

可降解聚脲氨酯材料的设计研制及其 3D 打印

吴琪琳¹, 陈闻一^{1,2}, 游正伟^{1,2}

(1. 东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201600)

(2. 功能材料研究中心 中国纺织工程学会柔性电子生物医用纺织材料科研基地 上海纳米生物材料与再生医学工程技术研究中心, 上海 201600)

摘要: 针对生物医学应用, 研制了一种新型的具有良好降解性和可 3D 打印的聚脲氨酯材料——聚脲氨酯。通过聚己内酯二醇、丁二酮肟和异佛尔酮二异氰酸酯的两步缩聚反应制备得到了可降解的聚己内酯基聚脲氨酯材料(PCL-PU)。利用傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、凝胶渗透色谱分析、热重分析、差示扫描量热法、流变学测试、体外酶促降解实验、单轴拉伸试验和压缩试验等分析测试方法对 PCL-PU 的分子结构和性能进行了表征。研究结果表明, 成功合成了聚己内酯基聚脲氨酯材料, 该材料具有良好的热稳定性、可降解性和力学性能, 体外降解 7 d 后该材料的降解率可达 $(44.3 \pm 12.9)\%$ 。同时, PCL-PU 具有良好的加工性能, 在 99 °C 时可方便快捷地 3D 打印。该材料有望应用于组织工程支架等生物医学领域。

关键词: 聚脲氨酯; 聚己内酯; 可降解; 3D 打印; 生物医用材料

中图分类号: O633 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)04-0314-06

引用格式: 吴琪琳, 陈闻一, 游正伟. 可降解聚脲氨酯材料的设计研制及其 3D 打印[J]. 中国材料进展, 2023, 42(4): 314-319.

WU Q L, CHEN W Y, YOU Z W. Design, Development and 3D Printing of Biodegradable Poly(Oxime Urethane) Material[J]. Materials China, 2023, 42(4): 314-319.

Design, Development and 3D Printing of Biodegradable Poly(Oxime Urethane) Material

WU Qilin¹, CHEN Wenyi^{1,2}, YOU Zhengwei^{1,2}

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201600, China)

(2. Shanghai Engineering Research Center of Nano-Biomaterials and Regenerative Medicine, Research Base of Textile Materials for Flexible Electronics and Biomedical Applications, China Textile Engineering Society, Institute of Functional Materials, Shanghai 201600, China)

Abstract: A novel polyurethane material—poly(oxime urethane), which with good degradability and 3D printing ability, was developed for biomedical applications. The biodegradable polycaprolactone based poly(oxime urethane) (PCL-PU) was synthesized by two-step polycondensation of polycaprolactone diol, isophorone diisocyanate and dimethylglyoxime. The structure and properties of PCL-PU were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (¹H-NMR), gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), rheological measurement, enzymatic degradation test, uniaxial tensile test and compression test. The results showed that PCL-PU was successfully synthesized. PCL-PU possessed good thermal stability, degradability and mechanical properties. After degradation for 7 d, the degradation rate of PCL-PU reached $(44.3 \pm 12.9)\%$. At the same time, PCL-PU possessed good processibility and could be readily 3D printed at 99 °C. This material was expected to be applied in the field of biomedicine such as tissue engineering scaffolds.

Key words: polyurethane; polycaprolactone; biodegradable; 3D printing; biomedical materials

收稿日期: 2022-02-15 修回日期: 2022-08-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52173117); 上海市自然科学基金项目(20ZR1402500)

第一作者: 吴琪琳, 女, 1970 年生, 教授, 博士生导师

通讯作者: 游正伟, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师,

Email: zyou@dhru.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202202016

1 前言

3D 打印作为一种新型的增材制造技术, 因成型快速简单、可个性化定制的特点能满足精准医学的需求, 受

到了广泛的关注^[1-3]。比如在组织和器官再生领域,3D打印不仅可以构建与患者受损病变部位精确匹配的器械,还能调控打印参数、材料和细胞类型,实现对组织工程支架结构和性能的优化,改善组织修复功能,因此,该技术在医学领域具有良好的应用前景^[3-5]。

随着3D打印技术的发展,开发适合打印的医用新材料逐渐成为人们关注的重点^[6]。聚氨酯作为应用广泛的生物医用材料之一,具有可调的化学结构及力学性能^[7,8],是理想的3D打印材料。目前,聚氨酯材料可用作医用导管^[9]、小口径血管^[10]、组织工程支架^[11,12]等。近年来,出现了一种新型聚氨酯材料——聚脲氨酯材料,在防护材料^[13,14]、柔性电子^[15]、胶粘剂^[16]等领域具有广泛的应用^[17]。脲氨酯基团($-\text{NHCOON}=\text{C}-$)是由脲与异氰酸酯经过缩聚反应产生的。脲氨酯键具有动态性,发生解离后产生的脲和异氰酸酯又能重新结合形成脲氨酯基团。目前,有关聚脲氨酯的生物医学应用较少。Jiang等^[18]将聚脲氨酯材料用于动脉瘤治疗,利用物理包覆作用抑制动脉瘤生长,为动脉瘤治疗提供了新的治疗方案。然而,目前研究的聚脲氨酯材料大多是交联结构,加工难度较大,并且对聚脲氨酯的降解性研究不足。

因此,本文以聚己内酯二醇、丁二酮脲和异佛尔酮二异氰酸酯为原料合成了一种线性结构的聚脲氨酯,使之满足3D打印的要求,并且该材料还具有良好的生物可降解性,植入体内后可避免二次手术取出。

2 实验

2.1 主要试剂

聚己内酯二醇($M_n = 2000 \text{ g/mol}$)购自美国Sigma-Aldrich公司;异佛尔酮二异氰酸酯(99%)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;丁二酮脲($\geq 98.0\%$)购自国药集团

化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(99.8%)购自百灵威科技有限公司;二月桂酸二丁基锡(95%)购自阿达玛斯贝塔(上海)公司;脂肪酶($\geq 20000 \text{ U/g}$)购自阿达玛斯贝塔(上海)公司;磷酸缓冲盐溶液(PBS, $\text{pH} = 7.4$)购自美国Thermo Fisher Scientific公司。四氢呋喃(99.8%)购自国药集团化学试剂有限公司;乙醚(99.7%)购自国药集团化学试剂有限公司。

2.2 聚己内酯基聚脲氨酯的制备

采用两步法合成聚己内酯基聚脲氨酯(PCL-PU)。首先,在100 mL单口茄形烧瓶中装入已称量好的软段聚己内酯二醇(3.00 g, 1.5 mmol),油浴110 °C加热2 h,除去二元醇中的水分。而后,待油浴温度下降至70 °C,在 N_2 氛围下加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, 0.6668 g, 3 mmol)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 3 mL)、二月桂酸二丁基锡(0.02 g),300 r/min磁力搅拌4 h后得到预聚体。接着,再逐滴加入溶解在N,N-二甲基甲酰胺(6 mL)中的扩链剂丁二酮脲(DMG, 0.1742 g, 1.5 mmol),继续搅拌16 h后,向反应产物溶液中加入乙醚(50 mL),并不断搅拌,获得白色沉淀。在白色沉淀中加入四氢呋喃(5 mL)并将其溶解,之后继续加入乙醚(50 mL)再次沉淀纯化。如此重复两次,将沉淀物放入烘箱,50 °C下抽真空,除去溶剂,即可得到PCL-PU。反应过程如图1所示,其中,聚己内酯二醇、异佛尔酮二异氰酸酯与丁二酮脲的物质的量的比为1:2:1。

2.3 聚己内酯基聚脲氨酯的结构表征

采用核磁共振波谱仪(Avance 400, Bruker)对PCL-PU的结构进行表征,选用氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6)作为溶剂。采用傅里叶变换红外光谱分析仪(Nicolet 8700, Thermo Scientific)对PCL-PU的基团进行表征,选择衰减全反射法(attenuated total reflection, ATR)进行测试,扫

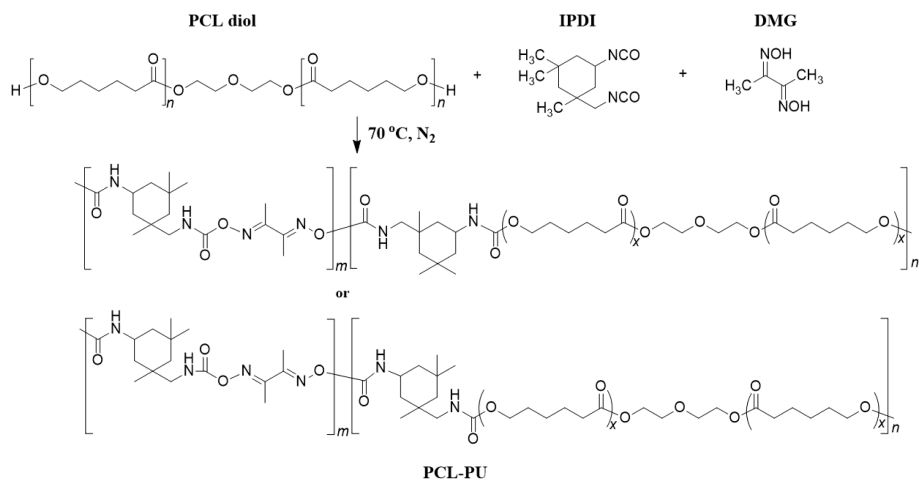


图1 PCL-PU的合成线路

Fig. 1 Synthesis route of PCL-PU

描次数为 64 次, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 光谱扫描范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。采用凝胶渗透色谱仪(BI-MWA, Brookhaven)对 PCL-PU 的分子量进行测试, 选用六氟异丙醇作为流动相。

2.4 聚己内酯基聚脲氨脂的热学性能表征

取 10 mg 合成的 PCL-PU 放入热重分析仪(TGA 8000, PerkinElmer)中, 在 N_2 氛围下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 50 升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

根据热重测试结果, 利用差示扫描量热仪(DSC 4000, 珀金埃尔默仪器有限公司)测定 DSC 曲线, 在 N_2 氛围下, 先降温到 $-60\text{ }^\circ\text{C}$, 接着以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 3 min, 消除热历史。再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率从 200 降至 $-60\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $-60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 3 min, 之后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.5 聚己内酯基聚脲氨脂的流变学测试

采用旋转流变仪(MCR302, 安东帕上海商贸有限公司)测试 PCL-PU 的流变性能。在温度范围为 $25\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 固定频率为 0.5 rad/s , 固定应变为 1% 的条件下进行温度扫描。同时, 在 $99\text{ }^\circ\text{C}$ 温度条件下, 在 $0.01\sim 1\text{ s}^{-1}$ 范围内测试了不同剪切速率下 PCL-PU 样品的粘度。

2.6 聚己内酯基聚脲氨脂的体外酶促降解实验

体外酶促降解实验是将充分干燥的 PCL-PU 薄膜制成质量约为 25 mg 的样品, 编号并称重, 记录薄膜的初始质量 M_0 。将其浸泡于 1 mL 含脂肪酶的 PBS 缓冲溶液(浓度为 200 U/mL)中, 在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行降解实验。分别在 1, 3, 5 和 7 d 取出样品, 将样品用去离子水冲洗干净, 进行冷冻干燥处理。对冷冻干燥后的 PCL-PU 样品进行称重, 记录降解后质量 M_t , 降解率($\%$) = $\frac{M_0 - M_t}{M_0} \times 100\%$

100%, 每组实验做 3 个平行样品, 并绘制降解率-时间变化曲线。其中, 含脂肪酶的 PBS 缓冲溶液配置过程如下。在 1 mL PBS 缓冲溶液装入称量好的 10 mg 脂肪酶, 不断振荡使脂肪酶溶解, 即可配成含脂肪酶的 PBS 缓冲溶液(浓度为 200 U/mL), 并且每隔一天重新配制一次。

2.7 聚己内酯基聚脲氨脂的力学性能测试

使用万能力学测试机(Exceed E42, MTS, 100 N)对 PCL-PU 的力学性能进行评估。在单轴拉伸测试中, 将 PCL-PU 薄膜切割成总长为 35 mm, 端部宽度为 6 mm, 中间平行部分宽度为 2 mm, 厚度约为 0.5 mm 的哑铃型样条, 以 $10\text{ mm}/\text{min}$ 的拉伸速率进行测试。在单次压缩测试中, 将 PCL-PU 薄膜裁剪成直径为 10 mm 的圆形样品, 将 3~4 个样品叠加测试。设置压缩应变为 20%, 以 $10\text{ mm}/\text{min}$ 的压缩速率进行测试。每组测试做 3 个平行样品。

2.8 3D 打印聚己内酯基聚脲氨脂

利用生物 3D 打印机(GeSim BS 4.2, GeSim)的气动模式进行 PCL-PU 的打印。选用规格为 0.84 mm 的塑钢喷嘴, 设定加热温度为 $99\text{ }^\circ\text{C}$, 加热时间为 5 min。3D 打印参数“Speed”设置为 3.00 mm/s , “Pressure”设置为 500 kPa。

3 结果与讨论

3.1 聚己内酯基聚脲氨脂的分子结构

对制备出的 PCL-PU 的化学结构进行了表征分析。图 2a 为 PCL-PU 的核磁共振氢谱图, 从图中可以看出 $\delta = 1.99\text{ ppm}$ 处的峰为丁二酮脲单元中甲基基团上 H 原子的化学位移, 相较于原料丁二酮脲中 H 原子的化学位移 $\delta = 1.92\text{ ppm}$ 产生了偏移, 说明丁二酮脲中的羟基基团与异佛尔酮二异氰酸酯中的异氰酸酯基基团发生了反应, 使甲基上的 H 原子化学环境发生了改变, 由此产生了化学位移的偏移。 $\delta = 7.40$ 和 6.91 ppm 处的峰为脲氨酯基团氮上 H 原子的化学位移。

图 2b 为 PCL-PU 的傅里叶变换红外光谱图。谱图中 960 cm^{-1} 处的吸收峰对应丁二酮脲单元中 N—O 的伸缩

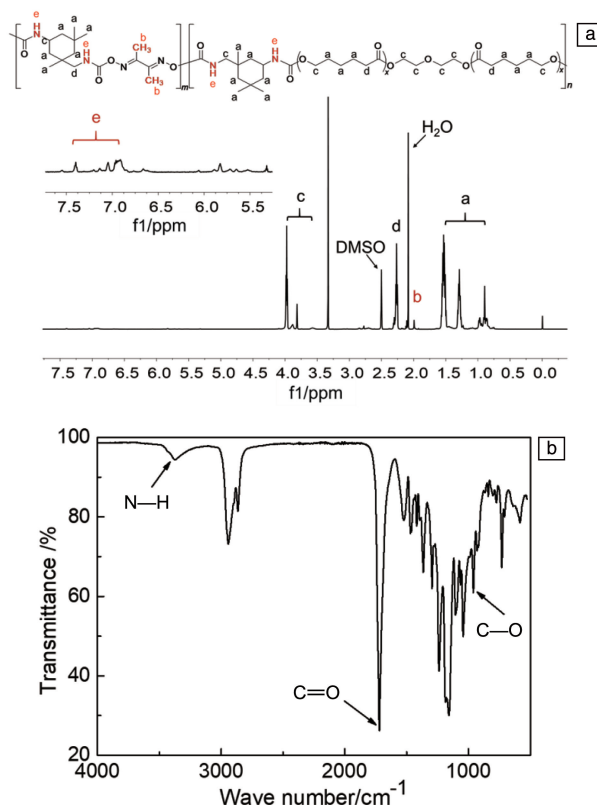


图2 PCL-PU 的核磁共振氢谱图(a)和傅里叶变换红外光谱图(b)
Fig. 2 Nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) spectrum (a) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectrum (b) of PCL-PU

振动; 3270 cm^{-1} 处的吸收峰对应氢键结合的 N—H 键的伸缩振动; 1720 cm^{-1} 处的吸收峰对应酯键 ($-\text{COO}-$) 中羰基的伸缩振动, 上述结果表明脲氨酯基团 ($-\text{NHCOON}=\text{C}-$) 的生成。而在 $2275\sim 2240\text{ cm}^{-1}$ 处不存在异氰酸酯基团 ($-\text{NCO}$) 对应的特征峰, 说明异氰酸酯基团已完全反应。同时, 不存在 3600 cm^{-1} 处的羟基 ($-\text{OH}$) 特征峰, 表明软段聚己内酯二醇已完全参与反应。

同时, 利用凝胶渗透色谱表征了合成的 PCL-PU 的分子量, 所得 PCL-PU 的数均分子量 $M_n = 10.4\text{ kDa}$, 重均分子量 $M_w = 20.1\text{ kDa}$, 分散性指数 $PDI = 1.93$ 。

3.2 聚己内酯基聚脲氨酯的热学性能

图 3a 为 PCL-PU 的热重曲线, 可以看出 PCL-PU 的分解起始温度 ($T_{5\%}$) 为 $287.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在高于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时曲线有明显的加速失重现象。以上结果说明 PCL-PU 在通常的生物医学应用的温度范围内热学性能稳定。

图 3b 为 PCL-PU 的 DSC 曲线, 从曲线可以看出, 第一次升温时, 在 $46.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处可观测到熔融峰。但在冷却和第二次升温过程中未出现明显的结晶峰和熔融峰。说明 PCL-PU 具有结晶的能力, 但是结晶速率较慢。

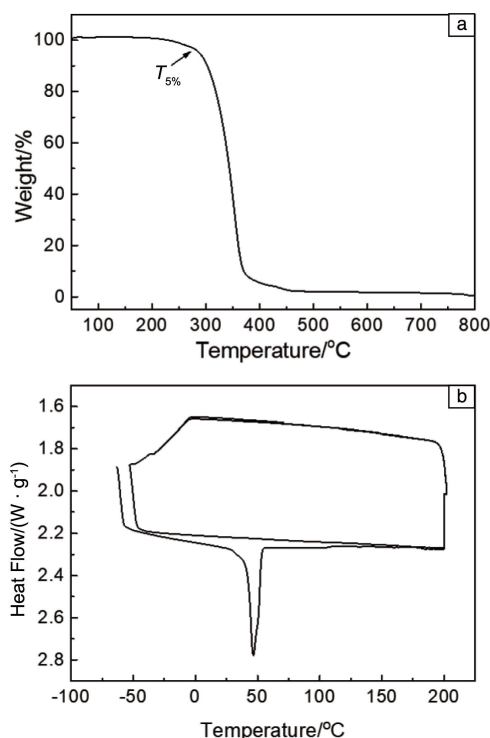


图3 PCL-PU 的热重曲线(a)和差示扫描量热曲线(b)

Fig. 3 Thermogravimetric analysis (a) and differential scanning calorimetry (b) curves of PCL-PU

3.3 聚己内酯基聚脲氨酯的流变性能

通过流变学测试, 研究了 PCL-PU 的流变性能和 3D

打印条件。

图 4a 为 PCL-PU 的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随温度变化的曲线, 从图中可以看出, 在室温下 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) G' 大于 G'' , PCL-PU 主要表现为弹性。随着温度升高, PCL-PU 的 G' 和 G'' 均呈下降趋势, 二者在 $36.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 相交, 此后 G' 小于 G'' , PCL-PU 主要表现为粘性。

图 4b 为固定温度 ($99\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下 PCL-PU 的粘度随剪切速率的变化曲线。由于后续 3D 打印所用为气动打印模式, 压力较小, 在 $36.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时材料粘度偏高难以顺利挤出。如图所示, 在 $99\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 材料粘度约为 $2.9 \times 10^4\text{ Pa} \cdot \text{s}$, 且随着剪切速率的增加, PCL-PU 的粘度呈下降趋势。因此, PCL-PU 聚合物在 $99\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下表现出良好的打印性。

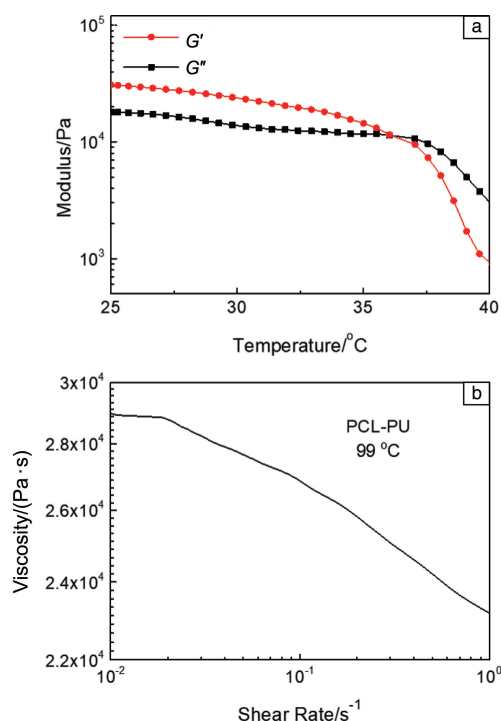


图4 PCL-PU 的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 随温度变化的曲线 (a) 和 $99\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下粘度随剪切速率变化的曲线 (b)

Fig. 4 Temperature-dependent curves of storage modulus (G') and loss modulus (G'') of PCL-PU (a) and curve of the viscosity of PCL-PU as a function of shear rate at $99\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)

3.4 聚己内酯基聚脲氨酯的力学性能

PCL-PU 的力学性能通过单轴拉伸试验和压缩试验来评价。

图 5a 为拉伸断裂应力-应变曲线。PCL-PU 材料拉伸强度为 $(3.1 \pm 0.1)\text{ MPa}$, 拉伸弹性模量为 $(96.1 \pm 9.9)\text{ MPa}$, 断裂伸长率为 $(9.1 \pm 2.4)\%$ 。

图 5b 为 PCL-PU 单次压缩的应力-应变曲线, 在压缩形变 20% 时, PCL-PU 材料压缩应变为 $(0.7 \pm 0.1)\text{ MPa}$, 压缩模量为 $(5.1 \pm 0.1)\text{ MPa}$ 。

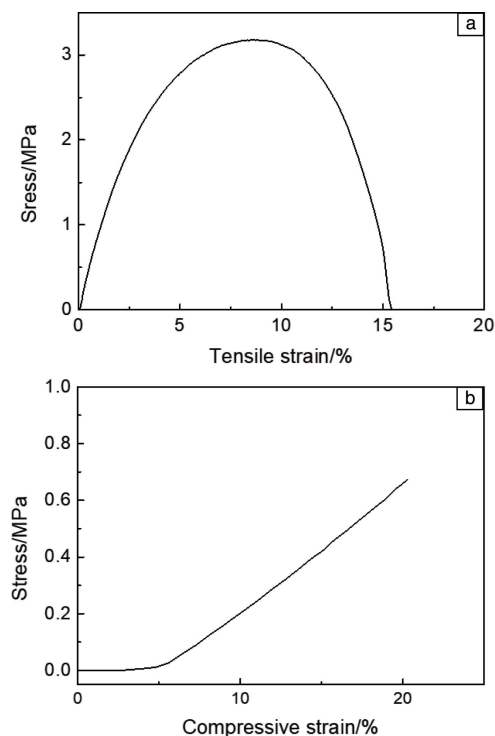


图 5 PCL-PU 的单轴拉伸断裂(a)和单轴压缩(b)应力-应变曲线
Fig. 5 Typical stress-strain curves of simple tensile test (a) and simple compressive test (b) of PCL-PU

3.5 聚己内酯基聚脲氨酯的降解性能

可降解材料在生物医学领域应用广泛。PCL-PU 是线性的脂肪族聚脲氨酯，同时选用可降解的聚己内酯二元醇片段来构建聚脲氨酯，从而赋予 PCL-PU 生物降解性。利用脂肪酶的酶促降解试验来研究 PCL-PU 的生物降解性能，以 PCL-PU 在酶促降解前后的质量变化来评价 PCL-PU 的可降解性。图 6 为 PCL-PU 的质量降解率曲线。从图中可以看出，PCL-PU 具有良好的体外酶促降解性能，7 d 后 PCL-PU 的质量降解率为 $(44.3 \pm 12.9)\%$ 。

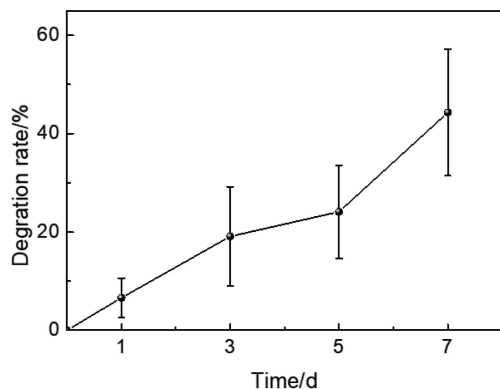


图 6 PCL-PU 的质量降解率曲线(37 °C, 脂肪酶浓度为 200 U/mL)
Fig. 6 The mass loss of PCL-PU with degradation time (37 °C, Lipase concentration of 200 U/mL)

3.6 3D 打印聚己内酯基聚脲氨酯

PCL-PU 是一种具有线性结构的聚合物，加热融化后能重新塑形，初步假设它可以进行 3D 打印。图 7a 是 PCL-PU 的熔融沉积成型 3D 打印过程，采用气动打印模式。通过调控打印参数，控制出料速度、打印速度和打印路径，可打印出间距、直径不同的 PCL-PU 支架。根据流变学研究结果，当选用 99 °C 为打印温度，挤出压力为 500 kPa 时，PCL-PU 出料顺畅，具有良好的可打印性。打印过程中，经针头挤出后的打印纤维可以保持良好的、完整的形状。通过 3D 打印得到的 PCL-PU 支架具有良好的成型性和支撑性。通过对打印模型的设计，可以打印出不同形状的支架结构。如图 7b 所示，通过 3D 打印出不同的字母“D”、“H”、“U”，以及正方形支架，说明对 PCL-PU 进行形状、结构的个性化定制的可行性。此外，从图中还可以看出，支架宏观形貌完整，层与层之间的打印纤维呈 90° 堆积，纤维网格结构清晰。

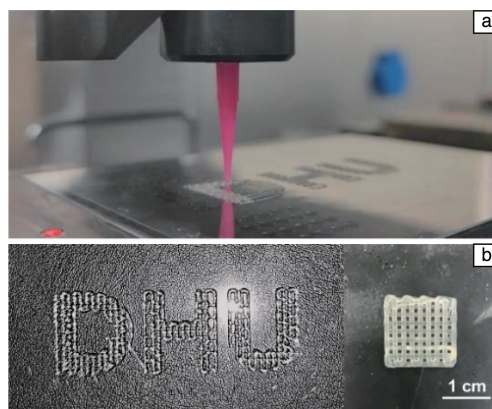


图 7 PCL-PU 的 3D 打印过程(a)和 PCL-PU 支架(b)照片
Fig. 7 The images of 3D printing process of PCL-PU (a) and PCL-PU scaffolds (b)

4 结 论

本文设计合成了聚己内酯基聚脲氨酯(PCL-PU)。通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱证实了脲氨酯基团的生成。利用热重分析和差示扫描量热法分析了 PCL-PU 的热学性能，结果表明合成的 PCL-PU 具有较高的分解温度，常温下具有一定的结晶性。通过流变学测试研究了 PCL-PU 的流变性能，测试结果表明，PCL-PU 在 99 °C 下有较好的打印性。通过单轴拉伸和压缩试验表征了 PCL-PU 的力学性能，测试结果显示 PCL-PU 具有适中的强度和模量。体外酶促降解实验证明了 PCL-PU 良好的降解性，经过 7 d 后，PCL-PU 降解率达到了 $(44.3 \pm 12.9)\%$ 。同时，PCL-PU 具有良好的 3D 打印性，可进行

便捷加工和个性化定制, 在组织工程支架等生物医学领域具有潜在的应用前景。

参考文献 References

- [1] TOFAIL S A M, KOUMOULOS E P, BANDYOPADHYAY A, *et al.* *Materials Today*[J], 2018, 21(1): 22–37.
- [2] FARAHANI R D, DUBE M, THERRIAULT D. *Advanced Materials* [J], 2016, 28(28): 5794–5821.
- [3] SARANTI A, TIRON-STATHOPOULOS A, PAPAIOANNOU L, *et al.* *Smart Materials in Medicine*[J], 2022, 3: 12–19.
- [4] LEI F, LIANG M H, LIU Y, *et al.* *Advanced Fiber Materials*[J], 2021, 3(6): 383–393.
- [5] 毛宏理, 顾忠伟. *中国材料进展*[J], 2018, 37(12): 949–969.
MAO H L, GU Z W. *Materials China*[J], 2018, 37(12): 949–969.
- [6] LARRAZA I, VADILLO J, CALVO-CORREAS T, *et al.* *Polymers* [J], 2021, 13(5): 839.
- [7] SANTERRE J P, WOODHOUSE K, LAROCHE G, *et al.* *Biomaterials* [J], 2005, 26(35): 7457–7470.
- [8] YAO Y, XIAO M, LIU W. *Macromolecular Chemistry and Physics* [J], 2021, 222(8): 2100002.
- [9] ROTH Y, DAN Y L. *Polymers*[J], 2020, 12(5): 1131.
- [10] ASADPOUR S, AI J, DAVOUDI P, *et al.* *Biomedical Materials*[J], 2018, 13(3): 035007.
- [11] IGA C, AGATA T, MARCIN L, *et al.* *Polymers* [J], 2020, 12(1): 171.
- [12] WEN Y T, DAI N T, HSU S H. *Acta Biomaterialia*[J], 2019, 88: 301–313.
- [13] LIU Z H, ZHANG L Z, GUAN Q B, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(28): 1901058.
- [14] ZHANG L Z, LIU Z H, WU X L, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2019, 31(23): e1901402.
- [15] GAO H, XU J N, LIU S, *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2021, 597: 393–400.
- [16] WANG S L, LIU Z H, ZHANG L Z, *et al.* *Materials Chemistry Frontiers*[J], 2019, 3(9): 1833–1839.
- [17] ZHANG L Z, YOU Z W. *Chinese Journal of Polymer Science*[J], 2021, 39(10): 1281–1291.
- [18] JIANG C Y, ZHANG L Z, YANG Q, *et al.* *Nature Communications* [J], 2021, 12(1): 4395.

(本文为本刊约稿, 编辑 费蒙飞)