

# 基于硼酸酯键交联水凝胶的研究进展

沈振鹏 周童欣 王艳楠 刘温霞 王慧丽\*

(齐鲁工业大学(山东省科学院)生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 山东济南, 250353)

**摘要:** 硼酸酯键是一种特殊的动态共价键, 室温下可在短时间内发生键合作用, 反应速度快于大多数动态共价键, 具有显著自愈合能力。采用合适的物理或化学交联策略, 设计基于硼酸酯键交联的水凝胶, 可赋予材料优异的理化性能。本文总结了近年来以纤维素等多糖或聚乙烯醇等多羟基聚合物为原料, 基于硼酸酯键构筑的具有良好生物相容性的水凝胶, 并介绍其所具备的突出性能, 综述了其在生物医学领域和柔性电子器件方面的研究进展, 为实现水凝胶多功能应用提供思路。

**关键词:** 硼酸酯键; 交联; 羟基; 动态共价键; 水凝胶

**中图分类号:** TS7

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.11981/j.issn.1000-6842.2024.03.31

水凝胶是一种由亲水性聚合物在水中发生化学交联或物理交联后, 形成的具有三维网络结构的高分子软材料, 在生物医学传输<sup>[1-2]</sup>、传感器<sup>[3-4]</sup>、组织工程<sup>[5-7]</sup>等领域具有广阔的应用前景。天然及合成亲水性聚合物均可用于构筑水凝胶; 天然亲水性聚合物包括多糖类、多肽类及蛋白类等, 合成亲水性聚合物包括聚乙二醇、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸及其衍生物、聚乙烯醇(PVA)等。亲水性聚合物间的物理交联是通过分子间的可逆相互作用形成, 如氢键、静电、疏水、配位和 $\pi$ - $\pi$ 共轭等相互作用<sup>[8-9]</sup>。化学交联有2种常见的方式, 第一种发生在聚合物链间, 通过共价键连接, 常见的交联方法有自由基聚合、接枝及席夫碱反应; 另一种则是通过添加化学交联剂交联, 如N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)。

硼交联剂是一种化学交联剂, 常见的硼交联剂包括硼酸、硼砂、偏硼酸钠和苯并氧杂硼等<sup>[10]</sup>; 硼交联剂可与富含羟基的大分子化合物形成硼酸酯键, 使分子间形成三维网络结构, 从而制备水凝胶。基于硼酸酯键交联的水凝胶因具有良好的环保特性和应用特性, 受到广泛关注。作为路易斯酸, 硼酸( $B(OH)_3$ )可以接受电子对, 与路易斯碱(如 $OH^-$ 或含氧/氮原子的电子供体)形成络合物。 $B(OH)_3$ 易与水发生加合反应, 利用缺电子特性, 与 $OH^-$ 结合生成四羟基硼酸根

阴离子( $B(OH)_4^-$ ), 释放水中的 $H^+$ ; 在碱性条件下,  $B(OH)_4^-$ 与邻位或间位二醇脱水缩合形成五元或六元环硼酸酯<sup>[10]</sup>; 而在酸性条件下, 硼酸酯键完全断裂<sup>[11-12]</sup>。因此, 硼酸酯键是典型的动态共价键, 其结合强度取决于体系的pH值<sup>[13-15]</sup>。本文主要介绍基于硼酸酯键且具有良好生物相容性水凝胶的构筑策略及理化性能, 并综述其在生物医学、柔性电子器件等领域的研究进展(图1)。

## 1 硼酸酯键交联水凝胶的性能

水凝胶的溶胀性使其可在自身结构内储存和保留大量流体, 这种溶胀行为源于维持网络结构的聚合物链间的化学或物理交联; 因此, 交联方式对水凝胶性能影响显著; 基于硼酸酯键交联的水凝胶具有自愈性、可注射性、抗菌性、刺激响应性等优异性能。

### 1.1 自愈性

自修复水凝胶具有交联聚合物网络结构, 能够从损伤中自主修复, 有利于延长材料寿命, 恢复或保留其结构原始属性, 在涂料、药物输送载体、仿生皮肤、软机器人等领域显示出巨大的应用潜力。

$B(OH)_3$ 与多羟基聚合物(如PVA、纤维素)可形成动态可逆的硼酸酯键, 从而制备具有自愈性的水凝胶。Chen等<sup>[15]</sup>采用一步法制备了硼酸酯键交联的

收稿日期: 2023-07-22; 修回日期: 2023-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(52172147); 山东省重点研发计划(2021ZDYS18); 山东省自然科学基金(ZR2022MB095); 齐鲁工业大学(山东省科学院)揭榜制项目(2022JBZ01-05); 大学生创新创业训练计划项目(202310431155)。

作者简介: 沈振鹏, 在读硕士研究生; 主要研究方向: 凝胶及生物基材料。

\*通信联系人: 王慧丽, 教授, 硕士生导师; 主要研究方向: 生物基材料、造纸湿部化学及功能纸; E-mail: wanghuili77@126.com。

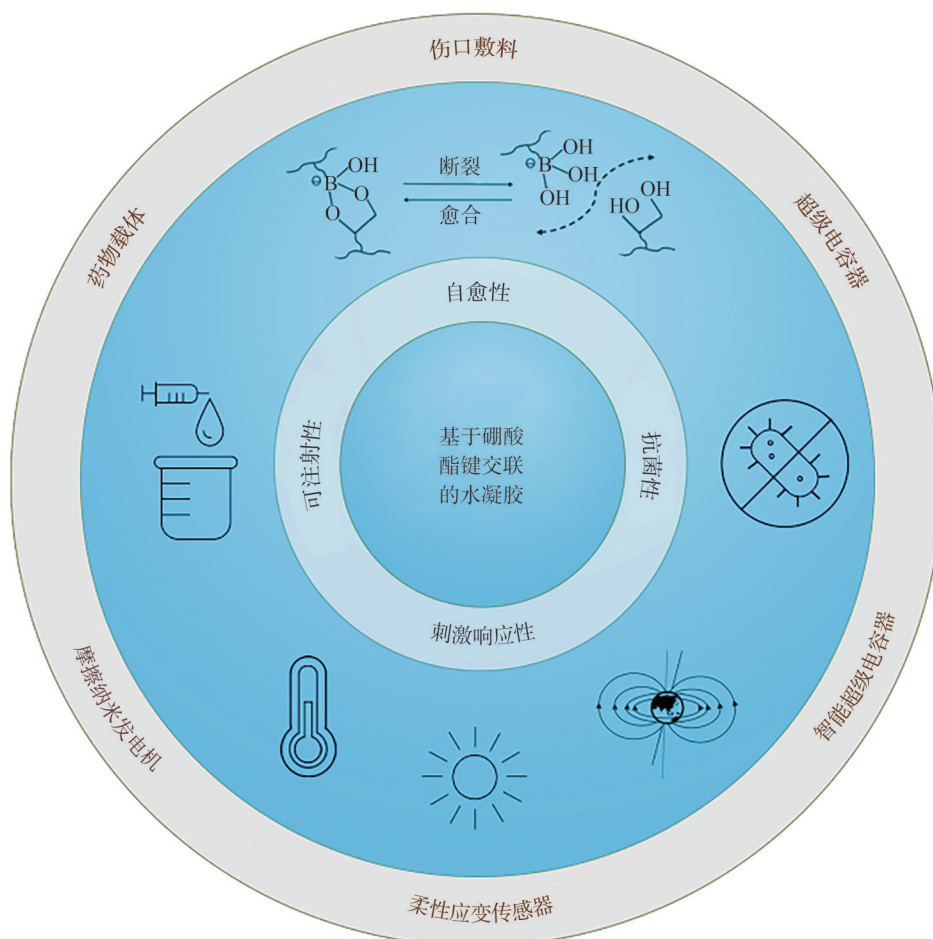


图1 基于硼酸酯键交联水凝胶的性能与应用

Fig. 1 Properties and applications of hydrogel crosslinked by borate ester bonds

水凝胶；研究发现，碱性条件下硼酸与羟基间形成了动态可逆的硼酸酯键，水凝胶受损后 48 h 能实现完全自修复，而酸性条件下，水凝胶的自愈能力较弱。Cheng 等<sup>[16]</sup>通过 PVA 与硼砂形成的硼酸酯键，以及醛基纳米纤维素与改性海藻酸钠形成的酰基胺键，构筑双重网络交联的水凝胶，其具有 60 min 快速自修复性。Ji 等<sup>[17]</sup>以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯（DMAEMA）为碱性单体，与 N-羟甲基丙烯酰胺（NAM）共聚，在苯二硼酸（BDBA）辅助作用下，制备了力学性能较强且具有自愈性的水凝胶。机理研究揭示，在碱性条件下，共聚物中硼酸酯键网络结构的游离羟基和  $B(OH)_3$  可以通过自由水解和再酯化进行键交换，从而赋予水凝胶自愈能力，水凝胶在断裂 100 h 后能恢复应变及强度性能。Ghosh 等<sup>[18]</sup>利用鸟苷（G）与萘硼酸，在单价阳离子  $K^+$  的诱导合成下，通过多组分自组装和硼酸酯键，形成 G-四重基水凝胶，并证实了水凝胶的自愈性与其原位环状硼酸酯键形成与水解的快速转换有关。

基于硼酸酯键交联水凝胶的自愈性，在水凝胶体

系中添加某些功能组分，可制备自愈合功能性水凝胶。Peng 等<sup>[19]</sup>采用硼砂交联 PVA 制备水凝胶，并将氧化石墨烯（GO）掺杂到二醇硼酸酯交联的 PVA 网络中。研究发现，基于硼酸酯键优异的自修复能力，水凝胶切割后 5 min 即可恢复初始结构状态，有望应用于可穿戴电子设备、智能服装或柔性机器人。

## 1.2 可注射性

可注射水凝胶在药物递送、伤口敷料等方面具有巨大的发展潜力。水凝胶良好的可注射性不仅使其可以在体外分布更均匀，而且可以更好地控制体内目标位点。由于潮湿、水下环境、高温等恶劣条件会降低水凝胶的性能，开发具有环境稳定性的水凝胶具有重要意义。

硼酸酯键被破坏后可快速原位重新成键，该特性赋予了硼酸酯键交联水凝胶良好的可注射性。Du 等<sup>[20]</sup>以氨基苯硼酸修饰的氧化海藻酸钠（OSA-BA）、PVA、多巴胺（DA）为原料，制备了一种在潮湿环境下具有可注射性的双网络水凝胶。PVA 与 OSA-BA 形成的动态苯硼酯键，以及 OSA-BA 与 DA 形成的席



夫碱网络,可以赋予水凝胶有效的自愈性。由于DA的湿黏附特性和硼酸酯键的水下重建特性,水凝胶在被注入不同环境后表现出很快的原位重整性。由生物基材料构筑的硼酸酯基水凝胶具有良好的生物相容性,可作注射用生物材料。Ding等<sup>[21]</sup>利用胶原蛋白、双醛瓜尔胶和硼砂制备了一种胶原基多重动态网络水凝胶,双醛瓜尔胶与胶原之间的动态亚胺键、硼酸盐离子与瓜尔胶羟基之间的动态二醇硼酸酯键,以及胶原与瓜尔胶之间的非共价交联(氢键和缠结)共存于水凝胶网络中,赋予了水凝胶良好的可注射性和快速自修复能力。同时,基于胶原的水凝胶具有加速伤口愈合的特性,可应用于伤口敷料。Huang等<sup>[22]</sup>通过交联瓜尔胶(GG)与铁离子掺杂的聚苯胺(PANI(Fe)),再与硼砂简单混合,制备了由硼酸盐/二醇键交联的GG@PANI(Fe)-硼砂水凝胶。由于硼酸酯键的存在,该水凝胶具有剪切诱导流动和瞬时恢复的特性,这种剪切变薄行为赋予了水凝胶可注射性。此外,水凝胶中含有的生物活性铁离子可以促进成纤维细胞的增殖和血管重建,从而加速肿瘤伤口的愈合。

### 1.3 抗菌性

水凝胶具有与细胞外基质相似的结构特征和可调节的理化性质,已成为辅助伤口愈合潜在的候选材料。广谱抗菌活性强的水凝胶可用作理想的伤口敷料,在生物医学领域具有广阔的发展前景。

$B(OH)_3$ 具有抑菌作用,基于硼酸酯键交联的水凝胶亦可负载无机、有机及天然类抗菌剂,从而制备功能性抗菌水凝胶。Liu等<sup>[23]</sup>将负载Ag纳米粒子、单宁酸(TA)修饰的木质纤维素纳米纤维(ATC)与海藻酸钠(SA)和PVA简单混合,以硼砂为交联剂,制备了一种抗菌性复合水凝胶(ATC/SA/PVA)。硼砂在水溶液中能够解离产生硼酸盐离子,其可与PVA分子链的顺式二醇位点、ATC的儿茶酚基团分别形成动态二醇-硼酸盐键和儿茶酚-硼酸盐键。结果表明,水凝胶之间的硼酸酯键在pH值=7.4时相对稳定,这有助于抗菌Ag纳米颗粒在伤口部位的积累。Ge等<sup>[24]</sup>以PVA、纳米纤维素、硼砂和单宁酸(TA)为原料,设计了一种具有抗菌活性的复合水凝胶。通过PVA、纳米纤维素及TA间形成的动态硼酸酯键,以及各组分间的多氢键结合,复合水凝胶具有优异的力学稳定性、可塑性、拉伸性和无需外界干预的快速自愈能力。水凝胶中的TA和硼离子赋予其优异的抗菌、抗氧化性能。Yu等<sup>[25]</sup>以PVA与 $B(OH)_3$ 通过硼酸酯键交联的水凝胶为载体,负载吡咯烷基离子液体(ILs)

作为抗菌药物,设计并制备了一种新型多功能抗菌水凝胶,ILs通过静电相互作用分散在体系中;水凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出有效的抗菌活性,可作为关节皮肤伤口愈合的多功能理想敷料。

### 1.4 刺激响应性

具有刺激响应性的水凝胶可作为一种智能材料,在pH值、温度、光照、离子、压力、磁场等外界条件改变时,可对自身的性质、状态和功能做出调整。这种水凝胶凭借快速灵敏的刺激响应性,在传感器、药物输送、组织工程等领域得到了广泛应用。

在外界因素诱导下,通过硼酸酯键的形成或破坏,可制备刺激响应性水凝胶。Pei等<sup>[26]</sup>采用多巴胺甲基丙烯酰胺(DMA)、甲基丙烯酰胺苯基硼酸(MAPBA)、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯单体(DMAEMA)为原料,以双(甲基丙烯酰胺)半胱氨酸(BMAC)为交联剂,通过光引发聚合得到多功能水凝胶。由DMA中的邻苯二酚基团和MAPBA中的硼酸基团交联形成硼酸酯键,制备的水凝胶具有pH、温度、葡萄糖和氧化还原多重响应性,其刺激反应活性来源于可逆的动态共价键(硼酸酯和二硫键)和反应性聚合物链PDMAEMA,这种多功能智能水凝胶在传感器、制动器、控释药物等领域具有潜在的应用前景。

硼酸酯键具有金属离子响应性。Tang等<sup>[27]</sup>利用硼酸酯键与 $Ca^{2+}$ 的交联作用,制备了一种复杂pH刺激响应的水凝胶薄膜,其具有形状及荧光响应特性。当pH值变化时,与 $Eu^{3+}$ 配位的配体通过质子化和去质子化可切换荧光的开、关行为;3-氨基苯硼酸(APBA)与PVA间硼酸酯键的缔合和解离可导致薄膜产生宏观变形,实现形状与荧光双响应。这种双响应特性是基于动态硼酸酯键和对pH敏感的铜系配合物之间的共同作用,该水凝胶独特的同步响应特性,以及高透明度、力学稳定性和灵活性等优势,使其在智能设备领域具有潜在的应用前景。

硼酸酯键具有葡萄糖响应性。Zhao等<sup>[28]</sup>以2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸与丙烯酰胺的共聚物为第1网络,以聚丙烯酸为第2网络,以3-氨基苯硼酸(APBA)为改性剂,利用硼酸酯键的葡萄糖敏感性,合成了一种具有葡萄糖响应性双网络水凝胶。研究发现,未经APBA改性的水凝胶摩擦系数不受葡萄糖影响;而APBA与多元醇的顺式二醇基团能够形成硼酸酯键,使水凝胶摩擦系数可随葡萄糖浓度变化,实现水凝胶摩擦性调控。Cai等<sup>[29]</sup>利用3-丙烯酰胺苯基硼酸与2-甲基丙烯酸乳酰氨基乙酯共聚,构筑葡萄糖刺激响应

性水凝胶,并评估其作为胰岛素载体的输送性能。基于苯硼酸与二醇交联结合形成的硼酸酯键,在生理 pH 值下表现出葡萄糖敏感性,在药物递送、动态共价材料和传感器方面具有很好的应用前景。

硼酸酯键对光、电等刺激不具有响应性,通过添加适宜的光、电响应材料,可制备光感或电感器件,拓展硼酸酯键水凝胶在生物医学领域的应用<sup>[26]</sup>。

### 1.5 力学性能

水凝胶含水量大,分子间交联作用弱,提高力学性能对扩展其应用具有重要意义。硼酸酯键在结构上具有很强的立体耦合性,有利于提高水凝胶力学性能。Chen 等<sup>[30]</sup>设计了一种基于酰基脲键和硼酸酯键的双动态化学交联水凝胶,利用 PVA 与硼酸离子及酰基脲键的相互作用,形成稳定而坚韧的水凝胶。该水凝胶具有良好的自愈性和较高的力学强度,可用于压力组织、传感器等智能材料。

基于硼酸酯键交联纤维素纳米纤维(CNF),可有效提高纤维素基水凝胶力学性能。CNF 力学强度优异,其丰富的羟基有利于化学修饰和复合材料的制备,可赋予水凝胶良好的力学性能<sup>[31]</sup>。Zhong 等<sup>[32]</sup>以 PVA-硼砂凝胶为基质,制备改性羧甲基纤维素(OCMC-DA)与 CNF 协同增强的水凝胶,OCMC-DA、PVA 和 CNF 之间形成了动态可逆的硼酸酯键和氢键,使水凝胶强度大大提高。

## 2 硼酸酯键交联水凝胶的应用

硼酸酯键交联水凝胶作为一种多功能水凝胶,其制备过程简单,性能易调节,原料来源广泛,凭借优异的自愈性、可注射性、抗菌性及力学性能,在许多领域得到应用。

### 2.1 生物医学领域

以纤维素等多糖或 PVA 等多羟基聚合物为原料,制备的硼酸酯键交联水凝胶具有良好的生物相容性和可生物降解性,与生物细胞具有相似的生理环境,可为细胞提供适宜的生长繁殖空间,同时具有良好的力学性能和细胞黏附性,在生物医学领域中具有广泛的应用前景。

#### 2.1.1 药物载体

硼酸酯键交联水凝胶具有溶胀性和渗透性好、孔隙率高、刺激反应性强、生物相容性好等特性,具有良好的亲水药物封装能力,适用于制备药物缓释材料。Zhao 等<sup>[33]</sup>设计了一种基于硼酸酯键交联的鸟苷(G)和异鸟苷双功能水凝胶,集药物载体和抗癌化

合物于一体,为未来设计功能性超分子水凝胶用于癌症局部治疗提供了一种新策略。研究表明,该水凝胶不仅具有良好的稳定性、自愈性和生物相容性,而且可诱导肿瘤细胞凋亡和抑制肿瘤复发,表现出较高的抗肿瘤活性。

#### 2.1.2 伤口敷料

基于硼酸酯键交联的水凝胶具有超延展性、快速自愈性和优异的抗菌活性,适用于制备伤口敷料,帮助皮肤伤口愈合。Wang 等<sup>[34]</sup>以  $B(OH)_3$ 、PVA、鸟苷(G)为原料,构筑了一种新型三重网络超分子水凝胶( $B(OH)_3@PVA/G$ ),其质地柔软、吸湿性强、生物相容性好。 $B(OH)_3@PVA/G$  通过非共价交联,具有良好的稳定性和形状适应性,体外和体内实验还证实其具有光学信息存储、快速止血及促进伤口愈合的能力,在伤口止血领域具有广泛的应用前景。

#### 2.1.3 组织工程

精确控制水凝胶的结构和功能,可构建复杂软生物材料,其可通过响应周围环境产生独特的生物功能。Lin 等<sup>[35]</sup>以单宁(TA)、Ag 纳米颗粒修饰的纤维素纳米晶体(CNC)合成的纳米杂化体  $Ag/TA@CNC$  及 PVA 为原料,通过动态硼酸酯键交联,制备了一种多功能水凝胶仿生皮肤。这种复合水凝胶具备优异的强度性能、极高的拉伸性,以及自愈性、抗菌性和可重复的自黏附性,可作为仿生皮肤。Zhang 等<sup>[36]</sup>提出了一种动态硼酸酯键辅助实现 PVA 水凝胶可控交联策略,制备了各向异性的纤维状或片状仿生水凝胶,其结构高度有序,具有良好的力学及抗溶胀性能,可用作关节软骨等组织材料。然而,用于生物医学的水凝胶仍需开展严格的生物相容性、安全性和毒性研究,以促进其推广应用。

### 2.2 柔性电子器件

具有高导电性、高强度和拉伸性、刺激响应性的多功能水凝胶可应用于制备柔性电子器件,在可穿戴设备、电子皮肤、软机器人和传感器等领域具有潜在应用,为制备智能设备和表面工程领域的功能材料打开了一扇窗口,也为推进人体健康监测的发展提供了新的动力<sup>[37]</sup>。

#### 2.2.1 柔性应变传感器

Zhao 等<sup>[38]</sup>以 PVA、SA 和 TA 为原料,以硼砂为交联剂,制备了一种硼酸酯键交联的多功能导电水凝胶(PBST),该水凝胶具有高拉伸性、快速自修复及良好的黏附能力,同时具有快速的 pH 和糖响应性。将其用作应变传感器,在应变监测范围为 0~780% 内,



应变均无波动(应变系数=15.98),可持久稳定地监测人体运动。该研究提出了一种具有良好生物相容性水凝胶的设计和制备策略,可制备具有舒适佩戴感和高灵敏度的水凝胶传感器。Fan等<sup>[39]</sup>制备了一种明胶基多重动态交联的双网络水凝胶传感器,以含醛交联剂与明胶形成的席夫碱结构构筑第1网络,以硼砂与PVA形成的可逆硼酸酯键构建第2网络,并加入碳纳米管,赋予水凝胶良好的导电性。该水凝胶具有良好的延展性、生物相容性、双重自修复性、高灵敏度(GF=6.4)、自黏附性、双刺激响应性(pH和氧化)、塑性和抗疲劳性,不仅可监测人体的各种运动(如手指、膝盖、言语等)和生命体征(脉搏),还可以在体外监测猪肺的呼吸运动。

### 2.2.2 摩擦纳米发电机

由于磨损及不可预测的损伤,摩擦纳米发电机的工作寿命在很大程度上受到限制。Yang等<sup>[40]</sup>制备了一种基于硼酸酯键交联水凝胶的单电极多功能摩擦纳米发电机(MF-TENG),具有快速自愈性、人体健康监测能力和光热特性。具有自修复性的PVA基硼酸酯键交联水凝胶夹在2层自修复硅弹性体薄膜之间,使该器件在机械损坏后10 min内即可恢复原始状态。MF-TENG可以连接不同的人体关节,通过自供电监控个人健康信息。此外,近红外激光照射下的MF-TENG还可以提供光热疗法,帮助人体运动关节的恢复。

### 2.2.3 智能超级电容器

目前,用于柔性储能器件的水凝胶电解质已经取得了很大进展,但制备具有高离子导电性和良好自愈能力的智能超级电容器仍然是一个巨大的挑战。Wang等<sup>[41]</sup>通过将PVA基质与超分子鸟苷-硼酸水凝胶(GB)复合,设计并制备了具有三维网络的导电自愈水凝胶电解质(PVA-GB)。GB水凝胶具有天然的钾离子通道,通过硼酸酯键和氢键与PVA交联后,显示出更高的离子电导率。将PVA-GB水凝胶用作基于活性炭的全固态超级电容器电解质时,电容高达209.1 F/g,经过3次切割和愈合循环后,电容保持率仍接近100%。该研究通过引入超分子离子通道,提出了一种用于储能器件的高导电性自修复水凝胶制备策略。

此外,硼酸酯键交联水凝胶还可应用于石油化工、建筑等领域,为石油开采提供经济、清洁、绿色的解决方案,如制备具有自修复性环保阻燃涂料、压裂液等<sup>[42-43]</sup>。利用硼酸酯键交联水凝胶自修复、抗菌及刺激响应性等特性开展研究,将为更多领域提供性能优越、使用便捷的产品。

## 3 结 语

通过物理交联或引入可逆共价键,可以赋予水凝胶动态性质。硼酸可与任意取代基的1,2-二醇或1,3-二醇形成环硼酸酯,纤维素等多糖或聚乙烯醇等多羟基聚合物可通过硼酸酯键交联作用形成水凝胶。由于硼酸酯键是一种具有刺激响应性的可逆动态共价键,基于硼酸酯键构筑的水凝胶具有优异的自愈性、可注射性、抗菌性、刺激相应性及生物相容性,可应用于生物医学、柔性电子器件等领域,包括药物输送、医学黏附、生物植入和医疗保健监测材料等。

然而,水凝胶的刺激响应性与硼酸酯键的特性有关,刺激响应性水凝胶只适用于特定环境,需要在制备方法及凝胶组分等方面进行精妙设计。基于硼酸酯键交联的水凝胶材料还需要克服极端环境条件的影响,如为应对极低温度下结构被破坏等问题,需添加适宜的防冻剂、保水剂等提高水凝胶的环境适应性。另外,基于硼酸酯键交联的高性能水凝胶的制备仍然存在挑战,其负载的功能性组分与凝胶基体存在相互作用,会影响凝胶聚集状态而导致凝胶性能下降;受凝胶态影响,功能性组分的作用效果(如导电性、抗菌性)也会有所降低。

综上所述,基于有效的化学和物理交联策略,硼酸酯键可为构建具有自愈性、可注射性、抗菌性和刺激响应性的水凝胶提供一种有效途径。

## 参 考 文 献

- [1] XU Y, LU G G, CHEN M Y, et al. Redox and pH Dual-responsive Injectable Hyaluronan Hydrogels with Shape-recovery and Self-healing Properties for Protein and Cell Delivery[J]. Carbohydrate Polymers, DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116979.
- [2] SUN C Y, JIA H Y, LEI K, et al. Self-healing Hydrogels with Stimuli Responsiveness Based on Acylhydrazone Bonds[J]. Polymer, 2019, 160: 246-253.
- [3] ZHANG Y D Y, DING Z Y, LIU Y, et al. White-light-emitting Hydrogels with Self-healing Properties and Adjustable Emission Colors[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 582: 825-833.
- [4] LIU X Y, LIU J, LIN S T, et al. Hydrogel Machines[J]. Materials Today, 2020, 36: 102-124.
- [5] YU F, CAO X D, DU J, et al. Multifunctional Hydrogel with Good Structure Integrity, Self-healing, and Tissue-adhesive Property Formed by Combining Die Is Alder Click Reaction and Acylhydrazone Bond[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(43): 24023-24031.
- [6] YANG X F, LIU G Q, PENG L, et al. Highly Efficient Self-healable and Dual Responsive Cellulose-based Hydrogels for Controlled Release and 3D Cell Culture[J]. Advanced Functional Mate-

- rials, DOI: 10.1002/adfm.201703174.
- [7] APOSTOLIDES D E, PATRICKIOS C S. Dynamic Covalent Polymer Hydrogels and Organogels Crosslinked Through Acylhydrazone Bonds: Synthesis, Characterization and Applications[J]. *Polymer International*, 2018, 67(6): 627-649.
  - [8] HOLTEN-ANDERSEN N, HARRINGTON M J, BIRKEDAL H, et al. pH-induced Metal-ligand Cross-links Inspired by Mussel Yield Self-healing Polymer Networks with Near-covalent Elastic Moduli[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(7): 2651-2655.
  - [9] VOORHAAR L, HOOGENBOOM R. Supramolecular Polymer Networks: Hydrogels and Bulk Materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(14): 4013-4031.
  - [10] CHO S, HWANG S Y, OH D X, et al. Recent Progress in Self-healing Polymers and Hydrogels Based on Reversible Dynamic B—O Bonds: Boronic/Boronate Esters, Borax, and Benzoxaborole[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(26): 14630-14655.
  - [11] PETTIGNANO A, GRIJALVO S, HARING M, et al. Boronic Acid-modified Alginate Enables Direct Formation of Injectable, Self-healing and Multistimuli-responsive Hydrogels[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(23): 3350-3353.
  - [12] ZHANG C X, LU H Y, WANG X. Transient Polymer Hydrogels Based on Dynamic Covalent Borate Ester Bonds[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2022, 40(23): 2794-2800.
  - [13] LIANG Y P, LI M, YANG Y T, et al. pH/Glucose Dual Responsive Metformin Release Hydrogel Dressings with Adhesion and Self-healing via Dual-dynamic Bonding for Athletic Diabetic Foot Wound Healing[J]. *ACS Nano*, 2022, 16: 3194-3207.
  - [14] HE L H, FULLENKAMP D E, RIVERA J G, et al. pH Responsive Self-healing Hydrogels Formed by Boronate-catechol Complexation[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(26): 7497-7499.
  - [15] CHEN Y, QIAN W, CHEN R, et al. One-pot Preparation of Autonomously Self-healable Elastomeric Hydrogel from Boric Acid and Random Copolymer Bearing Hydroxyl Groups[J]. *ACS Macro Letters*, 2017, 6(10): 1129-1133.
  - [16] CHENG H L, FAN Z, WANG Z Y, et al. Highly Stretchable, Fast Self-healing Nanocellulose Hydrogel Combining Borate Ester Bonds and Acylhydrazone Bonds[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.125471.
  - [17] JI F, LI J H, ZHANG G P, et al. Alkaline Monomer for Mechanical Enhanced and Self-healing Hydrogels Based on Dynamic Borate Ester Bonds[J]. *Polymer*, DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121882.
  - [18] GHOSH T, BISWAS A, GAVEL P K, et al. Engineered Dynamic Boronate Ester-mediated Self-healable Biocompatible G-quadruplex Hydrogels for Sustained Release of Vitamins[J]. *Langmuir*, 2020, 36(6): 1574-1584.
  - [19] PENG H, LYU Y Y, WEI G. G, et al. A Flexible and Self-healing Hydrogel Electrolyte for Smart Supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 431: 210-219.
  - [20] DU Y, LI L, PENG H T, et al. Injectable Hydrogel with Ultrafast in Situ Reforming Properties[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, DOI: 10.1002/mame.202100639.
  - [21] DING C, YANG Q, TIAN M, et al. Novel Collagen-based Hydrogels with Injectable, Self-healing, Wound-healing Properties via a Dynamic Crosslinking Interaction[J]. *Polymer International*, 2020, 69(9): 858-866.
  - [22] HUANG X H, TANG L, XU L, et al. A NIR-II Light-modulated Injectable Self-healing Hydrogel for Synergistic Photothermal/Chemodynamic/Chemo-therapy of Melanoma and Wound Healing Promotion[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2022, 10(38): 7717-7731.
  - [23] LIU K F, DAI L, LI C Y. A Lignocellulose-based Nanocomposite Hydrogel with pH-sensitive and Potent Antibacterial Activity for Wound Healing[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 1249-1254.
  - [24] GE W J, CAO S, SHEN F, et al. Rapid Self-healing, Stretchable, Moldable, Antioxidant and Antibacterial Tannic Acid-cellulose Nanofibril Composite Hydrogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115147.
  - [25] YU Y, YANG Z Y, REN S J, et al. Multifunctional Hydrogel Based on Ionic Liquid with Antibacterial Performance[J]. *Journal of Molecular Liquids*, DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112185.
  - [26] PEI X Y, FANG L P, CHEN W P, et al. Facile Fabrication of Multiresponsive Self-healing Hydrogels with Logic-gate Responses[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, DOI: 10.1002/macp.202000339.
  - [27] TANG J Y, REN Y Y, FENG J C. Fluorescence-color-changing Biomimetic Tough Films with Simultaneous Shape-deformation Triggered by pH[J]. *Chemical Engineering Journal*, DOI: 10.1016/j.cej.2022.135932.
  - [28] ZHAO J, LIU P X, LIU Y H. Adjustable Tribological Behavior of Glucose-sensitive Hydrogels[J]. *Langmuir*, 2018, 34(25): 7479-7487.
  - [29] CAI B Q, LUO Y P, GUO Q Q, et al. A Glucose-sensitive Block Glycopolymers Hydrogel Based on Dynamic Boronic Ester Bonds for Insulin Delivery[J]. *Carbohydrate Research*, 2017, 445: 32-39.
  - [30] CHEN L J, WANG S, GUO Z Y, et al. Double Dynamic Bonds Tough Hydrogel with High Self-healing Properties Based on Acylhydrazone Bonds and Borate Bonds[J]. *Polymers For Advanced Technologies*, 2022, 33(8): 2528-2541.
  - [31] 杨晨曦, 王健, 张海欧, 等. 纤维素纳米纤维的制备及其功能化技术进展[J]. *中国造纸学报*, 2023, 38(1): 128-133.
  - YANG C X, WANG J, ZHANG H O, et al. Progress in Preparation and Functionalization of Cellulose Nanofibers[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2023, 38(1): 128-133.
  - [32] ZHONG Y J, SEIDI F, LI C C, et al. Antimicrobial/Biocompatible Hydrogels Dual-reinforced by Cellulose as Ultrastretchable and Rapid Self-healing Wound Dressing[J]. *Biomacromolecules*, 2021, 22(4): 1654-1663.
  - [33] ZHAO H, FENG H, LIU J, et al. Dual-functional Guanosine-based Hydrogel Integrating Localized Delivery and Anticancer Activities for Cancer Therapy[J]. *Biomaterials*, DOI: 10.1016/j.biomaterials.2019.119598.
  - [34] WANG N, YU K K, LI K, et al. A Novel Triple-network Hydrogel Based on Borate Ester Groups: From Structural Modulation to Rapid

- Wound Hemostasis[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2023, 11(6): 1232-1239.
- [35] LIN F C, WANG Z, SHEN Y P, et al. Natural Skin-inspired Versatile Cellulose Biomimetic Hydrogels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(46): 26442-26455.
- [36] ZHANG C Y, SHEN S Q, WU C B, et al. A Spatiotemporal Controllable Crosslinking Route for Preparing Tough Tissue-like Anisotropic PVA Hydrogel[J]. *Chemical Engineering Journal*, DOI: 10.1016/j.cej.2023.142882.
- [37] 江文静, 廖静文, 张雪慧, 等. 导电复合水凝胶的分类及其在柔性可穿戴设备中的应用[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(4): 1879-1895.
- JANG W J, LIAO J W, ZHANG X H, et al. Classification of Conductive Composite Hydrogels and Their Application in Flexible Wearable Devices[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2023, 40(4): 1879-1895.
- [38] ZHAO L, REN Z J, LIU X, et al. A Multifunctional, Self-healing, Self-adhesive, and Conductive Sodium Alginate/Poly(vinyl alcohol) Composite Hydrogel as a Flexible Strain Sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(9): 11344-11355.
- [39] FAN X, GENG J H, WANG Y L, et al. PVA/Gelatin/Beta-CD-based Rapid Self-healing Supramolecular Dual-network Conductive Hydrogel as Bidirectional Strain Sensor[J]. *Polymer*, DOI: 10.1016/j.polymer.2022.124769.
- [40] YANG D, NI Y F, KONG X X, et al. Self-healing and Elastic Triboelectric Nanogenerators for Muscle Motion Monitoring and Photothermal Treatment[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(9): 14653-14661.
- [41] WANG K P, YANG Y, ZHANG Q, et al. Construction of Supramolecular Polymer Hydrogel Electrolyte with Ionic Channels for Flexible Supercapacitors[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5(13): 5106-5114.
- [42] MAO J H, MAO J C, LIU B Y, et al. Study of Crosslinker Size on the Rheological Properties of Borate Crosslinked Guar Gum[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123284.
- [43] QIAN X D, MU N, ZHAO X J, et al. Novel Self-healing and Recyclable Fire-retardant Polyvinyl Alcohol/Borax Hydrogel Coatings for the Fire Safety of Rigid Polyurethane Foam[J]. *Soft Matter*, 2023, 19(32): 6097-6107.

### Research Progress of Hydrogels Crosslinked by Borate Ester Bonds

SHEN Zhenpeng ZHOU Tongxin WANG Yannan LIU Wenxia WANG Huili\*

(State Key Lab of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences),  
Ji'nan, Shandong Province, 250353)

(\*E-mail: wanghuili77@126.com)

**Abstract:** Borate ester bond is a special type of dynamic covalent bond that can undergo bonding within seconds at room temperature, with faster reaction rate than most dynamic covalent bonds, and has significant self-healing ability. Using appropriate physical or chemical crosslinking strategy to design hydrogels based on borate ester bonds can give materials excellent physicochemical properties. In this paper, the hydrogels with excellent biocompatibility prepared by polysaccharide like cellulose and polyhydroxy polymers like polyvinyl alcohol based on borate ester bonds in recent years were summarized, and the outstanding properties were introduced. The research progress in the biomedical field and flexible electronic devices were reviewed, which provided an idea for achieving multi-functional applications of hydrogels.

**Keywords:** borate ester bonds; crosslinked; hydroxyl group; dynamic covalent bond; hydrogels