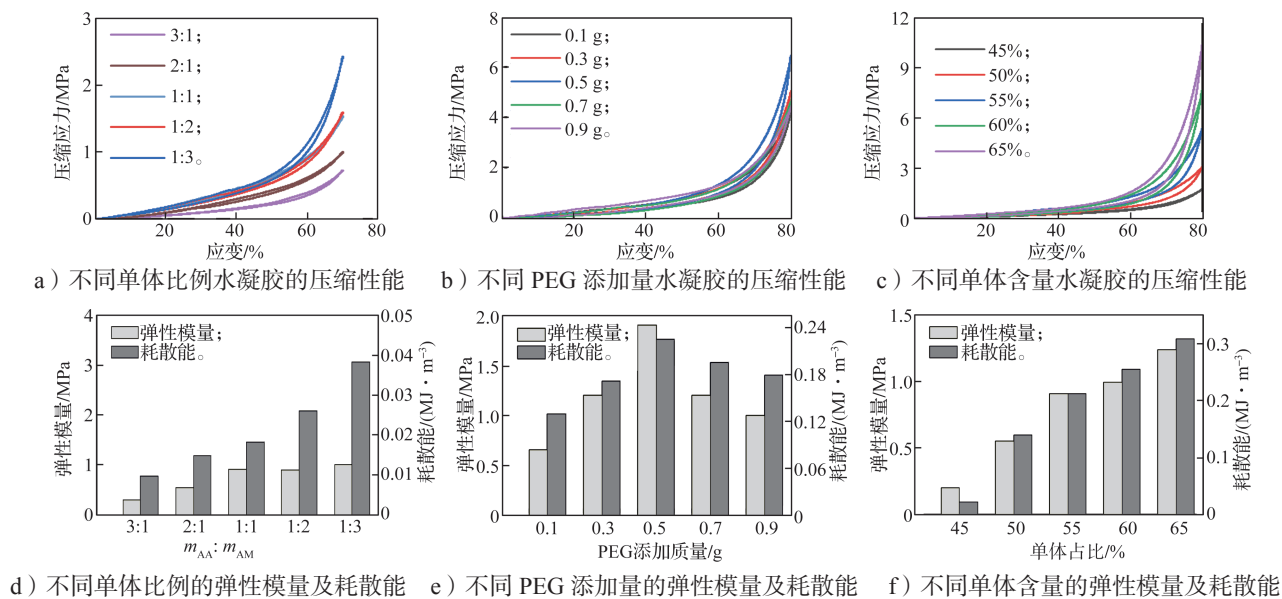


图 2 水凝胶的压缩性能及对应的弹性模量和耗散能图

Fig. 2 Hydrogel compression performance with its corresponding elastic modulus and dissipation energy diagram

2.1.2 PEG/p(AA-co-AM) 水凝胶的拉伸性能

对水凝胶进行拉伸实验, 得到各试样的拉伸性能及对应韧性结果见图 3。如图 3a 所示, 随着 AA 与 AM 质量比减少, 试样的拉伸强度逐渐增加, 相应的行程应变也增加。当 AA 与 AM 的质量比为 1:3 时, 水凝胶的拉伸强度达 0.33 MPa, 行程应变达到了 113%。如图 3d 所示, 可看出水凝胶韧性从最初的 0.02 MJ/m^3 增加到 0.22 MJ/m^3 。如图 3b 所示, 当 PEG 添加质量从 0.1 g 增加到 0.5 g 时, 水凝胶的拉伸强度

由 1.02 MPa 提升到 1.73 MPa。但是随着 PEG 含量再次提升, 拉伸应力逐步下降, 通过计算得到不同 PEG 添加量水凝胶的韧性, 可看出当 PEG 添加质量为 0.5 g 时取得最大值 3.45 MJ/m^3 (如图 3e 所示)。如图 3c 所示, 当单体占总质量比例为 45% 时, 水凝胶的拉伸强度仅 0.29 MPa, 当单体占总质量比例增加到 65% 时, 水凝胶的拉伸强度达 1.82 MPa, 行程应变为 304%。水凝胶韧性也从最初的 0.17 MJ/m^3 增加到 3.37 MJ/m^3 (如图 3f 所示)。

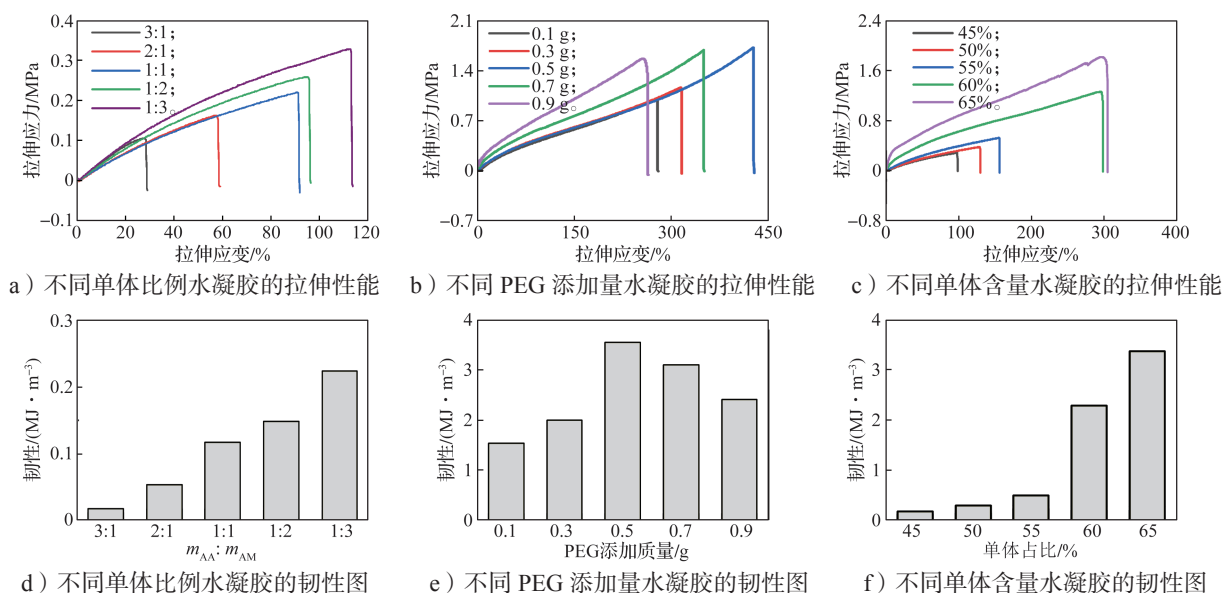


图 3 水凝胶的拉伸性能及对应的韧性

Fig. 3 Hydrogel tensile properties with its corresponding toughness

2.2 水凝胶的抗疲劳性能与自恢复性能测试

在确定了最佳单体配比、含水量和单体含量后, 对水凝胶进行循环加载-卸载试验, 研究水凝胶的

抗疲劳能力与自恢复性能。

2.2.1 压缩实验分析

对水凝胶进行了 10 个连续的压缩-松弛循环

实验, 得到的抗疲劳性能与自恢复性能测试结果如图4所示。

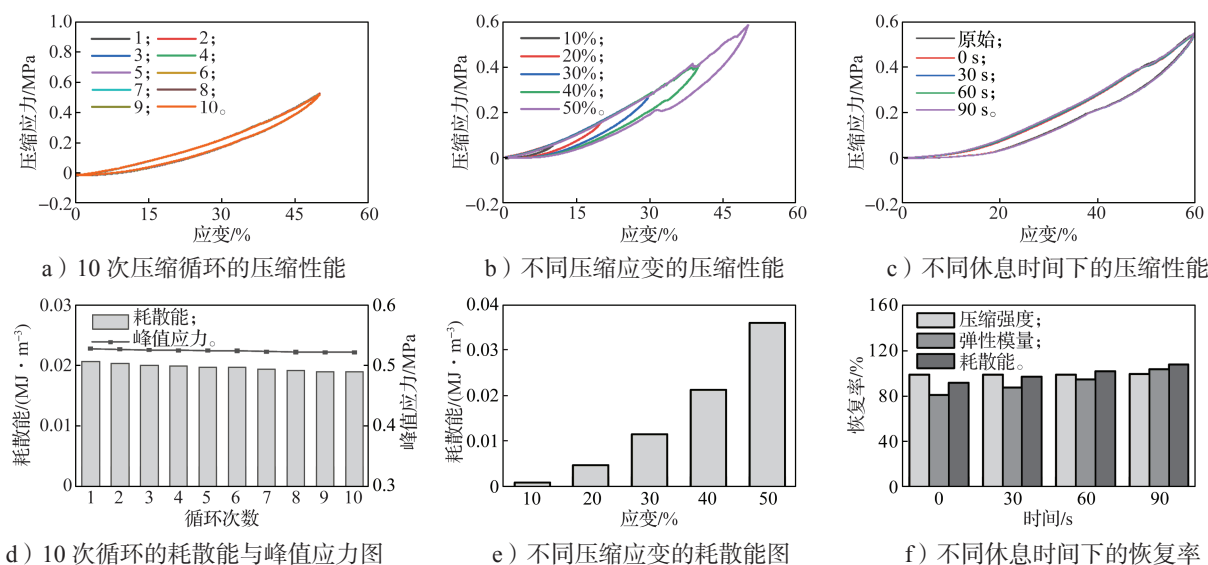


图4 水凝胶压缩实验的抗疲劳性能与自恢复性能测试结果

Fig. 4 Test results of fatigue resistance and self-recovery performance of hydrogel compression tests

如图4a所示, 每次循环后峰值应力略降低, 证明循环加卸载试验中发生了氢键的解离和重建。尽管每次循环后水凝胶的耗散能和弹性模量有所降低, 但可观察到多次循环后水凝胶的应变-应力曲线都有重叠。经10次循环后, 如图4d所示, 峰值应力仍维持在原数值的99.1%, 耗散能达 18.94 kJ/m^3 。表明该水凝胶具优异的抗疲劳性能。对水凝胶样品进行不同应变的压缩循环实验, 如图4b和4e所示, 在50%应变时应力可达 0.6 MPa , 耗散能达 37.8 kJ/m^3 。随着应变增加, 水凝胶中双网络交联可通过牺牲自我的

方式有效耗散能量, 以达到出色的力学性能。通过休息不同时间的加载-卸载循环测试水凝胶的自恢复性, 如图4c所示, 第一次加载-卸载循环后的峰值应力虽下降, 但恢复率可保持在99.1%。随着恢复时间延长, 水凝胶的恢复率可达99.98%, 弹性模量和耗散能的恢复率可达100% (如图4f所示), 显示其具快速自恢复性能, 有作为类软骨材料的潜力。

2.2.2 拉伸实验分析

通过连续10次拉伸循环来评估水凝胶的重复受力状态, 得到的测试结果见图5。

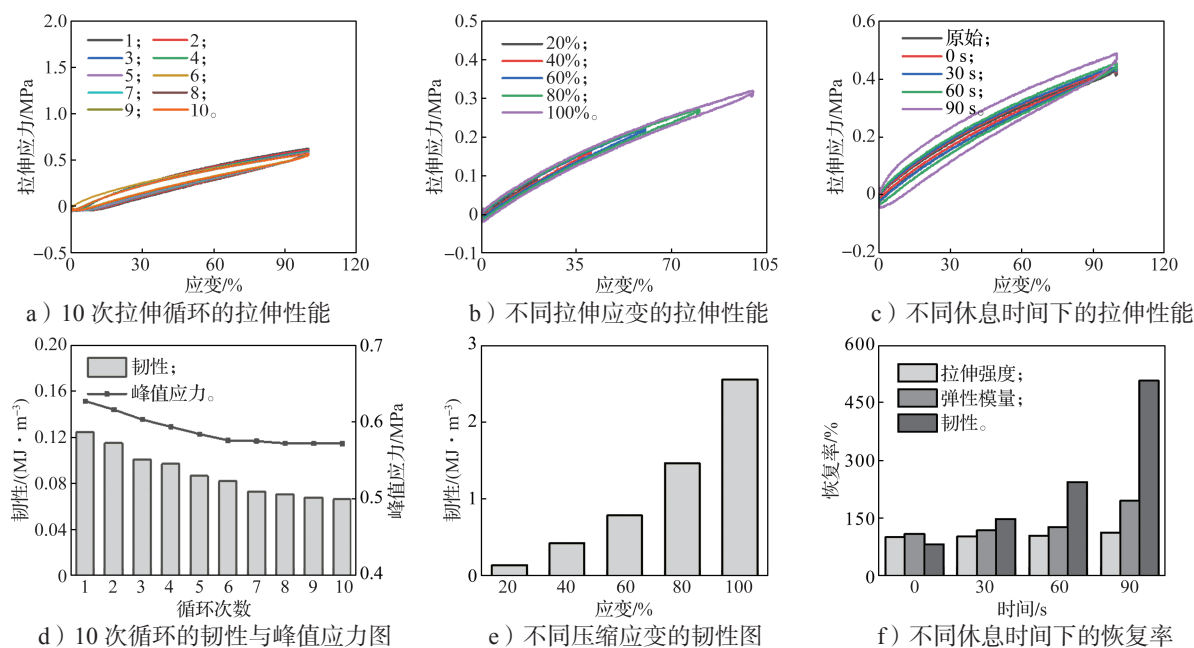


图5 水凝胶拉伸实验的抗疲劳性能与自恢复性能测试结果

Fig. 5 Test results of fatigue resistance and self-recovery properties of hydrogel tensile tests

如图5a所示, 每次循环后, 其峰值应力和弹性模量都会减小, 但第6~10次的拉伸循环中峰值应力

几乎相等。如图 5d 所示, 经 10 次循环后, 最终的峰值应力为 0.57 MPa, 仍能达初始值的 91.1%。循环拉伸实验中峰值应力的微量损失和轻微残余应变显示了该水凝胶具备良好的弹性、出色的抗疲劳性能和卓越的力学稳定性能。对水凝胶样品从 20% 应变递增至 100% 应变进行加载-卸载实验。如图 5b 所示, 水凝胶在不同应变下的加载-卸载曲线显示出明显的回滞线, 但各曲线间重合程度较高。随着应变增加水凝胶韧性显著提升, 100% 应变下的韧性为 2.55 MJ/m^3 (如图 5e 所示), 表明水凝胶可有效耗散能量以维持自身形变。进一步探究水凝胶的自恢复性能, 如图 5c 和 5f 所示, 100% 应变时, 第一次加载-卸载循环后的峰值应力明显上升, 在 0 s 和 30 s 短时间加载循环中, 水凝胶的峰值应力呈现大幅上升趋势, 在 60 s 和 90 s 休息时间内, 水凝胶的耗散能和弹性模量远超原始数据量, 这是因拉伸过程中, 水凝胶网络的重新排列使其结构更加规整, 导致其力学性能提升。

2.3 PEG/p(AA-co-AM) 双网络水凝胶的 FT-IR 分析

图 6 为水凝胶的红外光谱图, 可在 3350 cm^{-1} 处观察到一个尖锐的吸收峰, 该吸收峰为丙烯酰胺特征峰——氨基基团的伸缩振动峰, 在 1651 cm^{-1} 处出现的吸收峰为羰基的伸缩振动峰, 由于分子内氢键的作用, 使吸收峰向波数小的方向移动; 在 1103 cm^{-1} 处为 PEG 特征峰——醚键的对称伸缩振动峰, 可以观察到水凝胶样品均含有以上基团。证明了该水凝胶样品由 PEG、AA、AM 结合而成。

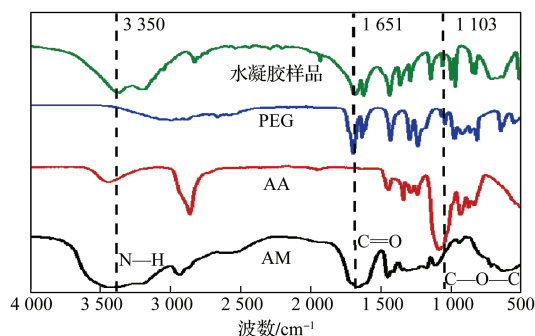


图 6 水凝胶样品以及其他单体的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of hydrogel samples and other monomers

2.4 水凝胶的溶胀性能测试

水凝胶是含水量高的三维网络结构, 过度膨胀会影响其力学性能, 因此需具备抗溶胀性能以维持其承载能力。如图 7 所示, 水凝胶样品在最初的 3 h 内, 在尿素溶液中的溶胀速率最快, 随着时间的推移, 水凝胶在尿素中的溶胀性能逐渐稳定, 16 h 后质量基本不再变化, 溶胀率为 5.54。同时, 水凝胶在去离子水和 0.9% NaCl 溶液中前 2 h 的溶胀率为 2.00, 随后 50

h 内变化不明显, 达到饱和状态。这是由于水凝胶内部的组分形成了强氢键, 构建了致密的网络结构, 限制了溶胀平衡后对水分子的吸收能力。然而, 尿素作为氢键解离剂加入后会与水凝胶中的水分子竞争氢键, 破坏水凝胶聚合物网络结构, 使得水分子更易于分散并包围水凝胶。因此, 尿素的加入显著增强了水凝胶在溶液中的溶胀效应。水凝胶由于其强大的氢键作用力、低溶胀性及卓越的长期稳定性, 确保了它在类软骨替代材料领域的适用性和优越性。

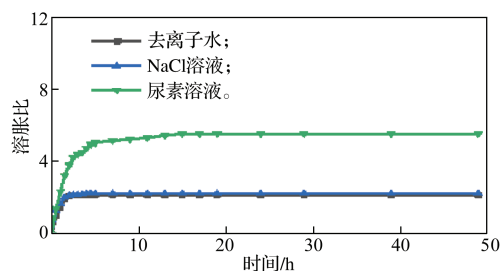
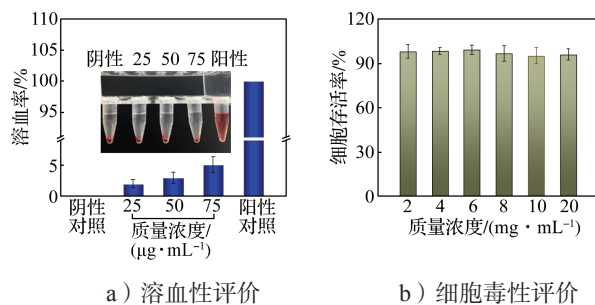


图 7 水凝胶在不同溶液中的溶胀时间-溶胀率图

Fig. 7 Hydrogel swelling time-swellage curves in different solutions

2.5 水凝胶的生物相容性分析

良好的生物相容性是作为类软骨材料的重要标准, 为了探究水凝胶的生物相容性, 对水凝胶进行了溶血性实验和细胞毒性实验, 每组实验选取 3 个样本量, 以平均值 $\pm$ 标准差表示测试数据, 结果见图 8。



a) 溶血性评价 b) 细胞毒性评价

图 8 水凝胶的细胞毒性评价和溶血评价结果

Fig. 8 Cytotoxicity and hemolysis evaluation results of hydrogels

如图 8a 所示, 可以发现所有水凝胶样品的红细胞溶血率均低于 5%, 不会出现溶血反应, 符合国际上对生物医用材料的标准。随后对细胞进行毒性测定, 如图 8b 所示, 与不同浓度的水凝胶溶液共培养时, L929 细胞的存活率可高达 99%, 显著超过了医用材料对存活率 70% 的要求, 证实该水凝胶无细胞毒性。综合上述结果, 水凝胶展现出了优秀的生物相容性, 为其在类软骨材料领域的应用提供了坚实的基础。

3 结论

本研究合成了一种聚乙二醇基双网络水凝胶,

由 PEG 网络和 p(AA-co-AM) 网络双交联而成, 表现出优异的力学性能和稳定的抗溶胀性能。1) 在 80% 压缩应变测试过程中, 水凝胶强度可达 10.36 MPa, 且无断裂现象, 弹性模量为 1.28 MPa。水凝胶在高负荷下的抗变形能力归因于内部分子网络的氢键相互作用, 提供高压缩模量并通过双网络交联能有效耗散能量。2) 制备的水凝胶有快速自恢复性, 在压缩恢复循环中, 其耗散能和弹性模量的恢复率可达 100%。可逆的双网络物理交联使水凝胶实现了结构重建, 使其在小应变和重复外力下表现出出色的自恢复和抗疲劳能力, 与天然软骨相似, 确保在负载时的性能匹配。3) 该水凝胶在去离子水和 0.9% NaCl 溶液中展现出卓越的抗溶胀性能, 溶胀率分别为 2.16 和 2.40, 且具良好生物相容性, 能安全地与机体组织相互作用, 可作为类软骨材料在体内长期应用。

参考文献:

- [1] ZHOU L B, GUO P, D'ESTE M, et al. Functionalized Hydrogels for Articular Cartilage Tissue Engineering[J]. Engineering, 2022, 13: 71-90.
- [2] 魏锦强, 黄登承, 曹学伟, 等. 中医药治疗软骨疾病近 20 年文献知识图谱分析 [J]. 中国组织工程研究, 2021, 25(20): 3202-3209.
WEI Jinqiang, HUANG Dengcheng, CAO Xuewei, et al. Analysis of Researches on TCM Treatments for Cartilage Diseases in Recent 20 Years by Mapping Knowledge Domains[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2021, 25(20): 3202-3209.
- [3] ZHANG Z Z, MA Y F, YU B, et al. Vertical and Horizontal Double Gradient Design for Super-Slippery and High-Bearing Hydrogel Skeleton[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(29): 2400360.
- [4] 许世超, 唐楠, 白学健, 等. 双网络水凝胶的研究进展 [J]. 现代化工, 2021, 41(6): 37-40, 45.
XU Shichao, TANG Nan, BAI Xuejian, et al. Research Progress in Double Network Hydrogel[J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(6): 37-40, 45.
- [5] WEI W, MA Y Z, YAO X D, et al. Advanced Hydrogels for the Repair of Cartilage Defects and Regeneration[J]. Bioactive Materials, 2021, 6(4): 998-1011.
- [6] 王伟伟. 丝胶蛋白双网络水凝胶的制备及其在软骨损伤修复中的应用 [D]. 重庆: 重庆理工大学, 2021.
WANG Weiwei. Preparation of Sericin Double Network Hydrogel and Its Application in Cartilage Injury Repair[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2021.
- [7] 李阳阳, 梅瑶瑶, 许婷婷, 等. 高强度胶原水凝胶的制备和应用研究进展 [J]. 广东化工, 2021, 48(19): 95-97, 87.
LI Yangyang, MEI Yaoyao, XU Tingting, et al. Research Progress on Preparation and Application of High Strength Collagen Hydrogels[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(19): 95-97, 87.
- [8] LUO C H, GUO A D, ZHAO Y F, et al. A High Strength, Low Friction, and Biocompatible Hydrogel from PVA, Chitosan and Sodium Alginate for Articular Cartilage[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 286: 119268.
- [9] HUANG J J, TANG Y C, WANG P, et al. One-Pot Construction of Articular Cartilage-Like Hydrogel Coating for Durable Aqueous Lubrication[J]. Advanced Materials, 2024, 36(19): 2309141.
- [10] 伍绍吉, 袁尘瑜, 汤建新, 等. 基于明胶的抗溶胀双网络水凝胶的制备及性能研究 [J]. 湘潭大学学报 (自然科学版), 2022, 44(1): 31-40.
WU Shaoji, YUAN Chenyu, TANG Jianxin, et al. Preparation and Properties of Gelatin-Based Anti-Swelling Double Network Hydrogel[J]. Journal of Xiangtan University (Natural Science Edition), 2022, 44(1): 31-40.
- [11] 韩秋平. 组织工程软骨支架对兔膝关节软骨缺损的修复作用 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2020.
HAN Qiuping. Repair Effect of Tissue Engineered Cartilage Scaffold on Rabbit Knee Cartilage Defect[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2020.
- [12] BAEI P, DAEMI H, MOSTAFAEI F, et al. A Tough Polysaccharide-Based Cell-Laden Double-Network Hydrogel Promotes Articular Cartilage Tissue Regeneration in Rabbits[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 418: 129277.
- [13] 殷健宝, 邢玉明, 郝兆龙, 等. 新型聚乙烯醇/聚乙二醇水凝胶热沉性能研究 [J]. 北京航空航天大学学报, 2023, 49(1): 187-194.
YIN Jianbao, XING Yuming, HAO Zhaolong, et al. Performance of a Novel Polyvinyl Alcohol/Polyethylene Glycol Hydrogel for Heat Sink[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2023, 49(1): 187-194.
- [14] 覃琳, 陈金花, 谭小敏, 等. 软组织修复用聚乙二醇基双网络水凝胶的制备及应用性能 [J]. 化学与粘合, 2023, 45(2): 144-148.
QIN Lin, CHEN Jinhua, TAN Xiaomin, et al. Preparation and Application Properties of Polyethylene Glycol Based Double Networks Hydrogels for Soft Tissue Repair[J]. Chemistry and Adhesion, 2023, 45(2): 144-148.

(责任编辑: 廖友媛)