

聚丙烯酸镁/丙烯酸钠双交联水凝胶的制备及性能研究

许 健¹, 韩宇晴¹, 王 杰¹, 奚桢浩^{1*}, 赵 玲^{1,2}

(1. 华东理工大学, 上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 上海 200237;
2. 新疆大学, 石油天然气精细化工教育部重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要:以丙烯酸镁(MgA)和丙烯酸钠(SA)为单体、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为共价交联剂,通过溶液聚合方法制备了系列聚丙烯酸镁/丙烯酸钠(PAMgA/*x*-PASA)双交联水凝胶,并测试分析了共聚水凝胶材料的结构、吸水特性和力学性能。结果表明,MBA作用下丙烯酸镁和丙烯酸钠形成了双交联结构的共聚水凝胶,显著提高了丙烯酸盐水凝胶的吸水溶胀比、保水性和重复吸水能力。当SA质量分数为20%时,水凝胶的吸水溶胀比达550%,较单一离子交联的聚丙烯酸镁提高近4倍;12 h干燥后的保水率约60%;而多次干燥-吸水溶胀以后,水凝胶的吸水溶胀比仍高达300%。此外,丙烯酸钠和MBA的加入对水凝胶的拉伸强度影响不大,但显著提高了材料的断裂伸长率,可从395%提高到690%。

关键词:聚丙烯酸镁;丙烯酸钠;水凝胶;双交联结构

中图分类号:TQ325.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)04-0098-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.04.021

Synthesis and characterization of poly(magnesium acrylate-sodium acrylate) hydrogels with dually cross-linked structure

XU Jian¹, HAN Yu-qing¹, WANG Jie¹, XI Zhen-hao^{1*}, ZHAO Ling^{1,2}

(1. Shanghai Key Laboratory of Multiphase Structural Materials Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals of Ministry of Education, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: A series of dually crosslinking hydrogels, PAMgA/*x*-PASA, are prepared via solution polymerization method with magnesium acrylate and sodium acrylate as monomers in the presence of *N,N'*-methylene bis-acrylamide (MBA), a covalent cross-linker. The structure characteristics, water absorption performance and mechanical property of PAMgA/*x*-PASA are determined and analyzed by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscope (SEM) and universal testing machine. It is shown by the results that the copolymerized hydrogel with dually crosslinked structure is formed between magnesium acrylate and sodium acrylate under the action of MBA, which improves significantly the water absorption swelling ratio, water-retaining property and repeated water absorption capacity of acrylates hydrogel. The hydrogel can offer a 550% of water absorption swelling ratio as the mass ratio of sodium acrylate is 20%, which is 4 times that of single crosslinked polymagnesium acrylate. The hydrogel's water-retaining rate is around 60% after it has been dried for 12 h. After experiencing many times of drying-absorbing water to swell, the water absorption swelling ratio of the hydrogel remains as high as 300%. Furthermore, the addition of both sodium acrylate and MBA has a limited impact on the tensile strength of the hydrogel, while can help to enhance the elongation at break from 395% to 690%.

Key words: polymagnesium acrylate; sodium acrylate; hydrogel; dually cross-linking structure

水凝胶(Hydrogel)是高分子链通过共价键、氢键、静电作用力和疏水缔合等作用交联形成的三维网状高分子聚合物,广泛应用于农林园艺、卫生用品、废水处理、药物释放以及建筑改良材料等方面^[1-4]。其中,聚丙烯酸系水凝胶因为吸水速率快、吸水倍率高和耐热性好等优点受到人们普遍的关注^[5-10],但相对较低的机械强度制约了其发展和应用。利用多价阳离子(Fe³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺等)进行离子交联聚合或通过多官能团的共价交联剂形成部分共价交联网络,改善水凝胶的机械性能^[11-23],是

目前水凝胶高性能化研究的热点之一。

双交联水凝胶的主要制备方法为浸泡法,将已交联的水凝胶浸泡于多价阳离子溶液中完成二次交联,但多价阳离子与水凝胶表面的羧基配位易形成致密交联层,阻碍阳离子有效渗透进凝胶内部,往往难以得到结构均匀的双交联水凝胶。而离子交联聚合通常为溶液体系均相聚合,离子交联点能均匀地分布于三维网络结构中,所制得的水凝胶内部交联结构更加均匀。利用氧化还原引发丙烯酸镁二价阳离子Mg²⁺自由基聚合形成离子交联型聚丙烯酸镁,

收稿日期:2020-05-22;修回日期:2021-02-01

基金项目:国家自然科学基金(21978089);中央高校基本科研业务费专项资金(22221818010);太仓科技领军人才计划(TCRC201711)

作者简介:许健(1994-),男,硕士研究生,研究方向为聚合反应工程,xu7668@foxmail.com;奚桢浩(1981-),男,博士,副教授,研究方向为聚合反应与传递,通讯联系人,zhxixi@ecust.edu.cn。

相比于共价交联的聚丙烯酸(钠)水凝胶具有更高的机械强度,被广泛用作混凝土、橡胶等改性剂。但由于 Mg^{2+} 与羧基基团较强的配位作用,羧基基团在水中很难电离,导致离子交联型聚丙烯酸镁水凝胶吸水倍率较低、重复吸水和保水能力不足。不同于高价阳离子, Na^+ 与羧基基团之间是纯静电相互作用,该共价交联聚丙烯酸钠在水中几乎能够完全电离,通过交联结构中 Na^+ 电离形成的内外浓度差,使水分子能够大量进入聚合物内部,表现出超强的吸水性和保水性。因此,利用丙烯酸钠的共价交联作用和解离行为调控聚丙烯酸镁交联网络结构与亲水性能,有望获得兼具高机械强度和优异吸水保水能力的聚丙烯酸盐水凝胶。

笔者以丙烯酸镁和丙烯酸钠为共聚单体、 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为共价交联剂,制备了兼具离子交联和共价交联双网络结构的系列共聚聚丙烯酸盐水凝胶,并研究了双交联结构水凝胶的微观结构以及力学和吸水性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯酸镁溶液(质量分数为40%),自制;聚丙烯酸钠(AR)、过硫酸钠(AR)、硫代硫酸钠(AR)、 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(AR)、氢氧化钠(AR)、浓硫酸(98%,AR),国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 PAMgA/x-PASA 的合成方法

取10 g 丙烯酸镁水溶液加入至50 mL 的单口烧瓶中,然后加入丙烯酸钠和去离子水,配置聚丙烯酸钠质量分数分别为0、5%、10%、15%、20%的系列聚丙烯酸盐混合溶液;磁力搅拌下加入相对聚丙烯酸盐质量分数为0.25%的过硫酸钠-硫代硫酸钠(质量比为1:1)和相对聚丙烯酸钠质量分数为0.4%的 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA),通过恒温水浴控制快速移热,保持反应体系温度为25℃,30 min 后将混合液注入模具中,在25℃真空烘箱中继续反应直至完全固化;冷却至室温后,取出成型的水凝胶用保鲜膜密封保存。样品记为 PAMgA/x-PASA,其中 x 为聚丙烯酸钠的质量分数;若聚丙烯酸钠质量分数为0,则标记为 PAMgA。

1.3 性能测试与结构表征

1.3.1 链结构分析

将聚丙烯酸镁/丙烯酸钠水凝胶于去离子水中浸泡4 h,用去离子水冲洗以除去其中的小分子杂质;然后置于真空烘箱中干燥24 h,温度设置为

80℃,然后用粉碎机进行粉碎。利用傅叶红外光谱仪(NICOLET 6700型)对样品进行分析,取适量粉末与溴化钾(KBr)混合研磨后压片,扫描范围4 000~400 cm^{-1} 。

1.3.2 微观结构分析

将水凝胶样品真空干燥至恒重,然后用液氮脆断处理,置于截面样品台固定,喷金处理。利用 Nova Nano SEM 450 型场发射扫描电镜(FEI)观察样品横截面的微观结构。

1.3.3 力学性能测试

将水凝胶制成5 mm×2 mm×40 mm 的条状样品,在万能力学测试仪(CMT6103)上进行凝胶的拉伸性能测试,拉伸速率为20 mm/min,直至样条断裂,每组样品测试5次,取平均值。

1.3.4 吸水性测试

将水凝胶切成20 mm×20 mm 的小片,在真空干燥箱中干燥至恒重(W_d),在室温下用去离子水浸泡,每隔一段时间取出凝胶,用滤纸擦干凝胶表面的水分,称重(记为 W_t)直至达到溶胀平衡,吸水溶胀比(SR)计算式为:

$$SR = (W_t - W_d) / W_d \times 100\% \quad (1)$$

1.3.5 保水性测试

将溶胀平衡后的样品放在65℃真空烘箱中恒温保存,每隔一段时间取出称重,记为 W_t' ,通过含水量的动态变化来表征水凝胶的保水性能,含水量(WC)的计算式为:

$$WC = (W_t' - W_d) / W_d \times 100\% \quad (2)$$

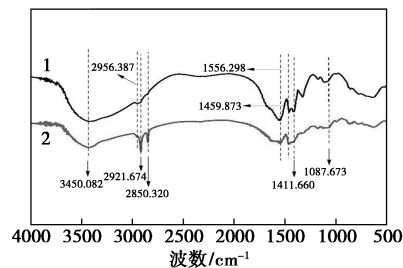
1.3.6 重复吸水性测试

将溶胀平衡后的样品在65℃下多次烘干至恒重,用与吸收性测试同样的方法测量重复吸水溶胀比。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

PAMgA 和 PAMgA/20-PASA 水凝胶的红外吸收光谱图如图1所示。



1—PAMgA; 2—PAMgA/20-PASA

图1 聚丙烯酸盐水凝胶的典型红外吸收光谱图

由图 1 中可以看出, 3450.082 cm^{-1} 处为 —OH 吸收振动峰; 2956.387 cm^{-1} 处为 C—CH_2 伸缩振动峰, 2921.674 cm^{-1} 和 2850.320 cm^{-1} 分别是 N—CH_2 的对称伸缩振动峰和反对称伸缩振动峰; 1556.298 cm^{-1} 和 1459.873 cm^{-1} 分别为 —COO^- 的非对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 1087.673 cm^{-1} 为 C—N—C 伸缩振动峰, 表明 MBA 作为共价交联剂参与网络结构中。此外, 2 种丙烯酸盐水凝胶在 $1630\sim 1695\text{ cm}^{-1}$ 区域内均没有观察到 C=C 官能团特征峰, 表明丙烯酸盐单体和交联剂 MBA 全部参与反应。

2.2 水凝胶结构/形貌分析

PAMgA 和 PAMgA/20-PASA 水凝胶 200 倍下拍摄得到的断面 SEM 图如图 2 所示。

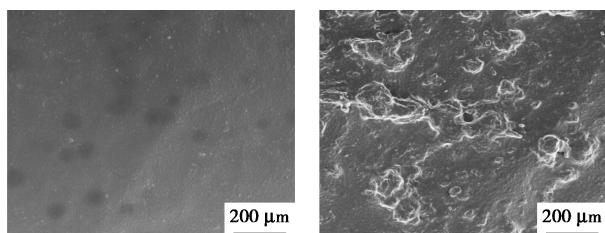


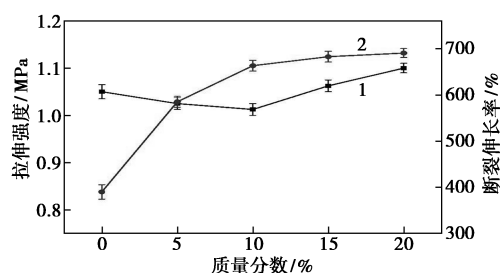
图 2 2 种聚丙烯酸盐水凝胶的微观形貌

从图 2 中可以看出, 未加入丙烯酸钠制备得到的水凝胶断面较为平坦, 而加入丙烯酸钠后制备得到的水凝胶断面则有明显的局部凸起现象。这是因为纯聚丙烯酸镁水凝胶是由单一 Mg^{2+} 交联产生的离子交联网络结构, 由于 Mg^{2+} 与 COO^- 之间有较强的配位作用力, 使得网络结构非常紧密, 交联密度高, 表现为刚性, 所以在经过液氮脆断后, 断裂面较为平坦。随着丙烯酸钠和 MBA 的引入, 由于共价交联剂 MBA 两端拥有活性双键, 使得聚合体系在多价阳离子作用下发生离子交联的同时, 也产生了局部的共价交联聚合, 2 种交联结构相互影响导致断裂面较为粗糙。

2.3 水凝胶力学性能

不同质量分数 SA 共聚组成的 PAMgA/*x*-PASA 水凝胶的拉伸性能如图 3 所示。

由图 3 中可以看出, 共聚聚丙烯酸盐水凝胶的拉伸强度随着丙烯酸钠质量分数的增加先下降后又逐渐上升。随着丙烯酸钠的引入, 共聚水凝胶的断裂伸长率快速增加, 而后逐渐趋于稳定。这是由于聚丙烯酸镁水凝胶中 Mg^{2+} 形成的离子交联网络具有高交联密度和规整性, 呈现较强的刚性; 而共聚体系中丙烯酸钠与 MBA 的引入, 参与了聚丙烯酸镁离子键



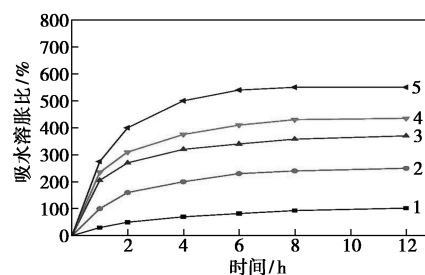
1—拉伸强度; 2—断裂伸长率

图 3 不同质量分数 SA 共聚组成的 PAMgA/*x*-PASA 水凝胶的拉伸性能

交联网络的形成, 降低了体系的交联密度和分子链段的规整性, 提高了网络结构的柔性, 表现为水凝胶的拉伸强度的下降和断裂伸长率的提高; 当丙烯酸钠和 MBA 质量分数进一步增加 ($>10\%$), 更多的 MBA 作为共价交联剂形成了共价交联结构, 并与聚丙烯酸镁形成的离子交联结构发生协同作用, 提高了网络的交联密度, 使得水凝胶的拉伸强度又逐渐上升。当 2 种交联结构越来越紧密, 体系的刚性逐渐增加, 断裂伸长率逐渐趋于稳定, 20% 共聚水凝胶的断裂伸长率接近 690%。

2.4 吸水性能与保水性能

共聚聚丙烯酸盐水凝胶的吸水溶胀比如图 4 所示。



1—PAMgA; 2—PAMgA/5-PASA; 3—PAMgA/10-PASA; 4—PAMgA/15-PASA; 5—PAMgA/20-PASA

图 4 共聚聚丙烯酸盐水凝胶的吸水溶胀比

从图 4 中可以看出, 随着丙烯酸钠质量分数的增加, 共聚聚丙烯酸盐水凝胶的吸水溶胀比迅速增加, PAMgA/20-PASA 水凝胶 12 h 的吸水溶胀比较 PAMgA 水凝胶提高了 4 倍以上。这是因为 PAMgA 水凝胶材料中 Mg^{2+} 与 —COO^- 存在强力的配位作用, Mg^{2+} 起到交联点的作用, 导致溶胀过程很难产生可移动的 Mg^{2+} ; 另一方面, 纯聚丙烯酸镁水凝胶网络分子链的束缚力强, 吸水溶胀时的网络扩张也受到较大限制, 所以吸水能力很弱。而在 PAMgA/PASA 水凝胶中, —COONa 在吸水时可完全电离, 形

成可移动的 Na^+ 和固定在分子链上的 $-\text{COO}^-$, 聚合物链上 $-\text{COO}^-$ 离子间的静电斥力使得交联网络不断张开, 能够容纳更多的水分子。此外, 为了维持电中性, Na^+ 不能向外部溶液中扩散, 导致可移动的 Na^+ 在树脂网络内部的浓度逐渐增大, 从而在树脂网络结构内外形成渗透压, 促使水分子进一步向聚合物网络内部扩散。随着扩散的进行, 聚合物交联网络内外的渗透压逐渐减小, 网络结构的弹性收缩逐渐抵消分子链段上离子的静电排斥作用, 当两者相当时, 水凝胶达到吸水溶胀平衡。

对比研究了 PAMgA 和 PAMgA/20-PASA 2 种水凝胶的保水性能和重复吸水能力, 结果如 5 所示。从图 5(a) 中可以看出, 共聚聚丙烯酸盐水凝胶的保水性大幅提高, 12 h 后仍能保持 60% 左右的含水率, 较纯聚丙烯酸镁水凝胶提高约 1 倍。这是因为共聚体系中双网络结构的形成, 降低了交联密度, 增加了网络的柔性, 使网络结构容纳水分子的能力大幅提高; 而 $-\text{COONa}$ 可以使聚合物内部电离形成更多亲水性离子基团 $-\text{COO}^-$, 强化了与水分子之间的氢键作用, 锁住水分子, 表现为水凝胶保水能力的显著增强。

而从图 5(b) 中可以看出, 在经历多次干燥-吸水溶胀的过程后, 纯聚丙烯酸镁水凝胶几乎失去吸水性, 而 PAMgA/20-PASA 水凝胶仍能保持 300% 左右的吸水率。这是因为多次干燥-溶胀过程导致

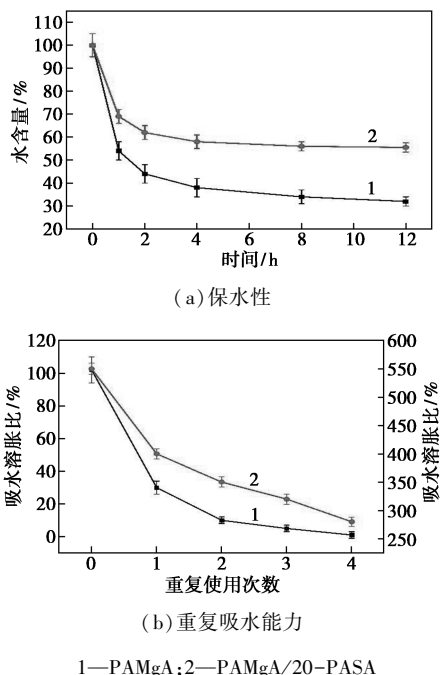


图 5 2 种聚丙烯酸盐水凝胶材料的保水性和重复吸水能力

纯聚丙烯酸镁的刚性离子交联网络结构逐渐被破坏; 而丙烯酸钠与 MBA 的引入使交联网络结构的柔性增加, 干燥过程中水分子的逃逸对双网络结构造成的影响相应减弱, 提升了网络结构的恢复能力, 从而提高了水凝胶的重复吸水性能。这一效果对于拓展聚丙烯酸盐水凝胶在农林园艺、卫生用品和废水处理等领域的应用具有重要意义。

2.5 水凝胶的 pH 敏感性

水凝胶应用水环境的 pH 对于材料性能也有直接影响。利用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液、0.05 mol/L 硫酸溶液以及 1:1 酸碱中和配置硫酸钠溶液, 分别模拟强酸性、强碱性和中性环境, 测试 PAMgA/20-PASA 水凝胶在 3 种溶液环境中的吸水溶胀比, 结果如图 6 所示。

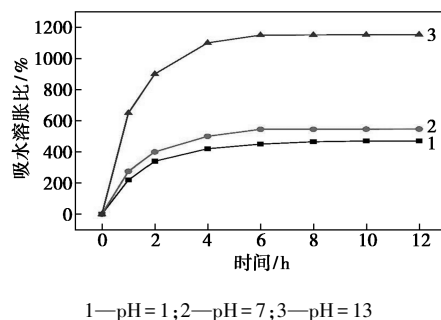


图 6 水凝胶的 pH 敏感性

从图 6 中可以看出, 共聚双交联水凝胶在强碱性溶液中的吸水溶胀比远大于在酸性和中性溶液中。这是因为共聚双交联水凝胶中含有大量离子型基团 $-\text{COO}^-$, 离子化的 $-\text{COO}^-$ 比 $-\text{COOH}$ 有着更强的亲水性, 表现出明显的 pH 敏感性。在酸性和中性溶液中, 水凝胶中的 $-\text{COOH}$ 电离受到抑制, 离子化 $-\text{COO}^-$ 较少, 而 $-\text{COOH}$ 之间形成的氢键作用使得水凝胶网络结构处于收缩状态, 可容纳水分子的能力有限, 使得该环境下共聚水凝胶的吸水溶胀比较低, 仅为 400% 左右; 而在 $\text{pH} = 13$ 的碱性溶液中, 亲水性强的 $-\text{COO}^-$ 居多, 且 $-\text{COO}^-$ 之间的静电斥力使得水凝胶网络结构大幅扩张, 可容纳水分子的能力大大提高, 水分子能较容易地向水凝胶网络内部扩散, 表现为共聚水凝胶的吸水溶胀比大幅提高, 超过 1 000%。

3 结论

(1) 采用聚丙烯酸镁、丙烯酸钠和 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺共聚, 形成离子交联和共价交联双网络结构, 制备了具有优良吸水保水、拉伸性能的聚丙烯

酸镁/丙烯酸钠共聚水凝胶材料。

(2) 丙烯酸镁/丙烯酸钠共聚水凝胶的力学性能较纯聚丙烯酸镁大幅提升, PAMgA/20-PASA 水凝胶拉伸强度小幅上升的同时, 断裂伸长率可提高 75% 左右。

(3) PAMgA/PASA 共聚水凝胶在溶胀时能电离产生大量 Na^+ 和 $-\text{COO}^-$, 提升了材料的亲水性, 提高了 PAMgA/PASA 水凝胶的吸水、保水和重复吸水能力, 其中 PAMgA/20-PASA 水凝胶的吸水溶胀比较聚丙烯酸镁提高 4 倍以上, 保水性提高 1 倍。

(4) 共聚水凝胶具有较强的 pH 敏感性。水凝胶在碱性溶液中吸水溶胀比远大于在酸性和中性溶液中, 这是由羧基基团的存在形式和羧基之间的氢键作用共同决定的。

参考文献

- [1] Cheddadi M, López-Cabarcos E, Slowing K, *et al.* Cytotoxicity and biocompatibility evaluation of a poly(magnesium acrylate) hydrogel synthesized for drug delivery [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2011, 413(1): 126-133.
- [2] Bajpai S K, Kiran N. Swelling and drug release behavior of calcium alginate/poly(sodium acrylate) hydrogel beads [J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2016, 19(1): 89-98.
- [3] Rubio-Retama J, Tamimi F M, Heinrich M, *et al.* Synthesis and characterization of poly(magnesium acrylate) microgels [J]. *Langmuir*, 2007, 23(16): 8538-8543.
- [4] Han T C. Gel time of calcium acrylate grouting material [J]. *Journal of Zhejiang University Science*, 2004, 5(8): 928-931.
- [5] 孙涵. 聚丙烯酸钾/丙烯酰胺水凝胶自由基聚合制备及其强度研究 [J]. *云南化工*, 2018, 45(11): 54-56.
- [6] Lungu A, Perrin F X, Belec L, *et al.* Kaolin/poly(acrylic acid) composites as precursors for porous kaolin ceramics [J]. *Applied Clay Science*, 2012, 62-63(none): 63-69.
- [7] 刘丽君, 张含, 张雪莹, 等. 聚丙烯酸类互穿聚合物网络高吸水性树脂的合成 [J]. *天津科技大学学报*, 2018, 33(2): 47-52.
- [8] 刘宛宜, 杨璐泽, 于萌, 等. 聚丙烯酸盐-丙烯酰胺水凝胶的制备及对重金属离子吸附性能的研究 [J]. *分析化学*, 2016, 44(5): 707-715.
- [9] James C, Pugh T, Johnson A L, *et al.* An antimicrobial zinc based molecule for cross linking poly-acrylic acid [J]. *European Polymer Journal*, 2011, 47(6): 1338-1345.
- [10] Yang R, Su M, Zhang J, *et al.* Biodiesel production from rubber seed oil using poly(sodium acrylate) supporting NaOH as a water-resistant catalyst [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 2665-2671.
- [11] Nakagawa Y, Nakasako S, Ohta S, *et al.* A biocompatible calcium salt of hyaluronic acid grafted with polyacrylic acid [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 117: 43-53.
- [12] Ezhova A, Huber K. Contraction and coagulation of spherical poly-electrolyte brushes in the presence of Ag^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} cations [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(19): 7460-7468.
- [13] Sun J Y, Zhao X, Illeperuma W R K, *et al.* Highly stretchable and tough hydrogels [J]. *Nature*, 2012, 489(7414): 133-136.
- [14] Yang Canhui, Wang Meixiang, Haider Hussain, *et al.* Strengthening alginate/polyacrylamide hydrogels using various multivalent cations [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 10418-10422.
- [15] Gao Xiang, Li Weihua, H Ma ouyi. Polyacrylic acid/Ca nanoparticles hybrid hydrogel: Synthesis, characterization and application in pretreatment layer [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 805: 153-163.
- [16] Park J S, Kuang J, Gwon H J, *et al.* Synthesis and characterization of zinc chloride containing poly(acrylic acid) hydrogel by gamma irradiation [J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics & Frequency Control*, 2013, 88(1): 60-64.
- [17] Matusiak M, Kadlubowski S, Ulanski P. Radiation-induced synthesis of poly(acrylic acid) nanogels [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 142: 125-129.
- [18] Chollakup R, Beck J B, Dimberger K, *et al.* Polyelectrolyte molecular weight and salt effects on the phase behavior and coacervation of aqueous solutions of poly(acrylic acid) sodium salt and poly(allylamine) hydrochloride [J]. *Macromolecules*, 2013, 46(6): 2376-2390.
- [19] Jiang X, Xiang N, Wang J, *et al.* Preparation and characterization of hybrid double network chitosan/poly(acrylic amide-acrylic acid) high toughness hydrogel through Al^{3+} crosslinking [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 173: 701-706.
- [20] Li X, Zhao Y, Li D, *et al.* Hybrid dual crosslinked polyacrylic acid hydrogels with ultrahigh mechanical strength, toughness and self-healing properties via soaking salt solution [J]. *Polymer*, 2017, 121(7): 55-63.
- [21] Chen Q, Yan X, Zhu L, *et al.* Improvement of mechanical strength and fatigue resistance of double network hydrogels by ionic coordination interactions [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(16): 5710-5720.
- [22] Bakarich S E, Pidcock G C, Balding P, *et al.* Recovery from applied strain in interpenetrating polymer network hydrogels with ionic and covalent cross-links [J]. *Soft Matter*, 2012, 8(39): 9985-9988.
- [23] Wei Z, Hui L, Lijie D, *et al.* Tough hydrogel based on covalent crosslinking and ionic coordination from ferric iron and negative carboxylic groups [J]. *European Polymer Journal*, 2018, 106: 297-304.
- [24] Eichenbaum G M, Kiser P F, Shah D, *et al.* Alkali earth metal binding properties of Ionic microgels [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(11): 4087-4093. ■