#### — ОБЗОРЫ —

УЛК 541.64:539.2

## КОНСТРУИРОВАНИЕ ДВОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК: ОБЗОР НОВЫХ ПОДХОДОВ

© 2022 г. А. В. Шибаев<sup>а,\*</sup>, О. Е. Филиппова<sup>а</sup>

 $^a$  Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2, Россия

\*e-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru Поступила в редакцию 08.12.2021 г. После доработки 17.02.2022 г. Принята к публикации 25.02.2022 г.

В обзоре описаны современные подходы к получению полимерных гидрогелей с высокой механической прочностью, основанные на концепции двойных сеток. Рассмотрены различные типы двойных сеток: ковалентно сшитые сетки; "гибридные" сетки, в которых одна сетка сшита ковалентными связями, а другая — лабильными динамическими связями; а также сетки, для конструирования которых используются лабильные связи в каждой из сеток. Описаны двойные сетки, состоящие из одной полимерной и одной супрамолекулярной сетки, нанокомпозитные двойные сетки, многокомпонентные (тройные, четырехкомпонентные и т.д.) сетки. Рассмотрены преимущества и недостатки новых подходов к конструированию механически прочных двойных сеток.

#### **DOI:** 10.31857/S2308114722200018

## **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время одним из наиболее перспективных полимерных материалов являются гидрогели, построенные на основе двойных полимерных сеток [1—6]. Такие гидрогели обладают выдающимися механическими характеристиками, на несколько порядков превосходящими свойства "традиционных" полимерных гелей, содержащих одну сшитую полимерную сетку. Известно, что гидрогели на основе одной сетки во многих случаях обладают ограниченными механическими свойствами. Их предел прочности на разрыв составляет порядка 10—100 кПа, а энергия разрыва порядка 10—100 Дж/м² [7]. Кроме того, как правило, при увеличении модуля упругости гидрогелей возрастает их хрупкость.

В 2003 году J.Р. Gong и Y. Osada с соавторами [8, 9] предложили способ, позволяющий кардинально улучшить механические свойства гидрогелей. Он заключается в создании так называемых двойных сеток, представляющих собой две взаимопроникающие полимерные сетки с сильно отличающимися свойствами: первая сетка обычно образована сильно сшитым и жестким полиэлектролитом, а вторая — слабо сшитым и гибким незаряженным полимером. При механической деформации происходит разрыв связей (называемых "жертвенными") в первой сетке и ее разрушение, сопровождающиеся значительной диссипацией энергии в достаточно большом объеме,

что препятствует распространению разрыва и разрушению всего геля [10]. Таким образом, разрыв связей в первой сетке позволяет сохранить целостность второй сетки и всего материала в целом. При этом вторая слабо сшитая сетка упруго деформируется и поддерживает эластичность геля [10]. Первая "жертвенная" сетка, как правило, существенно более густо сшита, что и обусловливает ее разрушение при нагрузке в первую очередь.

Применение указанного способа создания двойных сеток позволило добиться значительного увеличения предела прочности на разрыв и энергии разрыва до значений порядка 1—10 МПа и 100—1000 Дж/м² для гидрогелей, содержащих более 85—90% воды. Также показано, что двойные полимерные сетки обладают способностью к большим обратимым деформациям до 200—400%. В некоторых случаях их свойства превосходят даже свойства эластомеров, для которых предел прочности на разрыв составляет более 1 МПа, а энергия разрыва — более 1000 Дж/м².

Двойные сетки являются особым типом взаимопроникающих полимерных сеток, так как они обладают "встроенным" механизмом диссипации энергии, обусловливающим огромные значения механической прочности на разрыв [11]. В то время как в "традиционных" взаимопроникающих сетках обе сетки могут иметь схожую структуру и не отличаться с точки зрения реакции на

механическую деформацию [12], в двойных сетках первая сетка является хрупкой и призвана разрушаться и перераспределять механическое напряжение внутри материала, а вторая сетка эластичной и сильно растяжимой, т.е. должна легко и обратимо деформироваться без разрушения. Часто этого добиваются, используя значительно большие концентрации полимера во второй сетке, чем в первой. Вместе с тем методы получения взаимопроникающих и двойных сеток во многом аналогичны. Так, они могут быть получены двустадийным последовательным синтезом первой и второй сеток. Однако в случае двойных сеток важным условием является набухание синтезированной первой сетки в растворе мономера второй сетки, что приводит к растяжению субцепей в первой сетке и делает ее жесткой и хрупкой. Кроме того, как взаимопроникающие, так и двойные сетки могут быть получены "одностадийным" способом, когда все компоненты для синтеза обоих сеток смешиваются одновременно. Этот способ часто применяется в случае, когда по крайней мере одна из сеток образуется за счет обратимых нековалентных взаимодействий.

Обладая уникальными механическими свойствами, двойные сетки имеют широчайшую перспективу применения в различных областях. Биосовместимые гидрогели на основе двойных сеток рассматриваются в качестве замены поврежденных тканей в организме [2, 13, 14], испытывающих большие и многократные механические нагрузки, в том числе хрящевой ткани суставов [15, 16], а также для регенерации костной ткани [17]. Восприимчивые гели на основе двойных сеток могут быть основой "мягких" манипуляторов для устройств робототехники [18], а двойные сетки с макроскопической анизотропией механических свойств могут быть использованы для создания искусственных мышц [19]. Так как двойные сетки способны к большим обратимым деформациям, они могут выступать в качестве основы носимой электроники [20] и носимых сенсоров [21, 22], прикрепляемых на кожу и способных считывать движения и реакции организма. Описано применение двойных сеток с внедренными квантовыми точками в качестве материалов для создания голографических дисплеев [23]. Двойные сетки все чаще применяются в качестве материалов для 3D-печати [24–26], позволяющих добиться большей прочности напечатанных объектов [27], чем при использовании гидрогелевых чернил, содержащих лишь один полимер. 3D-печать биосовместимых двойных сеток в настоящее время рассматривается как инновационный способ персонализированной регенерации поврежденных тканей в организме [28].

Поскольку двойные сетки широко применяются в различных областях, в последние годы неизменно растет интерес к конструированию и ис-

следованию новых типов двойных сетчатых структур. К настоящему моменту описаны двойные полимерные сетки различной химической структуры, в частности, сетки с разной природой связей между полимерными молекулами. Каждая из сеток в составе двойной сетки может быть сшита прочными ковалентными связями, в таком случае двойные сетки можно назвать "химическими". Если одна из сеток (обычно – первая) сшита "лабильными" динамическими сшивками, способными обратимо разрываться, а вторая сетка сшита прочными ковалентными связями, то двойные сетки называют "гибридными". Наконец, обе сетки могут быть сшиты лабильными (нековалентными или динамическими ковалентными) сшивками. Кроме того, в последние годы появляются новые типы материалов, в основе конструирования которых лежит принцип двойных сеток, например, двойные сетки, состоящие из одной полимерной и одной супрамолекулярной сетки, нанокомпозитные двойные сетки, многокомпонентные (тройные, четырехкомпонентные и т.д.) сетки.

#### КОВАЛЕНТНО СШИТЫЕ СЕТКИ

Первым описанным в литературе примером двойных сеток являются гидрогели поли(2-акриламидо-2-метилпропан сульфокислоты) (ПАМПС) и полиакриламида (ПАА), полученные J.P. Gong и Y. Osada с соавторами [8]. Каждая из указанных сеток была сшита ковалентно при помощи N,N'метиленбисакриламида. Двойную сетку получали в две стадии (схема 1): сначала методом радикальной полимеризации синтезировали первую ковалентно сшитую сетку ПАМПС, ее помещали в раствор второго мономера (акриламида), сшивателя N,N'-метиленбисакриламида и инициатора, в котором сетка набухала, поглощая указанные реагенты, а затем в объеме первой сетки проводили радикальную полимеризацию, в результате чего образовывалась сшитая сетка ПАА, взаимопроникающая с сеткой ПАМПС. Таким способом удалось добиться значительного увеличения механического напряжения, которое гель выдерживал до разрушения при сжатии: для двойных сеток его значение достигало 17.2 МПа, а для аналогичных одиночных сеток ПАМПС и ПАА -0.4и 0.8 МПа соответственно. В той же работе [8] описаны и двойные сетки других полимеров, показывающие аналогичное сильное упрочнение по сравнению с отдельными компонентами: например, гели полиакриловой кислоты и ПАА; гели сополимера 2-акриламидо-2-метилпропан сульфокислоты и 2,2,2-трифторэтилакрилата и ПАА:

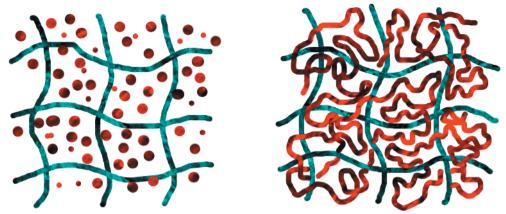


Схема 1. Схема двухстадийного синтеза двойной полимерной сетки.

В работе [8] отмечено, что, несмотря на схожесть процедуры синтеза, двойные сетки принципиально отличаются от широко известных взаимопроникающих сеток [29], которые не обнаруживают столь значительного увеличения механической прочности по сравнению с одиночными сетками. Это происходит вследствие того, что механические свойства двойных сеток не являются простой линейной комбинацией свойств компонентов: первая сетка — жесткая и хрупкая, а вторая — мягкая и растяжимая, в то время как двойная сетка получается жесткой и растяжимой, но не мягкой и не хрупкой, таким образом объединяя в себе именно положительные свойства обеих составляющих.

Позже были получены различные примеры ковалентно сшитых двойных сеток, показывающие аналогичное синергетическое увеличение механических свойств по сравнению с отдельными компонентами [5, 30, 31]. Для многих из них общей чертой является то, что первая сетка обычно образована жестким и сильно сшитым полиэлектролитом. Наличие полиэлектролита необходимо для обеспечения совместимости в системе, поскольку в данном случае сегрегативное фазовое разделение обоих полимерных компонентов приведет к концентрированию противоионов в одной из фаз, что невыгодно с точки зрения их трансляционной энтропии. В первых работах именно полиэлектролит играл роль жертвенного полимера, поскольку он более жесткоцепной и хрупкий. Позднее были получены системы, в которых жертвенным является незаряженный полимер [32]. Такие сетки иногда называют "обратными" двойными сетками.

Гели ПАМПС и ПАА, полученные в работе [8], до настоящего времени остаются одним из примеров двойных сеток с наибольшей механической прочностью. Однако вскоре после их создания стал очевиден существенный недостаток ковалентно сшитых двойных сеток: уже после первой деформации они теряют свои механические свойства из-за необратимого разрыва "жерт-

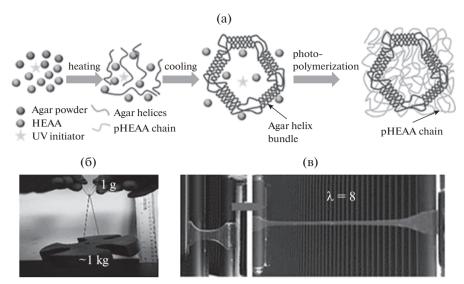
венных" связей и разрушения первой сетки. В результате при второй и последующих деформациях механическая прочность материала оказывается на несколько порядков меньше, чем у исходного геля [33]. В связи с этим следующим этапом стало создание "гибридных" двойных сеток, в которых связи в первой сетке способны обратимо разрываться и рекомбинировать.

## "ГИБРИДНЫЕ" СЕТКИ

В большинстве "гибридных" двойных сеток первая сетка образована за счет лабильных динамических связей, способных к обратимому разрыву и восстановлению, а вторая сшита прочными ковалентными связями. При этом первая сетка может представлять собой как полимерную сетку с лабильными сшивками, так и супрамолекулярную сетку, построенную за счет обратимой агрегации малых молекул.

## "Гибридные" сетки двух полимеров

Одним из первых примеров "гибридных" двойных сеток, описанных в литературе, являются анизотропные сетки поли(додецилглицерил итаконата) и ПАА [34]. В результате самоорганизации молекулы поли(додецилглицерил итаконата) образуют бислои, укладывающиеся параллельно друг другу и образующие макроскопическую ламелярную структуру. Каждый бислой формируется за счет нековалентных взаимодействий - гидрофобного притяжения боковых додецильных заместителей поли(додецилглицерил итаконата). При деформации образца параллельно плоскости бислоев, сопровождающейся их растяжением, происходит разрыв бислоев, однако после снятия нагрузки структура полностью восстанавливается. Таким образом, связи между молекулами додецилглицерил итаконата являются обратимыми "жертвенными" связями, служащими для диссипации энергии. При разрыве бислоев вторая сетка ПАА упруго деформируется и



**Рис. 1.** а — Схематическое изображение методики синтеза гидрогеля на основе двойной сетки агар/поли (N-гидроксиэтил акриламид); б — гель агар/поли (N-гидроксиэтил акриламид) способен выдержать нагрузку, в 1000 раз превышающую его собственный вес; в — гель агар/поли (N-гидроксиэтил акриламид) может растягиваться в  $\sim$  8 раз относительно своей исходной длины. Публикуется с согласия H. Chen, Y. Liu, B. Ren, Y. Zhang, J. Ma, L. Xu, Q. Chen, J. Zheng // Adv. Funct. Mat. V. 27. P. 1703086. © 2017 John Wiley and Sons.

поддерживает целостность геля. Если же образец деформируется перпендикулярно бислоям, то происходит лишь увеличение расстояния между ними, но не разрыв, и вклад в упругость геля вносит лишь сетка ПАА. Вследствие этого двойные сетки поли(додецилглицерил итаконат)/ПАА характеризуются сильной макроскопической анизотропией свойств: при растяжении в одном направлении их модуль упругости, напряжение и деформация при разрыве значительно превышают показатели для одиночной сетки ПАА, а при деформации в перпендикулярном направлении увеличения не наблюдается.

Предложены и исследованы "гибридные" двойные сетки, в которых первая полимерная сетка сшита ионными связями [35-37]. Например, в работе [35] получены гели полисахарида альгината натрия, сшитого ионами кальция, (первая "жертвенная" сетка) и ковалентно сшитого ПАА (вторая сетка). Показано, что они обладают высокой энергией разрыва (до 9 кДж/м<sup>2</sup>), сравнимой с энергией разрыва натурального каучука, и способностью к значительным обратимым деформациям порядка 2000%, значительно превышающим соответствующие значения для однокомпонентных сеток. Кроме того, они могут частично самовосстановливаться после сильных механических воздействий за счет рекомбинации ионных сшивок, разрушенных при деформации. Однако восстановление происходит достаточно медленно (за 1 день) и при повышенной температуре (80°C), что обусловлено сложностью рекомбинации ионных сшивок между молекулами альгината, которые являются кооперативными (они

образованы одновременно десятками ионов [38]). внутри геля ПАА. В работе [35] механические свойства гидрогелей альгинат/ПАА удалось улучшить: были одновременно достигнуты высокие значения энергии разрыва и модуля упругости за счет использования смеси более длинных и более коротких макромолекул альгината, что позволило уменьшить вязкость раствора альгината до образования геля и добиться более плотной ионной сшивки. Показано, что гели альгинат/ПАА, содержащие высокие концентрации (10-30%) растворенного хлорида кальция, не замерзают при охлаждении вплоть до  $-57^{\circ}$ C, и сохраняют способность к растяжению в 4 раза и высокую прочность на разрыв (5 к $\Delta x/M^2$ ), что делает их перспективными для использования в качестве эластичных материалов при чрезвычайно низких температурах [39]. Позднее получены другие аналогичные двойные сетки, например сетки к-каррагинана с ионными сшивками и ПАА [40].

В работах [41, 42] получены гели, в которых первая сетка состоит из полисахарида агарозы, спирали которой агрегируют между собой за счет водородных связей, образуя сшивки; а вторая сетка представляет собой ковалентно сшитый полимер (ПАА или поли(N-гидроксиэтил акриламид). Преимуществом предложенного метода является его простота, заключающаяся в одновременном смешении всех компонентов (агарозы, акриламида, сшивателя — N,N'-метиленбисакриламида, а также фотоинициатора), необходимых для создания двойной сетки. Смесь нагревают и охлаждают, в результате чего образуется сетка агара, а затем проводят фотополимеризацию с образова-

нием сетки ПАА (рис. 1). Это отличает предложенный способ синтеза от большинства двуступенчатых методов, в которых сначала получают первую сетку, а затем ее подвергают набуханию в растворе мономера, формирующего вторую сетку. Такие гели обладают способностью к восстановлению механических свойств, которая, однако, является значительной лишь при высокой температуре (порядка 100°С), превышающей температуру плавления спиралей агара. Позже была продемонстрирована возможность применения сеток агар/NaCl/ПАА в качестве сенсоров деформации, изменяющих электрическое сопротивление при растяжении [43].

В ряде работ предложены двойные сетки, в которых в качестве лабильных сшивок в первой сетке выступают динамические ковалентные связи между борат-ионами и полиолами. Такие связи могут чрезвычайно быстро (за десятки секунд) и полностью восстанавливаться при комнатной температуре [44], что делает их перспективными для получения самовосстанавливающихся двойных сеток. Так, в работе [45] синтезированы гели гидроксипропилгуара, сшитого борат-ионами. (первая сетка) и ковалентно сшитого ПАА (вторая сетка), и показано, что они способны к достаточно быстрому самовосстановлению (за 8 мин при комнатной температуре) и обладают восприимчивостью к рН. Описаны гели поливинилового спирта, сшитого борат-ионами, (первая сетка) и ковалентно сшитого сополимера акриламида с 2-гидроксиэтилметакрилатом [46] или с акриловой кислотой [47] (вторая сетка).

Были предложены гели, в которых в качестве лабильных сшивок в первой сетке короткоцепочечного хитозана [48] или ПВС [49] выступают микрокристаллиты, а второй сеткой является ковалентнтно сшитый ПАА. Гели хитозан/ПАА характеризуются 90%-ным восстановлением механических свойств при выдерживании в течение 4 ч при комнатной температуре.

Таким образом, замена в первой сетке необратимых ковалентных сшивок на лабильные сшивки позволяет придать двойным сеткам способность к восстановлению механических свойств после первой деформации. В качестве лабильных сшивок могут быть использованы гидрофобные агрегаты, ионные связи, агрегаты спиралей, динамические ковалентные связи, микрокристаллиты и т.д.

## "Гибридные" сетки двух полимеров с дважды сшитой первой сеткой

Лабильные динамические связи обычно менее прочные, чем ковалентные, поэтому был предложен способ упрочнения "гибридных" двойных сеток, заключающийся в одновременном исполь-

зовании двух типов лабильных сшивок в первой сетке.

Сшивателями для первой сетки могут служить, например, два типа ионов. В работе [50] показано, что можно добиться увеличения механической прочности сеток альгинат/ПАА, если в качестве сшивателей для альгината использовать одновременно двухвалентные ( $Ba^{2+}$ ) и трехвалетные ( $Fe^{3+}$ ) катионы. В данном случае достигается большая плотность сшивки альгинатной сетки за счет того, что ионы  $Ba^{2+}$  сшивают расположенные подряд G-звенья, а ионы  $Fe^{3+}$  дополнительно образуют ионные сшивки между удаленными друг от друга G-звеньями и M-звеньями.

Перспективно также использование сшивок различной природы в первой сетке. Огромных значений энергии разрыва (до  $18.5 \text{ кДж/м}^2$ ) удалось добиться для сеток к-каррагинан/ПАА с помощью двойного сшивания макромолекул полисахарида за счет электростатического взаимодействия сульфогрупп с ионами  $Zr^{4+}$  и агрегации двойных спиралей [51]. Авторы отмечают, что при использовании других мультивалентных ионов ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , и  $Sm^{3+}$ ) столь эффективного сшивания не наблюдается, что обусловлено сильной координирующей способностью образующегося в растворе иона [ $Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}$ ]<sup>8+</sup> в отношении сульфогрупп и высокой стабильностью получающегося комплекса.

Таким образом, одновременное сшивание первой сетки двумя типами сшивателей — перспективный подход к упрочнению материалов на основе двойных сеток.

## Связанные друг с другом двойные полимерные сетки

Еще одним методом улучшения механических свойств двойных сеток является получение так называемых "связанных" сеток. В работе [52] получены двойные сетки альгината, сшитого ионами  $Fe^{3+}$ , (первая сетка) и ковалентно сшитого сополимера ПАА-полиакриловая кислота (вторая сетка), при этом обе сетки сшиваются друг с другом ионами железа. Обнаружено, что такие сетки характеризуются высокими значениями деформации и напряжения при разрыве (653% и 1.25 МПа соответственно). Стоит отметить, что первые ковалентно сшитые сетки ПАМПС/ПАА, полученные в работе [8], также являются связаннными, как показано в работе [53]. Это происходит из-за того, что после синтеза первой сетки ПАМПС остается некоторое количество молекул сшивателя N,N'-метиленбисакриламида, встроившегося в сетку лишь одним концом, и затем в процессе синтеза второй сетки непрореагировавшие двойные связи могут встраиваться в растущие цепи ПАА, формируя таким образом сшивки между первой и второй сетками. По всей видимости,

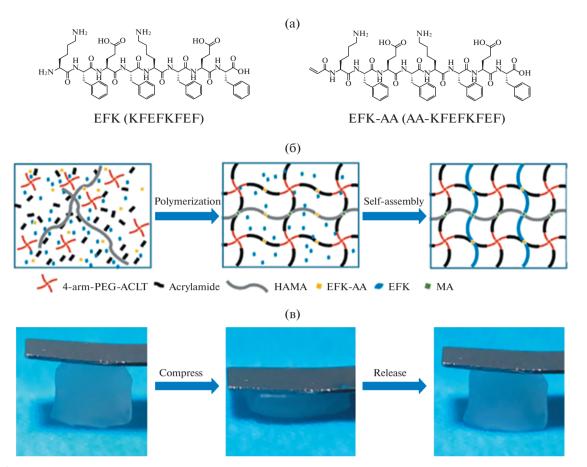


Рис. 2. а — Химическая структура пептида EFK и его акрилового производного EFK-AA; б — процедура синтеза биомиметического гидрогеля на основе двойной сетки, содержащей супрамолекулярную пептидную сетку и ковалентно сшитую сетку ПАА, звездообразного полиэтиленгликоля с акрилатными группами на концах (4-arm-PEG-ACLT) и метакрилсодержащей гиалуроновой кислоты (HAMA); в — сжатие и последующее снятие нагрузки с гидрогеля. Публикуется с согласия L. Li, K. Zhang, T. Wang, P. Wang, B. Xue, Y. Cao, L. Zhu, Q. Jiang // Materials & Design V. 189. P. 108492. © 2020 Elsevier.

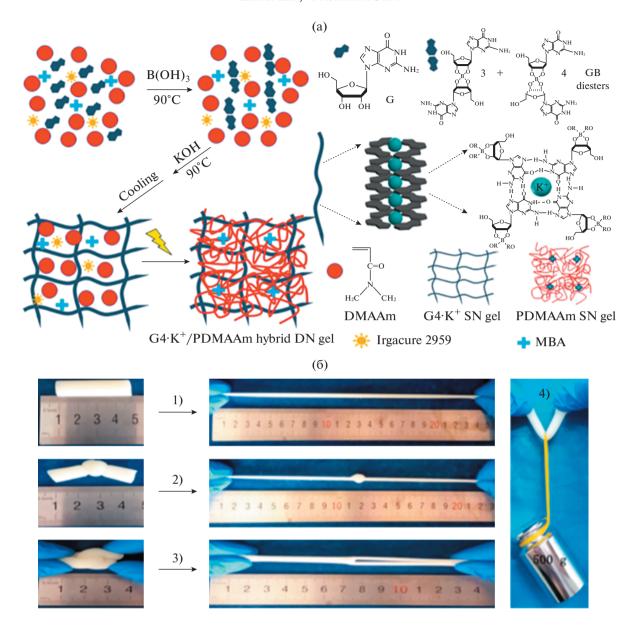
этот факт обусловливает столь высокую механическую прочность ковалентно сшитых сеток ПАМПС/ПАА.

# Сетки, образованные супрамолекулярной и полимерной сетками

Важной задачей является не только усиление механической прочности двойных сеток, но и увеличение скорости восстановления их свойств после деформации. Скорость напрямую связана с быстротой восстановления разорванных "жертвенных" связей в первой сетке. Многие широко используемые типы связей (например, кооперативные ионные сшивки [35], агрегаты спиралей [41], микрокристаллиты [49]) восстанавливаются достаточно медленно и часто при повышенной температуре. В связи с этим альтернативный подход к созданию двойных сеток заключается в использовании не полимерной, а быстро восстанавливающейся супрамолекулярной первой сетки.

Предложены "гибридные" двойные сетки на основе супрамолекулярной первой сетки из фиб-

рилл, образованных агрегацией пептида ЕГК, и второй сетки ковалентно сшитого ПАА [54]. Для них наблюдается чрезвычайно быстрое (за секунды) и полное восстановление механических свойств за счет обратимого разрушения и восстановления фибрилл. Однако полученные сетки обладают достаточно низким пределом прочности (порядка 600 кПа) по сравнению с другими "гибридными" и ковалентно сшитыми сетками. Отмечается, что сборка фибрилл за счет агрегации пептидов воспроизводит принцип построения естественной хрящевой ткани, в связи с чем сетки пептид/ПАА перспективны для замены поврежденных хрящей в организме. В работе [55] получена аналогичная сетка с более сложной структурой. В ней вторая сетка образована сшиванием друг с другом молекул ПАА, метакрилсодержащей гиалуроновой кислоты и звездообразного полиэтиленгликоля с акрилатными группами на концах; а первая сетка построена из пептида EFK и его акрилового производного, которое сшивает две сетки друг с другом (рис. 2).



**Рис. 3.** а — Схема синтеза гидрогеля на основе двойной сетки, содержащей первую супрамолекулярную сетку гуанозина и борат-ионов ( $G4\cdot K+$ ) и вторую сетку поли(N,N'-диметилакриламида); б — механическая прочность двойных сеток  $G4\cdot K+$ /поли(N,N'-диметилакриламид) демонстрируется растяжением на  $\sim 500\%$  без разрыва (I), растяжением при наличии узла (I), растяжением двух зацепленых друг за друга образцов (I) и возможностью удерживать груз массой 500 г. (I). Публикуется с согласия F. Chen, Q. Chen, L. Zhu, Z. Tang, Q. Li, G. Qin, J. Yang, Y. Zhang, B. Ren, J. Zheng // Chem. Mater. V. 30. № 5. P. 1743—1754. © 2018 American Chemical Society.

Показано, что полученная сетка обладает механическими свойствами, схожими с хрящевой тканью, и обеспечивает более высокую выживаемость и лучшую дифференциацию клеток, чем одиночная вторая сетка и одиночная сетка ПАА.

Описаны механически прочные двойные сетки, в которых первая супрамолекулярная сетка образована самосборкой гуанозина и боратионов, а вторая сетка представляет собой ковалентно сшитый поли(N,N'-диметилакриламид) (рис. 3) [56]. За счет обратимого характера связей

в супрамолекулярном компоненте двойная сетка восстанавливает механические свойства за минуты. Созданы двойные сетки низкомолекулярного гелеобразователя холата натрия, формирующего первую супрамолекулярную сетку за счет координационного взаимодействия с ионами La<sup>3+</sup>, и ковалентно сшитого ПАА, образующего вторую сетку [57], которые обладают механическими характеристиками, сравнимыми с механическими характеристиками двойных полимерных сеток. При этом они способны к достаточно быстрому

(за несколько минут) восстановлению механических свойств и имеют ионную проводимость, благодаря чему могут быть использованы как сенсоры деформации при регистрации движений частей человеческого тела, например при дыхании или разговоре [57].

Таким образом, "гибридные" сетки, состоящие из полимерной и супрамолекулярной сеток, являются перспективными для создания материалов, быстро восстанавливающих механические свойства после деформации. Однако они остаются гораздо менее исследованными, чем сетки двух полимеров, вследствие сложности подбора супрамолекулярной сетки, обеспечивающей достаточную механическую прочность.

В литературе представлено большое количество примеров "гибридных" двойных сеток, сочетающих высокую механическую прочность, значительно превышающую механическую прочность компонентов, и способность к частичному или полному восстановлению свойств после деформации вследствие восстановления "жертвенных" связей в первой сетке. В абсолютном большинстве "гибридных" сеток в качестве второй сетки используют ковалентно сшитый ПАА. Это обусловлено тем, что редко сшитые сетки ПАА могут обладать способностью к чрезвычайно большим упругим деформациям вследствие довольно большой длины субцепей, что в сочетании с достаточно хорошими механическими свойствами обеспечивает высокую эластичность двойных сеток. Однако ни для одной из "гибридных" двойных сеток невозможно полное восстановление механических свойств при разрушении ковалентно сшитой второй сетки и полное самозаживление после разрезания. В связи с этим в последние годы начали создавать двойные сетки, построенные полностью на основе лабильных связей.

## ДВОЙНЫЕ СЕТКИ С ДВУМЯ ЛАБИЛЬНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

"Физические" сетки двух полимеров

Первые двойные сетки с нековалентными "лабильными" сшивками в обеих сетках созданы лишь в последние несколько лет [58–60]. Так, в работе [58] получены двойные сетки с нековалентными сшивками на основе полисахарида агара, спирали которого агрегируют между собой за счет водородных связей, сшивая таким образом макромолекулы друг с другом, и гидрофобно модифицированного ПАА, сшитого гидрофобными доменами. Последние образуются за счет агрегации боковых гидрофобных групп, принадлежащих разным макромолекулам гидрофобно модифицированного ПАА. Однако для таких двойных сеток наблюдается лишь частичное восстановле-

ние механических свойств после деформации (на 40%). Это обусловлено тем, что при комнатной температуре восстанавливается лишь вторая сетка гидрофобно модифицированного ПАА, а для восстановления разрушенных связей в первой полисахаридной сетке требуется нагревание до высокой температуры (порядка 100°С), превышающей температуру плавления спиралей агара [41].

### Супрамолекулярная и полимерная сетки

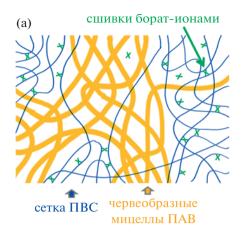
Недавно в качестве супрамолекулярной сетки в составе "физических" двойных сеток предложено использовать сетку из переплетенных червеобразных мицелл поверхностно-активных веществ [61]. Червеобразные мицеллы образованы за счет самоорганизации молекул ПАВ вследствие нековалентных гидрофобных взаимодействий [62]. Благодаря этому они являются динамическими структурами, способными быстро и обратимо разрываться и рекомбинировать. Времена обратимого разрыва и восстановления мицелл обычно составляют порядка 0.1—10 с [63], вследствие чего они могут быть использованы для создания двойных сеток с быстрым восстановлением.

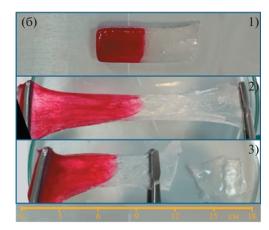
В работе [61] получены двойные сетки, образованные смешанными цилиндрическими мицеллами анионного ПАВ олеата калия и катионного ПАВ н-октилтриметиламмоний бромида, а также молекулами ПВС, сшитыми динамическими ковалентными сшивками при помощи борат-ионов (рис. 4а). Показано, что они обладают значительно улучшенными механическими свойствами по сравнению с исходными компонентами. Так, наблюдается синергетическое возрастание модуля упругости в 27 раз и вязкости в 3400 раз. Данный эффект объясняется микрофазным разделением с образованием доменов, в которых происходит локальное концентрирование ПВС или мицелл ПАВ. Это способствует появлению большего количества контактов между полимерными цепями и динамическому перераспределению боратионов, более плотно сшивающих молекулы ПВС, а также увеличению длины мицелл ПАВ и, как следствие, количества зацеплений между ними.

Вследствие того, что связи в каждой из двух сеток (мицеллярной сетке и сетке ПВС, сшитой борат-ионами) являются динамическими и обратимыми, двойные сетки ПВС/ПАВ обладают способностью к восстановлению механических свойств после сильных сдвиговых деформаций [61], а также к самозаживлению после разрезания пополам (рис. 46).

#### НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СЕТКИ

Кроме концепции двойных сеток, еще одним подходом к повышению прочности полимерных гелей является введение в них наночастиц и полу-





**Рис. 4.** а — Схематическое изображение сетки, образованной молекулами ПВС, сшитыми динамическими ковалентными сшивками при помощи борат-ионов, и цилиндрическими мицеллами ПАВ; б — самозаживление двойной сетки ПВС, сшитой борат-ионами, и смешанных цилиндрических мицелл анионного ПАВ олеата калия и катионного ПАВ *н*-октилтриметиламмоний бромида: две части разрезанного пополам геля приведены в контакт друг с другом (одна часть подкрашена 0.05 мас. % красителя Конго красного) (*I*), растяжение геля через 12 ч (*2*), после самозаживления гель разрывается вне места разреза (*3*). Концентрации компонентов: 2.5 мас. % олеата калия, 0.8 мас. % *н*-октилтриметиламмоний бромида, 4 мас. % ПВС, 0.045 М бората калия.

чение так называемых нанокомпозитных гелей [64, 65]. В последние несколько лет подходы, связанные с созданием двойных сеток и нанокомпозитных гелей, начали комбинировать [66–80]. Исследования проводили по двум основным направлениям: диспергирование наночастиц в двойной сетке [69–77] или введение сетчатой структуры, образованной наночастицами, либо вместо одной из полимерных сеток [78, 79] либо в дополнение к двойной полимерной сетке [80].

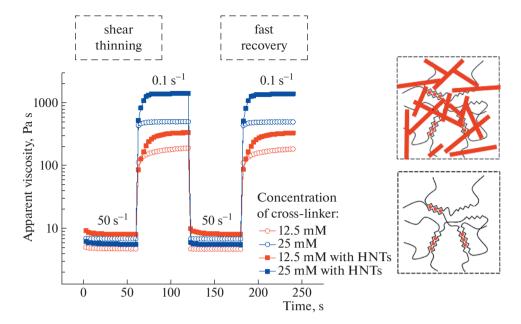
Большинство работ было проведено в рамках первого направления. В этом случае наночастицы, как правило, выступали в роли мультифункционального сшивателя первой полимерной сетки [74]. Нековалентные взаимодействия наночастиц с полимером позволяли восстановить структуру сетки после снятия напряжения. В то же время в работе [70] для повышения прочности наночастицы диоксида кремния ковалентно связывали с полимерными цепями. Для этого поверхность наночастиц модифицировали введением виниловых групп [70], которые вступали в реакцию сополимеризации с мономером 2-акриламидо-2-метилпропан сульфокислоты. Вторая сетка (ПАА) также была ковалентно сшита, что позволило увеличить предел прочности на сжатие до 73 МПа при относительной деформации 0.98. Максимальный эффект наблюдали при введении всего 1 мас. % наночастиц размером 300 нм. Этот эффект был вдвое выше, чем от частиц размером 300 нм, ковалентно не связанных с полимером [70].

В работе [77] исследовали двойные сетки, соединенные друг с другом динамическими ковалентными связями [81], для создания которых к поверхности наночастиц оксида графена присо-

единяли фенилбороновые группы. Они взаимодействовали с диольными группами обеих полимерных сеток (хитозана, модифицированного триэтиленгликолем, и альдегида декстрана) с образованием динамических ковалентных связей, при этом сшивки возникали как внутри каждой из сеток, так и между различными сетками. Дополнительные динамические ковалентные связи появлялись в результате взаимодействия альдегидных групп альдегида декстрана и аминогрупп хитозана. Модуль Юнга таких гелей с несколькими типами лабильных сшивок достигал 88.9 кПа, а предел прочности на сжатие – 48 кПа, что существенно ниже, чем для ковалентных нанокомпозитных двойных сеток. Однако динамические сшивки придали двойной сетчатой структуре способность к самозаживлению и псевдопластичность, что дало возможность использовать их, в частности, для инжектирования.

В исследованиях нанокомпозитных двойных сеток брали различные наполнители, включая диоксид кремния [70, 73, 75], графен [80], оксид графена [72, 74, 77, 78], магнетит [82—84], глину лапонит [68, 69] и галлуазит [79], полисилоксановые наночастицы [71] и т.д. Наполнители имели различную форму: сферическую [70, 73], пластинчатую [68, 69, 72, 77, 78, 80] или стержнеобразную [75, 79]. Заметим, что наиболее сильное влияние на механические свойства гидрогелей следует ожидать от наполнителей в виде длинных волокон [85].

В рамках второго направления исследования нанокомпозитных двойных сеток первой ("жертвенной") сеткой служила сетчатая структура, созданная самими наночастицами. Так, в работе [79]



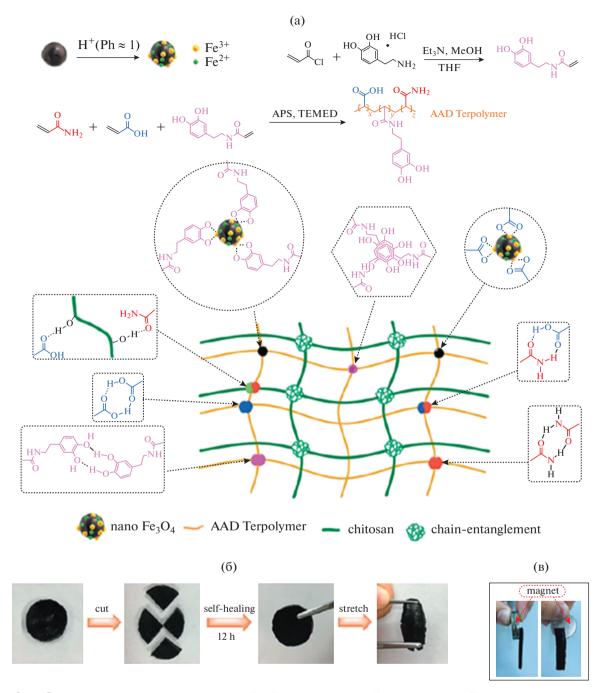
**Рис. 5.** Восстановление вязкости при периодическом изменении скорости сдвига ( $50\,\mathrm{c}^{-1}$  в течение  $60\,\mathrm{c}$ ,  $0.1\,\mathrm{c}^{-1}$  в течение  $60\,\mathrm{c}$  и т.д.) для гидрогелей на основе двойных сеток (заполненные точки), содержащих "мягкую" сетку альгината натрия ( $2.7\,\mathrm{mac}$ . %), сшитого  $12.5\,\mathrm{mM}$  (красные точки) или  $25\,\mathrm{mM}$  (синие точки) хлорида кальция, и "жесткую" сетку перколированных нанотрубок галлуазита ( $5.4\,\mathrm{o}6$ . %), в сравнении с одиночной "мягкой" сеткой (незаполненные символы). Публикуется с согласия Glukhova S.A., Molchanov V.S., Lokshin B.V., Rogachev A.V., Tsarenko A.A., Patsaev T.D., Kamyshinsky R.A., Philippova O.E. // Polymers.  $2021.\,\mathrm{V}.\,13.\,\mathrm{P}.\,4130\,$ ©  $2021\,\mathrm{MDPI}\,\mathrm{AG}.$ 

первая сетка была образована перколированными нанотрубками глины галлуазит, а вторая сетка альгинатом натрия, сшитым ионами кальция. Следует отметить, что нанотрубки также были покрыты цепями адсорбированного альгината. В результате ионы кальция сшивали как свободные цепи альгината, так и цепи, адсорбированные на поверхности нанотрубок. В последнем случае сшивание приводило к упрочнению сетки перколированных нанотрубок. Показано, что введение жесткой сетки из наполнителя в мягкую полимерную сетку вызывает значительное увеличение модуля упругости и предела текучести. В то же время наличие только лабильных сшивок в обеих сетках сделало систему исключительно лабильной. Она текла при воздействии сдвигового напряжения и быстро и полностью восстанавливала свои исходные реологические свойства в покое (рис. 5). Например, полное восстановление вязкости происходило за 18 с. Эти свойства делают предложенную систему перспективной для использования в 3D-печати.

Оригинальный наполнитель был предложен в работе [78]. Он представляет собой сетку, построенную из пластин оксида графена, сшитых друг с другом нитевидными нанокристаллами ксонотлита  $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_2$  за счет образования водородных связей. Данная структура выполняла функцию первой "жертвенной" сетки, в качестве второй сетки выступал ковалентно сшитый  $\Pi AA$ .

Полученная двойная сетчатая структура имела достаточно высокие механические характеристики: предел прочности при растяжении 2.15 МПа и удлинение при разрыве 2750%.

Введение наночастиц в полимерные гели позволяет не только усилить их механические свойства, но и придать им новую функциональность, например восприимчивость к магнитному полю [86, 87]. Существуют лишь несколько работ [82— 84], в которых получены магнитные двойные полимерные сетки. В работе [82] их приготавливали из альгината, сшитого ионами Fe<sup>3+</sup>, и ковалентно сшитого ПАА с внедренными в полимерную сетку наночастицами магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, покрытыми альгинатом. Показано, что такие гели обладают высокой механической прочностью, а также способны изгибаться, менять форму в магнитном поле и двигаться как единое целое под действием магнитного поля. Однако они не обладают способностью к восстановлению механических свойств и не могут самозалечиваться после разрезания из-за наличия ковалентных связей во второй сетке ПАА. В статье [83] получены самозаживляющиеся двойные сетки на основе хитозана и сополимера акриловой кислоты, акриламида и дофамин-функционализированного акриламида (терполимера AAD), в которых хитозан образует сетку зацеплений, в то время как терполимер ААО сшивают наночастицами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, образующими динамические связи с дофаминовыми



**Рис. 6.** а — Схема синтеза гидрогеля на основе двойной сетки, содержащей сетку зацеплений на основе хитозана и сетку сополимера акриловой кислоты, акриламида и дофамин-функционализированного акриламида (терполимера AAD), сшитого наночастицами  $Fe_3O_4$ ; б — самозаживление двойной сетки после разрезания; в — притяжение двойной сетки к магниту. Публикуется с согласия F. Gang, H. Yan, C. Ma, L. Jiang, Y. Gu, Z. Liu, L. Zhao, X. Wang, J. Zhang, X. Sun // Chem. Commun. V. 55. P. 9801. © 2019 Royal Society of Chemistry.

группами (рис. 6). Поскольку все сшивки в системе являются обратимыми, гели обнаруживают способность к самозаживлению, а также имеют сильный отклик на внешнее магнитное поле. Кроме того, полученные двойные сетки показывают хорошую совместимость с клетками, и могут быть использованы для 3D-печати, благодаря чему могут быть применены в биомедицинских

приложениях. Также гели с внедренными магнитными наночастицами особенно перспективны для создания мягких манипуляторов, так как они позволяют управлять работой манипулятора при помощи магнитного поля [88].

Таким образом, введение наночастиц позволяет увеличить механическую прочность двой-

ных полимерных сеток, а также придать им дополнительную восприимчивость ко внешним факторам, что расширяет возможности применения материалов на основе двойных сеток.

#### МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СЕТКИ

В последние несколько лет появились работы, описывающие многокомпонентные (тройные [89-93], четырехкомпонентные и пятикомпонентные [94, 95]) сетки, построенные по принципу двойных сеток. Впервые тройные сетки получены в группе J.P. Gong [89]. В качестве основы для их синтеза использовали полученные незадолго до этого J. P. Gong с соавторами двойные сетки ПАМПС/ПАА [8], в которые в качестве третьего компонента вводили слабо сшитую сетку ПАМПС. Авторами отмечено, что благодаря сочетанию высокой механической прочности и малого коэффициента трения подобные сетки являются перспективными материалами для создания искусственных суставных хрящей. В работе [91] получены тройные сетки, в которых первая жесткая сетка образована гиалуроновой кислотой, а вторая и третья слабо сшитые сетки – ковалентно сшитым полидиметилкриламидом. Такие сетки (как и сетки ПАМПС/ПАА/ПАМПС, описанные в работе [89]) получали трехстадийным методом сначала фотосшиванием получали первую сетку гиалуроновой кислоты, затем ее подвергали набуханию в растворе мономера (диметилакриламида) и сшивателя (N,N'-метиленбисакриламида) и проводили полимеризацию с образованием второй сетки, после чего двойную сетку вновь подвергали набуханию в растворе ДМАА и N,N'-метиленбисакриламида. Затем полимеризацией получали третью сетку. Такой подход позволил увеличить прочность на разрыв по сравнению с аналогичными двойными сетками. В работе отмечается, что принципиально важным фактором для повышения механической прочности является увеличение концентрации мономеров в каждой последующей сетке по сравнению с предыдущей, что делает сетки все более "мягкими" и растяжимыми. Позже при помощи последовательной полимеризации, охлажения и циклов замерзанияоттаивания получены тройные сетки ПАА, желатина [92] или агара [96] и ПВС, сочетающие самозаживление и механические свойства, превышающие соответствующие свойства одиночных и двойных сеток. Наконец, описаны механически прочные тройные сетки со свойством электропроводности, в которых в качестве третьего компонента использовали проводящий полимер поли(3,4-этилендиокситиофен) в комбинации с полистиролсульфонатом натрия [93, 97, 98].

Недавно описаны сетки и с большим количеством компонентов — например, гидрогели, содержащие от одной до четырех сеток  $\Pi AA/N,N'$ -

метиленбисакриламид с одинаковой концентрацией [99], а также гидрогели, включающие от одной до пяти сеток ДМАА / N,N'-метиленбисакриламид с разной концентрацией мономера в диапазоне 1-5 моль/л [94, 100]. Такие гели получали последовательной полимеризацией каждой сетки и ее последующим набуханием в растворе мономера и сшивателя для синтеза следующей сетки. Показано, что напряжение при разрыве возрастает с увеличением количества компонентов. Наиболее механически прочным оказывается гидрогель из пяти сеток ДМАА / N, N'-метиленбисакриламид с концентрацией ДМАА, равной 5 моль/л. Напряжение, деформация и энергия разрыва для него составляют 51 МПа, 88% и 5.5 МДж/м<sup>3</sup>, а модуль Юнга — 2.1 МПа. Механизм упрочнения многокомпонентных сеток аналогичен таковому для двойных сеток – сетки, синтезированные первыми, подвергаются набуханию в растворах мономеров для синтеза последующих сеток, поэтому они являются более жесткими и разрываются, диссипируя энергию. Сетки, синтезированные последними, как правило менее плотно сшиты и эластичны, вследствие чего они удерживают части разрушенных более жестких сеток, препятствуют распространению разрыва и поддерживают форму геля [95].

Таким образом, многокомпонентные сетки позволяют добиться еще большего увеличения прочности, чем двойные сетки, сократив при этом общее содержание полимеров в системе благодаря синергетическому действию компонентов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Концепция гидрогелей на основе двойных полимерных сеток впервые была предложена в 2003 г. [8]. С этого момента в литературе описаны различные принципы конструирования двойных сеток. Первыми исследованы двойные сетки, в которых макромолекулы в обеих сетках сшиты прочными ковалентными связями. Такие химически сшитые сетки характеризуются чрезвычайно высокой механической прочностью, в абсолютном большинстве случаев превосходящей таковую для других типов двойных сеток. Однако они обладают существенным недостатком -"жертвенные" связи в первой сетке разрываются в процессе деформации, в результате чего механические свойства гидрогеля необратимо ухудшаются. Для преодоления этого недостатка предложены "гибридные" двойные сетки, в которых "жертвенные" связи в первой сетке являются динамическими и способными обратимо разрываться и восстанавливаться, в то время как вторая сетка сшита ковалентно [35]. "Гибридные" сетки могут восстанавливать свои механические свойства после сильных деформаций, однако быстрота и степень восстановления зависят от природы

"жертвенных" связей. Так, наиболее широко используемые сшивки, образованные спиралями полисахаридов, восстанавливаются достаточно медленно и чаще всего при повышенной температуре. Соответственно важное направление в данной области — поиск новых принципов конструирования обратимо восстанавливающейся первой сетки, которая сочетала бы достаточную прочность с полнотой и быстротой восстановления. В этом отношении особенно эффективным представляется использование супрамолекулярных сеток, образованных в результате самоорганизации малых молекул.

Одним из перспективных подходов является использование "лабильных" динамических сшивок в обеих сетках [58]. Они придают двойным сеткам свойство самозаживления, что оказывается возможным благодаря восстановлению связей в каждой из двух сеток.

Введение наночастиц в двойные сетки позволяет добиться их существенного упрочнения, а также придать им новую функциональность — например, восприимчивость к магнитному полю [82—84], новые оптические свойства [23, 101] и т.д. Новым интересным подходом служит получение нанокомпозитных двойных сеток с анизометрическими наночастицами для придания материалу механической анизотропии [19].

Большинство опубликованных работ по двойным сеткам сфокусировано на проблеме улучшения их механических свойств. Вместе с тем мало внимания уделяется исследованию их микроструктуры, которая изучена лишь в ограниченном количестве работ методами малоуглового рассеяния нейтронов [102, 103] и сканирующей электронной микроскопии [66, 73, 75]. В связи с этим важным направлением является выяснение вопроса о взаимосвязи микроструктуры двойных сеток (в частности, наличия микронеоднородностей, микрофазного разделения и т.д.) и механических свойств.

Перспективное направление дальнейшего развития концепции двойных сеток — создание тройных полимерных сеток и сеток с еще большим количеством компонентов, содержащих взаимопроникающие сетки с различными свойствами [91, 94]. Такие сетки позволяют добиться еще большего увеличения прочности, чем двойные сетки, сократив общее содержание полимеров в системе благодаря синергетическому действию компонентов. В этом направлении также представляется важным использование описанных выше подходов для создания обратимо восстанавливающейся первой сетки.

Существенное повышение прочности гидрогелей благодаря предложенной концепции двойных сеток позволило существенно расширить области применения гелей в направлениях, которые

раньше были немыслимы для гелей и в которых теперь гидрогели успешно конкурируют с эластомерными материалами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-20133).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tanaka Y., Gong J.P., Osada Y. // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 1.
- Haque M.A., Kurokawa T., Gong J.P. // Polymer. 2012.
  V. 53. P. 1805.
- 3. Gong J.P. // Science. 2014. V. 344. P. 161.
- 4. Johnson J.A., Turro N.J., Koberstein J.T., Mark J.E. // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 332.
- Chen Q., Chen H., Zhu L., Zheng J. // J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. P. 3654.
- Chen Q., Chen H., Zhu L., Zheng J. // Macromol. Chem. Phys. 2016. V. 217. P. 1022.
- 7. Li J., Illeperuma W.R.K., Suo Z., Vlassak J. // ACS Macro Lett. 2014. V. 3. P. 520.
- 8. Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 1155.
- 9. Gong J.P. // Soft Matter. 2010. V. 6. P. 2583.
- 10. Zhao X. // Soft Matter. 2014. V. 10. P. 672.
- 11. *Nakajima T., Gong J.P.* // Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials/ Ed. by *S. Kobayashi, K. Müllen*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2015.
- 12. Sperling L.H. // Interpenetrating Polymer Networks. Advances in Chemistry / Ed. by D. Klempner, L.H. Sperling, L.A. Utracki. Washington: Am. Chem. Soc., 1994. Ch. 1. V. 239.
- 13. Gu Z., Huang K., Luo Y., Zhang L., Kuang T., Chen Z., Liao G. // WIREs Nanomed. Nanobiotechnol. 2018. V. 10. P. e1520.
- Costa A.M.S., Mano J.F. // Eur. Polym. J. 2015. V. 72. P. 344.
- 15. Zhao Y., Nakajima T., Yang J.J., Kurokawa T., Liu J., Lu J., Mizumoto S., Sugahara K., Kitamura N., Yasuda K., Daniels A.U.D., Gong J.P. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 436.
- Means A.K., Shrode C.S., Whitney L.V., Ehrhardt D.A., Grunlan M.A. // Biomacromolecules. 2019. V. 20. P. 2034.
- 17. Guo F., Huang K., Niu J., Kuang T., Zheng Y., Gu Z., Zou J. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 151. P. 1126.
- 18. Yuk H., Lin S., Ma C., Takaffoli M., Fang N.X., Zhao X. // Nature Commun. 2017. V. 8. P. 14230.
- King D.R., Takahashi R., Ikai T., Fukao T., Kurokawa T., Gong J.P. // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. P. 2350.
- Sun H., Zhao Y., Wang C., Zhou K., Yan C., Zheng G., Huang J., Dai K., Liu C., Shen C. // Nano Energy. 2020. V. 76. P. 105035.
- Sun J., Lu G., Zhou J., Yuan Y., Zhu X., Nie J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 14272.
- 22. Tang L., Wu S., Xu Y., Cui T., Li Y., Wang W., Gong L., Tang J. // Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 6655.

- Wang Z., Jia J., Zhu M., Li X., Liu J., Wang Y., Zhong H. // Synth. Met. 2016. V. 222. P. 132.
- 24. *Kunwar P., Ransbottom M.J., Soman P.* // 3D Printing and Additive Manufacturing. 2021. Ahead of print. https://doi.org/10.1089/3dp.2020.0239
- 25. Hong S., Sycks D., Chan H.F., Lin S., Lopez G.P., Guilak F., Leong K.W., Zhao X. // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 4035.
- Guo Z., Xia J., Mi S., Sun W. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2020. V. 6. P. 1798.
- Bakarich S.E., Gorkin III R., in het Panhuis M., Spinks G.M. // Macromol. Rapid Commun. 2015. V. 36. P. 1211.
- Aldana A.A., Houben S., Moroni L., Baker M.B., Pitet L.M. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2021. V. 7. P. 4077.
- 29. Silverstein M.S. // Polymer. 2020. V. 207. P. 122929.
- 30. Myung D., Koh W., Ko J., Hu Y., Carrasco M., Noolandi J., Ta C.N., Frank C.W. // Polymer. 2007. V. 48. P. 5376.
- 31. Weng L., Gouldstone A., Wu Y., Chen W. // Biomaterials. 2008. V. 29. P. 2153.
- 32. Myung D., Koh W., Bakri A., Zhang F., Marshall A., Ko J. // Biomed. Microdevices. 2007. V. 9. P. 911.
- 33. Nakajima T., Kurokawa T., Ahmed S., Wu W.-L., Gong J.P. // Soft Matter. 2003. V. 9. P. 1955.
- 34. Haque M.A., Kurokawa T., Kamita G., Gong J.P. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 8916.
- 35. Sun J.Y., Zhao X., Illeperuma W.R.K., Chaudhuri O., Oh K.H., Mooney D.J., Vlassak J.J., Suo Z. // Nature. 2012. V. 489. P. 133.
- Li J., Illeperuma W.R.K., Suo Z., Vlassak J. // ACS Macro Lett. 2014. V. 3. P. 520.
- 37. *Xin H., Brown H.R., Naficy S., Spinks G.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2016. V. 54. P. 53.
- 38. *Cao L., Lu W., Mata A., Nishinari K., Fang Y. //* Carbohydr. Polym. 2020. V. 242. P. 116389.
- Morelle X.P., Illeperuma W.R., Tian K., Bai R., Suo Z., Vlassak J.J. // Adv. Mater. 2018. V. 30. P. 1801541.
- 40. *Liu S.*, *Li L.* // ACS Appl. Mater. Interfaces 2016. V. 8. P. 29749.
- 41. *Chen Q., Zhu L., Zhao C., Wang Q., Zheng J. //* Adv. Mater. 2013. V. 25. P. 4171.
- 42. Chen H., Liu Y., Ren B., Zhang Y., Ma J., Xu L., Chen Q., Zheng J. // Adv. Funct. Mat. 2017. V. 27. P. 1703086.
- Hou W., Sheng N., Zhang X., Luan Z., Qi P., Lin M., Tan Y., Xia Y., Li Y., Sui K. // Carbohydr. Polym. 2019. V. 211. P. 322.
- 44. Seidi F., Jin Y., Han J., Saeb M.R., Akbari A., Hosseini S.H., Shabanian M., Xiao H. // Chem. Rec. 2020. V. 20. P. 1.
- 45. Zhu J., Guan S., Hu Q., Gao G., Xu K., Wang P. // Chem. Eng. J. 2016. V. 306. P. 953.
- 46. *Dixit A., Bag D.S., Kalra S.J.S.* // Polymer. 2017. V. 119. P. 263.
- 47. Dixit A., Bag D.S., Sharma D.K., Prasad N.E. // Polym. Int. 2018. V. 68. P. 503.
- 48. Yang Y., Wang X., Yang F., Shen H., Wu D. // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 7178.
- 49. *Li J., Suo Z., Vlassak J.J.* // J. Mater. Chem. B. 2014. V. 2. P. 6708.

- Li G., Zhang G., Sun R., Wong C.-P. // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 8538.
- Yu H.C., Li C.Y., Du M., Song Y., Wu Z.L., Zheng Q. // Macromolecules. 2019. V. 52. P. 629.
- Zhang M., Ren X., Duan L., Gao G. // Polymer. 2018.
  V. 153. P. 607.
- 53. Nakajima T., Furukawa H., Tanaka Y., Kurokawa T., Osada Y., Gong J.P. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 2184.
- 54. Sun W., Xue B., Li Y., Qin M., Wu J., Lu K., Wu J., Cao Y., Jiang Q., Wang W. // Adv. Func. Mat. 2016. V. 26. P. 9044.
- Li L., Zhang K., Wang T., Wang P., Xue B., Cao Y., Zhu L., Jiang Q. // Materials Design. 2020. V. 189. P. 108492.
- Chen F., Chen Q., Zhu L., Tang Z., Li Q., Qin G., Yang J., Zhang Y., Ren B., Zheng J. // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 1743.
- Chen F., Tang Z., Lu S., Zhu L., Wang Q., Gang Q., Yang J., Chen Q. // Polymer. 2019. V. 168. P. 159
- Chen Q., Zhu L., Chen H., Yan H., Huang L., Yang J., Zheng J. // Adv. Funct. Mat. 2015. V. 25. P. 1598.
- Gong Z., Zhang G., Zeng X., Li J., Li G., Huang W., Sun R., Wong C.-P. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 24030.
- 60. Алешина А.Л., Шибаев А.В., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 491. С. 64.
- 61. Shibaev A.V., Kuklin A.I., Torocheshnikov V.N., Orekhov A.S., Roland S., Miquelard-Garnier G., Matsarskaia O., Iliopoulos I., Philippova O.E. // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 611. P. 46.
- 62. Dreiss C.A. // Soft Matter. 2007. V. 3. P. 956.
- 63. Oelschlaeger C., Waton G., Candau S.J. // Langmuir. 2003. V. 19. P. 10495.
- 64. Thoniyot P., Tan M.J., Karim A.A., Young D.J., Loh X.J. // Adv. Sci. 2015. V. 2. P. 1400010.
- 65. Da Silva M.A., Dreiss C.A. // Polym. Int. 2016. V. 65. P. 268.
- Gao G., Du G., Cheng Y., Fu J. // J. Mater. Chem. B. 2014. V. 2. P. 1539.
- 67. Choi S., Choi Y., Jang M.S., Lee J.H., Jeong J.H., Kim J. // Adv. Funct. Mater. 2017. V. 27. P. 1703826.
- 68. Chen Y., Song G., Yu J., Wang Y., Zhu J., Hu Z. // J. Mech. Behavior Biomed. Mater. 2018. V. 82. P. 61.
- 69. Fei X., Lin J., Wang J., Lin J., Shi X., Xu S. // Polym. Adv. Technol. 2012. V. 23. P. 736.
- Wang Q., Hou R., Cheng Y., Fu J. // Soft Matter. 2012.
  V. 8. P. 6048.
- 71. Fei R., George J.T., Park J., Grunlan M.A. // Soft Matter. 2012. V. 8. P. 481.
- 72. Li Z., Shen J., Ma H., Lu X., Shi M., Li N., Ye M. // Mater. Sci. Eng. C. 2013. V. 33. P. 1951.
- 73. Wei J., Wang J., Su S., Wang S., Qiu J. // J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. P. 5284.
- 74. *Zhu P., Hu M., Deng Y., Wang C.* // Adv. Eng. Mater. 2016. V. 18, № 10. P. 1799.
- Choi S., Choi Y.-J., Jang M.-S., Lee J.H., Jeong J.H., Kim J. // Adv. Funct. Mater. 2017. V. 27. P. 1703826.
- Chen Y., Song G., Yu J., Wang Y., Zhu J., Hu Z. // J. Mech. Behavior Biomed. Mater. 2018. V. 82. P. 61.

- 77. Tsai T.-Y., Shen K.-H., Chang C.-W., Jovanska L., Wang R., Yeh Y.-C. // Biomater. Sci. 2021. V. 9. P. 985.
- 78. *Li S.*, *Qin H.*, *Zhang T.*, *Cong H.-P.*, *Yu S.-H.* // Small. 2018. V. 14. P. 1800673.
- Glukhova S.A., Molchanov V.S., Lokshin B.V., Rogachev A.V., Tsarenko A.A., Patsaev T.D., Kamyshinsky R.A., Philippova O.E. // Polymers. 2021. V. 13. P. 4130.
- Samadi N., Sabzi M., Babaahmadi M. // Int. J. Biol. Macromol. B. 2018. V. 107. P. 2291.
- Барабанова А.И., Шибаев А.В., Хохлов А.Р., Филиппова О.Е. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 497. С. 33.
- 82. Haider H., Yang C.H., Zheng W.J., Yang J.H., Wang M.X., Yang S., Zrinyi M., Osada Y., Suo Z., Zhang Q., Zhou J., Chen Y.M. // Soft Matter. 2015. V. 11. P. 8253.
- 83. *Gang F., Yan H., Ma C., Jiang L., Gu Y., Liu Z., Zhao L., Wang X., Zhang J., Sun X.* // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 9801.
- 84. Tang J., Qiao Y., Chu Y., Tong Z., Zhou Y., Zhang W., Xie S., Hu J., Wang T. // J. Mater. Chem. B. 2019. V. 7. P. 1311.
- 85. Williams A.H., Roh S., Jacob A.R., Stoyanov S.D., Hsiao L., Velev O.D. // Nat. Commun. 2021. V. 12. P. 2834.
- 86. Philippova O.E., Barabanova A.I., Molchanov V.S., Khokhlov A.R. // Eur. Polym. J. 2011. V. 47. P. 542.
- 87. Shibaev A.V., Smirnova M.E., Kessel D.E., Bedin S.A., Razumovskaya I.V., Philippova O.E. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 1271.
- 88. *Chung H.-J., Parsons A.M., Zheng L.* // Adv. Intelligent Systems. 2021. V. 3. P. 2000186.
- 89. *Kaneko D., Tada T., Kurokawa T., Gong J.P., Osada Y. //* Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 535.

- Argun A., Can V., Altun U., Okay O. // Macromolecules. 2014. V. 47. P. 6430.
- 91. Tavsanli B., Can V., Okay O. // Soft Matter. 2015. V. 11. P. 8517.
- 92. Wang Y., Yan J., Wang Z., Wu J., Meng G., Liu Z., Guo X. // Mater. Lett. 2017. V. 207. P. 53.
- 93. Azar M.G., Dodda J.M., Bělský P., Šlouf M., Vavruňková V., Kadlec J., Remiš T. // Polym. Int. 2021. V. 70. P. 1523.
- 94. Panteli P.A., Patrickios C.S. // Macromolecules. 2018. V. 51. P. 7533.
- 95. Panteli P.A., Patrickios C.S. // Gels. 2019. V. 5. P. 36.
- Zhuang Z., Wu L., Ma X., Diao W., Fang Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. P. 46847.
- Dai T., Qing X., Lu Y., Xia Y. // Polymer. 2009. V. 50. P. 5236.
- 98. Kishi R., Kubota K., Miura T., Yamaguchi T., Okuzaki H., Osada Y. // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 736.
- Es-Haghi S.S., Weiss R.A. // Macromolecules. 2016.
  V. 49. P. 8980.
- 100. Panteli P.A., Patrickios C.S., Constantinou M., Constantinides G. // Macromol. Symp. 2019. V. 385. P. 1800201.
- 101. Xie S., Ren B., Gong G., Zhang D., Chen Y., Xu L., Zhang C., Xu J., Zheng J. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. P. 2774.
- 102. Tominaga T., Tirumala V.R., Lin E.K., Gong J.P., Furu-kawa H., Osada Y., Wu W.-L. // Polymer 2007. V. 48. P. 7449.
- Tominaga T., Tirumala V.R., Lee S., Lin E.K., Gong J.P., Wu W.-L. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 3903.