

# 动态二硫键/氢键双交联的高韧性 自愈合聚氨酯水凝胶

杨兵<sup>1</sup>, 丁霞<sup>1</sup>, 徐钧<sup>2</sup>, 李焱<sup>3</sup>, 谷瑞<sup>2</sup>, 张会<sup>1</sup>, 侯昭升<sup>2</sup>

(1. 山东管理学院智能工程学院, 济南 250357;

2. 山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014;

3. 济南康桥医药科技有限公司, 济南 250101)

**摘要** 通过动态共价二硫键/非共价氢键协同交联策略构建了自愈合聚氨酯水凝胶. 利用合成的四官能度 3,3'-二硫基双丙烷-1,2-二醇为交联剂对聚乙二醇基聚氨酯预聚物进行扩链固化, 经溶剂置换获得聚氨酯水凝胶(SPUG), 并通过冷冻干燥得到相应的干胶(DSPUG). 对凝胶(或干胶)的理化性能进行了研究. 结果表明, DSPUG 具有优异的热稳定性[5% 热失重温度( $T_{5\%}$ )高于 250 °C]和远低于室温的玻璃化转变温度( $T_g < 0$  °C); 随着二硫键含量的增加, 水凝胶的表面亲水性和平衡溶胀率逐渐降低, 保水能力增强. 力学测试结果表明, SPUG 呈现弹性形变, 具有优异的拉伸、压缩韧性和压缩抗疲劳性能, 交联度适中的 SPUG-II 的最大拉伸强度、断裂伸长率和断裂韧性分别达到 112.2 kPa, 459.4% 和 267.6 kJ/m<sup>3</sup>. 动态键赋予了 SPUG 多重响应性: 在 50 °C 下自愈合 2 h 的自愈合效率高于 90%; 氧化还原刺激可实现凝胶-溶胶可逆转变. 噻唑蓝(MTT)法证实孵育 72 h 后的细胞增殖率 > 80%, 展现出良好的细胞相容性. 该水凝胶具有优异的力学性能、凝胶-溶胶可逆转变、高效的自愈合性能及良好的细胞相容性, 在医用材料领域展现出较好的应用前景.

**关键词** 聚氨酯水凝胶; 自愈合; 韧性; 二硫键; 氢键

中图分类号 O631; O648

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250098

## Robust, Self-healing Polyurethane Hydrogel Enabled by Dual Crosslinking of Dynamic Disulfide and Hydrogen Bonds

YANG Bing<sup>1</sup>, DING Xia<sup>1</sup>, XU Jun<sup>2</sup>, LI Ye<sup>3</sup>, GU Rui<sup>2</sup>, ZHANG Hui<sup>1</sup>, HOU Zhaosheng<sup>2\*</sup>

(1. School of Intelligence Engineering, Shandong Management University, Jinan 250357, China;

2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science,

Shandong Normal University, Jinan 250014, China;

3. Jinan Kangqiao Pharmaceutical Co., Ltd., Jinan 250101, China)

**Abstract** This study developed a new kind of self-healing polyurethane hydrogels (SPUGs) through a synergistic crosslinking strategy combining dynamic covalent disulfide bonds and non-covalent hydrogen bonds. A specifically synthesized quadrifunctional crosslinker, 3,3'-disulfanediylbis (propane-1,2-diol), was employed to react with poly(ethylene glycol)-based polyurethane prepolymers, followed by solvent-exchange method to produce SPUGs. The physicochemical properties of SPUGs and lyophilized gels (DSPUGs) were characterized comprehensively, and the results revealed that the dual-crosslinked systems exhibited enhanced thermal stability [temperature at 5% mass loss ( $T_{5\%}$ ) > 250 °C] and low glass transition temperature ( $T_g < 0$  °C). With the increase of disulfide bond content, the surface hydrophilicity and equilibrium swelling ratio of SPUGs reduced, while water-retaining capacity increased.

收稿日期: 2025-04-03. 网络首发日期: 2025-07-07.

联系人简介: 侯昭升, 男, 博士, 教授, 主要从事功能性高分子材料及生物医用高分子方面的研究. E-mail: houzs@sdu.edu.cn

基金项目: 山东省自然科学基金(批准号: ZR2022MB099)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China(No.ZR2022MB099).

Mechanical tests demonstrated that SPUGs exhibited elastic deformation and possessed outstanding tensile properties, compressive toughness and fatigue-resistant capacities. SPUG-II with a moderate crosslinking density achieved a maximum tensile strength of 112.2 kPa, elongation at break of 459.4% and fracture toughness of 267.6 kJ/m<sup>3</sup>. The double dynamic bonds endowed SPUGs with high self-healing efficiency ( $\geq 90\%$  at 50 °C for 2 h) and redox-triggered reversible gel-sol transitions. Methyl thiazolyl tetrazolium (MTT) assays confirmed favorable cytocompatibility with cell survival rate exceeding 80% after 72 h incubation. The SPUG hydrogels with superior mechanical properties, reversible gel-sol transitions, high self-healing capability, and good biocompatibility indicated promising prospects in biomedical applications.

**Keywords** Polyurethane hydrogel; Self-healing; Toughness; Disulfide bond; Hydrogen bond

水凝胶是一种具有亲水性的三维交联聚合物网络的软物质,可以吸收并保留大量水<sup>[1-3]</sup>.该结构类似于天然细胞外基质,使水凝胶具有良好的生物相容性、亲水性、吸水性、黏弹性、柔韧性和蓬松性等特点<sup>[4]</sup>,在药物递送和生物医学应用中呈现出良好的前景<sup>[5-8]</sup>.随着水凝胶受到越来越多的关注,人们期望水凝胶具有更强的功能性以满足不同的应用.目前,研究人员已开发出了具有自愈合性<sup>[9,10]</sup>、抗菌性<sup>[11,12]</sup>、形状记忆性<sup>[13,14]</sup>、黏合性<sup>[15,16]</sup>、光学响应性<sup>[17]</sup>及凝血性<sup>[18]</sup>等不同功能的水凝胶.但这些水凝胶普遍力学强度较小,容易在承受外力时发生破裂,限制了其应用<sup>[19,20]</sup>.因此,开发具有高力学性能的功能性水凝胶一直是研究的热点<sup>[21,22]</sup>.

聚氨酯(PU)是由聚酯/聚醚(软段)、低分子量二胺/二醇和二异氰酸酯(硬段)反应形成的一种聚合物,具有良好的力学性能和生物相容性,在电子、工程及生物医药等领域有着广泛的应用.近年来,PU在生物材料领域的研究不断拓展,在人造血管和骨组织工程支架等医疗领域中得到广泛应用,成为研究最多的生物医学应用材料之一<sup>[23-25]</sup>.基于PU的水凝胶具有与生物软组织相似的优异透明度、良好的黏附性、高机械与拉伸强度、抗疲劳性及强韧性<sup>[26,27]</sup>.该类水凝胶无毒、易修饰,与天然聚合物相比更具经济性优势<sup>[28,29]</sup>.然而水凝胶材料在使用过程中不可避免地会产生疲劳损伤、被割伤或以某种方式破裂的情况,大大缩短其使用寿命.为了延长其使用寿命,降低维护成本,实现资源的最大利用,解决机械和损伤等问题,研究既具有高的力学性能又具有自愈合能力的水凝胶具有重要意义.

研究人员发现,提高自愈合能力的有效途径是在材料分子链中引入超分子相互作用(氢键<sup>[30,31]</sup>、配位键<sup>[32]</sup>及离子键<sup>[33]</sup>等)和动态共价键(二硫键<sup>[34-36]</sup>、硼酸酯键<sup>[37]</sup>及亚胺键<sup>[38]</sup>等).其中,动态二硫键在室温下不受外界刺激即可发生高频可逆交换反应,在一定的温度范围内,交换效应随着温度的升高而增强.断键和重整过程可以驱动附近链段的迁移运动而实现高效自修复<sup>[39]</sup>.而且,二硫键可以在动态控制下可逆地裂解和形成,并且因反应条件温和且易于调控实施,被广泛应用于自愈合聚合物中<sup>[40]</sup>.

受这些工作的启发,本文构建了一类动态共价二硫键/非共价氢键双交联的功能性聚氨酯水凝胶(SPUGs).首先,通过简单的氧化反应合成了四官能度的3,3'-二硫基双(丙烷-1,2-二醇)(DSO);然后,以DSO为交联剂,对-NCO封端的聚氨酯预聚物进行交联固化,再通过溶剂交换获得SPUG水凝胶,并冷冻干燥得到相应干胶(DSPUGs).研究了交联度(或二硫键含量)对水凝胶/干胶的热性能、表面亲水性、溶胀性能、拉伸性能、压缩性能、凝胶-溶胶转变和自愈合性能的影响.另外,为了探讨该水凝胶作为生物医用材料的潜力,通过细胞毒性测试对其进行了初步的生物学评价.

## 1 实验部分

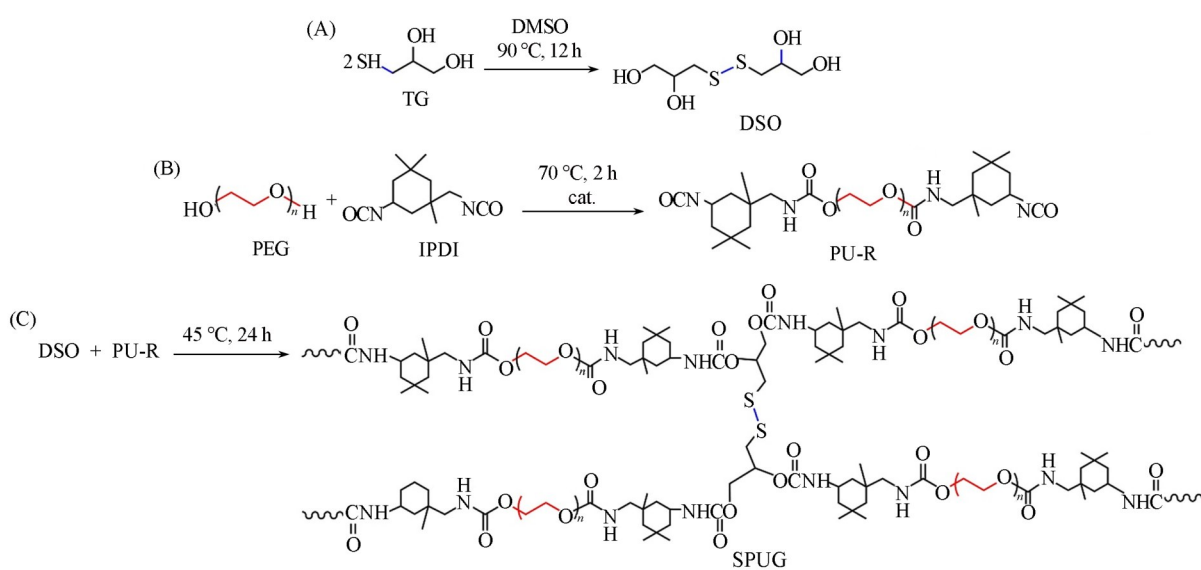
### 1.1 试剂与仪器

3-巯基-1,2-丙二醇(TG,纯度97%)、聚乙二醇(PEG,  $M_n=2\times 10^3$ ,  $3\times 10^3$ 和 $4\times 10^3$ )、辛酸亚锡(纯度97%)、二硫苏糖醇(DTT,纯度99%)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,纯度99%)和噻唑蓝(MTT,纯度99%),Macklin生化科技有限公司;二甲基亚砜(DMSO,色谱纯)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)、过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,质量分数30%),国药集团化学试剂有限公司;钙黄绿素双荧光染料(Calcein AM/PI),德国默克公司;二氯甲烷(分析纯)和罗丹明B(化学纯),阿拉丁(上海)化学试剂有限公司.

Avance II 400 MHz 型核磁共振波谱仪(NMR)和 ALPHA 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 德国 Bruker 公司; Q-Exactive 型高分辨质谱仪(HRMS), 美国 Thermofisher 公司; SU-8010 型扫描电子显微镜(SEM), 日立高新技术公司; Q50 型热重分析仪(TGA)和 DSC25 型差示扫描量热仪(DSC), 美国 TA 公司; HY939C 型单柱拉伸拉力机, 东莞恒宇仪器公司; CAM200 型水接触角测量仪, 芬兰 KSV 仪器公司; CT3 型质构分析仪, 美国 Brookfield 公司; XPS-15C 型倒置荧光显微镜, 上海巴托仪器有限公司.

## 1.2 实验过程

1.2.1 交联剂 DSO 的合成 将 10.94 g (140 mmol) DMSO 和 5.58 g (50 mmol) TG 于反应瓶中混合并充分溶解, 油浴升温至 90 °C, 搅拌反应 12 h. 待反应体系冷却至室温后, 用 50 倍体积的二氯甲烷沉降 3 次. 所得固体于 50 °C 下真空干燥至恒重, 得到白色粉末状产物, 产率为 93.20%. 合成路线见 Scheme 1(A).



Scheme 1 Synthetic routes of crosslinker DSO(A), prepolymer PU-R(B) and hydrogel SPUGs(C)

1.2.2 SPUG 水凝胶的制备 按照表 1 的原料配比和 Scheme 1 中合成路线(B)和(C)制备不同二硫键含量的 SPUG 水凝胶. 将 IPDI 和脱水后的 PEG 放入配有机械搅拌的三口烧瓶内, 通入干燥 N<sub>2</sub> 气除氧, 添加催化剂辛酸亚锡(单体质量的 0.25%), 搅拌均匀后, 在 N<sub>2</sub> 气保护下于 70 °C 反应约 2 h, 至—NCO 含量达到理论值(由二正丁胺滴定法确定), 得到—NCO 封端的聚氨酯预聚物(PU-R)溶液; 将体系降温至室温后, 在搅拌条件下加入 0.1 g/mL DSO 的 DMF 溶液, 快速搅拌 10 min 后减压去除气泡, 缓慢倒入聚四氟乙烯模具中, 用封口膜封闭模具, 在 45 °C 下固化 24 h 形成凝胶; 将凝胶于蒸馏水中浸泡 3 d, 每 12 h 换水, 得到水凝胶 SPUG, 经过冷冻干燥(−50 °C 预冻 8 h, 2~5 Pa 真空度下干燥 24 h)处理得到相应的干胶(DSPUG). 根据反应体系中交联剂 DSO 含量逐渐减小的顺序, 所得水凝胶分别命名为 SPUG-I, SPUG-II, SPUG-III 和 SPUG-IV, 相应的干胶分别命名为 DSPUG-I, DSPUG-II, DSPUG-III 和 DSPUG-IV.

Table 1 Basic compositions and component contents of SPUGs

Sample	<i>n</i> (PEG)/mmol			<i>n</i> (IPDI)/mmol	<i>n</i> (DSO)/mmol	<i>w</i> (DSO)* (%)	<i>w</i> (PEG)* (%)	<i>w</i> (IPDI)* (%)	Solid content (%)
	<i>M<sub>n</sub></i> =2000	<i>M<sub>n</sub></i> =3000	<i>M<sub>n</sub></i> =4000						
SPUG-I	5.0	—	—	10.0	2.5	4.19	78.40	17.41	49.58
SPUG-II	—	5.0	—	10.0	2.5	3.01	84.48	12.51	48.64
SPUG-III	—	—	5.0	10.0	2.5	2.35	87.89	9.46	49.68
SPUG-IV	—	—	5.0	9.0	2.0	1.91	89.18	8.91	48.72

\* Content in DSPUG.

### 1.3 测试与表征

1.3.1 表面亲水性测试 通过悬滴法对凝胶表面的水接触角进行测量. 先将凝胶样品在去离子水中浸泡 30 min, 去除表面多余的水分后, 将 2  $\mu$ L 去离子水滴于凝胶样品表面上, 3 s 后进行拍摄以采集数据. 同一样品在不同部位进行 5 次测量后取平均值.

1.3.2 溶胀性测试 称量切成小块的干胶质量( $m_0$ , g)后浸泡于 25  $^{\circ}$ C 的去离子水中, 在一定时间间隔内取出样品, 用滤纸轻轻拭去表面的水分, 称量( $m_t$ , g), 直至达到溶胀平衡. 吸水溶胀率(SR, %)按下式进行计算:

$$SR = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

达到吸水平衡时的溶胀率定义为平衡溶胀率(ESR, %). 所有测试均进行 3 次, 结果取平均值.

1.3.3 保水性测试 将凝胶与常规 PU 海绵样品均裁剪为尺寸为 40 mm  $\times$  20 mm  $\times$  3 mm 的块体, 浸泡于去离子水中, 待达到吸水平衡后记录初始质量( $m'_0$ , g). 将样品放置在 25  $^{\circ}$ C 及 30% 湿度的生物培养箱中, 每隔 12 h 取出一次, 使用滤纸轻轻拭去表面的水分后称重( $m_r$ , g). 保水率(WRR, %)按下式计算:

$$WRR = \frac{m_r}{m'_0} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.4 氧化还原响应性的凝胶-溶胶可逆转变测试 向  $\phi$ 10 mm  $\times$  3 mm 的圆柱形凝胶样品中加入 0.5 mL (0.3 mol/L) DTT, 轻轻振荡至其完全转变为溶液状态, 记录所需时间; 向溶液中加入与 DTT 等摩尔的  $H_2O_2$ , 轻轻振荡均匀, 静置至完全转变为凝胶状态, 记录时间. 24 h 后重复上述过程, 直至样品不能再形成胶态为止.

1.3.5 力学性能测试 参照国标 GB/T1040. 3-2006 进行拉伸和压缩测试. 将水凝胶样品裁成哑铃状(标距段尺寸: 4 mm  $\times$  30 mm), 拉伸速率为 20 mm/min. 将样品制作成  $\phi$ 12.0 mm  $\times$  12.0 mm 的圆柱体试样, 使用质构仪的 TA10A 探头进行测试, 压缩速率设置为 0.01 mm/s, 最大压缩应变为 90%. 所有测试均在室温下进行.

1.3.6 自愈合性能测试 将 40 mm  $\times$  20 mm  $\times$  3 mm 的长条形水凝胶样品切割成两段, 其中一段浸入罗丹明 B 水溶液中着色成粉红色; 然后将无色和粉红色的凝胶段在切割处重新组装在一起. 将样本置于 50  $^{\circ}$ C 保湿器中(湿度为 50%), 观察自愈合情况, 并对自愈合后的样品进行拉伸测试(拉伸速率 20 mm/min). 自愈合效率( $\eta$ , %)按下式计算:

$$\eta = \frac{\sigma_h}{\sigma_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $\sigma_0$  (kPa) 和  $\sigma_h$  (kPa) 分别为原始样品和自愈合后样品的最大拉伸强度.

1.3.7 细胞毒性测试 水凝胶的细胞毒性根据国标 GB/T 16886. 1-2022 的 MTT 法进行评估, 采用 L929 细胞作为测试细胞. 测试前, 对水凝胶样品用紫外线照射 20 min 进行灭菌. 细胞在水凝胶浸出液中孵育 72 h 后进行染色, 然后通过倒置荧光显微镜观察细胞的活死状态.

## 2 结果与讨论

### 2.1 交联剂 DSO 的化学结构表征

通过 DMSO 的弱氧化性实现了二硫键的形成<sup>[41]</sup>, 同时 DMSO 也起到溶剂的作用, 后处理只需去除过量的 DMSO 即可实现 DSO 的纯化. 通过 NMR, FTIR 和 HRMS 对 DSO 进行了结构表征(图 S1, 见本文支持信息). 从  $^1H$  NMR 谱图[图 S1(A)]可以看出,  $\delta$  2.10 处 TG 的  $-SH$  质子峰消失,  $\delta$  4.87 和 4.62 处为  $-OH$  的质子峰, 而  $\delta$  3.65, 3.36 和 2.66~2.94 处分别为  $-CH-$ ,  $-CH_2-$  和  $S-CH_2-$  的质子峰. 同时, 峰积分面积  $S_{\delta 3.65}:S_{\delta 3.36}:S_{\delta 2.66-2.94}=2.02:1.04:2.10 \approx 2:1:2$ , 符合 DSO 化学结构. 另外, 谱图中未出现其它杂质峰, 表明原料反应完全, 产物 DSO 具有较高纯度, 也表明该反应具有专一性和高效性. 在 DSO 的  $^{13}C$  NMR 谱图[图 S1(B)]中,  $\delta$  70.70, 64.93 和 43.54 处分别为  $CH_2-OH$ ,  $CH-OH$  和  $S-CH_2$  的碳原子共振峰. 另外, 在 DSO 的 FTIR 谱图[图 S1(C)]中, TG 的  $-SH$  特征吸收峰( $2549\text{ cm}^{-1}$ )完全消失,

同时在  $533\text{ cm}^{-1}$  处观察到—S—S—的特征吸收峰. 为了进一步验证 DSO 的化学结构, 对产物进行了 HRMS 分析[图 S1(D)], 结果表明, DSO 的钠加成形式  $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2+\text{Na}^+]$  的  $m/z$  (237.00) 值与理论值 (237.31) 基本一致. 以上分析结果均证实二硫键的高效形成, 表明 DSO 已被合成.

## 2.2 DSPUG 的 FTIR 光谱分析

图 1 为 PEG, IPDI, PU-R, DSO 和 DSPUG-II 的 FTIR 谱图(干胶的 FTIR 谱图基本一样). 在 PU-R 的 FTIR 谱图上, 在约  $3464\text{ cm}^{-1}$  处归属于 PEG 端—OH 的吸收峰完全消失, 同时在  $2242\text{ cm}^{-1}$  处出现—NCO 的特征吸收峰, 但其强度与 IPDI 的谱图相比显著减弱. 另外, 在  $3336\text{ cm}^{-1}$  处出现了—NH—的特征吸收峰, 在  $1536$  和  $1462\text{ cm}^{-1}$  处观察到了酰胺 I 带和 II 带的吸收峰. 这些数据表明 PEG 已完全反应, 生成氨基甲酸酯键, 合成了—NCO 封端的预聚物 (PU-R)<sup>[42]</sup>. 在 DSPUG-II 的 FTIR 谱图中, PU-R 中的—NCO 吸收峰和 DSO 中的—OH 吸收峰(约  $3247\text{ cm}^{-1}$ ) 均不复存在, 同时在  $3358\text{ cm}^{-1}$  (—NH—)、 $1536\text{ cm}^{-1}$  (酰胺 I 带) 和  $1462\text{ cm}^{-1}$  (酰胺 II 带) 处的峰强度显著增强, 表明—OH 与—NCO 之间完全反应. 同时在  $533\text{ cm}^{-1}$  处观察到—S—S—的特征吸收峰, 证实成功引入了二硫键. 值得注意的是, 干胶的  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰分裂成 2 个, 分别出现在  $1715$  和  $1659\text{ cm}^{-1}$  处(图 1 中的局部放大图), 其中发生红移的吸收峰( $1659\text{ cm}^{-1}$ ) 应为氢键键合导致<sup>[43-45]</sup>. 通过采用 Lorentz-Gaussian 函数对峰拟合<sup>[46]</sup>, 再使用 Origin 2021 软件进行积分, 可以计算出氢键键合的  $\text{C}=\text{O}$  占比约为 43.1%, 这证实了 DSPUGs 中存在较强的氢键.

## 2.3 DSPUG 的微观结构分析

凝胶的形态学特征与其力学性能有密切关系, 均匀且致密的网络结构是赋予凝胶优良力学性能的关键<sup>[47]</sup>. 图 2 示出不同 DSO 含量的 DSPUGs 干胶的微观形态. 可见, 所有干胶样本均展现出多孔的蜂窝状结构. 从每张 SEM 图像中选取 20 个孔隙进行孔径测量(Photoshop CS6 软件)和孔径分布分析(Origin 2021 软件), 得到 DSPUG-I~DSPUG-IV 的平均孔径分别为  $(58.5\pm 11)$ ,  $(66.9\pm 14)$ ,  $(74.7\pm 18)$  和  $(88.7\pm 24)\text{ }\mu\text{m}$ . 随着 DSO 含量的降低(DSPUG-I~DSPUG-IV), 干胶样本的孔径尺寸逐渐增大. 由于 DSPUG 的固含量基本一样, 因此孔径主要受交联密度的影响. 随着 DSO 含量的降低, 其交联密度逐渐降低, 导致内部形成的通道更加宽敞, 从而形成更大的孔径. 致密的网络结构在受到外力时可以有效地对外力进行分散, 意味着更高的抗外力能力. 另外, 干胶中众多的孔道为凝胶容纳大量水分提供了丰富的空间, 这也意味该材料具备较高的吸水能力.

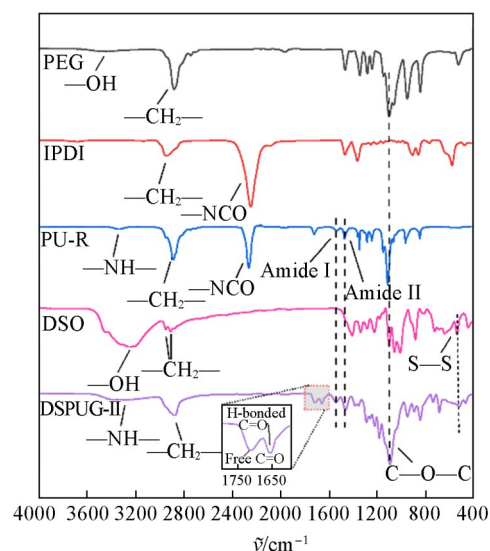


Fig. 1 FTIR spectra of PEG, IPDI, PU-R, DSO and DSPUG-II

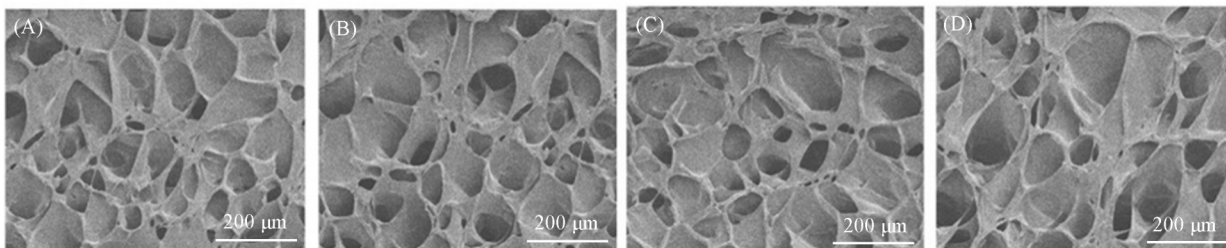


Fig. 2 SEM images of DSPUG-I(A), DSPUG-II(B), DSPUG-III(C) and DSPUG-IV(D)

## 2.4 DSPUG 的热性能分析

通过 TGA 和 DSC 研究了干胶的热性能. 图 3(A) 和 (B) 分别示出了 DSPUG 干胶的 TGA 和 DTGA 曲线, 相关数据列于表 S1 (见本文支持信息) 中. 可以看出, 在 200 °C 以下, 干胶 DSPUG 的质量损失相对较小, 主要是干胶中少量的水等小分子物质挥发所致. 随着 DSO 含量的降低, DSPUG 系列干胶 (DSPUG-I~DSPUG-IV) 达到 5% 质量损失的温度 ( $T_{5\%}$ , °C) 分别为 322.9, 303.1, 264.6 和 255.6 °C, 呈现出向低温区移动的趋势. 这一现象主要归因于交联密度的降低 (DSPUG-I~DSPUG-IV) 导致分子链间作用力减弱, 从而降低了分解所需的温度<sup>[48]</sup>, 使得 DSPUG 干胶的  $T_{5\%}$  值下降. 当加热至 600 °C 时, DSPUGs 干胶的最终质量损失率超过 95%, 表明样品几乎完全热分解. 从 DTGA 曲线 [图 3(B)] 可知, DSPUG 主要呈现出两阶段的热失重模式: 第一阶段的最大分解温度 ( $T_1$ , °C) 约为 350 °C, 质量损失较少, 主要归因于二硫键和氨基甲酸酯键的热分解; 第二阶段的最大分解温度 ( $T_2$ , °C) 约为 420 °C, 质量损失较大, 应为软段 PEG 醚键的热分解所致. 总体上, DSPUG 干胶展现出良好的热稳定性, 可适用于高温灭菌.

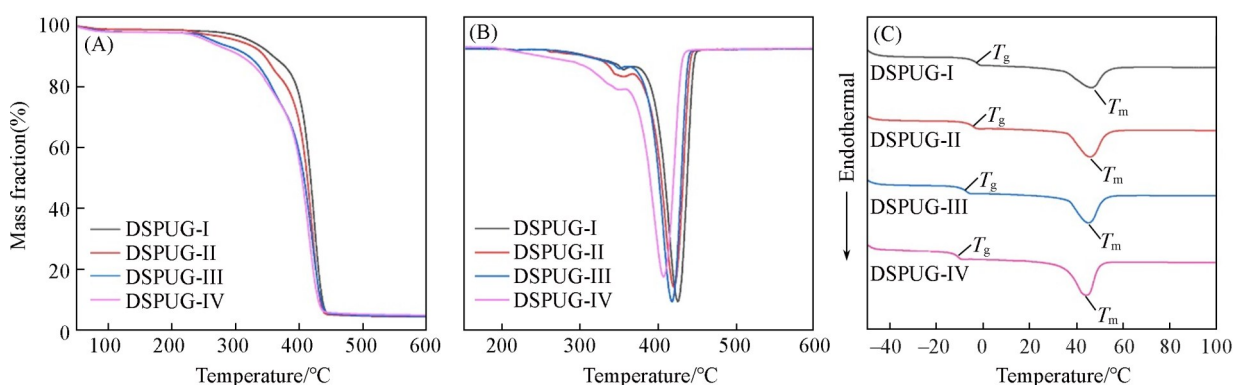


Fig. 3 TGA(A), DTGA(B) and DSC(C) curves of DSPUGs

图 3(C) 为 DSPUG 干胶的 DSC 曲线, 其相关特征数据见表 S2 (见本文支持信息). DSPUG-I, DSPUG-II, DSPUG-III 和 DSPUG-IV 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ , °C) 分别为 -2.96, -5.12, -8.28 和 -11.01 °C, 呈现出逐渐降低的趋势. 这主要是交联密度的降低导致分子链的自由运动能力增强的缘故<sup>[49]</sup>. 此外, 柔性软段 PEG 含量的增加也有利于降低材料的  $T_g$ <sup>[50]</sup>. 总体而言, 干胶的  $T_g$  远低于环境温度, 这保证了材料在室温下展现出弹性体特性, 分子链段的运动性较强, 有利于动态二硫键的重新结构, 为凝胶的自愈合提供了基础. 所有干胶均在约 45 °C ( $T_m$ , °C) 处出现一个明显的熔融吸热峰, 这应该是材料中软段 PEG 的晶体熔融峰. 随着交联密度的降低 (DSPUG-I~DSPUG-IV), 该熔融峰的焓变值 ( $\Delta H$ , J/g) 呈现逐渐增加的趋势. 这可归因于两个因素: 一是交联密度降低导致链段运动能力增强, 有利于软段的重排, 增加了结晶度<sup>[51]</sup>; 二是具有结晶能力的软段 PEG 在材料中的含量增加.

## 2.5 SPUG 的表面和本体亲水性分析

通过测定水接触角表征了凝胶的表面亲水性. 如图 4 所示, SPUG 系列水凝胶 (SPUG-I~SPUG-IV) 的水接触角分别为 52.80°, 42.90°, 34.70° 和 23.12°, 呈现逐渐减小的趋势, 表明表面亲水性逐渐增大. 这可归因于凝胶中的亲水 PEG 链段, 随着 PEG 含量的增加, 其亲水能力得到提升, 从而得到较小的水接触角数值. SPUG 系列水凝胶均呈现出较小的水接触角, 表明其具有优异的表面润湿性能.

干胶的吸水溶胀行为可反映出其本体的亲水能力. 图 5(A) 示出了 4 种 DSPUG 干胶样品的 SR 随时间变化的曲线. 结果表明, 随着溶胀时间的延长, DSPUGs 的 SR 值逐渐上升. 在最初的 50 min 内,

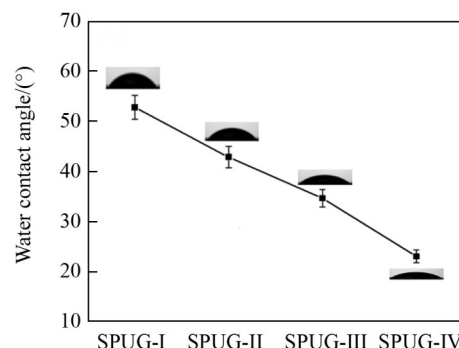


Fig. 4 Water contact angles on the SPUG surfaces  
Insets: photos of water contact angles.

DSPUGs的SR迅速增加,表明能够迅速吸收水分;溶胀至100 min时,SR增长速率开始减缓,溶胀率趋于稳定,达到吸水溶胀平衡. 4种DSPUGs的ESR如图5(B)所示,依次为(524±39.1)%, (825±60.3)%, (1209±101.3)%和(1738±122.3)%,呈现明显的增大趋势. 这一现象主要归因于交联度的改变<sup>[52]</sup>;在固含量基本相同时,交联度的降低导致孔径增大<sup>[53]</sup>,从而在吸水溶胀过程中,凝胶能够吸收并维持更高的水含量,最终展现出更大的ESR. 同时,亲水链段PEG含量的上升亦有助于提高其吸水溶胀率<sup>[54]</sup>. 图5(C)直观展示了DSPUG-II干胶吸水溶胀前后的形态变化. 吸水后不仅体积明显增加,其直径由初始的10 mm增至42 mm,而且变得更透明. 这也表明冻干后的凝胶吸水后可以重新生成水凝胶,更利于凝胶的存储和运输.

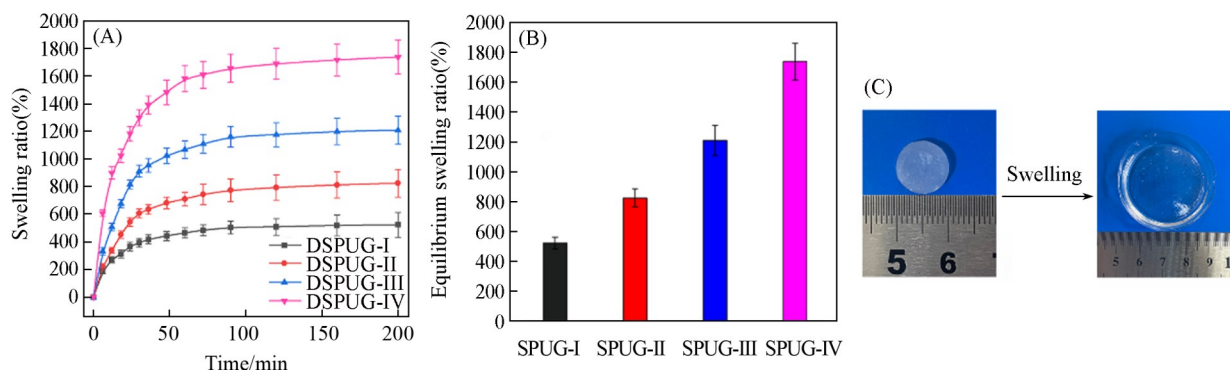


Fig. 5 Time-dependent water absorption of DSPUGs in deionized water at room temperature(A), equilibrium swelling ratio for DSPUGs(B) and states of DSPUG-II before and after swelling(C)

## 2.6 SPUGs的保水性分析

图6示出了SPUG-I和SPUG-III水凝胶与传统PU海绵在室温下达到溶胀平衡后的保水性曲线. 在相对湿度为30%的环境中,这两种材料均表现出水分散失的趋势. PU海绵中的水分在2 d内基本丧失,水分含量仅剩余约7%,保水能力较低;而SPUG-I和SPUG-III水凝胶的水分挥发速率明显低于PU海绵,6 d后,其水分含量仍分别保持78.3%和59.2%. 这一现象可归因于SPUG水凝胶内部紧密的网络结构和亲水性PEG链段对水分子的有效吸附,水分子能与聚合物网络形成大量的氢键<sup>[55]</sup>,限制了水分子的扩散,提高了水凝胶的保水性. 因此,所制备的SPUG水凝胶展现出优越的保水性能.

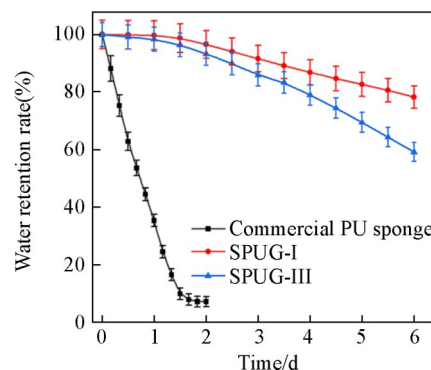


Fig. 6 Water retention curve of SPUG-I, -III and common PU sponge

## 2.7 氧化还原响应的凝胶-溶胶可逆转变分析

二硫键是通过巯基团的氧化偶联形成的共价键,在还原环境下可发生断裂,重新生成巯基,从而赋予水凝胶氧化还原响应性<sup>[56]</sup>. 本文采用DTT和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分别作为还原剂和氧化剂来考察水凝胶的氧化还原响应的凝胶-溶胶可逆转变行为. 以SPUG-II水凝胶为例,其凝胶-溶胶可逆转变过程如图7所示,每次转变所需时间见表S3(见本文支持信息). 实验结果表明,在凝胶中加入DTT溶液后,稳定的凝胶逐渐转变为流动的溶胶,18 min后完全转化;随后加入等摩尔量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液,轻轻振荡均匀后静置,10 min后溶胶又完全固化成凝胶. 再生凝胶静置24 h后,进行下一次的氧化还原过程. 随着循环次数增加,溶胶形成时间缩短,凝胶形成时间延长(表S3). 经过3次循环后,溶胶即使放置2 d,也无法重新恢复凝胶状态. 这是因为随着循环次数的增加,外加的氧化还原溶液导致凝胶(或溶胶)体积增加,二硫键含量降低,因此其断裂后重组效率降低. 可见,SPUG水凝胶可实现氧化还原触发的凝胶-溶胶可逆转变,但循环稳定性随转变次数增加而降低,只能进行少次的循环. 这种凝胶-溶胶的可逆转变

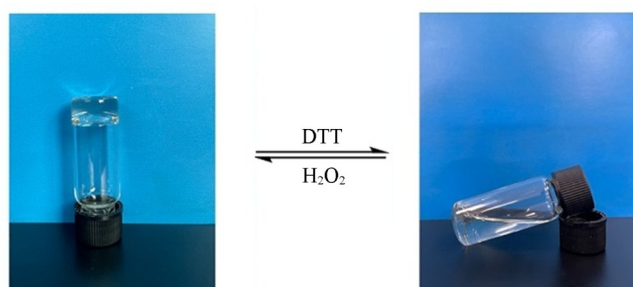


Fig. 7 Redox-triggered reversible gel-sol transitions of SPUG-II

对于凝胶的回收与再利用具有重要价值, 如何增加这种可逆转变的循环次数是下一步需要解决的问题.

## 2.8 SPUGs的拉伸性能分析

图8示出SPUG水凝胶的拉伸应力-应变曲线, 最大拉伸强度( $\sigma_{t-m}$ , kPa)及断裂伸长率( $\varepsilon_{t-m}$ , %)等拉伸性能指标数据见表S4(见本文支持信息). 从拉伸应力-应变曲线可以看出, 所有水凝胶的拉伸应力均随应变的增加呈现线性上升趋势, 未出现明显的屈服点, 这表明该材料具有接近弹性形变的特性. 随着DSO含量从4.14%降低至1.89%(SPUG-I~SPUG-IV),  $\sigma_{t-m}$ 从134.4 kPa降低至68.6 kPa, 而 $\varepsilon_{t-m}$ 则从255.8%逐步上升至759.6%. 这主要归因于水凝胶中DSO和IPDI含量的降低导致共价二硫键和非共价氢键交联密度降低, 因此可以通过控制材料的交联密度来调整其拉伸性能. 此现象与文献中关于交联密度对拉伸性能影响的研究结果一致<sup>[57]</sup>. 具有适中交联密度的SPUG-II表现出最佳的综合拉伸性能,  $\sigma_{t-m}$ ,  $\varepsilon_{t-m}$ 和断裂韧性( $F_t$ , kJ/m<sup>3</sup>)分别为112.2 kPa, 459.4.5%和267.6 kJ/m<sup>3</sup>, 均远高于基于壳聚糖和PEG的水凝胶<sup>[58,59]</sup>.

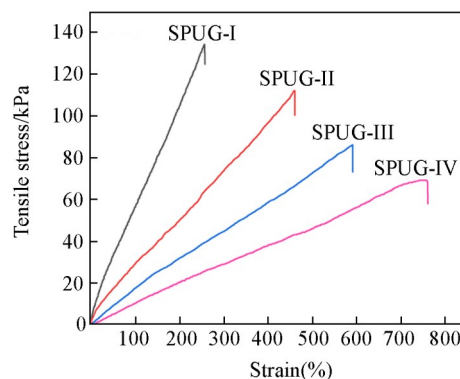


Fig. 8 Typical tensile stress-strain curves of SPUGs

## 2.9 SPUGs的压缩性能分析

为了进一步研究水凝胶的力学性能, 对SPUGs进行了压缩和循环压缩测试. 将最大压缩应变设定为90%(为了防止损坏仪器), 图9(A)示出了在0~90%压缩应变范围内SPUGs的压缩应力-应变曲线, 相应的压缩特征值见表S5(见本文支持信息). 在相同应变水平下, SPUG-I至SPUG-IV的压缩强度( $\sigma_c$ , kPa)呈现递减趋势. SPUG-I在50%和90%应变下的 $\sigma_c$ 分别为90.3和362.2 kPa, 而SPUG-IV则分别为

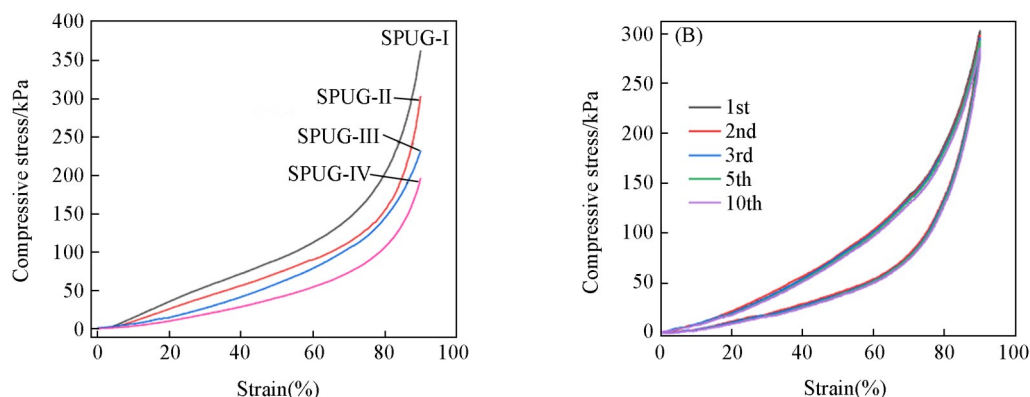


Fig. 9 Typical compressive stress-strain curves of SPUGs(A) and compressive stress-strain curve of SPUG-II under cyclic compression(B)

40.6和195.8 kPa,同时压缩韧性( $F_c$ )也从88.4 kJ/m<sup>3</sup>降至42.2 kJ/m<sup>3</sup>.由此看出,在固含量基本一致的前提下,该水凝胶的 $\sigma_c$ 主要受交联密度的影响,高交联密度会导致较小的孔径和更加致密的结构,从而提高了抗压缩性<sup>[60]</sup>.值得注意的是,在压缩实验中,即使最大压缩形变设定为90%,SPUGs仍未出现破裂现象.本文将水凝胶用手指进行大力压缩[图S2(见本文支持信息)],发现用较大的外力将样品压缩至大约1 mm厚度时,水凝胶仍保持完整,并且在撤去外力后很快恢复至原样来的形态,表明制备的水凝胶具有优异的韧性和抗疲劳性.为了证实水凝胶的抗疲劳性,选取SPUG-II为代表性样品,对其进行多次压缩循环测试,相应的压缩应力-应变曲线如图9(B)所示.10次循环压缩的曲线基本重叠,没有能量损失,这表明水凝胶能在去除外力后迅速恢复至初始形态,具有优异的抗疲劳性能,可以重复多次使用.

## 2.10 SPUG的自愈合性能分析

图10展示了水凝胶样品SPUG-II的自愈合过程.切成两段的水凝胶在切口处对接一定时间后能够重新融合在一起,肉眼已无法观察到切口,而且颜色也扩散到另一半.愈合2 h后进行简单的拉伸测试,当凝胶拉伸至愈合前长度的4倍时仍未断裂,表明两段凝胶充分融合,并且撤销外力后很快恢复原状.定性评估结果表明,该水凝胶具备优异的自愈合能力,这主要得益于体系中动态二硫键和氢键的协同作用<sup>[61,62]</sup>.

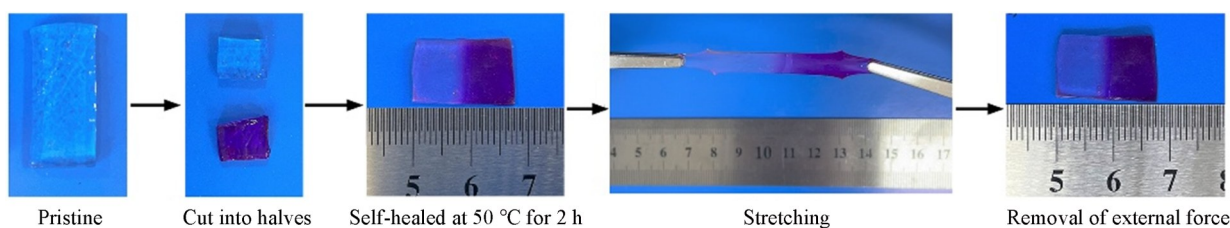


Fig. 10 Images of cutting-healing-stretching procedure of SPUG-II hydrogel

通过计算 $\eta$ 对不同愈合时间下水凝胶的自愈合能力进行定量研究.通过研究在不同愈合温度下的 $\eta$ 值发现,在50 °C下,SPUGs具有最佳的愈合能力,高于或低于此温度, $\eta$ 值均快速下降.因此,本文设定愈合温度为50 °C来研究愈合时间对愈合能力的影响.图11(A)为SPUGs在50 °C下 $\eta$ 随时间的变化曲线,相应的 $\eta$ 值列于表S6(见本文支持信息).可以看出,在初始的2 h内, $\eta$ 随着自愈合时间的延长而快速提升,之后直至愈合12 h, $\eta$ 基本保持不变,这表明水凝胶在2 h内基本完成自愈合.动态二硫键和氢键协同修复SPUG,在消耗能量的同时,可以驱动附近链段的迁移,进一步增加摩擦内耗,提高材料的阻尼和修复能力<sup>[43]</sup>.相反,当交联密度的降低导致动态二硫键和氢键含量减少时,自愈合能力就会减弱.在相同自愈合时间内,SPUGs自愈合2 h后的自愈合能力依次降低,SPUG-I~SPUG-IV的 $\eta$ 值分别为96.96%,95.85%,92.58%和89.71%.可见,所有SPUGs在50 °C下自愈合2 h的 $\eta$ 值均接近或超过90%,而基于动态二硫键的聚氨酯弹性体则需要24 h才能达到这一数值<sup>[34]</sup>,这证实了该凝胶

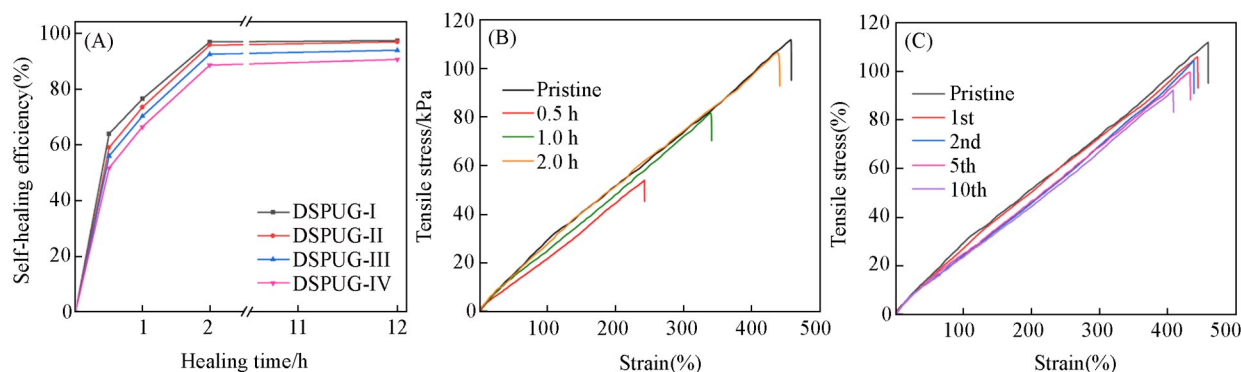


Fig. 11 Time-dependent self-healing efficiency of SPUGs at 50 °C(A), tensile stress-strain curves of SPUG-II healed for different self-healing times at 50 °C(B) and tensile stress-strain curves of SPUG-II healed at 50 °C for 2 h after multiple cycles(C)

优异的自愈合能力。另外,由SPUG-II不同愈合时间的应力-应变曲线[图11(B)]还可以发现,自愈合不同时间后样品的拉伸曲线与愈合前的变化趋势基本一样,均呈现出弹性形变,这表明材料愈合后能恢复至原来的结构。

可重复的自愈合能力对于延长材料的使用寿命至关重要。以SPUG-II为代表性样品,在多次循环自愈合后(50 °C, 2 h)进行拉伸测试,相应的拉伸应力-应变曲线如图11(C)所示。随着循环次数的增加,水凝胶的 $\sigma_{t-m}$ 和 $\varepsilon_{t-m}$ 均呈现下降趋势。具体来说,SPUG-II在第1, 2, 5和10次愈合循环后的 $\eta$ 值分别为94.42%, 93.60%, 89.29%和82.64%。这种衰减可能是由于样品在反复的断裂与再结合过程中积累了不可逆的结构损伤以及每次对接后的轻微错位所致。但经过10次循环愈合后,水凝胶的 $\eta$ 值仍维持在80%以上,表明SPUGs具备优异的循环自愈合性能。

### 2.11 SPUGs的细胞相容性分析

为了评估SPUGs水凝胶在生物医用领域的应用潜力,以L929细胞为受试细胞,通过细胞毒性实验及活/死染色初步评价了SPUGs水凝胶的细胞相容性。采用MTT法检测培养72 h后水凝胶提取物中的细胞活力,细胞相对生长率(CRGR)如图12所示。

CRGR值随着水凝胶(SPUG-I~SPUG-IV)中DSO含量的降低呈逐渐降低的趋势。这是因为较低的交联密度会产生更松散的网络结构,有利于小分子物质释放到提取物中,从而导致较低的CRGR值。所有样品的CRGR均大于80%,依据国标GB/T 16886.5-2022,其细胞毒性为一级,满足体内生物材料的要求,这表明SPUGs具有良好的细胞相容性。此外,活/死细胞染色的光学图像(图13)显示,样品的绿色荧光点(活细胞)均呈健康的梭形,几乎占据了整个区域,只有少数细胞显示红色荧光点(死细胞),进一步表明SPUGs水凝胶具有良好的细胞相容性。

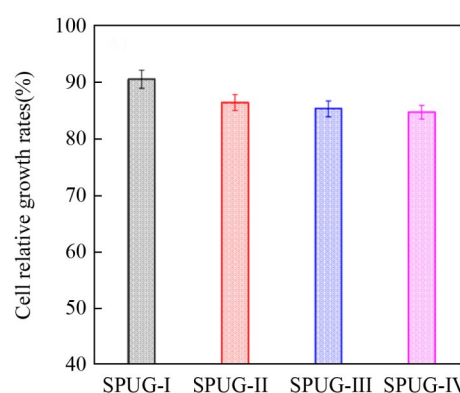


Fig. 12 Relative growth rates of L929 cells in SPUG extracts at 37 °C for 72 h

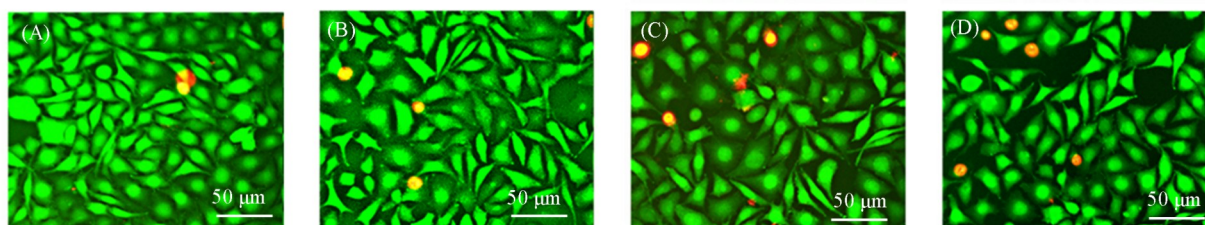


Fig. 13 Live/dead staining images of L929 cells cultured in SPUG-I(A), SPUG-II(B), SPUG-III(C) and SPUG-IV(D) extracts at 37 °C for 72 h

## 3 结 论

通过动态共价二硫键/非共价氢键协同交联策略构建了一类新型的自愈合聚氨酯水凝胶。主要以合成的四官能度DSO为交联剂对-NCO封端的PEG基PU预聚物进行交联固化,经溶剂置换获得不同交联度的SPUGs。水凝胶/干胶的理化性能研究表明干胶具有优异的热稳定和远低于室温的 $T_g$ ;随着二硫键含量的增加,水凝胶的表面亲水性和平衡溶胀率逐渐降低,保水性能力增强;SPUGs为弹性材料,并展现出优异的拉伸、抗压缩和抗压缩疲劳性能。交联度适中的SPUG-II具有最佳的力学性能, $\sigma_{t-m}$ ,  $\varepsilon_{t-m}$ 和 $F_c$ 分别为112.2 kPa, 459.4%和267.6 kJ/m<sup>3</sup>。双重动态键赋予SPUGs优异的自愈合性能,在50 °C下自愈合2 h的 $\eta$ 值高于90%,最高可达96.96%。同时交联的动态二硫键还赋予水凝胶氧化还原刺激下的凝胶-溶胶可逆转变。另外,MTT实验和活/死细胞染色证实该水凝胶具有良好的细胞相容性。SPUGs具有优异的力学性能、凝胶-溶胶可逆转变、高效的自愈合性能及良好的细胞相容性,在新型水

凝胶材料甚至医用材料领域均具有较好的应用前景.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503./cjcu20250098>.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Shan B. H., Wu F. G., *Adv. Mater.*, **2024**, 36(5), 2210707
- [ 2 ] Madduma-Bandarage U. S. K., Madihally S. V., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138, 50376
- [ 3 ] Unal A. Z., West J. L., *Bioconjugate Chem.*, **2020**, 31, 2253—2271
- [ 4 ] Nie J., Pei B., Wang Z., Hu Q., *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 205, 225—235
- [ 5 ] McClements D. J., *Adv. Colloid Interf.*, **2024**, 332, 103278
- [ 6 ] Sharma S., Bhende M., Goel A., *Polym. Bull.*, **2024**, 81(10), 1—22
- [ 7 ] Shahriari M. H., Abdouss M., Hadjizadeh A., *Polym. Eng. Sci.*, **2023**, 63, 798—810
- [ 8 ] Shoukat H., Buksh K., Noreen S., Pervaiz F., Maqbool I., *Ther. Deliv.*, **2021**, 12, 375—396
- [ 9 ] Wei X. Y., Liu Z., Fang H. L., Cui Z. Y., He S., Shao W., *Polymer*, **2025**, 14, 128047
- [ 10 ] Wu Q., Ghosal K., Kana'an N., Roy S., Rashed N., Majumder R., Mandal M., Gao L., Farah S., *Bioact. Mater.*, **2025**, 44, 116—130
- [ 11 ] Wang X. J., Yuan J. Z., Sun N. N., Jiang Y. H., Yu Y. C., Lai G. Q., Yang X. f., *Food Control*, **2025**, 168, 110918
- [ 12 ] Jiang Y. J., Huang T. D., Cao Y. Y., Bai R. X., Wu J., Wang Z. X., Sun H. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(1), 20230312 (江云静, 黄童黛, 曹玉玉, 白荣先, 吴杰, 王祖曦, 孙红梅. 高等学校化学学报, **2024**, 45(1), 20230312)
- [ 13 ] Aydin G., Abdullah T., Okay O., *Eur. Polym. J.*, **2025**, 223, 113651
- [ 14 ] Li X., Liu W. K., Li Y. M., Lan W. L., Zhao D. G., Wu H. C., Feng Y., He X. L., Li Z., Li J. H., Luo F., Tan H., *J. Mater. Chem. B*, **2020**, 8, 5117—5130
- [ 15 ] Cai Z., Zhou W., Chen W. J., Huang R., Zhang R., Sheng L., Shi M. M., Hu Y., Huang C., Chen Y., *Food Chem.*, **2024**, 459, 140272
- [ 16 ] Li M., Zhang Z. Y., Liang Y. P., He J. H., Guo B. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, 35856—35872
- [ 17 ] Zhang T., Jia X. L., Hou Z. Y., Xie G., Zhang L. B., Zhu J. T., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, 39(5), 803—808
- [ 18 ] Qi Y., Fan H. L., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(5), 776—785
- [ 19 ] Xu B. B., Zhang Y., Li J., Wang B. X., Li R. X., Cheng D. H., Chang G. T., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 290, 138811
- [ 20 ] Maiti S., Maji B., Yadav H., *Carbohydr. Polym.*, **2024**, 326, 121584
- [ 21 ] Liu Y. Y., Song S. R., Liu S. Y., Zhu X. Y., Wang P. G., *J. Nanomater.*, **2022**, 2022, 4656037
- [ 22 ] Zainal S. H., Mohd N. H., Suhaili N., Anuar F. H., Lazim A. M., Othaman R., *J. Mater. Res. Technol.*, **2021**, 10, 935—952
- [ 23 ] Hao T., Niu G., Zhang H., Zhu Y., Zhang C., Kong F., Xu J., Hou Z., *J. Mater. Chem. B*, **2023**, 11, 5846—5855
- [ 24 ] Wang Y. Q., Quan M. Q., Sha G. Z., Huang J. M., Cui M. H., Li X. Q., Zhu J., Chen J., *J. Envir. Chem. Engin.*, **2025**, 13(3), 116131
- [ 25 ] Dumas J. E., BrownBaer P. B., Prieto E. M., Guda T., Hale R. G., Wenke J. C., Guelcher S. A., *Biomed. Mater.*, **2012**, 7, 024112
- [ 26 ] Liu F., Han R., Naficy S., Casillas G., Sun X., Huang Z., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2021**, 4, 7988—7994
- [ 27 ] Xiang S. L., Su Y. X., Yin H., Li C., Zhu M. Q., *Nano Energy*, **2021**, 85, 105965
- [ 28 ] Fang Y., Xu J., Gao F., Du X., Du Z., Cheng X., Wang H., *Compos. Part B Eng.*, **2021**, 219, 108965
- [ 29 ] Naseri E., Ahmadi A., *Eur. Polym. J.*, **2022**, 173, 111293
- [ 30 ] Mishra P., Kumar H., Sahu S., Jha R., *Adv. Mater. Technol.*, **2023**, 8, 2200661
- [ 31 ] Hou Y. J., Peng Y., Li P., Wu Q., Zhang J. Q., Li W. H., Zhou G. W., Wu J. R., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14, 35097—35104
- [ 32 ] Teng J., Qu L., Liu Z., Qin Z., Xu J., Wang Z., Hou Z., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4, 7801—7811
- [ 33 ] Si P., Jiang F., Cheng Q. S., Rivers G., Xie H., Kyaw A. K. K., Zhao B., *J. Mater. Chem.*, **2020**, 8, 25073—25084
- [ 34 ] Hao T., Gao Y., Zheng E., Yang H., Pan Y., Zhang P., Xu J., Hou Z., *Eur. Polym. J.*, **2024**, 220, 113494
- [ 35 ] Han J. P., Yuan Y., Chen Y. L., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, 39(5), 757—762
- [ 36 ] Guo H. S., Han Y., Zhao W. Q., Yang J., Zhang L., *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 2037—2046
- [ 37 ] Zhang K. M., Liu Y. T., Wang Z., Song C. X., Gao C. H., Wu Y. M., *Eur. Polym. J.*, **2020**, 134, 109857—109865
- [ 38 ] Shi Z., Kang J., Zhang L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, 23484—23493
- [ 39 ] Kim S. M., Jeon H., Shin S. H., Park S. A., Jegal J., Hwang S. Y., Oh D. X., Park J., *Adv. Mater.*, **2018**, 30(1), 1705145
- [ 40 ] Sheng Y. M., Cheng B., Lu X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(3), 572—581 (盛叶明, 程波, 卢珣. 高等学校化学学报, **2020**, 41(3), 572—581)
- [ 41 ] Ghorbani R., Saeedi L., *Biol. Mol. Chem.*, **2024**, 2, 45—54
- [ 42 ] Arshad N., Zia K. M., Hussain M. T., Zuber M., Arshad M. M., *Polym. Bull.*, **2022**, 79, 7711—7727
- [ 43 ] Wei K. L., Wu Y., Cao X. J., Yang X. Y., Tang B. M., Deng L., *Eur. Polym. J.*, **2024**, 211, 113010
- [ 44 ] Jin Y., Hu C. C., Wang J., Ding Y. L., Shi J. J., Wang Z. K., Xu S. C., Yuan L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202305677
- [ 45 ] Liu Y., Zhang Z. T., Fan W. W., Yang K. F., Li Z. J., *J. Mater. Sci.*, **2022**, 57(9), 5679—5696

- [46] Cui Y. Y., Sheng M. Q., Liu Y., Feng Y., Li H. J., Wu Y. C., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*, 58967—58975
- [47] Qiao L. Y., Liu C. D., Liu C., Zong L. S., Gu H. J., Wang C. H., Jian X. G., *Eur. Polym. J.*, **2022**, *162*, 118038
- [48] Zhao Z. Z., Qin Z. H., Zhao T. Q., Li Y. Y., Hou Z. S., Hu H., Su X. F., Gao Y. N., *Molecules*, **2024**, *29*, 4952
- [49] Tang Q. Y., Jiang J., Li J. J., Zhao L., Xi Z. H., *Polymers*, **2024**, *16*(9), 1229
- [50] Zou F. X., Wang Y. S., Zheng Y. D., Xie Y. J., Zhang H., Chen J. S., Hussain M. I., Meng H. Y., Peng J., *Bioact. Mater.*, **2022**, *17*, 471—487
- [51] Zheng E., Zhang P., Wang J., Chen Y., Liu H., Xu J., Hou Z., *Polymer*, **2025**, *327*, 128381
- [52] Moffat K. L., Marra K. G., *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, **2004**, *71*, 181—187
- [53] Wessely I. D., Matt Y., An Q., Bräse S., Tsotsalas M., *RSC Adv.*, **2021**, *11*, 27714—27719
- [54] Zahra Q., Minhas M. U., Khan S., Wu P. C., Suhail M., Iqbal R., Bashir M., *Polym. Bull.*, **2022**, *79*, 5389—5415
- [55] Zhao L. J., Xu H., Liu L. C., Zheng Y. Q., Han W., Wang L. L., *Adv. Sci.*, **2023**, *10*, 2303922
- [56] Canadell J., Goossens H., Klumperman B., *Macromolecules*, **2011**, *44*(8), 2536—2541
- [57] Memon H., Wei Y., Zhu C. Y., *Mater. Today Commun.*, **2021**, *29*, 102814
- [58] Sun X. G., Huang X. R., Liang Q. D., Wang N., Zheng X. T., Zhang Q., Yu D. H., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, *272*, 132448
- [59] Ding X., Yang B., Hou Z., *Molecules*, **2024**, *29*, 5435
- [60] Nakajima T., Kurokawa T., Ahmed S., Wu W. L., Gong J. P., *Soft Matter*, **2013**, *9*(6), 1955—1966
- [61] Xiang Z., Chu C. Z., Xie H., Xiang T., Zhou S. B., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(1), 1463—1473
- [62] Xu Y., Lu G. G., Chen M. Y., Wang P. L., Li Z. L., Han X. W., Liang J., Sun Y., Fan Y. J., Zhang X. D., *Carbohydr. Polym.*, **2020**, *250*, 116979

(Ed.: W, K, M)