

双层水凝胶的制备及其pH响应变形实验

王仲瑞, 孟玉雯*, 王旭*

山东大学化学与化工学院, 济南 250100

摘要: 为了帮助化学专业的学生掌握高分子水凝胶的制备及其溶胀行为的调控方法, 本实验设计了一个刺激响应型水凝胶及其驱动行为的综合性实验。该实验包括三部分: 首先, 学生通过自由基聚合反应制备响应性与非响应性水凝胶, 以理解自由基聚合反应的基本原理; 其次, 利用两步法制备双层水凝胶, 了解层次结构对水凝胶驱动行为的影响; 最后, 通过调节环境的pH来控制响应型水凝胶的溶胀程度, 并研究双层水凝胶的驱动行为。本实验立足于前沿研究热点, 既涵盖基础聚合方法制备高分子材料的内容, 又涉及功能性胶体材料的性能表征, 不仅能够夯实学生对胶体化学的理解, 提高实验操作技能, 还能加深学生对功能性高分子材料前沿研究的认知, 有利于提高学生的综合培养质量。

关键词: 高分子水凝胶; 驱动器; 刺激响应; 静电相互作用; 化学综合实验

中图分类号: G64; O6

Preparation of Stimulus-Responsive Hydrogels and Their Actuation Behavior

Zhongrui Wang, Yuwen Meng*, Xu Wang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: This experiment aims to assist chemistry students in mastering the preparation of polymer hydrogels and the regulation of their swelling behavior by investigating stimuli-responsive hydrogels and their actuation mechanisms. The experiment is divided into three parts: First, students synthesize responsive and non-responsive hydrogels via free radical polymerization to grasp the fundamental principles of the polymerization process. Second, a two-step method is employed to create bilayer hydrogels, allowing students to explore the impact of layered structures on actuation behavior. Lastly, students adjust the environmental pH to control the swelling degree of the responsive hydrogels and examine the actuation behavior of the bilayer hydrogels. This experiment is rooted in cutting-edge research and encompasses both the preparation of polymer materials through basic polymerization techniques and the characterization of functional colloidal materials. It not only reinforces students' understanding of colloid chemistry and enhances their experimental skills but also deepens their awareness of advancements in functional polymer material research, ultimately contributing to the overall quality of their training.

Key Words: Polymer hydrogel; Actuator; Stimulus-response; Electrostatic interaction; Comprehensive chemical experiment

1 引言

自然界中许多植物对外界环境的刺激表现出明显的响应行为^[1]。例如, 捕蝇草的叶片在受到刺

收稿: 2024-10-09; 录用: 2024-12-05; 网络发表: 2025-03-06

*通讯作者, Emails: yuwen.meng@sdu.edu.cn (孟玉雯); wangxu@sdu.edu.cn (王旭)

基金资助: 山东省自然科学基金(ZR2023JQ008); 国家自然科学基金(21975145)

激时会迅速关闭,将昆虫困在内部^[2];而茅膏菜则通过腺体分泌粘液来吸引和捕获昆虫,其触手可以折叠起来包围猎物^[3]。这些自然现象为设计各种多功能的软驱动器和机器人提供了灵感和范例^[4]。本实验旨在基于软体驱动器的理念展开,培养学生通过自然现象启发的创造力,让他们自主完成从水凝胶合成到应用的实验,以提升他们的综合实验能力。

水凝胶是一种具有三维交联聚合物网络结构的亲水性高分子材料,其结构可调,功能多样,非常适合作为软体驱动器的材料^[5,6]。这种网络结构能够锁住大量的水,使得水凝胶能够在外界刺激下通过吸收或释放水而实现可逆膨胀和收缩。这一性质为多数水凝胶致动器的动态可调特性提供了基础^[7]。因此,开发刺激响应性水凝胶是推动水凝胶致动器技术发展的关键因素。在过去的几十年中,通过将具有刺激响应性的单体进行聚合,成功开发出了多种刺激响应性水凝胶^[8],如对温度^[3,9]、pH^[7]和盐^[10]敏感的水凝胶。然而,由于这些水凝胶通常具有各向同性结构,它们只能在均匀刺激下执行简单的均匀膨胀或收缩,限制了它们的应用范围。为实现水凝胶的复杂和可控变形,其关键是制备出具有局部结构或成分差异的水凝胶。这些结构具有非均匀响应性,使得它们能够在均匀刺激下实现各种复杂的形变^[11]。其中,多层水凝胶是最常用的各向异性结构,其在受到环境刺激时表现出不对称的响应行为,可实现快速、灵敏且可调节的致动效果^[12,13]。

本实验中,我们将pH响应性单体引入到聚合物水凝胶中,通过调节不同的环境pH,改变水凝胶内部高分子链的电性,从而实现水凝胶的溶胀和收缩。相比之下,未引入pH响应性单体的水凝胶不会对环境pH的变化做出响应。基于这两种水凝胶的特性,我们通过层-层聚合的方法制备了双层水凝胶,可以通过调节环境的pH实现水凝胶的弯曲变形。这一实验方法成熟、操作简便、效果显著,非常适合用于本科生和研究生的教学实验。

2 实验部分

2.1 实验目的

- (1) 了解超分子化学、聚合物水凝胶的基础知识;
- (2) 掌握高分子水凝胶的基本制备方法以及调控水凝胶溶胀/消溶胀的基本方法;
- (3) 掌握双层水凝胶的制备方法及其响应性驱动行为实验。

2.2 实验原理

在此实验中,使用了层-层聚合的方式制备了双层水凝胶。下层水凝胶是不含酸碱响应性单体的聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)水凝胶,上层是含有酸碱响应性单体的聚(甲基丙烯酸羟乙酯-co-4-乙烯基吡啶)(P(HEMA-co-4VP))水凝胶。4VP(4-乙烯基吡啶)是一种具有双官能团的单体,常用于聚合反应^[14]。它的分子结构包含一个吡啶环和一个乙烯基官能团,使其在聚合后能够形成具有良好机械强度和热稳定性的聚合物^[15]。而其上的吡啶环,可以在低pH(酸性)条件下质子化,而在高pH(碱性或中性)条件下不带电荷(图1)。将其与HEMA共聚之后,可获得pH响应性水凝胶P(HEMA-co-4VP),其在酸性条件下会因为静电斥力的相互作用而发生溶胀,从而水凝胶会包裹更多的水,如图2所示。在本实验中,将这两种水凝胶通过层-层聚合的方式制备了双层水凝胶,通过上下两层水凝胶的酸碱响应性的差异,赋予双层水凝胶相应的驱动行为。

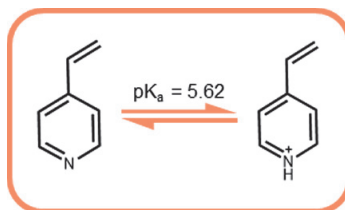


图1 4VP的化学结构式和质子化状态

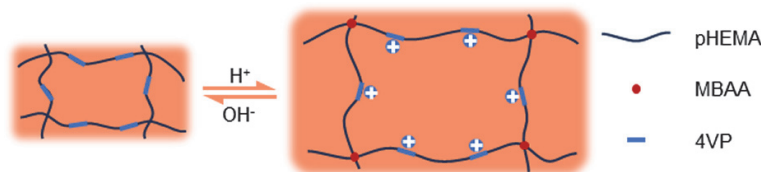


图2 P(HEMA-co-4VP)水凝胶的响应性溶胀行为示意图

2.3 实验仪器与试剂

实验所用仪器和实验所用试剂详见表1、表2。

表1 主要实验仪器

仪器名称	型号	厂家
光学显微镜	MP41	广州明美光电技术
流变仪	MCR302	奥地利Anton Paar GmbH公司
场发射电子显微镜	日立SU8010显微镜	日本日立公司

表2 主要实验药品

试剂名称	纯度	生产厂家
甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
<i>N,N'</i> -亚甲基双丙烯酰胺(MBAA)	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
四乙烯基吡啶(4VP)	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
过硫酸铵(APS)	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
<i>N,N,N',N'</i> -四甲基乙二胺(TEMED)	99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
柠檬酸, 一水	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二水合柠檬酸三钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
甘氨酸	99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氢氧化钠	95%	上海麦克林生化科技股份有限公司
结晶紫	90%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
孟加拉玫瑰红	95%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

2.4 实验步骤

2.4.1 非响应性水凝胶和响应性水凝胶的制备

本实验采用一锅法方式合成了两种凝胶，合成步骤如图3所示。

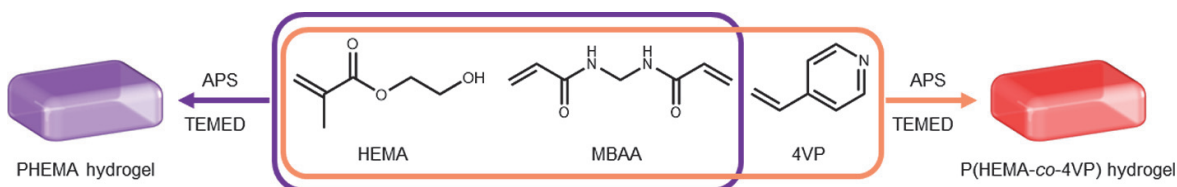


图3 响应性水凝胶和非响应性水凝胶的合成示意图

非响应性PHEMA水凝胶的制备：量取4.2 mL的HEMA，1 mL的0.2 mol·L⁻¹的MBAA，使用去离子水定容至10 mL。充分混匀后，取2 mL倒入直径为2 cm、深1 cm的圆孔聚四氟乙烯模具中。再向孔

中加入20 μL 的APS溶液($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)以及20 μL 的TEMED。摇晃均匀后,在70 $^{\circ}\text{C}$ 环境下静置1 h,溶液会自发聚合成水凝胶。

响应性P(HEMA-*co*-4VP)水凝胶的制备:量取3.46 mL的HEMA,1 mL的0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的MBAA,0.6 mL的4VP,使用去离子水定容至10 mL。充分混匀后,取2 mL倒入直径为2 cm、深1 cm的圆孔聚四氟乙烯模具中。再向孔中加入20 μL 的APS溶液($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)以及20 μL TEMED。摇晃均匀后,在70 $^{\circ}\text{C}$ 环境下静置1 h,溶液会自发聚合成水凝胶。

2.4.2 双层水凝胶的制备

本实验采用两步法合成双层水凝胶,如图4所示,先在模具中合成第一层水凝胶,后在第一层水凝胶上面合成第二层水凝胶。具体操作如下。

第一步:量取4.2 mL的HEMA,1 mL的0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的MBAA,使用去离子水定容至10 mL,作为上层水凝胶的前驱体溶液。量取2 mL的上层水凝胶前驱体溶液置于4 cm \times 2 cm \times 1 cm的正方体聚四氟乙烯模具中,加入20 μL APS溶液($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)以及20 μL TEMED,摇晃均匀后,在70 $^{\circ}\text{C}$ 环境下静置1 h,溶液会自发聚合成水凝胶。

第二步:量取3.46 mL的HEMA,1 mL的0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的MBAA,0.6 mL的4VP,使用去离子水定容至10 mL,作为下层水凝胶的前驱体溶液。量取2 mL置于已聚合好下层水凝胶的聚四氟乙烯模具中,加入20 μL APS溶液($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)以及20 μL TEMED,摇晃均匀后,在70 $^{\circ}\text{C}$ 环境下静置1 h,溶液会自发聚合成水凝胶。

为了呈现更好的视觉效果,将两层水凝胶从肉眼上分辨出来,可在下层水凝胶前驱体溶液中加入结晶紫(0.01%),在上层水凝胶前驱体溶液中加入孟加拉玫瑰红(0.01%)。此步骤也可用其他染色剂,例如炭黑。

聚合完成后,将双层水凝胶小心地从模具中取出,浸泡到去离子水中,多次换水,反复洗涤,去除未反应的单体。然后将水凝胶切割成4 cm \times 0.5 cm \times 0.5 cm或其他形状,制成双层水凝胶驱动器。

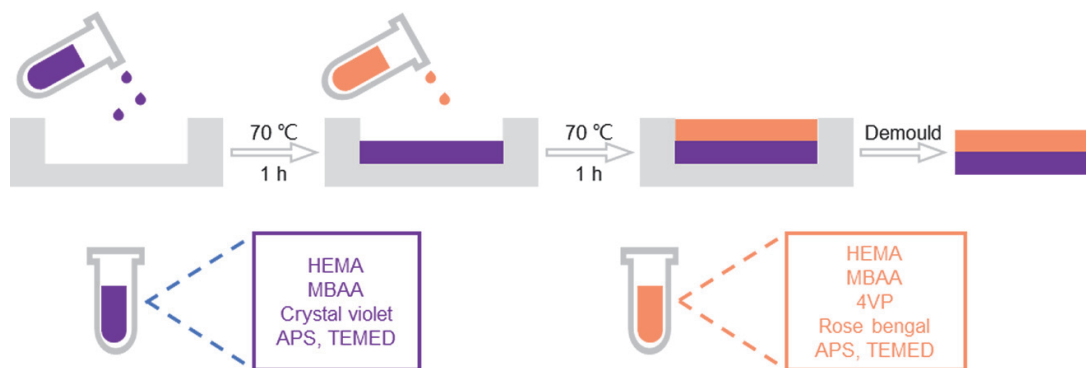


图4 双层水凝胶的合成示意图

2.4.3 水凝胶溶胀实验

事先准备好pH 4的柠檬酸缓冲液($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和pH 10的甘氨酸/氢氧化钠缓冲液($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)以备使用。将制备好的不同形状的水凝胶浸泡到pH 4和pH 10的缓冲液中,每隔12 h换一次缓冲液,确保充分溶胀。当水凝胶的质量不再发生改变时,说明溶胀已到平衡状态。

对于PHEMA水凝胶和P(HEMA-*co*-4VP)水凝胶,在溶胀于缓冲液之前进行拍照和称重记录;当水凝胶的质量不再改变时,再次进行拍照和称重记录。对于双层水凝胶,只进行拍照记录,观察其弯曲程度。

溶胀度的计算:

$$SR = \frac{W_c}{W_i} \quad (1)$$

其中, W_c 是水凝胶在缓冲液中溶胀平衡后的质量(g), W_i 是水凝胶在溶胀之前的初始质量(g)。

2.4.4 水凝胶含水量的测量

对于PHEMA水凝胶和P(HEMA-co-4VP)水凝胶,在不同pH的缓冲液溶胀平衡后,水凝胶的含水量是通过冷冻干燥前后重量差计算得出的,具体公式如下:

$$C_w = \frac{W_s - W_d}{W_s} \quad (2)$$

其中, W_s 是水凝胶在缓冲液中溶胀平衡后的质量(g), W_d 是冷冻干燥后水凝胶的重量(g)。

2.4.5 双层水凝胶弯曲角度的测量

为了定量评估双层水凝胶在不同条件下的弯曲程度,我们在不同时间点记录双层水凝胶的弯曲角度。弯曲角度 θ 的测量方式如图5所示,将双层水凝胶初始状态的弯曲角度定义为 0° ,当双层水凝胶的某一层发生溶胀时,水凝胶的 θ 会发生相应的变化。

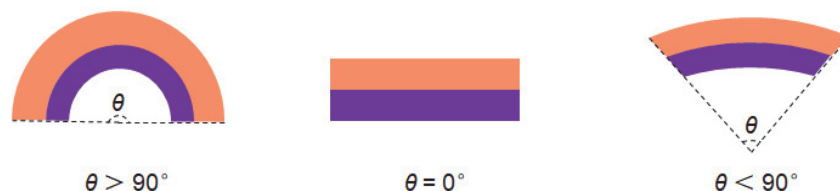


图5 双层水凝胶的弯曲角度示意图

2.5 结果与讨论

2.5.1 响应性水凝胶和非响应性水凝胶在不同pH下的溶胀性质研究

分别合成了非响应性PHEMA水凝胶和响应性水凝胶P(HEMA-co-4VP)水凝胶,如图6所示。两种水凝胶在合成完毕后均呈现白色不透明状,且体积一致。随后将两种水凝胶都浸入pH 4和pH 10的缓冲液中,溶胀平衡后,拍照记录。在酸性条件下,PHEMA的羟基(-OH)可能与氢离子(H^+)结合,增加了其亲水性。这种亲水性增强使得水分更容易被吸引并进入水凝胶内部,从而导致其略有膨胀和

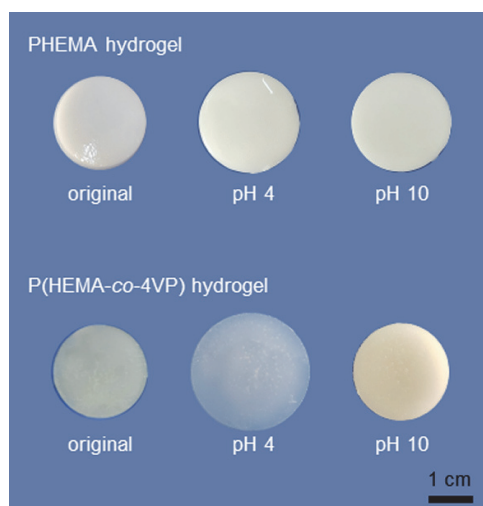


图6 PHEMA水凝胶和P(HEMA-co-4VP)水凝胶在不同状态下的数码照片

吸水。在碱性条件下, PHEMA的行为通常与酸性条件相反。碱性环境中的氢氧根离子(OH⁻)可能会与PHEMA的羟基相互作用, 降低其亲水性。这可能导致水分的排出或减少吸水, 从而使水凝胶收缩^[6]。但是总体来说水凝胶的体积变化并不大, 特别是对于后文中所描述的P(HEMA-co-4VP)水凝胶, 因此还是将其认作为非响应性水凝胶。

对于P(HEMA-co-4VP)水凝胶, 在不同酸碱性的pH缓冲液中具有不同的体积响应行为。因为4VP的吡啶环在酸性条件下会质子化, 从而携带正电荷, 如图1所示, 所以在酸性条件下, 由于静电斥力的存在, 水凝胶的体积会增大。而在pH 10的条件下, 水凝胶并不会受到静电斥力的存在, 因此体积相较于pH 4来说便小的多。以此可将这两种水凝胶用于合成响应性双层水凝胶。

2.5.2 两种凝胶在不同pH下的溶胀结果

在本实验中, 除了用肉眼可以直接观察到溶胀变化外, 也可以通过称重的方式, 将溶胀变化以数据的方式呈现。如图7所示, PHEMA水凝胶的溶胀度在不同pH的条件下变化不大, 均处于1.0–1.5之间, 这说明了其非响应性。而P(HEMA-co-4VP)水凝胶在pH 4的条件下的溶胀度在2.6, 远高于其他条件下的水凝胶, pH 10下的水凝胶并没有受到影响, 证明了其酸碱响应性。

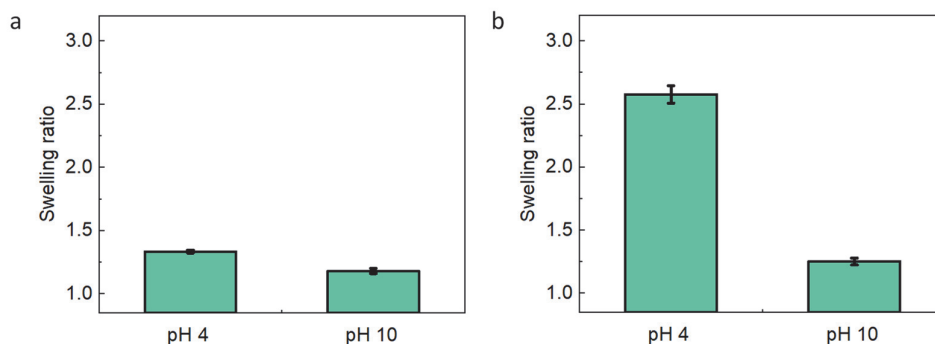


图7 PHEMA水凝胶(a)和P(HEMA-co-4VP)水凝胶(b)在不同pH缓冲液中的溶胀度

2.5.3 两种凝胶在不同pH下的含水量

我们测量了两种水凝胶在不同pH下的含水量, 结果如图8所示。可以看到, pH 4下的P(HEMA-co-4VP)水凝胶含水量明显高于其他条件下的水凝胶。

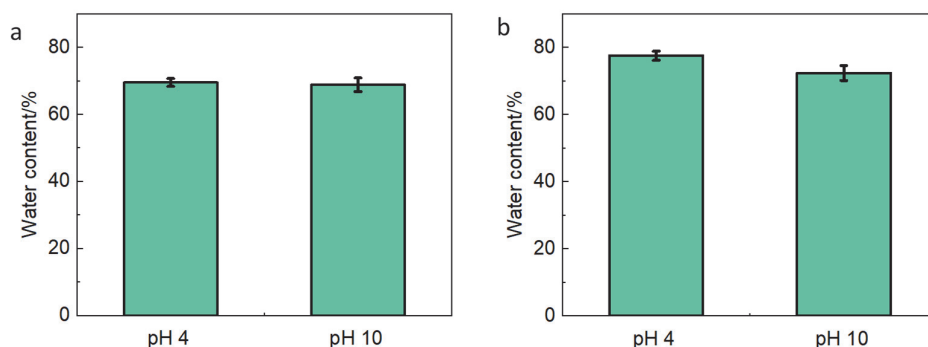


图8 PHEMA水凝胶(a)和P(HEMA-co-4VP)水凝胶(b)在不同pH缓冲液中溶胀平衡后的含水量

2.5.4 两种水凝胶的流变学数据

将两种水凝胶在不同条件下溶胀平衡后, 在固定剪切应变为0.1%、角频率为0.1–100 (rad·s⁻¹),

在震荡模式下测量其储能模量 G' 和损耗模量 G'' ，结果如图9所示。PHEMA水凝胶在分别浸泡在pH 4和pH 10之后， G' 和 G'' 并没有变化，说明PHEMA并没有酸碱响应性。而P(HEMA-co-4VP)水凝胶在分别浸泡在pH 4和pH 10之后， G' 在pH 10条件下为 10^4 Pa，在pH 4条件下略有下降，为 2×10^3 Pa。造成这种现象的原因是在酸性条件下，P(HEMA-co-4VP)水凝胶会因为静电斥力的存在发生溶胀，导致其储能模量有所下降^[17]。

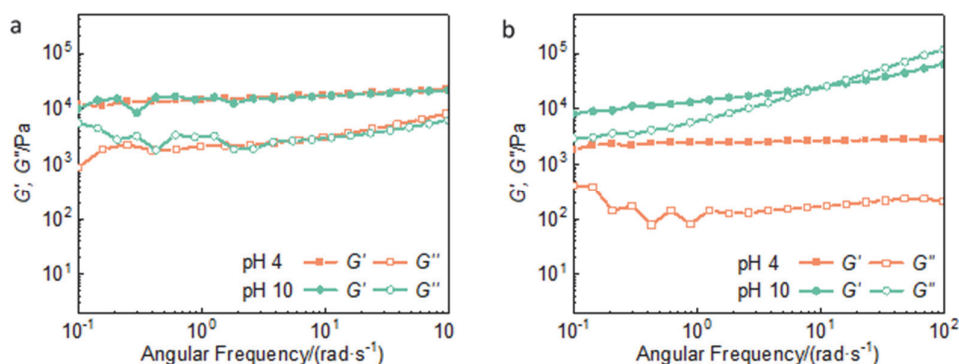


图9 PHEMA水凝胶(a)和P(HEMA-co-4VP)水凝胶(b)在不同pH缓冲液中的流变性能

2.5.5 双层水凝胶的合成及光学显微镜观察

使用层层聚合的方式(图4)合成了双层水凝胶，下层为含有结晶紫的PHEMA水凝胶，上层为含有孟加拉玫瑰红的P(HEMA-co-4VP)水凝胶。在定制的聚四氟乙烯模具中合成后，水凝胶呈现规整的矩形状，如图10a所示。随后，使用光学显微镜放大观察两种水凝胶在界面处的连接情况。如图10b所示，可以清晰地观察到两层水凝胶的界面，并且每一层都会有过渡层，这可能是由于在第二层水凝胶的聚合过程中，两种水凝胶的性质不同导致的。

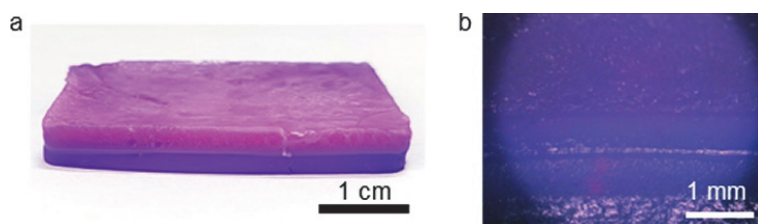


图10 (a) 合成的双层水凝胶的照片；(b) 界面处的光学显微镜观察

2.5.6 双层水凝胶的扫描电子显微镜(SEM)图像

将图10a所示的双层水凝胶进行冻干处理，之后喷Pt，对截面的界面连接处进行观察，结果如图11所示。中间的SEM图像为两层水凝胶的连接处可以观察到界面的存在，且存在着过渡带，这与图10b所示的结果是一致的。左侧的SEM图像为界面上方区域的放大观察，即冻干的P(HEMA-co-4VP)水凝胶；右侧的SEM图像为界面下方区域的放大观察，即冻干的PHEMA水凝胶。P(HEMA-co-4VP)水凝胶的孔径较大，而PHEMA水凝胶形成的网络更紧密，孔径较小。

2.5.7 双层水凝胶的驱动行为

由于上下两层水凝胶对于pH值具有不同的溶胀响应性，因此可以根据溶胀体积的差异，实现弯曲行为。将图10a所示的双层水凝胶切割成 $4\text{ cm} \times 0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 大小，如图12所示。在初始状态下，双层水凝胶呈现笔直状，在浸入pH 4的缓冲液后，由于上层P(HEMA-co-4VP)水凝胶的溶胀度远大于

下层PHEMA水凝胶，因此向PHEMA水凝胶侧弯曲。而pH 10条件下的双层水凝胶虽然呈现弯曲状，但是并没有浸泡在pH 4缓冲液中的水凝胶弯曲程度大，这是由于P(HEMA-co-4VP)水凝胶本身溶胀度大于PHEMA水凝胶所导致的。

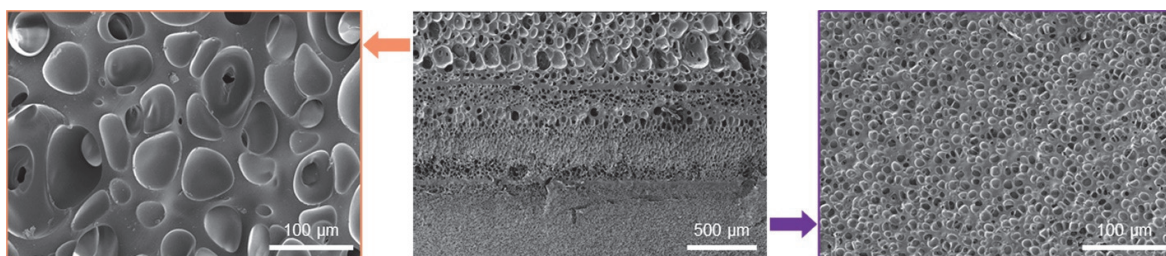


图11 合成的双层水凝胶SEM图像

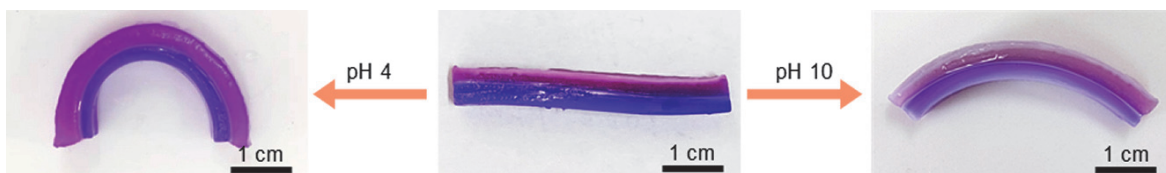


图12 双层水凝胶的刺激响应性驱动行为

2.5.8 双层水凝胶的弯曲角度变化

根据2.4.5小节中弯曲角度的测量方法，在不同时间点测量了双层水凝胶在不同pH缓冲液中弯曲角度，结果如图13所示。随着时间的进行，水凝胶在pH 4条件下的弯曲角度始终大于pH 10，这与图12所示结果一致，且在144 h达到平衡，这是因为水凝胶具有一定的厚度，需要足够的时间才能完全质子化并且完成水分子的交换过程。

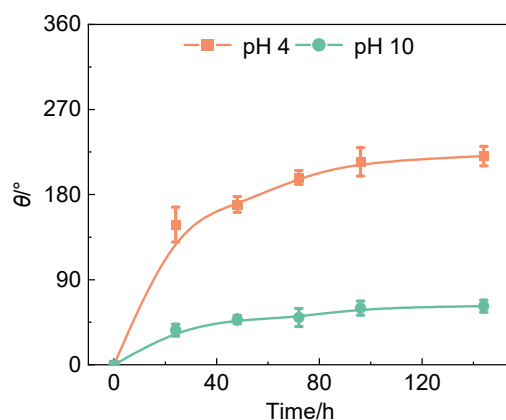


图13 双层水凝胶在不同pH下弯曲角度随时间的变化

3 实验组织运行建议

本实验已拟在化学专业综合化学实验课程中开设。该实验设计内容较多，包括实验原理、实验操作、数据收集和实验结果分析等步骤，共12学时，参与实验的学生为32人，分两个班以两人一组形式进行实验，实验为期2周，具体安排可参考表3。

表3 实验内容与安排

课时安排	课程内容	学时	具体内容
第一周	实验背景、研究现状、实验原理、进度安排	1	展示自然界中植物的弯曲行为, 介绍刺激响应型水凝胶的研究背景, 相关文献介绍, 讲解实验原理及注意事项
	PHEMA水凝胶和P(HEMA-co-4VP)水凝胶的合成与溶胀	2	按照实验步骤, 指导学生配制所需溶液, 合成水凝胶, 以及溶胀实验
	双层水凝胶的合成与溶胀	2	讲解双层水凝胶的合成方法, 指导学生根据层层聚合的方式合成双层水凝胶, 且裁剪成不同的形状, 执行溶胀实验
第二周	双层水凝胶的冻干及溶胀现象记录	1	将溶胀好的水凝胶进行冻干处理, 且记录双层水凝胶的溶胀现象
	溶胀度和含水量的测量	1	在水凝胶充分溶胀之后, 指导学生记录实验现象, 根据相关公式计算溶胀度; 冻干后计算含水量
	流变学测试	2	讲解流变仪的工作原理、测试方法, 指导学生对自己合成的水凝胶进行流变学测试
	SEM测试及作业安排	2	讲解SEM的测试原理, 在指导教师的带领下安排学生观察测试过程以及双层水凝胶的微观形貌; 安排学生汇总实验数据, 完成实验报告撰写
	讲解实验报告	1	根据学生所撰写的实验报告, 讲解在整个实验过程和实验报告中所发现的问题

提示: (1) 进行本综合实验时, 要求学生根据相应的实验方案以小组的方式进行实验, 要求小组成员分工合作; (2) 由于4VP易挥发, 且具有刺激性, 在水凝胶合成时建议在通风橱内进行; (3) 因实验过程中用到的电镜和流变仪较为珍贵, 均需要严格在教师的指导下进行, 注意规范操作; (4) 双层水凝胶所使用的染料及酸碱缓冲液的种类并不固定, 教师可以根据所在实验室的教学条件, 合理进行选用; (5) 在本论文中所展示的驱动行为为条状双层水凝胶的弯曲行为, 为丰富课堂的内容, 教师可以提前准备相应的工具, 将水凝胶裁剪成不同的形状, 比如花朵、蝴蝶, 执行不同形状的驱动行为实验。

4 结语

本论文展示了一个高分子物理化学领域的综合化学实验, 主要包括高分子水凝胶的合成、水凝胶溶胀行为的调控方法、双层水凝胶的驱动行为等。高分子水凝胶是一个热门的研究领域, 在本科阶段或者研究生阶段进行此实验的授课, 有助于学生了解最新的科研动向。本实验兼具理论性和实际性, 且具有发散性, 可培养学生的创新科研思维, 提高学生的实验水平。

参 考 文 献

- [1] Hu, L.; Wan, Y.; Zhang, Q.; Serpe, M. J. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *30*, 1903471.
- [2] Wei, J.; Li, R.; Li, L.; Wang, W.; Chen, T. *Nano-Micro Lett.* **2022**, *14*, 182.
- [3] Kong, X.; Li, Y.; Xu, W.; Liang, H.; Xue, Z.; Niu, Y.; Pang, M.; Ren, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2100416.
- [4] Son, H.; Byun, E.; Yoon, Y. J.; Nam, J.; Song, S. H.; Yoon, C. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9*, 1766.
- [5] Ilami, M.; Bagheri, H.; Ahmed, R.; Skowronek, E. O.; Marvi, H. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2003139.
- [6] Jiang, Z.; Tan, M. L.; Taheri, M.; Yan, Q.; Tsuzuki, T.; Gardiner, M. G.; Diggle, B.; Connal, L. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7049.
- [7] Fusi, G.; Del Giudice, D.; Skarsetz, O.; Di Stefano, S.; Walther, A. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2209870.

- [8] Na, H.; Kang, Y.-W.; Park, C. S.; Jung, S.; Kim, H.-Y.; Sun, J.-Y. *Science* **2022**, *376*, 301.
- [9] Wang, X.; Huang, H.; Liu, H.; Rehfeldt, F.; Wang, X.; Zhang, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, *220*, 1800562.
- [10] Zhao, T.; Tan, Y.; Li, Y.; Wang, X. *J. Colloid Interf. Sci.* **2025**, *677*, 739.
- [11] van Manen, T.; Janbaz, S.; Zadpoor, A. A. *Mater. Today* **2018**, *21*, 144.
- [12] Le, X.; Lu, W.; Zhang, J.; Chen, T. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801584.
- [13] 温杰, 李赞, 胡建华, 崔兴臣, 计志娜, 王铁强. *大学化学*, **2023**, *38* (4), 98.
- [14] 赵婷, 李盼盼, 王旭. *大学化学*, **2023**, *39* (1), 126.
- [15] Dogu, S.; Kilic, M.; Okay, O. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113*, 1375.
- [16] Chouhan, R.; Bajpai, A. K. *J. Nanobiotechnol.* **2009**, *7*, 5.
- [17] Wang, Z.; Zhao, T.; Yang, S.; Meng, Y.; Wang, X. *CCS Chem.* **2024**, *6*, 1951.