

静电诱导调控 γ 射线辐射聚合 Iq-IA-AA 不对称黏附水凝胶的制备及性能

胡 榭¹ 倪茂君^{1,2} 杜浩田¹ 刘思阳¹ 张晓彬¹ 王静霞^{1,2} 彭朝荣^{1,2}

¹(四川省原子能研究院 成都 610101)

²(辐照保藏四川省重点实验室 成都 610101)

摘要 口腔溃疡 (OUs) 是口腔黏膜最常见的炎症性病变之一, 以黏膜炎症、组织损伤及持续性疼痛为典型表现。口腔湿润、动态的生理环境限制了局部治疗药物的滞留与效率, 给 OUs 临床局部干预带来挑战。本研究采用 γ 射线辐射聚合技术, 一步法制备了基于静电作用诱导相分离的不对称水凝胶材料 (Iq-IA-AA)。聚合过程中, 以乙醇/水二元溶剂配比调控反应体系极性, 将富含羧基的衣康酸 (IA) 与丙烯酸 (AA) 单体定向引入水凝胶上表面以增强黏膜黏附性; 同时, 含长疏水碳链及双键的离子液体 (Iq) 单体经相分离聚合下沉至底部, 形成非黏附表面, 构建不对称黏附双层结构。采用扫描电子显微镜、万能力学试验机等多种表征手段, 探究溶剂组成、吸收剂量对水凝胶结构与性能的影响, 阐明其双层结构形成机理, 并通过细胞毒性实验评价其生物相容性。结果表明, 当乙醇/水体积比为 2:8、吸收剂量为 50 kGy 时, Iq-IA-AA 水凝胶的拉伸强度达 (275 $\pm$ 7.1) kPa、剪切黏附强度为 (270 $\pm$ 1.5) kPa、水溶胀度仅 203.6%, 且无细胞毒性, 在 OUs 临床局部治疗的辅助材料中具有良好的应用潜力。

关键词 水凝胶, 不对称黏附, 辐射聚合, 衣康酸

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0050

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0050

引用该文:

胡榭, 倪茂君, 杜浩田, 等. 静电诱导调控 γ 射线辐射聚合 Iq-IA-AA 不对称黏附水凝胶的制备及性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, XXXX, XX(X): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0050.

HU Zhen, NI Maojun, DU Haotian, *et al.* Electrostatic induction-regulated γ -ray radiation polymerization of Iq-IA-AA asymmetric adhesive hydrogel: preparation and properties[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, XXXX, XX(X): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0050.



基金资助: 四川省科技计划苗子工程项目 (2024JDRC0038)

第一作者: 胡榭, 女, 1996 年 8 月, 2021 年获得华南师范大学硕士学位

通信作者: 彭朝荣, 硕士, 高级研究员, E-mail: Chinese-peng@163.com; 王静霞, 博士, 高级研究员, E-mail: wjx914@163.com

收稿日期: 初稿 2026-04-23; 修回 2026-06-09

Supported by Sichuan Science and Technology Plan Miaozi Project (2024JDRC0038)

First author: HU Zhen (female) was born in August 1996, and obtained her master's degree from South China Normal University in 2021

Corresponding author: PENG Chaorong, master's degree, senior researcher, E-mail: Chinese-peng@163.com; WANG Jingxia, doctoral degree, senior researcher, E-mail: wjx914@163.com

Received 23 April 2026; accepted 09 June 2026

Electrostatic induction-regulated γ -ray radiation polymerization of Iq-IA-AA asymmetric adhesive hydrogel: preparation and properties

HU Zhen¹ NI Maojun^{1,2} DU Haotian¹ LIU Siyang¹ ZHANG Xiaobin¹
WANG Jingxia^{1,2} PENG Chaorong^{1,2}

¹(Sichuan Institute of Atomic Energy, Chengdu 610101)

²(Sichuan Key Laboratory of Radiation Preservation, Chengdu 610101)

ABSTRACT Oral ulcers (OUs) are one of the most common inflammatory lesions of the oral mucosa, characterized by mucosal inflammation, tissue damage, and persistent pain. The moist and dynamic physiological environment of the oral cavity limits the retention and efficiency of locally administered therapeutic drugs, posing challenges to the clinical local intervention of OUs. In this study, γ -ray radiation polymerization technology was used to prepare an asymmetric hydrogel material (Iq-IA-AA) based on electrostatic interaction-induced phase separation. During the polymerization process, the polarity of the reaction system was regulated by the ratio of ethanol/water binary solvent. Itaconic acid (IA) and acrylic acid (AA) monomers rich in carboxyl groups were directionally introduced into the upper surface of the hydrogel to enhance mucosal adhesion; meanwhile, ionic liquid (Iq) monomers containing long hydrophobic carbon chains and double bonds settled to the bottom through phase separation polymerization to form a non-adhesive surface, thus constructing an asymmetric adhesive bilayer structure. Multiple characterization methods such as scanning electron microscopy and universal testing machine were used to investigate the effects of solvent composition and absorbed dose on the structure and properties of the hydrogel, clarify the formation mechanism of its bilayer structure, and evaluate its biocompatibility through cytotoxicity tests. The results showed that when the volume ratio of ethanol/water was 2 : 8 and the absorbed dose was 50 kGy, the Iq-IA-AA hydrogel exhibited a tensile strength of (275 $\pm$ 7.1) kPa, a shear adhesion strength of (270 $\pm$ 1.5) kPa, and a water swelling degree of only 203.6%, without cytotoxicity, indicating good application potential in the auxiliary materials for clinical local treatment of OUs.

KEYWORDS Hydrogel, Asymmetric adhesion, Radiation polymerization, Itaconic acid

CLC TL13

口腔溃疡 (Oral ulcers, OUs) 是临床常见的口腔黏膜疾病, 具有治愈难度大、反复发作、症状典型等特点, 被世界卫生组织列为 21 世纪人类十大顽症之一^[1]。目前, OUs 的病因及致病机制尚未明确, 临床治疗缺乏统一标准方案, 局部治疗仍是其首选干预方式。当前, OUs 局部治疗常用贴片产品 (如地塞米松醋酸酯黏膜贴片、蜂胶口腔膜等) 已广泛应用于临床, 但存在黏附不足、溶胀失控、缺乏抗菌功能等共性问题^[2-3]。水凝胶因具有良好的组织机械相容性及优异的生物相容性, 已成为理想的伤口修复敷料。然而, 水凝胶作为创口敷料仍存在明显局限性, 如其在水环境中易发生过度溶胀、机械性能薄弱, 且多为双面无差别黏附; 尤其针对 OUs 创面修复, 不仅要求水凝胶与溃疡部位具备强黏附性, 还需与周围正常组织实现抗黏附^[4]。目前, 研究人员多采用单

边溶剂浸渍、离子处理、多层材料复合等策略对水凝胶进行表面改性, 以实现不对称黏附性能, 但此类方法存在步骤繁琐、水凝胶重复性与可控性下降、工艺耗时较长及凝胶层间易脱落等问题, 极大限制了其商业化应用前景^[5]。最新研究中, Wang 等^[6]通过引入表面活性剂及疏水单体, 在低转速条件下调控羧基向单侧分布, 实现水凝胶的单边黏附; Xiang 等^[5]提出利用静电相互作用触发具有物理性质差异的单体发生相分离聚合, 通过单体竞争性聚合形成双层结构。上述两种方法均旨在通过一步策略调节水凝胶表面疏水性, 进而调控其两侧黏附性能, 但不可避免地引入表面活性剂、引发剂等外源物质, 可能影响材料的生物相容性。近年来, 离子液体因其独特的理化性质和良好的生物相容性, 在口腔黏膜药物递送领域受到广泛关注^[1]。咪唑基离子液体具有优异的抗

菌性，因为带正电的咪唑基团对带负电的细菌细胞膜产生静电效应，破坏膜的通透性和动力学^[7]。Chen等^[8]开发了离子液体增强的明胶水凝胶，在糖尿病大鼠口腔溃疡模型中有效减轻炎症反应并加速愈合。衣康酸作为一种来源于三羧酸循环的内源性免疫代谢物，因其卓越的抗炎和免疫调节功能成为研究热点^[9]。Zhan等^[10]发现铜功能化的聚丙烯酸-衣康酸纳米水凝胶对多种口腔病原菌具有高效抗菌活性和良好生物相容性。丙烯酸类聚合物则是一类被广泛研究的生物黏附材料，其富含羧酸基团，可在潮湿的组织表面通过氢键和静电相互作用形成强韧黏附，较多研究将其应用于口腔贴剂的制备^[6]。此外，辐射聚合法无需额外添加剂，且具有穿透力强、反应能量分布均匀、可在常温下进行等优势，能够有效保证生物材料的纯净性与均匀性，已被成功用于口腔黏膜黏附水凝胶的合成^[11-12]。

基于上述策略，本研究采用辐射聚合一步法，制备了一种基于静电作用诱导相分离的不对称黏附水凝胶材料。聚合过程中，利用乙醇的低介电常数 ($\epsilon_r=24.3$) 调节水的强极性 ($\epsilon_r=78.5$)，以乙醇/水二元溶剂配比作为反应体系的极性“调控器”，N-十六烷基-1-乙烯基咪唑 (Iq) 在强极性环境下形成带正电的聚集体 (阳离子胶束)，与丙烯酸 (AA)、衣康酸 (IA) 之间形成阳离子-阴离子相互作用，有效诱导相分离过程^[13-14]。疏水性 Iq 在乙醇中其长碳链呈舒展状态，而 AA 与 IA 具有良好亲水性，三者混合后可形成均匀溶液，经⁶⁰Co- γ 射线辐射聚合一步法制备得到不对称黏附 Iq-IA-AA 水凝胶。这种水凝胶平衡了黏附差异性与多功能性，适合用于潮湿、活跃且微生物复杂化的口腔环境中，为口腔溃疡辅助治疗相关材料的设计与制备提供了新的思路^[15-16]。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

1-乙烯基咪唑，98%，上海泰坦科技股份有限公司；

溴十六烷，98%，上海泰坦科技股份有限公司；乙腈，分析纯，成都市科隆化学品有限公司；乙酸乙酯，分析纯，成都市科隆化学品有限公司；乙醇，分析纯，成都市科隆化学品有限公司；衣康酸，分析纯，上海泰坦科技股份有限公司；丙烯酸，分析纯，阿拉丁试剂有限公司；最低必需培养基 (MEM) 培养基，分析纯，康宁公司；胎牛血清，分析纯，普诺赛公司；磷酸缓冲盐溶液 (PBS)，分析纯，普诺赛公司；胰酶，分析纯，白鲨公司；青霉素-链霉素溶液 (100X)，分析纯，白鲨公司；CCK-8，分析纯，美国英克公司；L929细胞，普诺赛公司。

1.2 方法

1.2.1 溴化 1-十六烷基-3-乙烯基咪唑型离子液体 (Iq) 的合成

按照参考文献 [17] 合成 N-十六烷基-1-乙烯基咪唑；具体过程见图 1：将 1-乙烯基咪唑和溴十六烷以 1.2 : 1 的摩尔比溶解在 20 mL 乙腈中。在氮气保护下，通过在 70 °C 下回流搅拌 24 h 获得初始产物。然后用乙酸乙酯冲洗初始产物。重复上述纯化过程 3 次。通过在 60 °C 下真空干燥 12 h 获得最终目标产物 1-乙烷基 3-乙酰基咪唑溴化物 (1H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ 11.02 (s, 1H), 7.79 (d, $J=1.9$ Hz, 1H), 7.53~7.46 (m, 2H), 5.97 (dd, $J=15.7, 3.0$ Hz, 1H), 5.39 (dd, $J=8.7, 3.0$ Hz, 1H), 4.39 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 1.94 (p, $J=7.3$ Hz, 2H), 1.39~1.26 (m, 4H), 1.26 (d, $J=6.6$ Hz, 2H), 1.24 (s, 8H), 1.23 (d, $J=4.1$ Hz, 12H), 0.86 (t, $J=7.0$ Hz, 3H))。

1.2.2 不对称黏附水凝胶 (Iq-IA-AA) 的制备

如图 2，将 1g Iq 溶解在 2 mL 乙醇中搅拌溶解，加入 8 mL 去离子水，依次加入 1 g 衣康酸 (IA)、4 mL 丙烯酸 (AA)，混合均匀后倒入可密封 PP 模具中，在伽马射线辐照 30~60 kGy，获得上表面黏附、下表面抗黏附的双层水凝胶 Iq-IA-AA。其他 Iq-IA-AA (对应乙醇/水体积比 0 : 1、2 : 8、5 : 5) 的合成按类似方法进行。

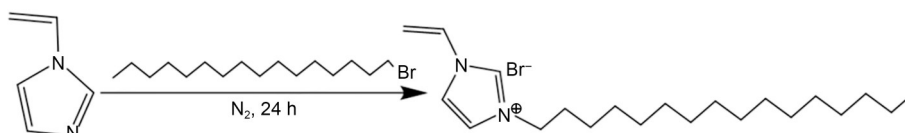


图 1 溴化 1-十六烷基-3-乙烯基咪唑型离子液体 (Iq) 的制备反应路线图
Fig.1 Preparation reaction route of 1-hexadecyl-3-vinylimidazolium bromide ionic liquid (Iq)

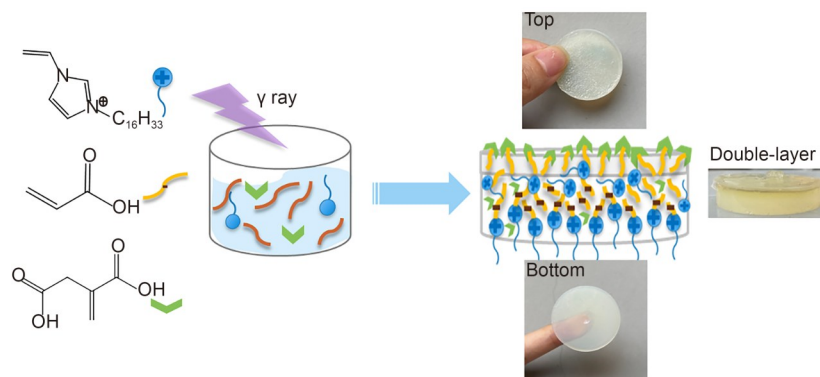


图2 不对称黏附水凝胶(IQ-IA-AA)结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of asymmetric adhesion hydrogel (IQ-IA-AA) structure

1.3 仪器

^{60}Co - γ 辐照射线装置 (200 万 Ci, 1 Ci=3.7 $\times 10^{10}$ Bq), 四川省原子能研究院; 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Nicolet Is5 型), 美国 Thermo Fisher 公司; 液体核磁 (Quantum-I Plus 600 MHz), 武汉中科牛津波谱技术有限公司; 扫描电子显微镜 (SEM, S-3400 型), 日本日立公司; 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪 (DLS, Malvern Zetasizer Nano ZS90), 英国马尔文帕纳科公司; 接触角测量仪 (DSA25), 克吕士科学仪器有限公司; 拉伸测试机 (ETM104B 型), 深圳万测仪器公司; X 射线衍射仪 (Rigaku Ultima IV), 日本理学公司; CO_2 恒温培养箱 (WIGGENS WCI-180), 北京桑翌实验仪器研究所; 离心机 (TD5), 上海卢湘仪离心机仪器有限公司; 酶标仪 (SPARK 10M), 瑞士帝肯公司; 差式扫描热量仪 (DSC200F3), 耐驰公司; 紫外-可见分光光度计 (TU1901), 北京普析通用仪器有限责任公司。

1.4 表征方法

1.4.1 吸收剂量测试

吸收剂量采用重铬酸钾 (银) 液体剂量计进行测定, 剂量计溶液由重铬酸钾溶于高氯酸水溶液配制而成, 密封于 2 mL 中性玻璃安瓿中 (溶液体积 2.8 mL), 将剂量计与凝胶样品同位置放置于 ^{60}Co - γ 辐照装置中进行辐照。辐照前后分别用紫外-可见分光光度计 (TU1901, 北京普析通用仪器有限责任公司) 在 440 nm 波长下 (1cm 光程石英比色皿) 测定溶液的吸光度 A_0 和 A 。辐照温度控制在 (25 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$ 。吸收剂量 D 按以式 (1) 计算。

$$D = \frac{(A_0 - A) \times \rho}{\varepsilon \times l \times G} \quad (1)$$

式中: ρ 为剂量计溶液的密度, kg/m^3 ; ε 为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在 440 nm 下的摩尔吸光系数 (取 46.52 m^2/mol); l 为比色皿光程, 0.01 m; G 为辐射化学产额 (取 3.91 $\times 10^{-8}$ mol/J)。每组设置 6 个剂量计平行样, 取平均值作为最终吸收剂量。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测试

将辐照方法合成的水凝胶样品置于烘箱中加热烘干, 然后用研钵充分研磨至足够细小的粉末。将水凝胶、KBr 按照一定比例掺杂, 研磨细后混匀, 压成可以透光的片子、用傅里叶变换红外光谱分析仪 (Nicolet Is5 型, 美国赛默飞世尔科技公司) 测定特定波长下的吸收峰。

1.4.3 扫描电镜 (SEM) 测试

将水凝胶样品用液氮冷冻定型, 并冷冻干燥去除水分, 喷金, 在扫描电镜 (S-3400 型, 日本日立公司) 下测得样品结构。

1.4.4 X 射线衍射 (XRD) 测试

将合成的水凝胶冷冻干燥去除水分, 用研钵研磨至细小的粉末, 压片, 用 X 射线衍射分析仪 (Rigaku Ultima IV, 日本理学公司) 测得样品晶型和结晶度。

1.4.5 力学性能测试

在万能试验机 (ETM104B 型, 深圳万测仪器公司) 上使用 50 N 称重传感器进行了拉伸试验。制备哑铃状样品 (厚度=2 mm, 宽度=2.8 mm, 长度=35 mm)。室温下拉伸速率恒定为 10 mm/min。每组样品 3 个平行样。

1.4.6 黏附性能测试

在空气条件下, 通过配备 50 N 负载单元的拉伸测试机 (ETM104B 型, 深圳万测仪器公司) 测定了搭接剪切试验的黏附强度。对于金属基质的

黏附实验，将铝合金片切成 50 mm×25 mm 的矩形，用去离子水清洗干净并干燥。将厚度 1 mm，宽度和长度为 25 mm 的水凝胶抗黏附面用双面胶黏在一块铝片上，将另一块铝片立即粘在水凝胶黏附面上，并用 200 g 砝码垂直压 30 s 后固定到试验机夹具。搭接剪切试验，两个接触水凝胶的重叠面积按长度 (L , mm)，宽度 (W , mm) 计算，固定在 $L \times W = 25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 。样品以 10 mm/min 的固定拉伸速率进行拉伸，测得最大黏附力 ($F_{\max}$, N)。每组样品 3 个平行样。剪切黏附强度 (P , kPa) 按式 (2) 计算。

$$P = \frac{F_{\max}}{L \times W} \quad (2)$$

1.4.7 接触角测试

通过接触角测量仪 (DSA25, 克吕士科学仪器有限公司) 在室温下测量，将一滴去离子水 (20 μL) 分别滴加在水凝胶顶面和底面，用接触角测量仪测量液滴和样品表面之间的接触角，并对每个样品至少测量五个不同点。

1.4.8 抗膨胀测试

将干燥的水凝胶 (称重为 W_0) 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 下浸入 PBS 水中 26 h。在最初的 3 h 内，每两 (前 2 h 内每 0.5 h) 取出一次浸泡的水凝胶，用滤纸吸干以去除表面多余的液体，然后称重为 W_s 。溶胀比 (Q_m) 用式 (3) 计算。

$$Q_m = \frac{(W_s - W_0)}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

1.4.9 细胞毒性

采用 CCK-8 法评估水凝胶材料的细胞活力。将 100 mg 冻干水凝胶浸泡在 10 mL MEM 培养基中，浸泡 24 h 后，将上述溶液过滤以获得水凝胶提取液。L929 细胞按照 4×10^3 /孔接种到 96 孔板中，5% CO_2 ，37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中培养。移除培养基，用 PBS 清洗各孔 3 次，按照 100 μL /孔加入含 10% CCK-8 的培养基，5% CO_2 ，37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中培养 2 h，酶标仪 (SPARK 10M, 瑞士帝肯公司) 检测 450 nm 处的吸光度值。相对细胞活力按式 (4) 计算。

相对活力 =

$$\frac{\text{实验组 OD 值} - \text{背景 OD 值}}{\text{对照组 OD 值均值} - \text{背景 OD 值}} \times 100 \quad (4)$$

式中：背景 OD 值为 CCK-8 试剂和培养基的吸光度值。

1.4.10 液体粒径测试

按照湿法分散技术，使用激光粒度仪 (Malvern Zetasizer Nano ZS90, Malvern) 检测水凝胶前体的粒径分布及电荷含量分布。

1.4.11 热分析表征

使用差示扫描量热仪 (DSC200F3, 耐驰公司) 分析离子液体和水凝胶的相变行为。测试的温度范围为 -20~100 $^{\circ}\text{C}$ ，温度扫描速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 不对称水凝胶 Iq-IA-AA 的化学结构表征

为了证明 Iq 的成功合成，通过 FTIR 和 ^1H NMR 确认了产物的化学结构。图 3 (a) 分别显示了 1-溴十六烷及其与 1-乙烯基咪唑发生取代反应后的傅里叶变换红外光谱。3 135 cm^{-1} 和 3 093 cm^{-1} 处的振动吸收峰归因于咪唑环上的 $-\text{CH}-$ ，2 923 cm^{-1} 、2 853 cm^{-1} 处的峰归属于 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动，1 637 cm^{-1} 的峰值是由于 $-\text{C}=\text{C}-$ 拉伸振动引起。另外，C-Br 键在 550 cm^{-1} 处的峰消失，C-N (1 166 cm^{-1}) 和咪唑环 (1 552 cm^{-1}) 出现吸收峰，表明 Iq 的成功合成^[10]。同样地，Iq 的 ^1H NMR 如图 3 (b)，约 7.50~11.06 ppm (1 ppm = 10^{-6}) 处的信号峰归属于咪唑环上的氢原子，5.42~6.02 ppm 的特征峰归属于双键上的氢，0.89~4.43 ppm 是 C16 长碳链上的氢原子信号峰，这些结果进一步表明 Iq 已成功合成^[10]。通过 FTIR 确认了 Iq-IA-AA 水凝胶的化学结构，如图 3 (c) 所示，1 709 cm^{-1} 处的峰归因于 AA 和 IA 的羧基基团上 $-\text{C}=\text{O}$ 的拉伸振动，而 1 552 cm^{-1} 由图 3 (a) 可知为 Iq 的特征吸收峰。进一步对比水凝胶的上下表面结构发现，图 3 (d) 中水凝胶上表面羧基基团上的 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰 (1 709 cm^{-1})、酸酐上 C-O 伸缩振动峰 (1 162 cm^{-1}) 和羧基上 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰 (2 921 cm^{-1}) 强度均明显高于下表面。

2.1.2 Iq-IA-AA 水凝胶的形貌及亲水性表征

对冷冻干燥处理后的水凝胶上、下表面和截面通过 SEM 进行分析。图 4 (a) ~ (c) 可以看到下表面致密无孔，上表面呈现多个直径约 10 μm 的孔径；图 4 (d) 中，靠近下表面的 N 元素含量增多，说明底部聚集更多的 Iq，并且与 AA/IA 间产

生强烈的阳离子-阴离子相互作用，从而实现了聚合物的紧密堆积^[5]；同时，烷基链的疏水缔合和咪唑环与大量的羧基之间的强氢键，进一步压缩网络孔隙，次级孔隙也无法形成^[18]。水凝胶的亲水性有利于创造良好的湿润微环境用于伤口愈合，并促进细胞的增殖和生长。基于此，对 Iq-IA-AA 水凝胶上、下表面进行亲水性测试。图 4 (e)、(f) 展示了水凝胶的上表面的水接触角 (WCA) 值为 73.5°，下表面为 93.5°，这是由于大量的羧基基团

聚集在不对称水凝胶的上表面，与水形成氢键后亲水性提高。而下表面富集更多 Iq，长碳链的疏水性导致亲水性降低。水凝胶的膨胀性能对于伤口敷料有重要作用，一定的膨胀可以增加水凝胶的机械稳定性以及有效吸收伤口渗液。因黏附层相对较薄，图 4 (g) 对比了水凝胶下表面白色部分和整体在 37 °C PBS 水中浸泡的膨胀曲线。浸泡 26 h 后，下表面白色部分达到 163.2%，而整体则为 203.6%，说明 Iq 在水凝胶起主要抗膨胀作用。

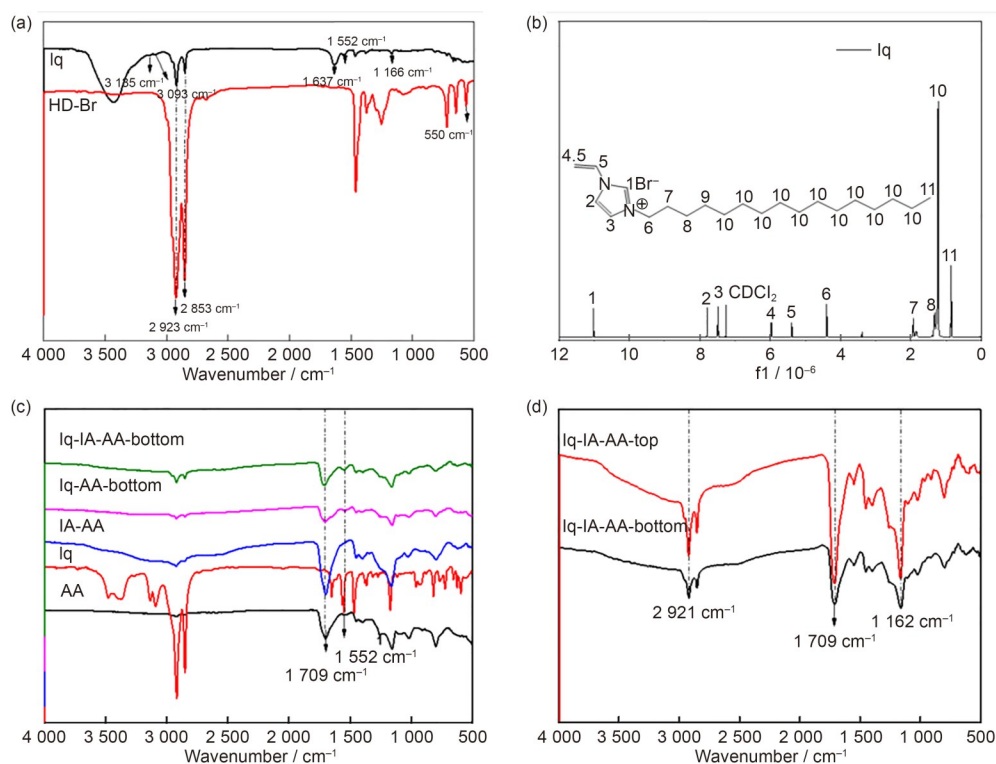


图3 Iq的(a)FTIR图和(b)¹H NMR图；(c)AA、Iq、IA-AA、Iq-AA以及Iq-IA-AA的FT-IR对比图；(d)Iq-IA-AA的上下表面的FTIR对比图

Fig.3 Characterization of chemical structure of Iq and Iq-IA-AA hydrogels: (a) FTIR spectra of Iq; (b) ¹H NMR spectra of Iq; (c) comparative FTIR spectra of AA, Iq, IA-AA, Iq-AA, and Iq-IA-AA; (d) comparative FTIR spectra of the upper and lower surfaces of Iq-IA-AA

2.2 Iq-IA-AA水凝胶的力学性能

水凝胶敷料需要具有与组织和器官相适应的机械性能，有利于保证伤口愈合过程中材料的结构完整性。因此，对 Iq-IA-AA 水凝胶的力学性能进行系统性研究。图 5 (a) ~ (c) 考察材料的柔韧性和抗尖锐回弹性，在不同弯曲角度下可以实现稳定贴附，还可以有效抵抗尖锐物体并恢复到原始状态。此外，还研究了辐射吸收剂量和溶剂比对 Iq-IA-AA 水凝胶力学性能的影响。图 5 (d) 随着吸收剂量的增加，Iq-IA-AA 水凝胶拉伸强度先上升后下降，在 50 kGy 时强度达最高 (275±7.1) kPa)。在低剂量区，体系中共价交联密度逐

渐增加，同时 Iq 的疏水链通过疏水缔合形成物理交联点，与共价交联协同，使网络结构更为紧密；超过 50 kGy 后，共价交联过度，局部应力集中，辐射降解逐渐显著，聚合物主链断裂为更小的片段破坏了网络完整性，缺陷增多^[19]。调控溶剂极性后，图 5 (e) 中水凝胶的拉伸强度随极性的降低先增加后减小。0:1 时，AA、IA 在水中电离带负电与带正电的 Iq 通过静电作用维持离子间平衡；加入乙醇后，促进烷基链局部舒展，乙烯基更容易与 AA 和 IA 上的双键发生自由基聚合，提高力学性能，但乙醇过量会捕获伽马射线激发的自由基，影响聚合物交联度。

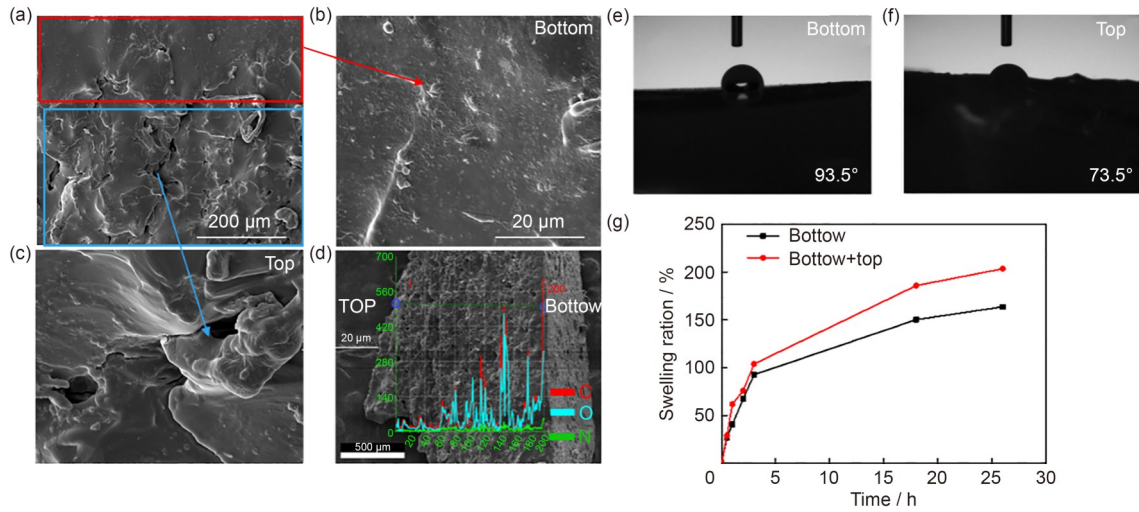


图4 Iq-IA-AA水凝胶的(a)截面、(b)下表面、(c)上表面的SEM图和(d)截面的EDS图;Iq-IA-AA的(e)下、(f)上水接触角测试;(g)表面白色部分和整体的水凝胶在PBS水中完全浸泡的膨胀测试

Fig. 4 Characterization of morphology and hydrophilicity of Iq-IA-AA hydrogels. SEM image of (a) section, (b) lower surface, (c) SEM image of the upper surface and (d) EDS image of the cross-section; (e) lower and (f) upper water contact angle test of Iq-IA-AA; (g) swelling tests of hydrogels with white part of the surface and as a whole completely immersed in PBS water

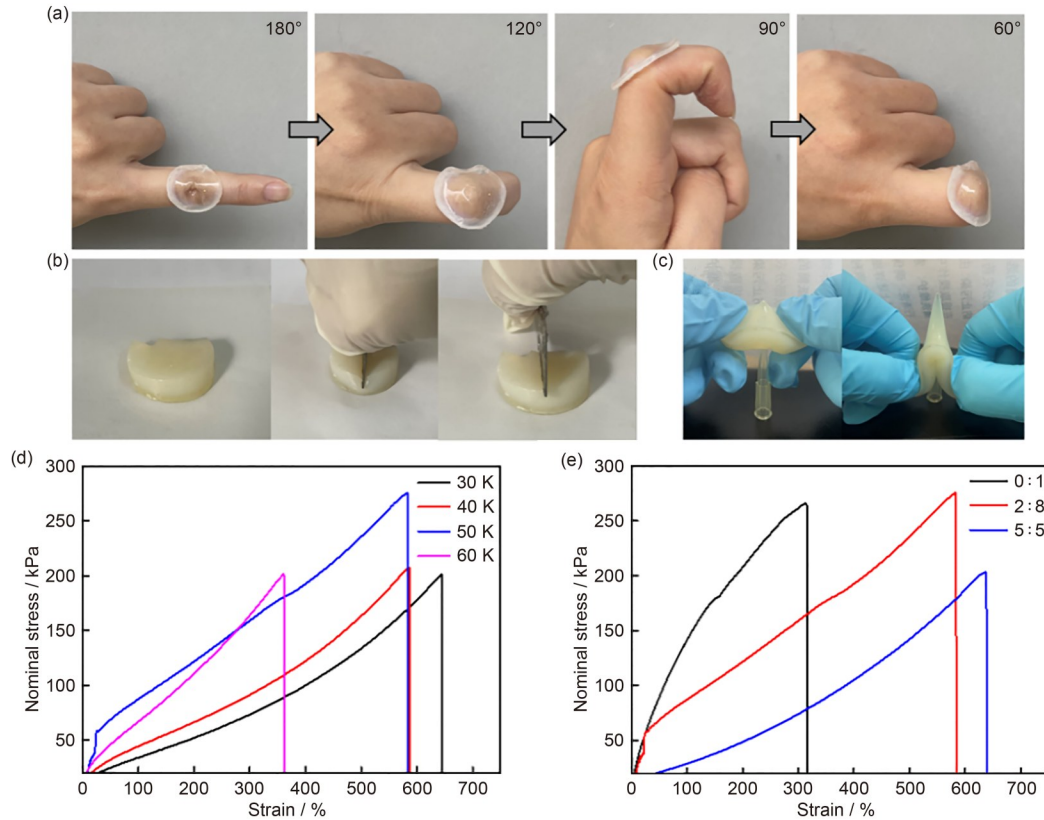


图5 Iq-IA-AA水凝胶的机械性能(彩色见网络版):(a)在手指不同弯曲角度的图像;(b)被刀切割的图像;(c)在尖锐刺激下的图像;(d)当乙醇/水=2:8时,不同吸收剂量下拉伸应力-应变曲线;(e)当辐射吸收剂量为50 kGy时,不同乙醇/水溶剂比下应力-应变曲线

Fig.5 Mechanical properties of Iq-IA-AA hydrogels (color online): (a) images of Iq-IA-AA hydrogels at different bending angles of fingers; (b) images of Iq-IA-AA hydrogels being cut by the knife; (c) images of Iq-IA-AA hydrogels under sharp stimulus; (d) tensile stress-strain curves for Iq-IA-AA hydrogels under different absorbed doses when the volume ratio of ethanol/water is 2:8; (e) stress-strain curves for Iq-IA-AA hydrogels under different ethanol/water solvent ratios when the absorbed dose is 50 kGy

2.3 Iq-IA-AA水凝胶的非对称黏附性能

Iq-IA-AA水凝胶的柔软性和可拉伸性提供了适当的机械特性，为确认其优异黏附性能，在称量纸、玻璃、不锈钢及塑料等各种基材上进行了黏附性能测试(图6(a))。为直观表现水凝胶黏附能力，如图6(b)所示可以承受200 g砝码重量。此外还进行了剪切黏附测试，以定量评估吸收剂量和溶剂比对Iq-IA-AA水凝胶黏附强度的影响。图6(c)显示随着吸收剂量增加，黏附强度从(164±26) kPa提升到(271±15) kPa,但超过50 kGy后开始下降，这与辐射降解导致内聚力降低有

关^[20]。图6(d)中水凝胶上表面的黏附强度随着乙醇含量增加先上升后下降，乙醇/水溶剂比为0:1时的黏附强度仅为2:8的一半，这可能是由于Iq长碳链的疏水效应，带正电的咪唑盐暴露在外层与AA和IA部分电离的 $-COO^-$ 通过静电作用形成疏水核-亲水壳结构，从而暴露在黏附面上的羧基减少，导致黏附力较弱。而过量的乙醇虽然使Iq更均匀地分散在体系中，但同时也降低了水凝胶辐射聚合度，并且下表面显示出黏附强度从0增加到(166.4±14.3) kPa，这表明上、下表面之间的黏附强度差异显著减小^[21]。

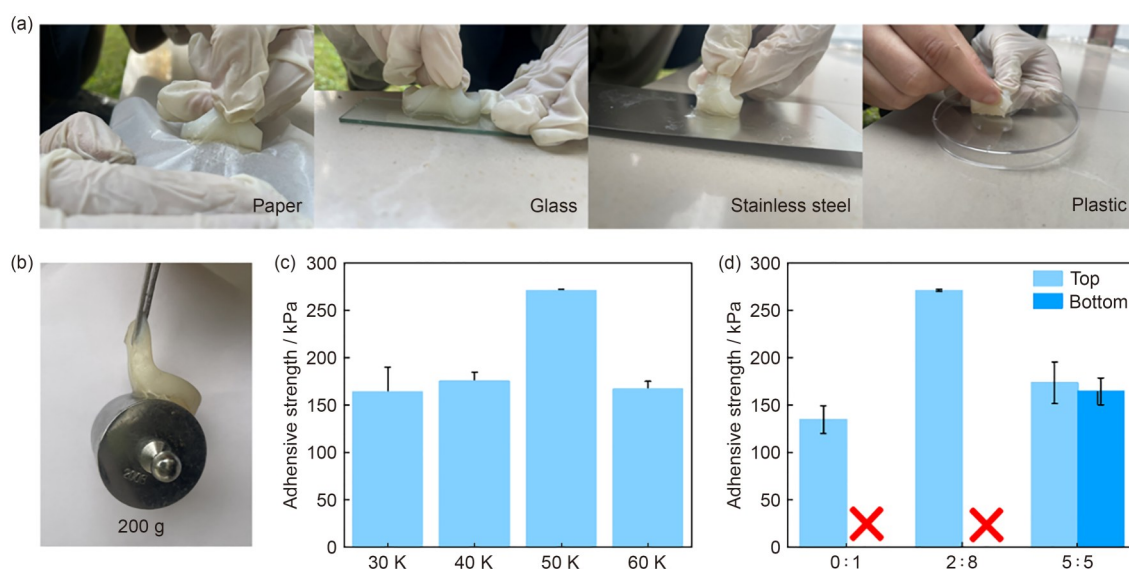


图6 Iq-IA-AA水凝胶(a)分别在纸、玻璃、不锈钢及塑料上黏附图像;(b)黏附200 g砝码图像;(c)当乙醇/水=2:8时,不同吸收剂量下剪切黏附强度;(d)当辐射吸收剂量为50 kGy时,不同乙醇/水溶剂比下剪切黏附强度

Fig.6 Asymmetric adhesion characterization of Iq-IA-AA Hydrogel: (a) adhesion to various materials including paper, glass, stainless steel and plastics; (b) photograph showing the Iq-IA-AA hydrogel adhesion which could bear 200 g; (c) shear adhesive strength for a Iq-IA-AA hydrogel at different absorbed doses when the volume ratio of ethanol/water is 2 : 8; (d) shear adhesive strength for a Iq-IA-AA hydrogel at different ethanol/water solvent ratios when the absorbed dose is 50 kGy

2.4 Iq-IA-AA水凝胶的细胞毒性评估

通过CCK-8试验评估不同浓度的Iq-IA-AA水凝胶提取液的细胞毒性。如图7(a)、(b)所示,分别测试了不同浓度的AA、Iq-IA-AA水凝胶与L929细胞共培养的相对细胞活性,AA和Iq-IA-AA样品在所有浓度下的相对细胞活动均>90%,远高于ISO 10993-5—2016的要求,即细胞活性大于80%可被视为无毒^[22]。

2.5 Iq-IA-AA水凝胶的不对称机理研究

根据上述测试中乙醇/水体积比对Iq-IA-AA水凝胶上下表面的结构及性能的影响,进一步探究

其不对称黏附双层结构的形成机理。图8(a)~(c)为乙醇/水体积比0:1、2:8及5:5时前驱液的DLS测试结果,反映乙醇含量对Iq乳液滴尺寸的影响;0:1时,Iq靠静电作用部分溶解,剩余少量悬浮,辐照后未反应Iq因密度低使上表面呈白色膜状;少量乙醇使Iq溶解、长碳链舒展,其双键与AA、IA共聚生成大分子聚合物,白色产物聚集于底部;乙醇量增加后,前驱体粒子均一分布于17 nm左右,Iq疏水长链完全展开均匀分散,聚合后水凝胶整体不透明。图8(d)也验证了静电作用对反应体系的影响;纯水中,带正电的Iq吸附于AA/IA聚集体表面,其咪唑正电荷暴露在

外层,同时C16疏水长链向外伸展,使聚集体表面带正电且呈现疏水特性;乙醇降低介电常数,抑制AA、IA电离,减少负电荷,同时促进Br⁻与咪

唑阳离子缔合,破坏疏水自组装结构,屏蔽或内化表面正电荷;5:5时体系净电荷趋于中性,推测接近等电点。

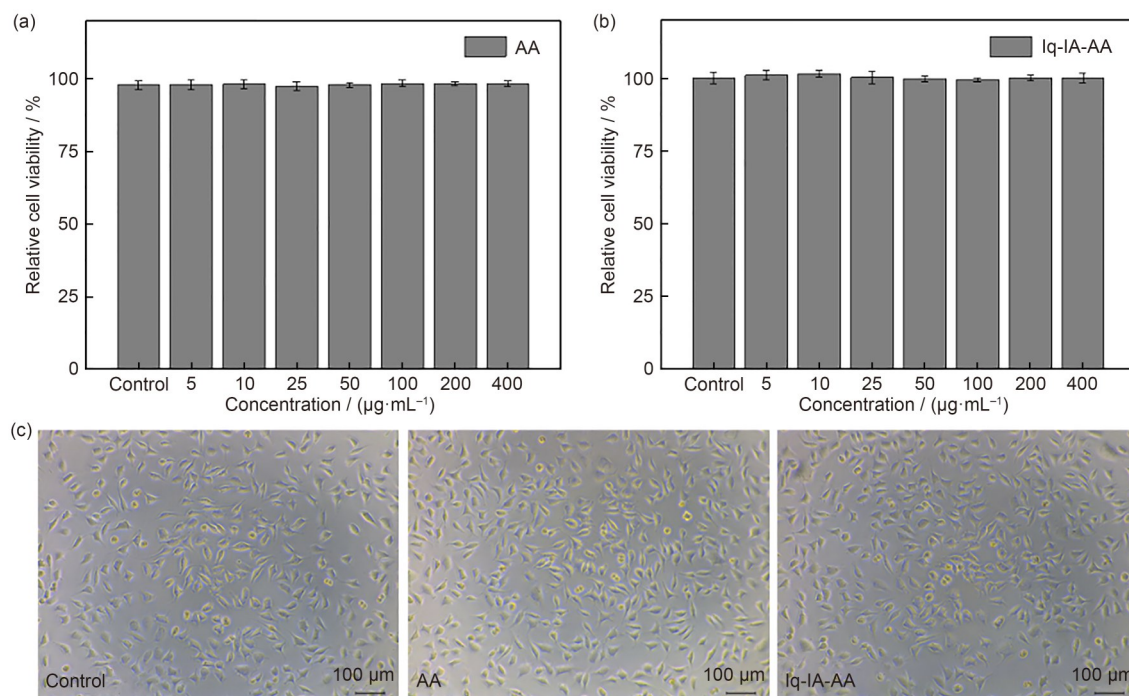


图7 水凝胶与L929成纤维细胞共培养后不同浓度下细胞毒性(a)AA;(b)Iq-IA-AA;(c)水凝胶浸出液与细胞共培养24 h后的光学显微镜图像

Fig.7 Cytotoxicity of hydrogel at different concentrations after co-culture with L929 fibroblasts (a) AA; (b) Iq-IA-AA; (c) light microscopy images of hydrogel lixivium after 24 h of co-culture with cells

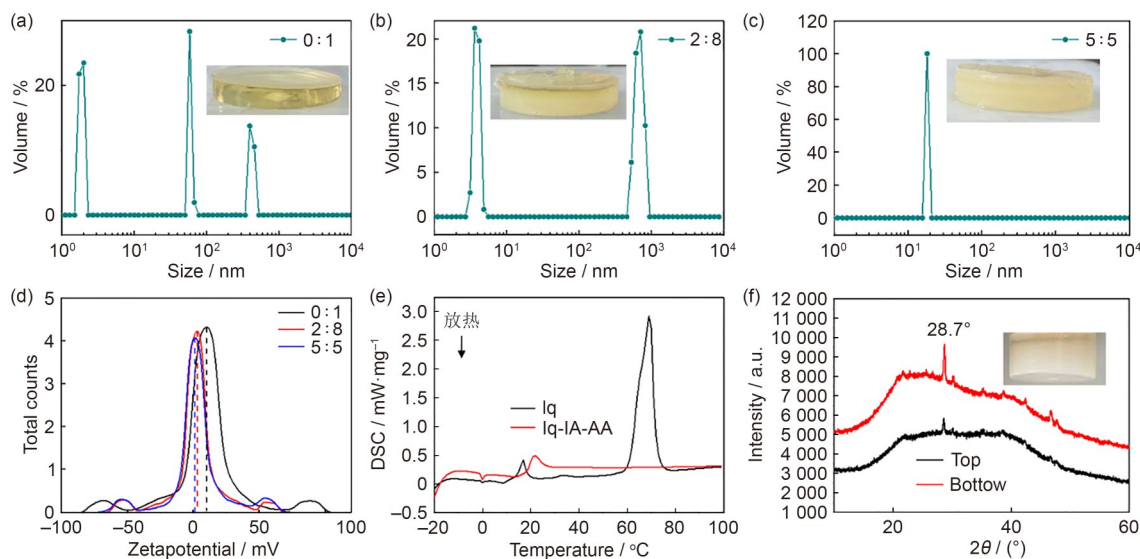


图8 Iq-IA-AA水凝胶不对称机理的表征(彩色见网络版):(a)~(c)具有不同乙醇/水溶剂比(0:1, 2:8, 5:5)的Iq-IA-AA水凝胶前驱液的粒径表征;(d)不同乙醇/水溶剂比(0:1, 2:8, 5:5)下Iq-IA-AA水凝胶前体的Zeta电位表征;(e)通过差示扫描量热法(DSC)测量的Iq对Iq-IA-AA(2:8)水凝胶熔融/结晶行为的影响;(f)在25 °C的环境温度下测试的Iq-IA-AA(2:8)水凝胶顶面/底面的X射线衍射(XRD)图

Fig.8 Characterization of asymmetric mechanism for Iq-IA-AA hydrogel (color online): (a)~(c)the particle size characterization of the Iq-IA-AA hydrogel precursor with different ethanol/water solvent ratios (0:1, 2:8, 5:5); (d) Zeta potential characterization of Iq-IA-AA hydrogel precursor with different ethanol/water solvent ratios (0:1, 2:8, 5:5); (e) effect of Iq on melting/crystallization behavior of Iq-IA-AA (the solvent ratio is 2:8)hydrogel measured by differential scanning calorimetry (DSC); (f) X-ray diffraction (XRD) pattern of the top/bottom surfaces for the Iq-IA-AA (the solvent ratio is 2:8)hydrogel, tested at an ambient temperature of 25 °C

Yan等^[16]发现, Iq碳链>14时结晶能力和相变温度提升, 表现为不完全透明。因此, 考察水凝胶在溶剂比为2:8时的结晶行为。图8(e)中, Iq与水凝胶均在约20℃出现低放热峰; AA/IA链段降低Iq分子链的运动能力, 使低温段放热峰右移, 结晶峰出现在20℃前。此外, Iq在68℃的强吸热峰为液晶相-各向同性相转变(源于侧链局部有序性), AA/IA的加入使有序性提前变为无序, 导致水凝胶无该相的转变峰。图8(f)的XRD结果显示, 水凝胶在22.8°出现特征衍射峰, 且下表面强度更高, 证实Iq疏水烷基链主要聚集于下表面并引发结晶, 这是其形成不对称黏附双层结构的重要微观原因。

3 结论

利用乙醇/水作为极性“调控器”, 以 γ 射线辐照聚合的方式, 调节了长疏水碳链的Iq与AA、IA的静电作用诱导的相分离程度, 合成一种具有非对称黏附特性的水凝胶。通过对水凝胶的上、下表面的结构及性能的表征, 对非对称性双层结构的机制及影响因素进行深入的研究。当辐射吸收剂量为50 kGy, 乙醇/水体积比为2:8时, Iq-IA-AA不对称黏附水凝胶表现出恰当的机械性能((275 $\pm$ 7.1) kPa)和优异的剪切黏附强度(270 $\pm$ 1.5) kPa。此外, Iq-IA-AA水凝胶还具有良好的生物相容性, 在OUs的修复材料等应用上有极大潜力, 后续也将扩展在药物载体、可穿戴生物传感器等方向的研究。

作者贡献声明 胡榭和王静霞负责文章的研究思路、方案设计、实验的实施和论文的撰写; 张晓彬、杜浩田和刘思阳负责方案优化及数据分析; 倪茂君、彭朝荣负责对数据的表征、测试资源的寻找和论文的修改。所有作者均已阅读并同意最终文档。

参考文献

- Zhang Z J, Zhang Q Y, Gao S N, *et al.* Antibacterial, anti-inflammatory and wet-adhesive poly(ionic liquid)-based oral patch for the treatment of oral ulcers with bacterial infection[J]. *Acta Biomaterialia*, 2023, **166**: 254-265. DOI: 10.1016/j.actbio.2023.05.017.
- Zeng Y Y, Gao Y J, He L M, *et al.* Multifunctional polysaccharide composited microneedle for oral ulcers healing[J]. *Materials Today Bio*, 2023, **22**: 100782. DOI: 10.1016/j.mtbio.2023.100782.
- Wang Y, Pan Z Y, Cui J, *et al.* Adhesive hydrogel releases protocatechualdehyde-Fe³⁺ complex to promote three healing stages for accelerated therapy of oral ulcers[J]. *Acta Biomaterialia*, 2024, **178**: 68-82. DOI: 10.1016/j.actbio.2024.02.047.
- Liang W W, He W Y, Huang R K, *et al.* Peritoneum-inspired Janus porous hydrogel with anti-deformation, anti-adhesion, and pro-healing characteristics for abdominal wall defect treatment[J]. *Advanced Materials*, 2022, **34**(15): 2108992. DOI: 10.1002/adma.202108992.
- Xiang M W, Xiao A G, Rodrigue D, *et al.* Controlled hydrogel surfaces adhesion *via* macrophase separation polymerization triggered by electrostatic interaction for wound dressing and bio-sensor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(35): 2501708. DOI: 10.1002/adfm.202501708.
- Wang H Y, Yi X, Liu T, *et al.* An integrally formed Janus hydrogel for robust wet-tissue adhesive and anti-postoperative adhesion[J]. *Advanced Materials*, 2023, **35**(23): 2300394. DOI: 10.1002/adma.202300394.
- Cheng S Y, Wang H, Pan X H, *et al.* Dendritic hydrogels with robust inherent antibacterial properties for promoting bacteria-infected wound healing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(9): 11144-11155. DOI: 10.1021/acsami.1c25014.
- Chen M Y, Zhou Q L, Qin T Y, *et al.* An ionic liquid-reinforced gelatin hydrogel with strong adhesion, antibacterial and anti-inflammatory properties for treating oral ulcers[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2025, **36**(7): 110441. DOI: 10.1016/j.cclet.2024.110441.
- Xin L J, Zhou F Y, Zhang C W, *et al.* Four-octyl itaconate ameliorates periodontal destruction *via* Nrf2-dependent antioxidant system[J]. *International Journal of Oral Science*, 2022, **14**: 27. DOI: 10.1038/s41368-022-00177-1.
- Zhan L N, Qian Q P, Zhang Y, *et al.* Copper functionalized poly (acrylic acid-co-itaconic acid) nanohydrogel: its antibacterial properties on oral pathogens and biocompatibility[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2022, **218**: 112741. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2022.112741.
- 陈屿恒, 刘思阳, 王静霞, 等. ⁶⁰Co- γ 射线辐射接枝改性医用钛合金及其抗菌性能研究[J]. *热加工工艺*, 2025, **54**(19): 69-73. DOI: 10.14158/j.cnki.1001-

- 3814.20223144.
CHEN Yuheng, LIU Siyang, WANG Jingxia, *et al.* Study on ^{60}Co - γ -ray radiation grafting modified medical titanium alloy and its antibacterial properties[J]. *Hot Working Technology*, 2025, **54**(19): 69-73. DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.20223144.
- 12 蒋丹枫, 宋国华, 李雪菲, 等. 聚丙烯酰胺接枝聚合物/黄原胶气溶胶固定剂制备及其对气溶胶的捕获固定研究[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2025, **43**(2): 43-51. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0069.
JIANG Danfeng, SONG Guohua, LI Xuefei, *et al.* Preparation of polyacrylamide-grafted polymer/xanthan gum aerosol immobilizers and their immobilization for tellurium aerosol capture studies[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2025, **43**(2): 43-51. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0069.
- 13 Zhang N L, Liu L X, Jiang Y Y, *et al.* Viscosity-tunable polyvinyl alcohol/tannic acid supramolecular adhesive with ethanol as an intermolecular physical interaction modulator[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, **529**: 172864. DOI: 10.1016/j.cej.2026.172864.
- 14 高雅莉, 曹健行, 肖梦情, 等. 丙烯酸接枝改性聚乙烯醇增强对氧化铈(模拟铀)气溶胶的固定性能[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2026, **44**(1): 010203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0089.
GAO Yali, CAO Jianxing, XIAO Mengqing, *et al.* Enhancing the fixation performance of cerium oxide (simulated uranium) aerosol by acrylic acid graft modified polyvinyl alcohol[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2026, **44**(1): 010203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0089.
- 15 Wang M, Li T, Tian J, *et al.* Engineering single-component antibacterial anti-inflammatory polyitaconate-based hydrogel for promoting methicillin-resistant staphylococcus aureus-infected wound healing and skin regeneration[J]. *ACS Nano*, 2024, **18**(1): 395-409.
- 16 Yan Z, Dong Z K, Luo S C, *et al.* Cocrystal effect-driven ultrafast phase transition ionogel for dynamically switchable adhesion interfaces[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 8792. DOI: 10.1038/s41467-025-63853-w.
- 17 郝东艳, 王学川, 李季. 溴化 1-十六烷基-3-乙烯基咪唑型离子液体的制备及聚合性研究[J]. *应用化工*, 2019, **48**(11): 2542-2545. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20190923.008.
HAO Dongyan, WANG Xuechuan, LI Ji. Preparation and polymerization of 1-hexadecyl-3-vinyl imidazole bromide ionic liquids[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, **48**(11): 2542-2545. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20190923.008.
- 18 Kaberova Z, Karpushkin E, Nevoralová M, *et al.* Microscopic structure of swollen hydrogels by scanning electron and light microscopies: artifacts and reality[J]. *Polymers*, 2020, **12**(3): 578. DOI: 10.3390/polym12030578.
- 19 Micutz M, Lungu R M, Circu V, *et al.* Hydrogels obtained via γ -irradiation based on poly(acrylic acid) and its copolymers with 2-hydroxyethyl methacrylate[J]. *Applied Sciences*, 2020, **10**(14): 4960. DOI: 10.3390/app10144960.
- 20 Swilem A E, Oyama T G, Oyama K, *et al.* Development of carboxymethyl cellulose/gelatin hybrid hydrogels via radiation-induced cross-linking as novel anti-adhesion barriers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, **197**: 109856. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109856.
- 21 Stolic A, Rogic Miladinovic Z, Krstic M, *et al.* Radiation-induced synthesis of polymer networks based on thermoresponsive ethylene glycol propylene glycol monomers[J]. *Gels*, 2025, **11**(7): 488. DOI: 10.3390/gels11070488.
- 22 Wang J X, Hu Z, Du H T, *et al.* Development of PVA/chitosan aerogels with fishbone-like anisotropic structures for rapid hemostasis[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2026, **143**(10): e70145. DOI: 10.1002/app.70145.