

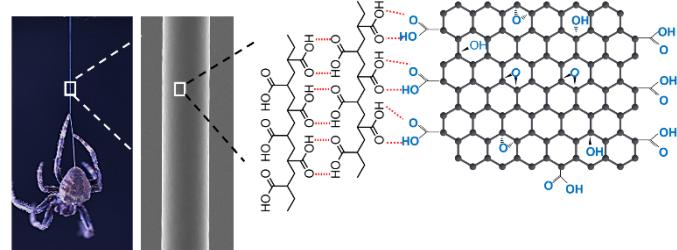
Graphene-Oxide Seeds Nucleate Strong and Tough Hydrogel-Based Artificial Spider Silk

Wenqian He¹, Ya Di², Nan Jiang², Zunfeng Liu^{1,*}, Yongsheng Chen^{1,*}

¹ State Key Laboratory of Medicinal Chemical Biology, Key Laboratory of Functional Polymer Materials, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

² Innovation Center of Hangyu Lifesaving Equipment, Wuhan 430000, China.

Abstract: Natural spider silk is composed of spun spidroin protein containing beta-sheet crosslinking sites drawn from an S-shaped spinning duct. It exhibits an excellent combination of strength (1150 ± 200 MPa) and toughness (165 ± 30 MJ·m⁻³) that originates from its hierarchical structure, including crosslinking sites, highly aligned nano-aggregates, and a sheath-core structure. In this work, we prepared a hydrogel fiber that contains crosslinking sites, highly aligned nano-aggregates, and a sheath-core structure, by draw-spinning a bulk hydrogel composed of polyacrylic acid crosslinked with vinyl-functionalized silica nanoparticles (SNVs). The core-sheath structure was prepared by the water-evaporation-controlled self-assembly of the polyacrylic hydrogel, while nanometer-sized aggregates were formed by the self-assembly of polyacrylic acid chains. The addition of a tiny amount of graphene oxide (GO: 0.01%), a 2D nanomaterial, enhanced the mechanical properties of the fiber (breaking strength: 560 MPa; fracture toughness: 200 MJ·m⁻³; damping capacity: 94%). In addition, we investigated the factors responsible for the mechanical properties of the gel fibers, including fiber diameter, drying time in air, relative air humidity, and stretching speed. A higher breaking strength and a lower fracture strain was obtained by decreasing the fiber diameter, increasing the drying time, or increasing the stretching speed, while a lower fracture strain and higher breaking strength were obtained by increasing the relative air humidity. Polarized optical and SEM images revealed that the GO-seeded material is better aligned and contains smaller nano-aggregates, with GO seeding found to play a key role in the formation of nano-aggregates and polymer-chain alignment. The prepared fiber exhibited excellent mechanical properties compared to gel fibers prepared by other methods (e.g., electro-, wet, dry, and microfluidic spinning, as well as templating, and 3D printing, etc.). Repeated mechanical testing involving stretch-release cycles to 70% strain at 20% relative humidity revealed that the fibers have an energy-damping capacity of 93.6%, which exceeds that of natural spider silk and many types of artificial fiber. The relaxed stretched fiber recovered its initial length when exposed to 80% relative humidity, while the fiber recovered its initial mechanical properties when stored for 2 h at room temperature. A yarn composed of three hundred of the prepared gel fibers was shown to lift a 3 kg object without breaking; the prepared fiber was also shown to absorb dynamic energy and lower the impact force of a falling object.



Key Words: Functional fiber; Polymer composite; Biomimetic; Spinning; Nanomaterials; Graphene oxide; Damp capacity;

Received: April 30, 2022; Revised: June 13, 2022; Accepted: June 15, 2022; Published online: June 22, 2022.

*Corresponding authors. Emails: liuzunfeng@nankai.edu.cn (Z.L.); yschen99@nankai.edu.cn (Y.C.).

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (52090034, 51973093, 51773094), the National Key Research and Development Program of China (2019YFE0119600), Frontiers Science Center for New Organic Matter, Nankai University (63181206).

国家自然科学基金(52090034, 51973093, 51773094), 国家重点研发项目(2019YFE0119600), 南开大学新有机质前沿科学中心(63181206)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

石墨烯诱导水凝胶成核的高强韧人造蛛丝

何文倩¹, 邱亚², 姜南², 刘遵峰^{1,*}, 陈永胜^{1,*}

¹南开大学药物化学生物学国家重点实验室, 高分子所, 化学学院, 天津 300071

²航宇救生装备有限公司武汉创新中心, 武汉 430000

摘要:天然蜘蛛丝是由 β -sheet交联的蛛丝蛋白溶剂流入S型导管后经牵引拉伸形成, 它显示了高强度与高韧性的完美结合。其优异的力学性质主要源于它的多级结构: 交联、线性排列的纳米组装体以及核壳结构。受此启发, 我们合成了一种交联的水凝胶, 通过牵引拉丝的方法, 制备了交联的、含有取向排列的纳米组装体结构以及核壳结构的凝胶纤维, 并通过少量引入二维纳米材料—氧化石墨烯(0.01%), 进一步调控纳米组装体的取向和尺寸, 实现了蜘蛛丝般优异的力学性能(断裂强度560 MPa, 断裂韧性200 MJ·m⁻³, 缓冲能94%)。这种纤维可以用于高速下落物体的能量耗散和降低冲击力。

关键词: 功能纤维; 聚合物复合物; 仿生; 纺丝; 纳米材料; 氧化石墨烯; 缓冲

中图分类号: O641

1 引言

通过向自然界学习, 已经制备了很多性能优异的人造材料。蜘蛛丝, 尤其是牵引丝, 展示了断裂强度(0.88–1.1 GPa)与断裂韧性(136–160 MJ·m⁻³)的完美结合, 同时还具有极高的缓冲能(65%)。这些性能使得蜘蛛丝可以用于能量吸收, 太空服, 防弹应用, 医疗设备以及缓冲等领域^{1–6}。然而, 蜘蛛是同类相食的动物, 难以大量养殖, 天然蜘蛛丝的产量尚不能满足人类的需要。因此, 制备性能优异的人造蜘蛛丝十分迫切。蜘蛛丝优异的力学性能主要源自于它的多级结构: β -sheet交联^{7,8}, 线性排列的纳米组装体^{9,10}以及核壳结构¹¹。通过分别模仿这些结构: 交联、纳米组装体以及核壳结构, 人造纤维的性能已经得到了很大的提升^{12–21}。然而, 通过一种简单高效的方法制备出同时具有上述结构特征的人造纤维仍然是一个很大的挑战。其中, 交联是影响纤维强度和韧性的一个关键结构特征, 因为分子链被锁在交联网络中, 决定了纤维是否具有可纺性²²。

近年来, 研究者们尝试着从交联的线性聚合物或者从可溶的前驱体溶液中纺出一条纤维^{16,18}。新颖的纺丝方法也在不断发展, 比如湿纺^{12,23,24}、干纺^{25–27}、电纺^{28,29}、微流体纺丝^{30–32}、模板法纺丝^{33,34}以及动态交联纺丝^{35–37}。然而, 这些纺丝方法增加了纺丝过程的复杂性, 而且控制纤维的多级结构也变得十分困难。因此, 与天然蜘蛛丝的机械性能相比, 人造蜘蛛丝尚有较大的差距。

受蜘蛛纺丝过程和蜘蛛丝结构的启发(图1a), 我们合成了一种双交联(含化学交联和物理交联)的水凝胶, 通过一种简单高效的方法—牵引拉丝, 制备出了含有取向排列的纳米组装体以及核壳结

构的多级凝胶纤维(图1b)。加入微量氧化石墨烯(GO), 进一步调控纤维中纳米组装体的排列和尺寸, 实现了560 MPa的断裂强度和200 MJ·m⁻³的断裂韧性, 以及94%的缓冲能, 该人造蛛丝可应用于吸收冲击能量、降低冲击力等领域。

2 实验部分

2.1 材料

丙烯酸(AA, Alfa Aesar), 过硫酸胺(APS, Alfa Aesar), 三乙氧基乙烯基硅烷(Alfa Aesar), 氧化石墨烯(GO, Alfa Aesar), 去离子水(Alfa Aesar)。

2.2 材料的表征

透射电子显微镜(TEM, JEM-2800), 扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta 200), 原子力显微镜(AFM, modeled Dimension Icon)分别用于获得TEM、SEM、AFM照片; 红外光谱分别由用傅里叶变换红外光谱仪(TENSOR 37 FTIR)、拉曼光谱仪(WITec alpha300)获得; 光学照片通过金相显微镜(反射模式, Chenxing CXML1000)得到; 偏光照片使用偏光显微镜(Nikon Microscope ECLIPSE 80i)获得; 流变测试结果由Anton Paar GmbH MCR702流变仪获得; 力学性能测试使用Instron机械测试仪(5N传感器)测得, 纤维测试时的初始长度为10 mm。测试结果取5个数据的平均值。

2.3 聚丙烯酸/乙烯基功能化的硅纳米粒子

(PAA/SNV)水凝胶的制备

PAA/SNV水凝胶通过丙烯酸的自由基聚合得到。1.9 g三乙氧基乙烯基硅烷加入15 g去离子水中, 室温下搅拌12 h, 油状液滴消失, 得到透明澄清的溶液(SNV溶液), 并将其稀释至不同浓度(0.1%、0.3%、0.5%)。丙烯酸单体加入到稀释的

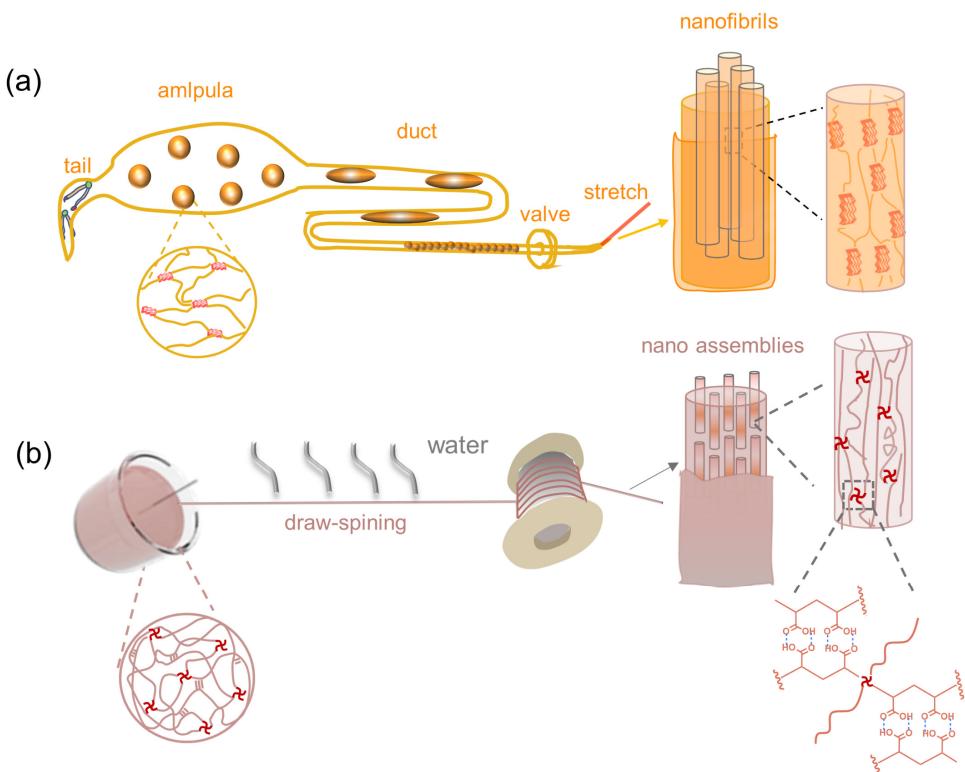


图1 凝胶纤维的纺丝过程

Fig. 1 Spinning of gel fibers by mimicking the spider silk.

Schematic of (a) spinning of a spider silk and (b) spinning of gel fiber.

SNV溶液中, 室温下搅拌30 min, 加入引发剂过硫酸按(APS, 0.2% (*w*), 相对于单体), 搅拌5 min, 通入氮气, 45 °C下反应24 h。

2.4 PAA/SNV/GO水凝胶的制备

PAA/SNV/GO水凝胶的制备过程与上述PAA/SNV水凝胶的相同。区别之处在于, 得到SNV溶液后, 将GO分散液($2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)加入到稀释的SNV溶液中, 水浴超声30 min, 得到均一的GO/SNV溶液。再与丙烯酸单体混合, 随后加入引发剂进行自由基聚合。

2.5 PAA/SNV/GO凝胶纤维的制备

不同直径的不锈钢丝插入到块状的水凝胶中, 随后以 $0.4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度抽出, 将纤维两端固定, 室温下干燥1 min用于定型。

3 结果与讨论

3.1 PAA/SNV水凝胶的动力学行为

PAA/SNV水凝胶是以丙烯酸作为单体, SNV作为交联剂, APS作为引发剂进行自由基聚合得到的, 其中SNV作为共价交联点以维持交联网络, 丙烯酸链之间形成的氢键作为物理交联。为了研究它的可纺性, 我们固定丙烯酸质量分数为40%, 改变SNV质量分数(0.15%–0.6%), 对水凝胶进行了

流变测试以获得动态力学行为。

图2a展示了PAA/SNV水凝胶具有非常宽的线性粘弹区(1%–100%)。随着交联剂含量从0.15%增加至0.6%, 储能模量和损耗模量的交点迁移到更高的振幅应变处(680%–852%), 揭示了在高浓度的交联剂含量下, 形成了一个更强的交联网络。并且随着交联剂含量的增加, 储能模量、损耗模量以及粘度都增加(图2b和d)。在阶跃应变测试中, 设置应变分别为1%和1000%, 间隔时间为30 s, PAA/SNV水凝胶实现了模量快速且完全的复原(图2c)。这些动态力学行为决定了PAA/SNV水凝胶可以进行纺丝。

3.2 PAA/SNV凝胶纤维的形貌结构表征以及力学性能测试

使用一根直径为0.2 mm的不锈钢丝浸入AA含量为40%, SNV含量为0.15%的PAA/SNV水凝胶中可以牵引出一条凝胶纤维(图3a)。从光学显微镜照片中可以看到, 纤维具有明显的核壳结构(图3b), 这是由于纤维在空气中水分蒸发造成的。SEM图片揭示了纤维具有光滑的表面以及均匀的直径(图3c)。通过调整不锈钢丝浸入水凝胶中的深度以及用不同直径的铁丝, 可以牵伸出不同直径的纤维(图3d和图S1a (Supporting Information (SI)))。从

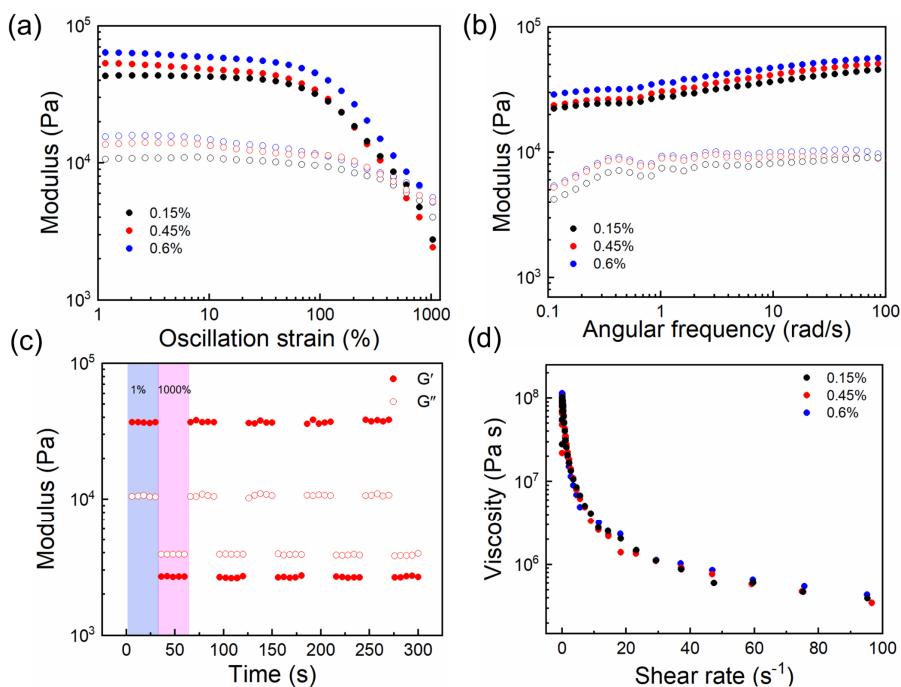


图 2 聚丙烯酸/乙烯基功能化的硅纳米粒子(PAA-SNV)水凝胶的流变性质

Fig. 2 Rheology tests of the polyacrylic/vinyl-functionalised silica nanoparticles (PAA-SNV) hydrogel.

(a) Strain oscillatory rheology and (c) step-strain (between 1% and 1000%) oscillatory rheology of the PAA-SNV hydrogel at an angular frequency of $10 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$. (b) Frequency-dependent rheology and (d) the shear viscosity of the PAA-SNV hydrogel with different SNV contents at 1% oscillatory strain.

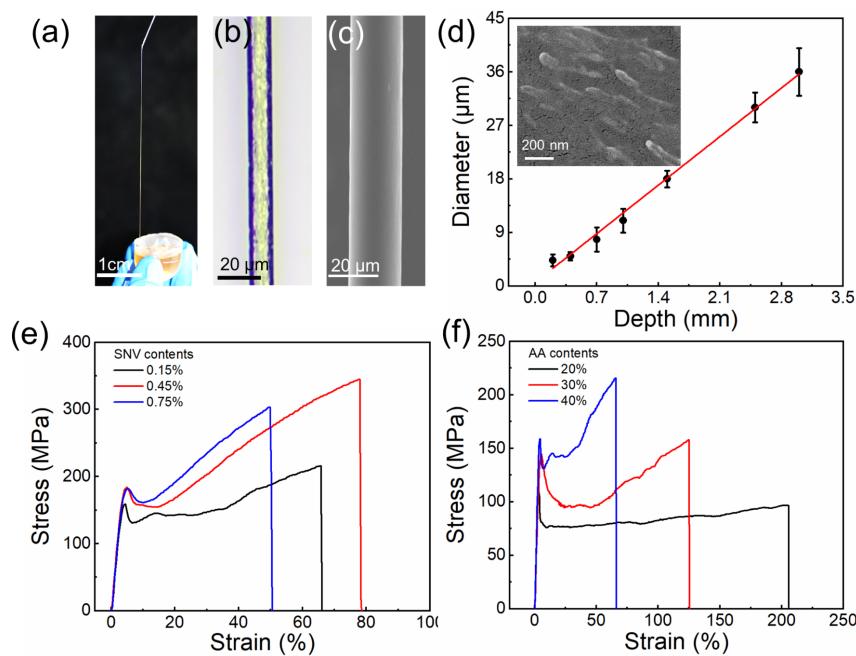


图 3 PAA-SNV凝胶纤维的多级结构和机械性能

Fig. 3 The hierarchical structure and mechanical properties of the PAA/SNV gel fiber.

- (a) A photograph showing multiple gel fibers can be drawn-spun simultaneously. (b, c) The optical (b) and SEM (c) images of the gel fiber.
 (d) The diameter of the gel fiber a function of the depth of the iron rod dipping into the gel.
 (e, f) Stress-strain curves a function of the SNV contents (e) and AA contents (f) for the gel fiber.

纤维的断裂面来看，纤维形成了取向排列的纳米聚集体(77 nm) (图3d)，类似于蜘蛛丝中的纳米纤

维原，这是由于在拉丝过程中，聚丙烯酸链(PAA)沿着纤维轴向自组装形成的。

随后，我们对凝胶纤维进行了力学性能测试(图3e-f)。我们研究了不同交联剂含量对纤维力学性质的影响。固定丙烯酸含量为40% (w , 相对于总质量)，当交联剂含量从0.15%增加到0.45% (w , 相对于单体)，可以看到，纤维的断裂强度从213 MPa增加至345 MPa，断裂应变从65%增加至78%，进一步提高SNV含量至0.75%时，纤维的断裂强度和断裂应变下降(图3e)。接下来，我们又研究了固含量对纤维力学性质的影响。固定交联剂含量为0.15%，改变丙烯酸含量，我们发现丙烯酸含量越低，纤维的断裂强度越低，但断裂应变增加。当丙烯酸含量为20%时，纤维的断裂应变可以达到205% (图3f)。同时，我们也研究了直径对纤维力学性质的影响(图S1b)。直径越细，纤维的断裂强度越大，但断裂应变下降，当纤维直径为5 μm 时，纤维的断裂强度可以达到450 MPa，断裂应变为63%。

从纤维的拉伸曲线可以看到，纤维具有明显的屈服行为。这是因为纤维是由SNV交联的PAA链在牵伸过程中自组装形成纳米聚集体，纳米聚集体充当物理交联点，连接无定型的聚丙烯酸链而成。在PAA/SNV纤维中，分子间的相互作用主要为氢键，在拉伸过程中，氢键的断裂与再形成导致了纤维的屈服行为。

3.3 PAA/SNV/GO凝胶纤维的制备以及形貌结构表征

通过向水凝胶中引入成核中心，可以调控纤维中纳米组装体的排列和尺寸，从而可以实现力学性能的提升(图4a)。在这里，我们选用氧化石墨烯作为成核中心。因为氧化石墨烯不仅具有优异的力学性能，且含有丰富的含氧集团，可以实现在水溶液中的良好分散，避免GO在胶凝过程中团聚；同时与丙烯酸中的羧基形成氢键，起到连接的作用。我们使用的氧化石墨烯的单层厚度约在

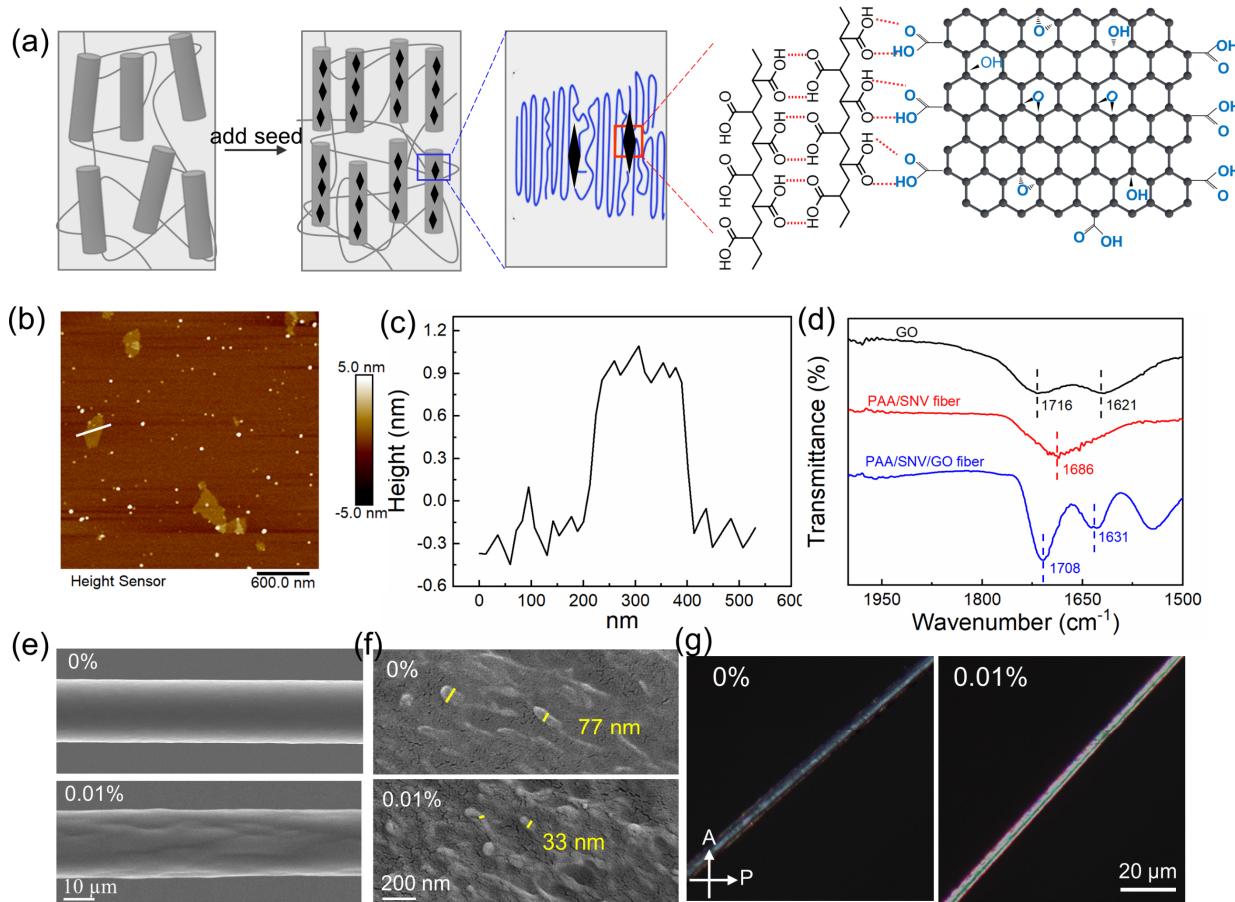


图4 通过添加氧化石墨烯(GO)来调控凝胶纤维的结构和性能

Fig. 4 Modulating the structure and mechanical properties of the gel fibers by adding graphene oxide (GO) seeds.

(a) Schematic illustration of modulating nano-assembly structure by adding seeds. (b) The AFM image of the GO and (c) a sectional profile. (d) FTIR spectra of the gel fiber containing 0% and 0.01% GO. (e-g) The SEM images of fiber surface (e) and fractured cross-section (f), and polarized optical images (g) of the gel fibers for different seed contents.

1.5 nm (图4b, c)。

接下来, 我们固定AA含量为40%, SNV含量为0.15%, 向AA/SNV分散液中加入0.01% GO (相对于总质量), 合成了PAA/SNV_{0.15%}/GO_{0.01%}水凝胶, 并通过牵引拉丝的方法获得了PAA/SNV_{0.15%}/GO_{0.01%}纤维。在红外图谱中, GO的两个特征峰分别为1716和1621 cm⁻¹, PAA/SNV纤维中-COOH的特征峰出现在1686 cm⁻¹, 在PAA/SNV/GO纤维中-COOH的特征峰从1686 cm⁻¹迁移到了1708 cm⁻¹, 且在1631 cm⁻¹出现了一个特征峰, 说明GO

引入到了PAA/SNV纤维上, 且GO上的-COOH或者-OH与PAA上的-COOH形成了氢键(图4d)。PAA/SNV_{0.15%}/GO_{0.01%}凝胶纤维具有粗糙的表面, 且随着GO含量的增加, 粗糙度相应增加(图4e和图S2 (SI))。偏光显微镜揭示了加入GO后, 亮度增加, 这说明GO的引入促进了分子链的取向性排列, 各向异性增加(图4g)。

3.4 PAA/SNV/GO凝胶纤维的力学性质

接下来, 我们研究了不同含量的成核中心(GO)对纤维力学性质以及结构的影响(图5a)。当

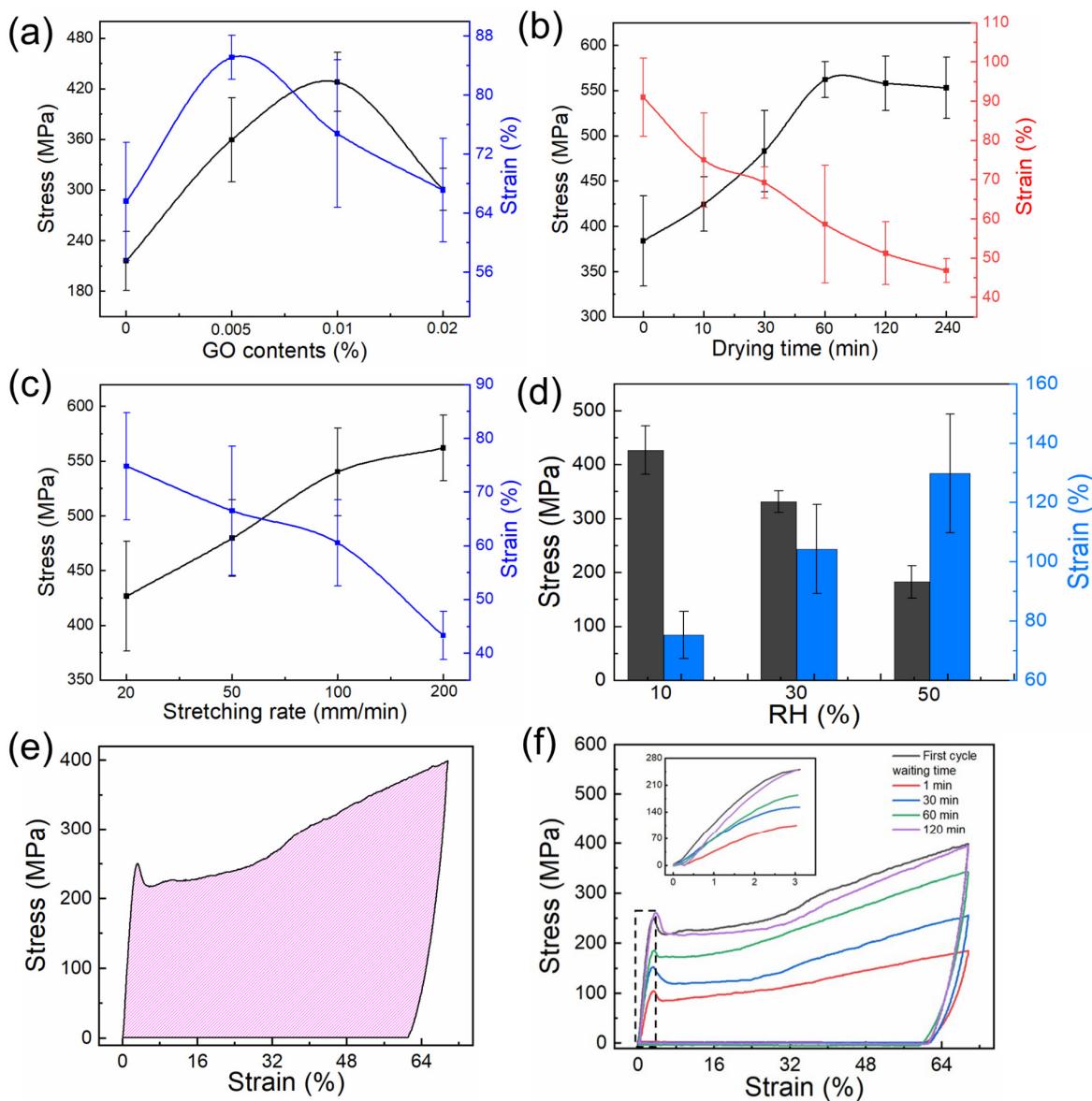


图 5 含有 GO 的凝胶纤维的机械性能

Fig. 5 Mechanical test for gel fibers containing GO seeds.

(a) Breaking stress, breaking strain, and toughness of the gel fibers for different GO contents (a), drying time (b), stretch rate (c) and relative humidity (d). (e) Loading-unloading curves. (f) Stress-strain curves at relative humidity of 10% at 25 °C for the as-prepared hydrogel fibers and after super-contraction and for different time.

GO含量从0%增加至0.01%，纤维断裂强度和断裂应变分别提高了1.97和1.15倍，进一步增加GO含量至0.02%，断裂强度和断裂应变下降。从断裂纤维的截面来看，氧化石墨烯的引入极大地降低了纳米聚集体的直径(从77 nm降到33 nm)(图4f和图S3(SI))，接近于蜘蛛丝的纳米纤维原直径(35 nm)，当GO含量超过0.01%时，GO在纤维内部聚集，抑制了聚集体的形成，在纤维断裂表面几乎看不到聚集体的形成，这与不同含量GO的力学性质是相对应的(图5a)。据蜘蛛丝的多级结构与力学性质之间的关系，我们知道纳米聚集体(纳米纤维原)直径越小，纤维力学强度越高。因此，根据以上结果分析可得，氧化石墨烯的加入提高了纳米组装体排列的取向度(图4g)以及降低了纳米组装体的尺寸(图4f)，从而促进了纤维力学性质的提高。

随后，我们又研究了影响PAA/SNV/GO纤维机械性能的因素，包括纤维在空气中的干燥时间、拉伸速度以及相对湿度等。如图5b-d所示，增加干燥时间，纤维的断裂强度增加，断裂应变降低。将纤维干燥120 min，断裂强度增加至560 MPa，断裂应变降低至50%，进一步增加干燥时间至24 h，纤维的断裂强度几乎不变，断裂应变略微下降。随后，我们表征了纤维在不同干燥时间下的核壳结构变化，如图S4(SI)所示，随着干燥时间的增加，纤维壳的厚度增加，从33.33%增加到71.43%(干燥120 min)，这与力学性质的变化是一致的。当拉伸速度从 $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 提高至 $200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时，断裂强度增加1.3倍，而断裂应变降低0.58倍。空气中湿度的增加，会引起纤维断裂应变的增加，但同时会造成断裂强度的下降。湿度为50%时，纤维断裂应

变为130%，断裂强度为188 MPa。我们测了不同湿度下纤维的含水量，如图S5(SI)所示，当湿度从10%增加到50%时，纤维的含水量从1.89%增加到4.6%。我们将PAA/SNV/GO纤维与文献中报道过的用其他方法(如静电纺丝、湿纺、干纺、微流体纺丝、模板法、3D打印等)制备的凝胶纤维³⁸⁻⁵⁰做了一个性能对比，如图S6(SI)所示，在所有凝胶纤维中，我们的纤维断裂强度是最高的。

接下来我们对纤维进行了循环拉伸-释放测试。在20%的相对湿度下，将纤维拉伸至70%应变，然后再撤去应力，纤维展示了极高的塑性(高达~86%，图5e)，缓冲能高达93.6%，远超过蜘蛛丝以及一些人造纤维。根据我们组以前的工作，凝胶纤维具有和蜘蛛丝一样的超收缩行为，即将纤维置于高湿度的环境下，纤维会收缩至原长的74%，收缩后的纤维可以再次被拉伸至原长¹⁶。基于这一行为，我们对纤维进行了拉伸-收缩测试。如图5f所示，在相对湿度为20%的条件下，将纤维拉伸至70%；释放应力，将松弛状态下的纤维置于80%的湿度下，使纤维收缩至原长。我们发现，等待两小时后，纤维的力学强度可以完全恢复。等待过程中，断裂氢键的重新形成造成聚合物链重组，导致了力学强度的恢复。

3.5 PAA/SNV/GO凝胶纤维的能量吸收和缓冲

蜘蛛丝展现了极高的机械强度和大的延展性，这使得蜘蛛可以安全的从高处下落而不会掉下来，且在延伸过程中，缓冲力逐渐降低。另外，蜘蛛丝较低的回弹使蜘蛛在下落过程中不会发生晃动。本文报道的这种PAA/SNV/GO凝胶纤维不仅展示了较高的机械强度，极大的断裂韧性，还具

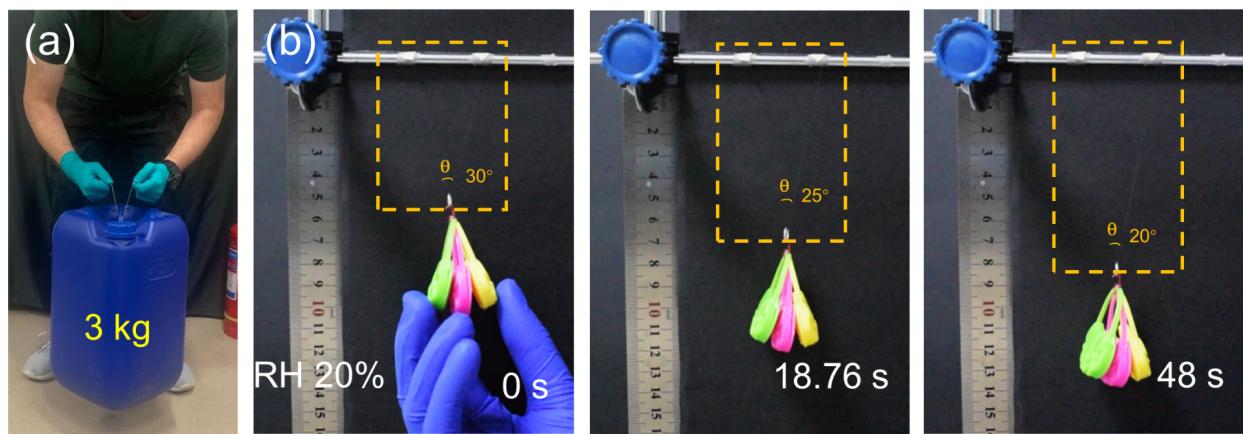


图 6 凝胶纤维的缓冲能力

Fig. 6 Impact reduction of the gel fibers.

(a) Images showing a 300-ply of 10- μm -diameter gel yarn lifting a 3-kg weight. (b) A 12- μm -diameter, 12-cm-long gel fiber was placed at an angle of 30°.

The 6.7-g-weight object was captured by gel fiber with impact reduction and not bounced back. The fiber was slowly elongated by 53%.

有很高的缓冲能力。因此我们测试了它降低冲击力的能力(如图6所示)。我们将300根凝胶纤维(AA/SNV_{0.15%}/GO_{0.01%})轻微地捻在一起形成一条纱线，该纱线可以提起3 kg的重物而不发生断裂。另外，我们也测试了凝胶纤维在其他位置降低缓冲力的能力。一根直径为12 μm的凝胶纤维呈V型(夹角30°)被固定在铁棒上，一个自由下落的重物(6.7 g)被放置在纤维中间，我们可以看到，纤维在48 s内缓慢伸长了53%。这些结果为纤维用于降低缓冲、能量吸收方面提供了重要的参考。

4 结论

通过模拟蜘蛛丝结构以及纺丝过程，我们制备了双交联结构的水凝胶，经牵引拉丝得到了具有和蜘蛛丝类似结构的凝胶纤维：交联、线性排列的纳米组装体、核壳结构。引入氧化石墨烯作为成核中心，进一步调控纳米组装体的尺寸和排列，提高了其机械性能。纤维机械强度和韧性的完美结合，为应用于能量吸收、降低冲击能等领域提供了可能。另外，这种调控纳米组装体的策略，为一些功能性纤维(如光纤、电纤等)提供了新的可能，有望用于可穿戴电子、健康监测、传感及人工肌肉等。

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Ling, S.; Qin, Z.; Li, C.; Huang, W.; Kaplan, D. L.; Buehler, M. J. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1. doi: 10.1038/s41467-017-00613-5
- (2) Omenetto, F. G.; Kaplan, D. L. *Science* **2010**, *329*, 528. doi: 10.1126/science.1188936
- (3) Vollrath, F.; Knight, D. P. *Nature* **2001**, *410*, 541. doi: 10.1038/35069000
- (4) Rising, A.; Johansson, J. *Nat. Chem. Biol.* **2015**, *11*, 309. doi: 10.1038/nchembio.1789
- (5) Yarger, J. L.; Cherry, B. R.; Van Der Vaart, A. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 1. doi: 10.1038/natrevmats.2018.8
- (6) Yoshioka, T.; Tsubota, T.; Tashiro, K.; Jouraku, A.; Kameda, T. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1. doi: 10.1038/s41467-019-09350-3
- (7) Du, N.; Yang, Z.; Liu, X. Y.; Li, Y.; Xu, H. Y. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 772. doi: 10.1002/adfm.201001397
- (8) Eisoldt, L.; Smith, A.; Scheibel, T. *Mater. Today* **2011**, *14*, 80. doi: 10.1016/S1369-7021(11)70057-8
- (9) Lefèvre, T.; Auger, M. *Int. Mater. Rev.* **2016**, *61*, 127. doi: 10.1080/09506608.2016.1148894
- (10) Lin, T.-Y.; Masunaga, H.; Sato, R.; Malay, A. D.; Toyooka, K.; Hikima, T.; Numata, K. *Biomacromolecules* **2017**, *18*, 1350. doi: 10.1021/acs.biomac.7b00086
- (11) Yazawa, K.; Malay, A. D.; Masunaga, H.; Numata, K. *Macromol. Bioscience* **2019**, *19*, 1800220. doi: 10.1002/mabi.201800220
- (12) Gao, H.-L.; Zhao, R.; Cui, C.; Zhu, Y.-B.; Chen, S.-M.; Pan, Z.; Meng, Y.-F.; Wen, S.-M.; Liu, C.; Wu, H.-A. *Natl. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 73. doi: 10.1093/nsr/nwz077
- (13) Mittal, N.; Jansson, R.; Widhe, M.; Benselfelt, T.; Håkansson, K. M.; Lundell, F.; Hedhammar, M.; Söderberg, L. D. *ACS Nano* **2017**, *11*, 5148. doi: 10.1021/acsnano.7b02305
- (14) Mohammadi, P.; Aranko, A. S.; Landowski, C. P.; Ikkala, O.; Jaudzems, K.; Wagermaier, W.; Linder, M. B. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaaw2541. doi: 10.1126/sciadv.aaw2541
- (15) Yu, Y.; He, Y.; Mu, Z.; Zhao, Y.; Kong, K.; Liu, Z.; Tang, R. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908556. doi: 10.1002/adfm.201908556
- (16) Dou, Y.; Wang, Z.-P.; He, W.; Jia, T.; Liu, Z.; Sun, P.; Wen, K.; Gao, E.; Zhou, X.; Hu, X. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1. doi: 10.1038/s41467-019-09234-6
- (17) Wu, Y.; Shah, D. U.; Liu, C.; Yu, Z.; Liu, J.; Ren, X.; Rowland, M. J.; Abell, C.; Ramage, M. H.; Scherman, O. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 8163. doi: 10.1073/pnas.1705380114
- (18) Deptula, A.; Wade, M.; Rogers, S. A.; Espinosa-Marzal, R. M. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2111414. doi: 10.1002/adfm.202111414
- (19) Heidebrecht, A.; Eisoldt, L.; Diehl, J.; Schmidt, A.; Geffers, M.; Lang, G.; Scheibel, T. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2189. doi: 10.1002/adma.201404234
- (20) Li, J.; Zhu, Y.; Yu, H.; Dai, B.; Jun, Y.-S.; Zhang, F. *ACS Nano* **2021**, *15*, 11843. doi: 10.1021/acsnano.1c02944
- (21) Li, Y.; Li, J.; Sun, J.; He, H.; Li, B.; Ma, C.; Liu, K.; Zhang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *132*, 8225. doi: 10.1002/anie.202102158
- (22) Kabir, M. H.; Ahmed, K.; Gong, J.; Furukawa, H. The Effect of Cross-Linker Concentration in the Physical Properties of Shape Memory Gel. In: *Proceedings of SPIE*, **2015**, *9432*, 94320Q. Conference on Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites, San Diego, CA, MAR 09–11, 2015. doi: 10.1117/12.2084181
- (23) Andersson, M.; Jia, Q.; Abella, A.; Lee, X.-Y.; Landreh, M.; Purhonen, P.; Hebert, H.; Tenje, M.; Robinson, C. V.; Meng, Q. *Nat. Chem. Biol.* **2017**, *13*, 262. doi: 10.1038/NCHEMBIO.2269
- (24) Wei, P.; Hou, K.; Chen, T.; Chen, G.; Muganire, I. T.; Zhu, M. *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 811. doi: 10.1039/C9MH01390C
- (25) Jin, Y.; Zhang, Y.; Hang, Y.; Shao, H.; Hu, X. *J. Mater. Res.* **2013**, *28*, 2897. doi: 10.1557/jmr.2013.276
- (26) Sun, M.; Zhang, Y.; Zhao, Y.; Shao, H.; Hu, X. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18372. doi: 10.1039/C2JM32576D

- (27) Yue, X.; Zhang, F.; Wu, H.; Ming, J.; Fan, Z.; Zuo, B. *Mater. Lett.* **2014**, *128*, 175. doi: 10.1016/j.matlet.2014.04.116
- (28) Liao, X.; Dulle, M.; e Silva, J. M. d. S.; Wehrspohn, R. B.; Agarwal, S.; Förster, S.; Hou, H.; Smith, P.; Greiner, A. *Science* **2019**, *366*, 1376. doi: 10.1126/science.aay903
- (29) Xue, J.; Wu, T.; Dai, Y.; Xia, Y. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 5298. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00593
- (30) Kang, E.; Choi, Y. Y.; Chae, S. K.; Moon, J. H.; Chang, J. Y.; Lee, S. H. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4271. doi: 10.1002/adma.201201232
- (31) Mittal, N.; Benselfelt, T.; Ansari, F.; Gordeyeva, K.; Roth, S. V.; Wågberg, L.; Söderberg, L. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *131*, 18735. doi: 10.1002/ange.201910603
- (32) Tamayol, A.; Akbari, M.; Zilberman, Y.; Comotto, M.; Lesha, E.; Serex, L.; Bagherifard, S.; Chen, Y.; Fu, G.; Ameri, S. K. *Adv. Healthc. Mater.* **2016**, *5*, 711. doi: 10.1002/adhm.201670027
- (33) Huang, H. M.; Li, Z.; Wang, C. *Solid State Phenomena* **2007**, *121*, 579. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.121-123.579
- (34) Lu, H.; Zhang, L.; Xing, W.; Wang, H.; Xu, N. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *94*, 322. doi: 10.1039/C9TA14082D
- (35) Hou, K.; Hu, Z.; Mugaanire, I. T.; Li, C.; Chen, G.; Zhu, M. *Polymer* **2019**, *183*, 121903. doi: 10.1016/j.polymer.2019.121903
- (36) Hou, K.; Wang, H.; Lin, Y.; Chen, S.; Yang, S.; Cheng, Y.; Hsiao, B. S.; Zhu, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1795. doi: 10.1002/marc.201600430
- (37) Song, J.; Chen, S.; Sun, L.; Guo, Y.; Zhang, L.; Wang, S.; Xuan, H.; Guan, Q.; You, Z. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1906994. doi: 10.1002/adma.201906994
- (38) Chen, G.; Wang, G.; Tan, X.; Hou, K.; Meng, Q.; Zhao, P.; Wang, S.; Zhang, J.; Zhou, Z.; Chen, T. *Natl. Sci. Rev.* **2021**, *8*, nwaa209. doi: 10.1093/nsr/nwaa209
- (39) Duan, X.; Yu, J.; Zhu, Y.; Zheng, Z.; Liao, Q.; Xiao, Y.; Li, Y.; He, Z.; Zhao, Y.; Wang, H. *ACS Nano* **2020**, *14*, 14929. doi: 10.1021/acsnano.0c04382
- (40) Ju, M.; Wu, B.; Sun, S.; Wu, P. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1910387. doi: 10.1002/adfm.201910387
- (41) Wu, L.; Li, L.; Fan, M.; Tang, P.; Yang, S.; Pan, L.; Wang, H.; Bin, Y. *Composites Part A: Appl. Sci. Manufacturing* **2020**, *138*, 106050. doi: 10.1016/j.compositesa.2020.106050
- (42) Bettahar, F.; Bekkar, F.; Pérez-Álvarez, L.; Ferahi, M. I.; Meghabar, R.; Vilas-Vilela, J. L.; Ruiz-Rubio, L. *Polymer* **2021**, *13*, 972. doi: 10.3390/polym13060972
- (43) Yang, Y.; Wang, C.; Wiener, C. G.; Hao, J.; Shatas, S.; Weiss, R.; Vogt, B. D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 22774. doi: 10.1021/acsami.6b08255
- (44) Chen, T.; Wei, P.; Chen, G.; Liu, H.; Mugaanire, I. T.; Hou, K.; Zhu, M. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 12265. doi: 10.1039/d1ta02422a
- (45) An, Y.; Gao, L.; Wang, T. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 5079. doi: 10.1021/acsanm.0c00351
- (46) Chu, C. K.; Joseph, A. J.; Limjoco, M. D.; Yang, J.; Bose, S.; Thapa, L. S.; Langer, R.; Anderson, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19715. doi: 10.1021/jacs.0c09691
- (47) Zhao, X.; Chen, F.; Li, Y.; Lu, H.; Zhang, N.; Ma, M. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1. doi: 10.1038/s41467-018-05904-z
- (48) Naficy, S.; Le, T. Y. L.; Oveissi, F.; Lee, A.; Hung, J. C.; Wise, S. G.; Winlaw, D. S.; Dehghani, F. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7*, 1901770. doi: 10.1002/admi.201901770
- (49) Peng, L.; Liu, Y.; Huang, J.; Li, J.; Gong, J.; Ma, J. *Eur. Poly. J.* **2018**, *103*, 335. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.04.019
- (50) Zhou, M.; Gong, J.; Ma, J. *e-Polymers* **2019**, *19*, 215. doi: 10.1515/epoly-2019-0022