



引用格式:刘瑞雪,李迎博,李义梦,等.壳聚糖-柠檬酸/聚丙烯酰胺双网络水凝胶的构筑与性能研究[J].轻工学报,2020,35(1):63-71.

中图分类号:TB324 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.008

文章编号:2096-1553(2020)01-0063-09

# 壳聚糖-柠檬酸/聚丙烯酰胺双网络水凝胶的构筑与性能研究

## Study on preparation and properties of chitosan-citrate/polyacrylamide double-network hydrogel

刘瑞雪,李迎博,李义梦,周腾

LIU Ruixue, LI Yingbo, LI Yimeng, ZHOU Teng

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

School of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

### 关键词:

壳聚糖;双网络水凝胶;流变性能;力学性能;抗溶血

### Key words:

chitosan; double-network hydrogel; rheological property; mechanical property; anti-hemolytic

**摘要:**以壳聚糖(CS)、柠檬酸(CA)、丙烯酰胺(AAm)为原料,采用两步法制备壳聚糖-柠檬酸/聚丙烯酰胺(CS-CA/PAAm)双网络水凝胶,并对不同PAAm含量下其流变性能、力学性能、微观形貌等进行分析与表征.结果表明:当PAAm含量为34.6%时,该凝胶的储能模量最大,为50 kPa,由脆性凝胶变为断裂伸长率高达110%、压缩形变能力为90%的柔韧性凝胶,且在应变为60%的条件下循环压缩3次而几乎没有滞后圈,表现出良好的流变性能和力学性能.该水凝胶具有更加致密多孔的微观结构,随着PAAm的引入(0~34.6%),水凝胶的溶胀率从644%降低到84%,溶胀平衡时间由54 h缩短至25 h,且溶血率均小于5%,符合国标要求,安全性良好.

收稿日期:2019-04-03;修回日期:2019-06-03

基金项目:国家自然科学基金项目(21474092);河南省留学归国人员择优资助项目(002422)

作者简介:刘瑞雪(1971—),女,河南省范县人,郑州轻工业大学副教授,博士,主要研究方向为高分子水凝胶、功能高分子材料.

**Abstract:** Using chitosan (CS), citrate (CA), and acrylamide (AAm) as raw materials, a two-step method was used to prepare the chitosan-citrate/polyacrylamide (CS-CA/PAAm) double-network hydrogel, and the rheological properties, mechanical properties and micro-morphology of the hydrogel with different PAAm contents were analyzed and characterized. The results showed that when the PAAm content was 34.6%, the storage modulus of the hydrogel was up to 50 kPa, and the brittle hydrogel became a flexible hydrogel with an elongation at break of up to 110% and a compressive deformation capacity of 90%. And under the condition of 60% strain, there were almost no hysteresis loops after cyclic compression 3 times, showing good rheological and mechanical properties. The hydrogel had a more dense and porous microstructure. With the introduction of PAAm (0 ~ 34.6%), the swelling rate of the hydrogel was reduced from 644% to 84%, and the swelling equilibrium time was shortened from 54 h to 25 h. The hemolysis rate was less than 5%, which met the national standard requirements and had good safety.

## 0 引言

水凝胶作为一种富含水且具有三维孔洞结构的聚合物软材料,具有某些与生物组织相似的性质,因此被广泛应用于生物组织工程等领域<sup>[1-2]</sup>.壳聚糖(CS)是一类多糖,由 $\beta$ -(1-4)-2-氨基-脱氧- $\beta$ -D-葡聚糖重复结构单元组成,具有亲水性、抗菌性、无毒性良好的生物相容性,常用于制备生物医学材料<sup>[3]</sup>.CS基水凝胶作为一种潜在的仿生物材料,因其具有与生物组织相似的特性,有望应用于隐形眼镜<sup>[4]</sup>、伤口敷料<sup>[5]</sup>、组织工程<sup>[6]</sup>等领域而被广泛关注.Z. Shariatinia 等<sup>[7]</sup>系统地讨论了CS基水凝胶的合成方法及其应用,特别是对CS基水凝胶在组织工程、药物缓释、伤口敷料中的应用做了详细阐述.J. Li 等<sup>[8]</sup>制备了较为复杂的纳米纤维结构的CS,并使其与聚(丙烯酸-丙烯酰胺)的聚电解质链形成动态交联网络,用该方法制备的凝胶拉伸强度达120 kPa. E. S. Dragan 等<sup>[9]</sup>制备了一种CS/聚丙烯酰胺(PAAm)互穿网络的水凝胶,但是该水凝胶的制备过程对体系pH值和温度的要求较高.M. Zeng 等<sup>[10]</sup>使用两步连续自由基聚合的方法也制备过CS/PAAm互穿网络的水凝胶,其方法是,首先将CS在60℃条件下接枝丙烯酸,发生自由基聚合反应形成第一网络,随后用第一网

络浸泡丙烯酰胺(AAm)溶液,再次经自由基聚合反应形成机械性能显著提高的互穿网络水凝胶.受此启发,可采用经典的两步法<sup>[11]</sup>制备双网络水凝胶,并且设想在第一网络中采用1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐/N-羟基丁二酰亚胺,即EDC/NHS催化方法<sup>[12]</sup>活化体系中的羧基与氨基,进而制备生物相容性更好的双网络水凝胶.

本文拟以柠檬酸(CA)为交联剂,EDC/NHS为催化剂,于室温下制备性能可调的CS第一网络,然后用CS第一网络浸泡AAm溶液,经自由基聚合反应引入PAAm的柔性链,从而获得性能可调的双网络水凝胶CS-CA/PAAm,并对该水凝胶的流变性能、力学性能、溶胀性能、溶血性能等进行研究,以期拓宽CS-CA/PAAm在生物医用方面的应用范围.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂:CS,无水柠檬酸,NHS,EDC,过硫酸铵(APS),N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),阿拉丁试剂上海股份有限公司产;AAm,上海麦克林生化科技有限公司产.以上试剂均为分析纯.抗凝兔血,武汉纯度生物科技有限公司产.

主要仪器:DHG-9140A型电热恒温鼓风

干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产;DZF-6030型真空干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司产;AK-1140型电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司产;HAKE MARS III型哈克旋转流变仪,美国 Thermo Fisher 公司产;HY型微机控制万能材料试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司产;JSM-7001E型扫描电镜,日本JEOL公司产;DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司产;EFZ UV-4802H型紫外可见分光光度计,尤尼科(上海)仪器有限公司产。

## 1.2 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的制备

### 1.2.1 制备方法

CS-CA 单网络水凝胶的制备:称取一定量的 CS 溶液(将 CS 溶于质量分数为 2% 的醋酸),加入一定量的 CA 溶液,搅拌至固体完全溶解后,加入不同质量分数的 NHS 溶液,混合均匀,再加入一定量的 EDC 溶液,快速搅拌均匀后,静置,形成 CS-CA 单网络水凝胶,备用。

CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的制备:将上述 CS-CA 单网络水凝胶浸泡在配制好的不同质量分数的 AAm 溶液(含有 APS, MBA)中,待其充分溶胀 12 h 后,再于 60 °C 条件下恒温反应

12 h,形成 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶,备用。

### 1.2.2 催化体系用量的确定

CS 与 CA 在 EDC 和 NHS 的催化作用下,形成单网络水凝胶.在该体系中,EDC/NHS 催化 CS 中的氨基与柠檬酸中的羧基反应,形成酰胺键,从而形成有效交联,合成示意图见图 1<sup>[13]</sup>. 根据文献[14]报道,当  $m(\text{EDC}) : m(\text{NHS}) = 2 : 1$  时,具有最佳的催化效率.因此,在制备 CS-CA 单网络水凝胶的过程中,以  $m(\text{EDC}) : m(\text{NHS}) = 2 : 1$  为依据,通过改变 EDC 和 NHS 的用量,得到不同催化剂用量的 CS-CA 单网络水凝胶,分别测定其储能模量,即可确定最优的 EDC 用量。

### 1.2.3 PAAm 含量的确定

本文采用浸泡法制备第二网络,而 PAAm 的含量对 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的性能会产生较大影响.水凝胶中 PAAm 含量的测定方法如下。

1) 称取两个 CS-CA 单网络水凝胶样品,质量分别标记为  $x$  和  $x'$ ,一个直接用于干燥,称重,记为  $y$ ,凝胶中固态物质固含量  $e = y/x$ ;另一个放入透析袋中用去离子水充分透析后干燥,称重,记为  $z$ ,在水中非扩散性物质的固含量  $r = z/x'$ ,通过探索性实验对比  $e$  值和  $r$  值,得到  $e > r$ ,这可能是因为 EDC/NHS 在透析过程中会

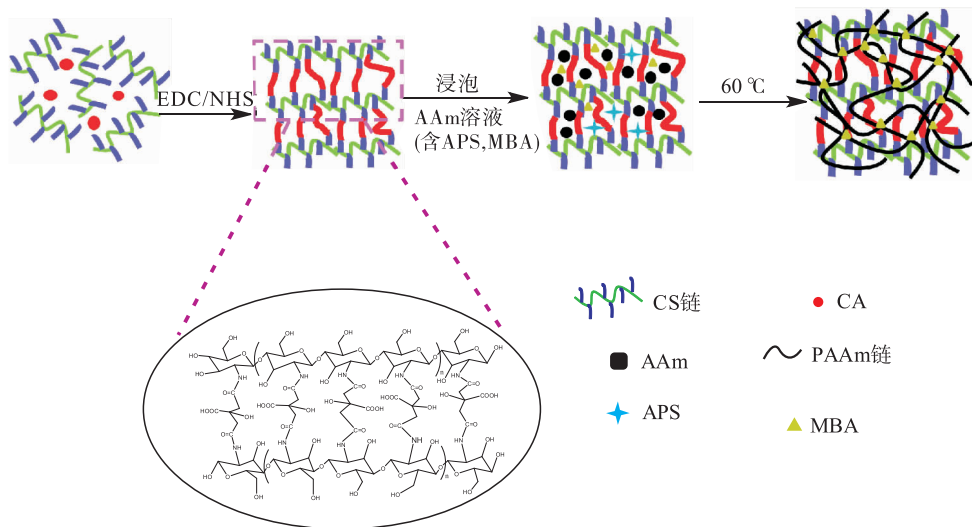


图 1 CS-CA/PAAm 水凝胶合成示意图<sup>[13]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of CS-CA/PAAm hydrogel synthesis<sup>[13]</sup>

溶于水而导致部分流失. 因此, 采用  $r$  值计算水凝胶中各组分之比例更为合适.

2) 另称取 CS-CA 单网络水凝胶样品, 质量记为  $x''$ , 按照 1.2.1 的方法制备双网络水凝胶, 称重, 记为  $m$ . 将获得的双网络水凝胶放入透析袋中, 用去离子水充分透析后, 干燥, 称重, 记为  $n$ , 非扩散性物质在双网络水凝胶中所占比例  $q = n/m$ .

3) 假定 CS-CA 单网络水凝胶、CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的干态质量为称取样品总量, 则水凝胶中 CS 和 CA 的交联网络的含量为  $(x'' \times r) \div m \times 100\%$ , PAAm 网络的含量为  $[n - (x'' \times r)] \div m \times 100\%$ . 重复 3 次, 取平均值.

### 1.3 测试与分析方法

**流变性能测试:** 采用旋转流变仪对水凝胶样品进行流变测试, 测试温度 25 °C, 应变的扫描范围 0.1% ~ 100%, 频率 1 Hz; 水凝胶样品直径 20 mm, 厚度 1.2 mm.

**力学性能测试:** 采用万能试验机对水凝胶样品进行力学性能测试, 压缩样品直径 20 mm, 厚度 18 mm, 负载 10 kN, 压缩速度 2 mm/min, 循环压缩将样品压缩至原高的 60%, 重复压缩实验 3 次, 中间无停留时间; 拉伸样品长 50 mm, 宽 10 mm, 厚度 5 mm, 负载 1 kN, 拉伸速度 20 mm/min, 每个样品进行 3 次平行拉伸实验, 得到应力 - 应变曲线.

**微观形貌分析:** 采用扫描电子显微镜对水凝胶样品的内部结构进行表征, 将水凝胶样品放入加热型冷冻干燥机中冷冻干燥, 去除水分后, 切片, 进行喷金处理, 在 25 kV 的加速电压下进行观察.

**溶胀性能分析:** 将水凝胶进行自然干燥, 待其水分全部去除后, 称量其干重, 然后将样品放入去离子水中, 按照规定时间间隔取出称重, 待其溶胀平衡后结束. 溶胀率计算公式为

$$SR = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100\%$$

其中,  $SR$  为溶胀率,  $W_s$  为溶胀时的质量/g,  $W_d$  为干燥后的质量/g.

**溶血性能分析:** 参照文献[15]中的溶血实验方法, 取 4 mL 新鲜抗凝兔红细胞置于离心管中, 于 2000 r/min 条件下离心 5 min, 取 0.2 mL 离心后的红细胞加入到试管中, 缓慢滴加 10 mL 生理盐水, 随后将 0.2 g 水凝胶样品加入到试管中, 轻微摇动, 待其混匀后置于 37 °C 恒温水浴保温并振荡 60 min. 向另外的试管中加入 10 mL 去离子水作为阳性对照组, 加入 10 mL 生理盐水作为阴性对照组. 取出上述各试管中的溶液, 于 2000 r/min 条件下离心 5 min, 取上清液, 并通过紫外分光光度计测量 545 nm 处的吸光度值 ( $OD$ ), 记录实验数据. 样品的溶血率  $HR$  (hemolysis rate) 计算公式为

$$HR = \frac{OD_t - OD_n}{OD_p - OD_n} \times 100\%$$

其中,  $OD_t$ ,  $OD_p$  和  $OD_n$  分别为实验组、阳性对照组和阴性对照组的吸光度值. 所有测试平行 3 次取平均值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 CS-CA 单网络水凝胶催化剂体系用量的选择结果

CS-CA 单网络水凝胶各组分的用量和储能模量 ( $G'$ ) 结果见表 1. 由表 1 可知, EDC/NHS 催化酰胺键形成的过程非常迅速, 随着 EDC/NHS 用量的增加, 反应速度急剧上升, 超过一定比例后, 即使在较低的反应温度下依然难以控制, 导致形成的水凝胶网络结构不均匀. 当 EDC 催化剂用量为 2.15% 时, CS-CA 单网络水凝胶的储能模量最高, 为 2791 Pa. 因此, 在制备 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶时, 选用 EDC 用量为 2.15% 时所得的 CS-CA 单网络水凝胶为第一网络.

### 2.2 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶中 PAAm 含量测定结果

CS-CA/PAAm 双网络水凝胶中各组分测定

结果见表2.由表2可知,随着浸泡溶液中 AAm 含量的增加,CS-CA/PAAm 双网络水凝胶中 PAAm 的固含量也有所增加;当浸泡溶液中 AAm 含量超过 25% 时,CS-CA/PAAm 双网络水凝胶中 PAAm 的固含量变化不大.这可能是因为,此时水凝胶吸入的 AAm 已经基本达到饱和,因而 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶中的 PAAm 固含量也趋于稳定.

### 2.3 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的流变性能分析

不同 PAAm 含量对 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶流变性能的影响见图 2.由图 2 可以看出,在扫描应变为 0.1% ~ 100% 的测量范围内,该水凝胶的储能模量  $G'$ , 损耗模量  $G''$  和代表凝胶黏弹性的参数损耗因子  $\tan \delta$  ( $\tan \delta = G''/G'$ ) 均随 PAAm 含量的增加而升高.其中,所有测试样品的  $\tan \delta$  值均小于 1,表示在测试范围内,CS-CA/PAAm 双网络水凝胶均能有效保

表 1 CS-CA 单网络水凝胶各组分用量和储能模量结果

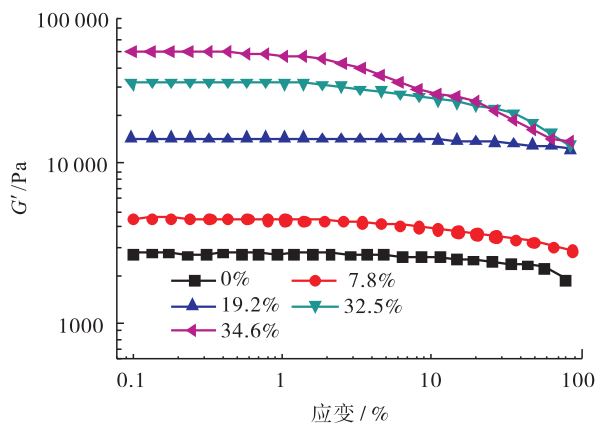
Table 1 The results of CS-CA single-network hydrogel of each component dosage and storage modulus

CS 用量/%	CA 用量/%	NHS 用量/%	EDC 用量/%	$G'/Pa$
2.4	0.36	0.54	1.07	954
2.4	0.36	0.75	1.50	995
2.4	0.36	1.08	2.15	2791
2.4	0.36	1.33	2.65	1964

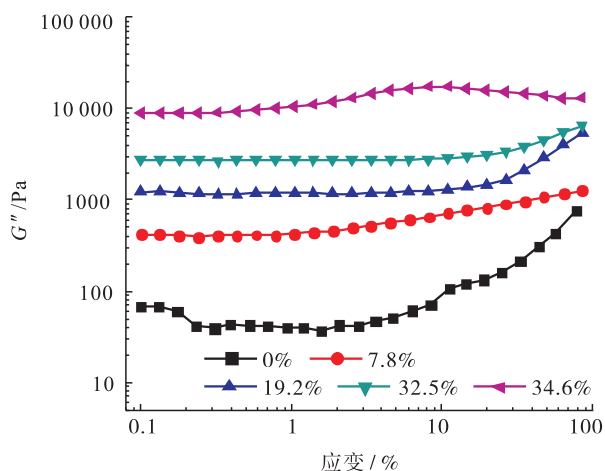
表 2 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶中各组分测定结果

Table 2 Measurement results of CS-CA/PAAm dual-network hydrogel

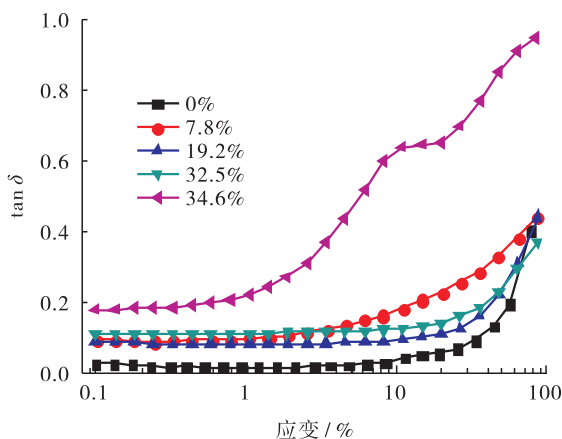
浸泡溶液中的 AAm	MBA	单网络水凝胶理论固含量	单网络水凝胶实际固含量	双网络水凝胶中 PAAm 固含量
0	0	5.97	3.1	0
10	0.03	5.97	3.1	7.8
15	0.03	5.97	3.1	19.2
25	0.03	5.97	3.1	32.5
30	0.03	5.97	3.1	34.6



a) 对储能模量  $G'$  的影响



b) 对损耗模量  $G''$  的影响



c) 对损耗因子  $\tan \delta$  的影响

图 2 不同 PAAm 含量对 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶流变性能的影响

Fig. 2 Effect of different PAAm content on rheological properties of CS-CA/PAAm dual-network hydrogel

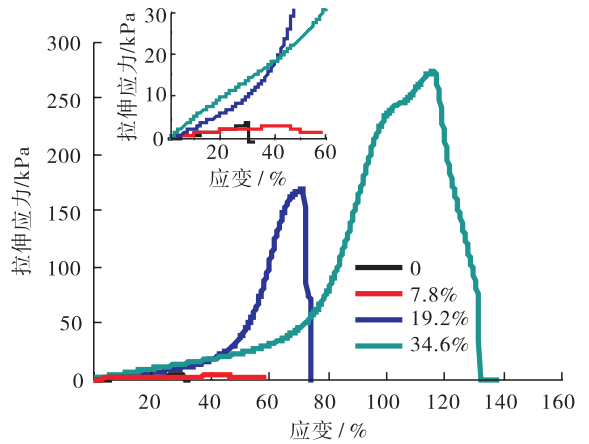
持其化学交联结构. 对比图 2 中的 a), b), c) 3 张图, 所有水凝胶样品的性能曲线都较为平滑, 几乎没有跳点现象, 这也表明水凝胶内部结构稳定. 当 PAAm 含量为 34.6% 时, CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的储能模量最大, 可达 50 kPa, 远远大于 CS-CA 单网络水凝胶的 2.8 kPa.

### 2.4 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的力学性能分析

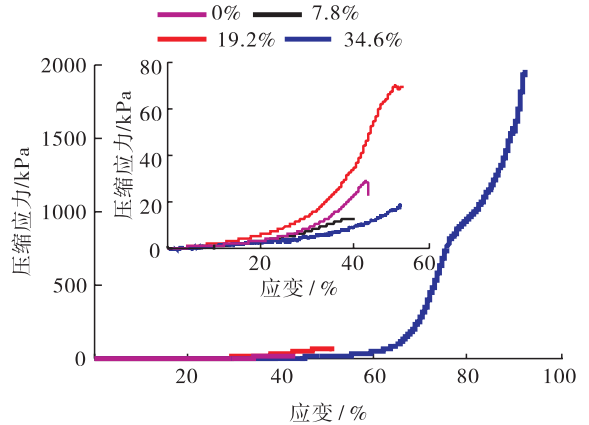
为了系统地评价 PAAm 含量对水凝胶力学性能的影响, 使用表 2 中所得 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶进行拉伸和压缩实验, 力学性能测试结果见图 3. 由图 3 可以看出, 随着 PAAm 含量的增加, 水凝胶的拉伸应变和拉伸强度均有所增加, 水凝胶由原来的几乎不可拉伸到拉伸应力达 270 kPa, 拉伸应变达 110%, 这说明 PAAm 的引入对水凝胶具有良好的增强、增韧作用. 另外, 体系中 PAAm 的含量极大地影响了水凝胶的压缩性能, 其压缩应变和压缩强度均随 PAAm 含量的增加而增加, 这与水凝胶的拉伸性能一致. 当水凝胶中 PAAm 含量为 34.6% 时, 在接近 90% 的压缩应变条件下, 水凝胶仍能保持完整形态. 因此, 以 PAAm 含量为 34.6% 的水凝胶为例, 设置压缩应变为 60%, 考察水凝胶的循环压缩性能. 由图 3c) 可以看出, 3 次循环压缩所得峰值应力基本相同, 且 3 次循环的滞后基本一致, 几乎没有产生能量损耗, 说明水凝胶具有良好的抗疲劳性<sup>[16]</sup>. 拉伸性能测试和压缩性能测试结果均表明, 引入 PAAm 的确改善了第一网络的刚性, 赋予凝胶韧性, 并且凝胶柔性的大小与 PAAm 含量有关.

### 2.5 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的微观形貌分析

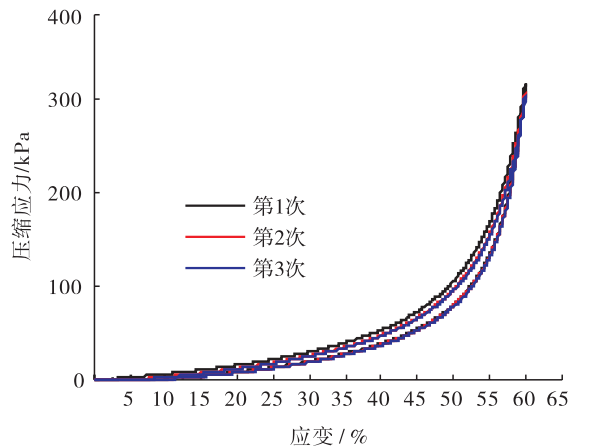
图 4 为不同 PAAm 含量的 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶的 SEM 图. 由图 4 可以看出, 当 PAAm 含量为 0% 时, 水凝胶孔洞较大, 略微稀疏, 孔径在 50  $\mu\text{m}$  左右; 当 PAAm 含量为 7.8%



a) 拉伸性能曲线



b) 压缩性能曲线



c) 循环压缩曲线

图 3 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶力学性能曲线图  
Fig. 3 The curves of CS-CA/PAAm dual-network hydrogel mechanical property

时, 其孔洞大小与单网络凝胶十分相似, 但是大孔洞周围开始出现较为致密的小孔洞; 当 PAAm 含量增加到 34.6% 时, 水凝胶内部孔洞

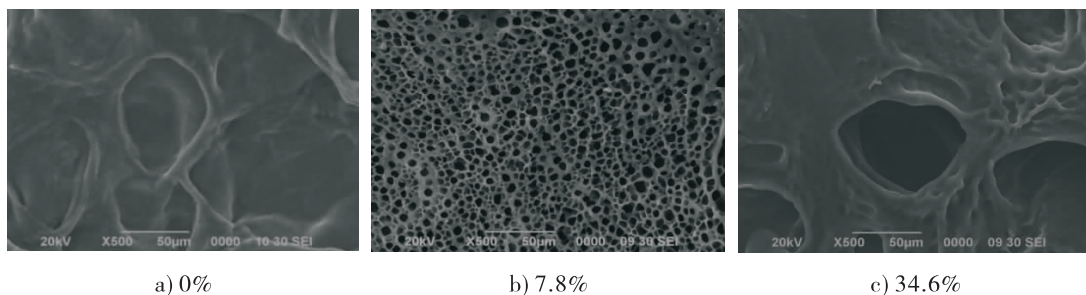


图4 不同PAAm含量的CS-CA/PAAm双网络水凝胶的SEM图

Fig. 4 SEM images of CS-CA/PAAm dual-network hydrogels with different PAAm contents

更加均匀、致密,孔洞较小,孔径约 $5\ \mu\text{m}$ . PAAm的引入对水凝胶内部结构有较大影响,使水凝胶结构更为紧密. 另外,这种致密的三维网状结构使双网络水凝胶可以承受比单网络水凝胶更强的力,同时,均匀致密的网络也有利于水凝胶在组织工程的应用中提供适宜周围细胞生长的湿润环境,进而有利于水凝胶包载并释放药物<sup>[17]</sup>. 从微观结构的角度也说明,PAAm的引入达到了提升CS水凝胶性能的目的.

## 2.6 CS-CA/PAAm双网络水凝胶的溶胀性能分析

表3为不同PAAm含量的CS-CA/PAAm双网络水凝胶的溶胀率与溶胀平衡时间表. 由表3可知,随着PAAm的引入,凝胶溶胀率急剧降低,从644%降低到84%,溶胀平衡时间也由54 h缩短至25 h. 这可能是因为随着PAAm的引入,水凝胶的固含量有所增加,从而使凝胶内部结构更加紧密;另一方面,可能是因为体系中的羧基与氨基发生了更为紧密的离子键和,从而导致双网络水凝胶的溶胀率与溶胀平衡时间远远小于单网络水凝胶<sup>[12]</sup>. 但是,双网络水凝胶的溶胀率与溶胀平衡时间几乎不随PAAm含量的变化而变化,其相关溶胀机理需要进一步探讨.

## 2.7 CS-CA/PAAm双网络水凝胶的溶血性能分析

不同PAAm含量的CS-CA/PAAm双网络水凝胶的溶血率如图5所示. 由图5可以看出,

水凝胶的溶血率均低于5%,符合文献[18]中生物材料溶血率小于5%的国际标准. 这说明CS-CA/PAAm双网络水凝胶几乎不引起体外溶血反应,基本可保持血液中红细胞的完整性,具有良好的血液相容性. 在本文研究范围内,溶血率随着PAAm含量的增加而增加,但仍然在安

表3 CS-CA/PAAm双网络水凝胶的溶胀率与溶胀平衡时间表

Table 3 Swell ratio and swelling balance schedule of CS-CA/PAAm dual-network hydrogels

PAAm 组分含量/%	溶胀率/%	溶胀平衡时间/h
0	644	54
7.8	84	25
25.3	86	25
34.6	89	25

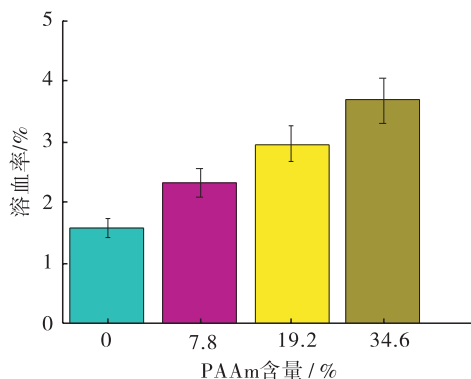


图5 不同PAAm含量的CS-CA/PAAm双网络水凝胶的溶血率

Fig. 5 Hemolysis rate of CS-CA/PAAm dual-network hydrogels with different PAAm contents

全范围之内,可认为本材料在该范围内不会发生急性溶血,无体外溶血反应,安全性良好。

### 3 结论

本文以 CS, CA, AAm 为原料,采用两步法制备了性能良好的 CS-CA/PAAm 双网络水凝胶,并对不同 PAAm 含量水凝胶的流变性能、力学性能、微观形貌等进行了研究. 结果表明,当 PAAm 含量为 34.6% 时,储能模量从原来单网络水凝胶的 2.8 kPa 增加到 50 kPa,由原来的脆性凝胶变为断裂伸长率高达 110% 和压缩形变能力为 90% 的柔韧性凝胶,且具有良好的压缩性能,在 60% 的应变下循环压缩 3 次,几乎没有滞后圈. 此外,该水凝胶的内部孔洞更加均匀、致密,孔径约为 5  $\mu\text{m}$ ,由于具有更加致密多孔的微观结构,随着 PAAm 的引入(含量为 0 ~ 34.6%),其溶胀率从 644% 降低到 84%,溶胀平衡时间由 54 h 缩短至 25 h,且溶血率均小于 5%,良好的抗溶血性质没有改变,为该水凝胶在软骨修复、伤口敷料等生物医学领域的应用提供了可能。

### 参考文献:

- [1] OSADA Y, GONG J P. Soft and wet materials: Polymer gels [J]. *Advanced Materials*, 1998, 10 (11): 827.
- [2] ZHANG Y S, KHADEMHOSEINI A. Advances in engineering hydrogels [J]. *Science*, 2017, 356 (6337): eaaf3627.
- [3] DUTTA P K, DUTTA J, TRIPATHI V S. Chitin and chitosan: Chemistry, properties and applications [J]. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2004, 63 (1): 20.
- [4] 鲁红, 崔英德, 黎新明, 等. 丙烯酰胺在水凝胶角膜接触镜材料制备中的应用研究 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2007, 5 (3): 33.
- [5] ISHIHARA M, OBARA K, NAKAMURA S, et al.

Chitosan hydrogel as a drug delivery carrier to control angiogenesis [J]. *Journal of Artificial Organs*, 2006, 9 (1): 8.

- [6] WANG Q, CHEN S, CHEN D. Preparation and characterization of chitosan based injectable hydrogels enhanced by chitin nano-whiskers [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017 (65): 466.
- [7] SHARIATINIA Z, JALALI A M. Chitosan-based hydrogels: Preparation, properties and applications [J]. *International journal of biological macromolecules*, 2018, 115: 194.
- [8] LI J, SU Z, MA X, et al. In situ polymerization induced supramolecular hydrogels of chitosan and poly (acrylic acid-acrylamide) with high toughness [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1 (2): 310.
- [9] DRAGAN E S, PERJU M M, DINU M V. Preparation and characterization of IPN composite hydrogels based on polyacrylamide and chitosan and their interaction with ionic dyes [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88 (1): 270.
- [10] ZENG M, FENG Z, HUANG Y, et al. Chemical structure and remarkably enhanced mechanical properties of chitosan-graft-poly (acrylic acid)/polyacrylamide double-network hydrogels [J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 74 (1): 1.
- [11] GONG J P. Materials both tough and soft [J]. *Science*, 2014, 344 (6180): 161.
- [12] 田廷瑾, 李露, 解从霞, 等. 壳聚糖透明质酸复合水凝胶的制备及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017 (8): 134.
- [13] GOODARZI H, JADIDI K, POURMOTABED S, et al. Preparation and in vitro characterization of cross-linked collagen-gelatin hydrogel using EDC/NHS for corneal tissue engineering applications [J]. *International Journal of Biological*



- Macromolecules,2019,126:620.
- [14] NAM K, KIMURA T, KISHIDA A. Controlling coupling reaction of EDC and NHS for preparation of collagen gels using ethanol/water co-solvents [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2008, 8 (1):32.
- [15] 刘玲秀,胡帼颖,刘欣,等. 温敏型可注射水凝胶的制备研究[J]. *中国生物医学工程学报*, 2010,29(6):901.
- [16] HE Q, HUANG Y, WANG S. Hofmeister effect-assisted one step fabrication of ductile and strong gelatin hydrogels [J]. *Advanced Functional Materials*,2018,28(5):1705059.
- [17] ANDERSEN T, MELVIK J E, GASERED O, et al. Ionically gelled alginate foams: Physical properties controlled by operational and macromolecular parameters [J]. *Biomacromolecules*,2012,13(11):3703.
- [18] LI C P, MU C D, LIN W, et al. Gelatin effects on the physicochemical and hemocompatible properties of gelatin/PAAm/laponite nanocomposite hydrogels [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*,2015,7(33):18732.
- 
- (上接第46页)
- [31] SHIJU N R, ANILKUMAR M, MIRAJKAR S P, et al. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over vanadia-alumina catalysts in the presence of nitrous oxide: Structure-activity relationship [J]. *Journal of Catalysis*,2005,230(2):484.
- [32] HARLIN M E, NIEMI V M, KRAUSE A O I. Alumina-supported vanadium oxide in the dehydrogenation of butanes [J]. *Journal of Catalysis*, 2000,195(1):67.
- [33] MOSER T P, SCHRADER G L. Stability of model V-P-O catalysts for maleic anhydride synthesis [J]. *Journal of Catalysis*,1987,104(1):99.
- [34] BAI P, MA Z, LI T, et al. Relationship between surface chemistry and catalytic performance of mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported VO<sub>x</sub> catalyst in catalytic dehydrogenation of propane [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*,2016,8:25979.
- [35] FUKUDOME K, SUZUKI T. Highly selective oxidative dehydrogenation of propane to propylene over VO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Catalysis Surveys from Asia*,2015,19(3):172