

单宁酸增强水凝胶的制备及其性能

吴启楠^{1,2}, 康希彤^{1,2}, 刘珍珍^{1,2*}, 刘焕生^{1,2}, 赵喜阳^{1,2}, 刘涛^{3*}, 王清文^{1,2}

(1. 华南农业大学生物质工程研究院, 农业农村部能源植物资源与利用重点实验室, 广州 510642; 2. 华南农业大学材料与能源学院, 生物材料与能源教育部重点实验室, 广州 510642; 3. 华南农业大学食品学院, 广州 510642)

摘要:单宁酸(TA)作为一种典型的农林生物质多酚,具有抗菌、抗氧化、抗紫外、生物相容性好等优点。水凝胶是一种具有三维交联网络结构的湿软材料,但传统的水凝胶存在机械性能较差、不具备黏附性等问题,很大程度上限制了其应用。TA分子上的苯三酚和儿茶酚基团会以氢键、 π - π 相互作用、疏水相互作用等方式与聚合物形成物理交联,从而提升水凝胶的机械性能与黏附性。以甘氨酸(Gly)为原料合成聚合单体N-丙烯酰基-2-甘氨酸(ACG),引入TA作为物理交联剂,成功制备单宁酸增强聚甘氨酸水凝胶,并测试分析其力学、黏附、电导率以及应变传感性能。研究结果表明,TA的引入使水凝胶交联网络更加致密,其应力逐渐增大,韧性值、黏附能则是呈现先增大后减小的规律。当TA/ACG质量比为1:100时,制备的单宁酸增强水凝胶综合性能最优,断裂拉伸应变达到162%,应力为196 kPa,韧性值为143 kJ/m³,电导率为1.48 mS/cm,对猪皮的黏附能达到17.68 kPa,且对不同基材具备黏附性能。因此,TA的引入有效增强了水凝胶网络,使其力学、黏附等性能均得到提升。将制备的单宁酸增强水凝胶组装成柔性电阻式传感器,该传感器对水凝胶的形变具有较好的灵敏度,实现了将手指、手臂等运动信号转变为稳定的电信号。本研究为开发绿色可持续、自黏附的生物基柔性电子传感器件提供了一种十分有前景的策略。

关键词:单宁酸;水凝胶;制备方法;机械性能;黏附性能

中图分类号: O636.9

文献标志码: A

文章编号: 2096-1359(2024)04-0087-06

Study on the preparation of tannic acid-enhanced hydrogels and their properties

WU Qinan^{1,2}, KANG Xitong^{1,2}, LIU Zhenzhen^{1,2*}, LIU Huansheng^{1,2},
ZHAO Xiyang^{1,2}, LIU Tao^{3*}, WANG Qingwen^{1,2}

(1. Institute of Biomass Engineering, Key Laboratory of Energy Plants Resource and Utilization, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Key Laboratory for Bio-based Materials and Energy of Ministry of Education, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 3. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: Polyphenols from agriculture and forestry biomass have received wide attention in the field of hydrogels due to their wide sources, low toxicity and environmentally friendly. As a typical polyphenol of agroforestry biomass, tannic acid (TA) has the advantages of antimicrobial, antioxidant, anti-ultraviolet, good biocompatibility, etc. Hydrogel is a wet and soft material with a three-dimensional cross-linked network structure. Due to their high-water content and biological tissue-like properties, hydrogels show great promise for applications in human motion sensing, soft robotics, biomedicine, and electronic skin. However, traditional hydrogels have low mechanical properties and non-adhesive properties, which largely limit their applications. Therefore, tannic acid is used to improve the properties of hydrogels for different applications. In the gel network, pyrogallol and catechol groups on the tannic acid molecules would form physical cross-links with the polymer using hydrogen bonding, π - π interactions, hydrophobic interactions, etc., thus enhancing its mechanical properties and functionality. The pyrogallol and catechol groups on the tannic acid also readily form hydrogen bonding interactions with the various materials, thus providing the hydrogel materials with adhesive properties. In this study, the author synthesized the polymeric monomer N-acryloyl-2-glycine (ACG) from glycine nature's simplest structured amino acid. By introducing tannic acid, phenolic hydroxyl groups formed hydrogen bonds with the carboxyl and imino groups on the polyglycine chain, creating physical cross-linking points and increasing the cross-linking density, and tannic acid-reinforced polyglycine hydrogels were successfully pre-

收稿日期: 2023-12-19

修回日期: 2024-02-20

基金项目: 广东省自然科学基金(2023A1515012167); 国家自然科学基金(32001264)。

作者简介: 吴启楠,男,研究方向为水凝胶传感器。通信作者: 刘珍珍,女,教授; 刘涛,女,博士。E-mail: lzz@scau.edu.cn

pared. The mechanical performance, adhesive strength, electrical conductivity and strain sensing properties of the developed hydrogels were examined. The results showed that, after the introduction of tannic acid, the hydrogel crosslinking network became denser and its stress gradually increased, while the toughness and adhesion strength showed a pattern of first increasing and then decreasing. When the mass ratio of TA/ACG was 1:100, the as-prepared hydrogel had great mechanical performance, reaching the fracture strain of 162%, tensile strength of 196 kPa, toughness of 143 kJ/m³, electrical conductivity of 1.48 mS/cm, and adhesive property (adhesion strength to porcine skin of 17.68 kPa). Besides, the hydrogel also had the good adhesive strength to different substrates (metal, silicone, wood, glass). Therefore, the introduction of tannic acid effectively enhanced the hydrogel network and improved its mechanical and adhesive properties. The prepared tannic acid-enhanced hydrogel was assembled into a flexible resistive sensor, which has good sensitivity to the deformation of the hydrogel and achieves the transformation of motion signals, such as fingers and elbows, into stable electrical signals. This study provides a promising strategy for fabricating a sustainable and self-adhesive bio-based flexible electronic sensor devices.

Keywords: tannic acid; hydrogel; preparation method; mechanical property; adhesion property

水凝胶是一种由水分子和高分子三维网络构成,具有高度吸水性和保水性的材料^[1]。水凝胶的结构与性质可以通过改变高分子链的交联程度、聚合度和化学组分来调控,因其结构-功能的高度可调性和优异的生物相容性等优点,被应用于生物医学、药物传递、组织工程、传感器等领域^[2-4]。目前制备水凝胶的原料主要来源于石化资源,存在不可持续、增加碳排放等问题,与“双碳”目标和可持续发展理念相背离;因此,以来源丰富、无毒无害、绿色、可再生、可降解的农林生物质为原料^[5],构建功能生物基水凝胶受到广泛关注。

近几年,农林生物质多酚因其低毒性、高反应活性在水凝胶领域备受关注。Dai 等^[6]制备了具有良好 pH 响应性和力学性能的木质素水凝胶。Gan 等^[7]基于动态氧化还原儿茶酚化学,开发了坚韧、抗菌水凝胶。Cui 等^[8]报道了一种花青素生物基离子弹性体,实现对人体运动和汗液生理信息的可视化监测。Guo 等^[9]开发了一种单宁酸(TA)/季铵化壳聚糖水凝胶伤口敷料。TA 作为一种天然可再生的农林生物质多酚,呈弱酸性,其分子结构中含有大量儿茶酚苯三酚,表现出良好的还原特性和抗氧化性。此外,TA 也是一种典型的金属螯合剂,易与金属离子配位形成单宁酸-金属网络。因此,TA 的多酚结构可以与材料表面的基团形成强氢键、金属配位键、 π - π 相互作用等,通过非共价键黏附在基材表面。而共价相互作用包括邻苯二酚与硼酸酯的络合,多酚被氧化成醌/半醌后与其他化合物的交联、聚合。在前期的文献报道中,均发现在水凝胶中引入单宁酸,可以有效提高水凝胶的黏附性,同时由于非共价键本身的可逆特性能够实现有效的能量耗散,提升了材料的力学强度、抗疲劳等性能^[10-13]。甘氨酸是结构最简单的天然氨基酸^[14],在自然界中来源丰富,具有亲水性强、生物

相容性好等优点。通过甲基丙烯酰胺化学修饰甘氨酸制备聚合单体,再通过光引发或热引发聚合形成聚甘氨酸分子链段。此外,分子链中的羧基之间以及酰胺和羧基之间形成氢键作用力,制备出了由物理交联网络构成的水凝胶。该水凝胶具有良好的生物相容性^[15-16],但是单一的聚甘氨酸水凝胶的物理交联程度较低,机械性能和黏附性较差且不易调控,限制了其实际应用。

笔者以聚甘氨酸为网络骨架,引入单宁酸增强网络,制备单宁酸增强聚甘氨酸(TA/PACG)水凝胶,通过调控 TA 含量实现对水凝胶的结构和功能的有效调控。该研究揭示了水凝胶组分和结构对其力学、导电、黏附和应变传感性能的影响规律,为构建生物基水凝胶提供了新的思路,并展示了单宁酸基水凝胶传感器在柔性传感领域的应用潜力。

1 材料与方法

1.1 试验材料

甘氨酸(纯度 99%)、丙烯酰氯(纯度 98%)、光引发剂 I 2959(纯度 98%)、无水四氢呋喃(THF,纯度 99.9%)、氘代二甲亚砜(纯度 99.9%),购自阿达玛斯试剂有限公司;氢氧化钠(纯度 99%)、乙酸乙酯(纯度 99.5%)、浓盐酸(质量分数 36%~38%)、氯化钠(纯度 99%)、二甲基亚砜(DMSO,纯度 98%),购自广州化学试剂厂;TA(纯度>95%),购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

1.2 试验仪器

CEL-WLAM500 型紫外灯(UV,北京中教金源科技有限公司);CMT5105 型万能力学试验机(珠海市三思泰捷电气设备有限公司);AVANCE NEO 600 型超导核磁共振谱仪(NMR,瑞士 Bruker Biospin AG);CHI 600E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

1.3 材料制备

1.3.1 制备甘氨酸可聚合单体

氢氧化钠 17.8 g 溶于 100 mL 去离子水中,加入甘氨酸 15 g 混合均匀,静置冷却。将 18 mL 丙烯酰氯溶于 15 mL 无水 THF,冰浴下滴加到甘氨酸氢氧化钠溶液中。滴加完毕后用 4 mol/L 的氢氧化钠溶液调节反应液 pH 为 8~9,继续在室温反应 4~5 h,旋蒸除去 THF。用 4 mol/L NaOH 水溶液和 6 mol/L 盐酸水溶液碱溶酸析,用乙酸乙酯萃取,干燥后得到白色固体产物,即为甘氨酸单体聚合单体 N-丙烯酰基-2-甘氨酸(ACG)。

1.3.2 TA/PACG 水凝胶制备

将 1 g ACG 加入 3.99 mL 去离子水配成溶液(表 1),充分搅拌、超声,使 ACG 溶解均匀;加入不同质量比例的单宁酸和 ACG (TA/ACG 质量比 1:100,1:20,1:10,1:6.67),混合均匀。将 0.01 g 光引发剂 I 2959(I 2959 与 ACG 质量比为 1:100)溶于 0.1 mL DMSO 后滴入溶液中,超声除气泡,将预聚液倒入聚四氟乙烯模具中,紫外固化灯固化成胶。

表 1 TA/PACG 水凝胶配方
Table 1 The formulation of TA/PACG
composited hydrogels

编号	ACG 添加 质量/g	TA 添加 质量/g	I 2959 添加 质量/g	H ₂ O 添加 体积/mL	DMSO 体积/mL
PACG ₂₀ /TA ₀	1	0	0.01	3.99	0.1
PACG ₂₀ /TA ₁	1	0.01	0.01	3.98	0.1
PACG ₂₀ /TA ₅	1	0.05	0.01	3.94	0.1
PACG ₂₀ /TA ₁₀	1	0.10	0.01	3.89	0.1
PACG ₂₀ /TA ₁₅	1	0.15	0.01	3.84	0.1

1.4 性能测试与结构表征

1.4.1 甘氨酸聚合单体 ACG 表征

产物溶于氘代二甲亚砜中,用核磁共振谱仪测试得到核磁氢谱图。

1.4.2 力学性能测试

水凝胶的拉伸测试试验在室温下使用万能力学试验机进行测试。将每个样品裁成哑铃形,测试部位的横截面积为 3 mm×3 mm(长×宽),测试速度为 20 mm/min,每个配方水凝胶测试 5 个样品,并计算平均值。

1.4.3 黏附性能测试

采用 180°搭接剪切试验,测试水凝胶的黏附强度。测试前,分别用乙醇、丙酮除去猪皮表面的油脂。将矩形样品(10 mm×10 mm×2 mm,长×宽×厚)放置在 2 块猪皮(10 mm×35 mm,长×宽)之间。使用万能力学试验机在室温环境下以 50 mm/min 的速度拉伸样品,通过最大载荷除以材料的搭接面

积得出黏附能。

1.4.4 导电性能测试

采用电化学工作站测量水凝胶的电导率。将水凝胶电解质样品夹在 2 块金片中间,选取交流阻抗模式,在 0.01~100 000 Hz 的频率范围内,测试材料的尼奎斯特曲线。根据文献[17]计算电导率(σ)。

2 结果与分析

2.1 核磁氢谱分析

甘氨酸单体 ACG 的核磁共振氢谱如图 1 所示。其中,化学位移 δ 12.58 的核磁共振峰 5 对应羧基(—COOH)的质子,化学位移 δ 8.43 的核磁共振峰 3 归属于亚氨基(—NH)的质子,化学位移 δ 5.62,6.12 和 6.28 的核磁共振峰 1 和 2 对应碳碳双键(C=C)上的 3 个质子,化学位移 δ 3.85 的核磁共振峰 4 属于亚甲基(—CH₂)的 2 个质子。上述核磁共振氢谱结果说明甘氨酸聚合单体 ACG 合成成功。

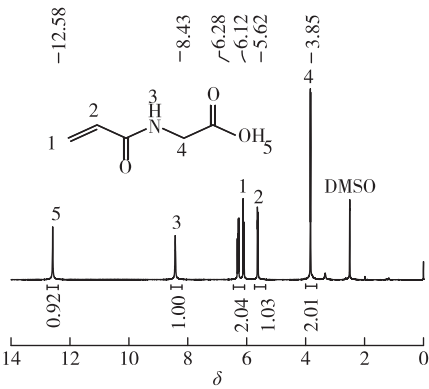
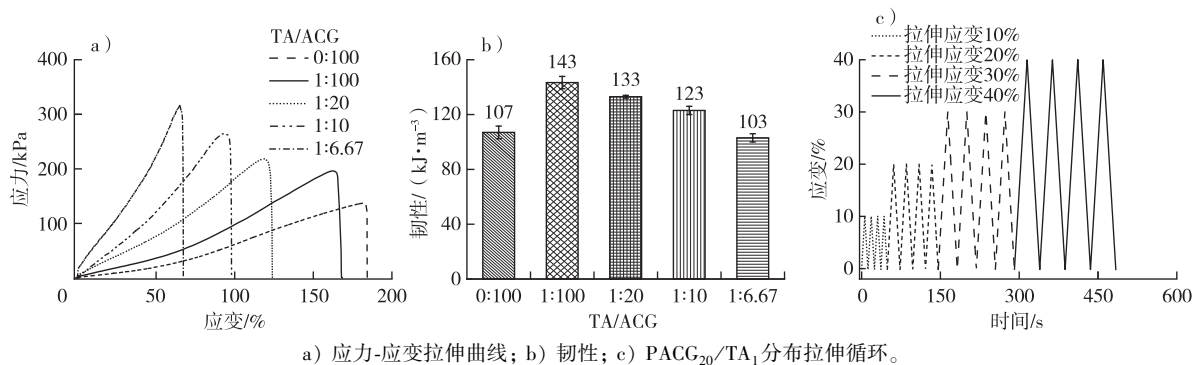


图 1 DMSO-d₆ 中甘氨酸聚合单体的核磁氢谱图
Fig. 1 ¹H NMR spectrum of N-acryloyl
2-glycine in DMSO-d₆

2.2 力学性能分析

不同 TA 含量水凝胶的拉伸测试结果如图 2 所示。随着水凝胶中 TA/ACG 的质量比从 1:100 到 1:6.67,水凝胶的拉伸应力从 135 kPa 逐步增加 317 kPa,提升了 135%,同时应变逐渐下降,韧性则先升高后降低。以上结果可归因于单宁酸分子中存在的大量酚羟基与增强聚甘氨酸(PACG)中侧链上羧基、亚氨基形成的氢键,增加了水凝胶网络物理交联密度,增强水凝胶的网络结构,并且水凝胶在受到机械应力时,牺牲的氢键通过动态断裂和重组,在分子尺度上有效地耗散能量,使得水凝胶在力学强度上得到提升^[18]。此外,加入过量的单宁酸会导致韧性下降,在 TA/ACG 的质量比为 1:100 时的水凝胶韧性为最佳,达到 143 kJ/m³。如图 2c 所示,对最优配方 PACG₂₀/TA₁水凝胶进行

分布拉伸循环,由于该材料存在大量的可逆氢键,在不同的应变下均展现出稳定出色的抗疲劳性能。



a) 应力-应变拉伸曲线; b) 韧性; c) PACG₂₀/TA₁分布拉伸循环。

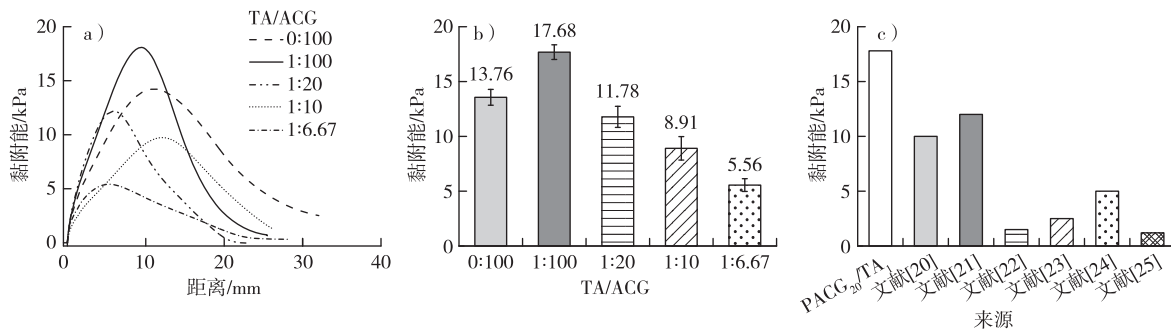
图2 不同TA含量水凝胶的力学性能和PACG₂₀/TA₁抗疲劳性

Fig. 2 Mechanical properties of composited hydrogels with different mass ratio of TA and ACG and fatigue resistance of PACG₂₀/TA₁

2.3 黏附性能分析

单宁酸增强聚甘氨酸水凝胶具有较优异的黏附性能。随着单宁酸的添加量从1%提高到15%,水凝胶对猪皮的黏附能从13.76 kPa提升到17.68 kPa,然后逐渐下降到了5.56 kPa(图3),说明加入过量的TA会降低水凝胶的黏附性能。出现该现象的原因在于TA分子上含有大量苯三酚和儿茶酚基团,在适当的TA添加下,酚羟基与猪皮上的氨基、酰胺键等极性基团形成氢键,苯三酚、儿茶酚上的苯环与蛋白质上含不饱和碳双键的基团产生 π - π 相互作用,另外一部分的酚羟基被氧化成醌与蛋白质发生不可逆的共价交联反应,提高了水凝胶

的黏附性。随着单宁酸的含量进一步提升,单宁酸上的酚羟基与聚甘氨酸侧链的羧基形成氢键^[19],减少了侧链的羧基与猪皮上的氨基反应。此外,随着单宁酸含量增加,凝胶网络变得致密,界面与产生黏附的基团接触减少,削弱了水凝胶的黏附性。因此,随着单宁酸的增加,黏附性能呈现先增后减的规律。图3c还对比了PACG₂₀/TA₁水凝胶与其他的单宁酸水凝胶^[20-25]在猪皮上的黏附强度,前者性能要明显优于后者。此外,单宁酸增强聚甘氨酸水凝胶对不同的基材包括金属、硅胶、木材、玻璃也表现出较好的黏附能力(图4),证明其具有广谱的黏附适应性。



a) 180°搭接剪切测试曲线; b) 黏附强度; c) 黏附强度文献对比。

图3 不同TA含量水凝胶的黏附性能

Fig. 3 Adhesion properties of composite hydrogels with different mass ratio of TA and ACG

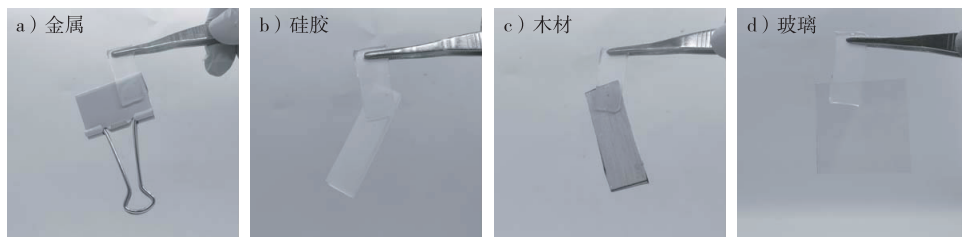


图4 PACG₂₀/TA₁水凝胶对不同基材的黏附性能

Fig. 4 Adhesion of PACG₂₀/TA₁ hydrogels to different substrates

2.4 导电性能分析

测试分析了单宁酸增强聚甘氨酸水凝胶的电

导性能。随着单宁酸添加量的增加,水凝胶的电导率逐渐降低,从1.59 mS/cm降至0.57 mS/cm(图

5)。单宁酸增强聚甘氨酸水凝胶的导电性主要来自交网络上羧基游离出来的质子,加入 TA 后酚羟基与聚甘氨酸侧链的羧基形成氢键,使其结构网

络更加致密,减少了游离质子的数量同时阻碍了质子的运动,导致电导率的下降。

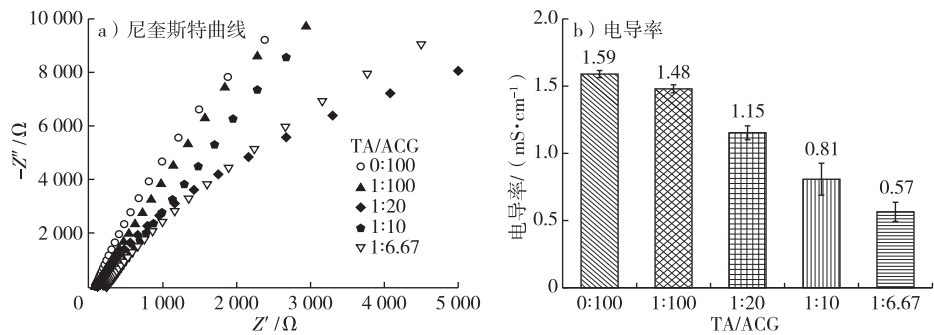


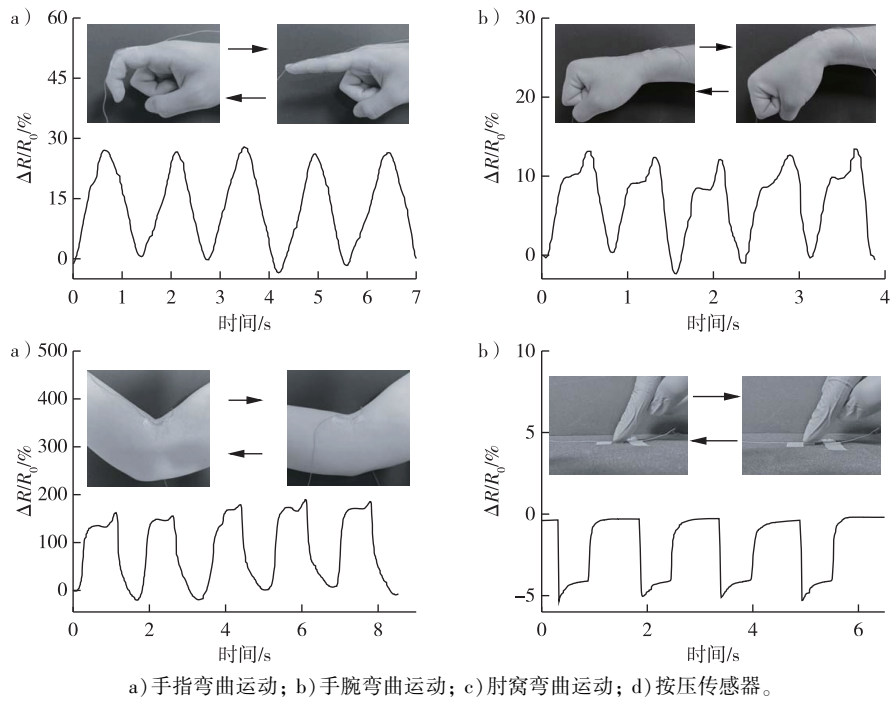
图 5 不同 TA 含量水凝胶的电导率

Fig. 5 Electrical conductivity of composite hydrogels with different mass ratio of TA and ACG

2.5 传感性能分析

选取最优配方 $\text{PACG}_{20}/\text{TA}_1$ 水凝胶,组装成柔性电阻传感器。分别将水凝胶黏附于测试者的食指关节、手腕、肘窝处及通过食指按压水凝胶进行实验,得到的电信号结果如图 6 所示。通过手指、手腕、肘窝的弯曲带动水凝胶产生形变,改变了水凝胶的电导率,实现电阻式信号传感。当凝胶应变

增加时,通路变长,电阻增大;应变减小时,通路变短,电阻减小。当按压水凝胶时,虽然形变幅度较小,但是足以引起 $\text{PACG}_{20}/\text{TA}_1$ 的电阻变化,表现出微小形变下的电信号变化。此外,由于该水凝胶具备不错的机械性能和黏附性,在多次弯曲按压运动后仍然有稳定的信号输出,证明了自黏附性有利于维持柔性电子传感器的信号稳定性。



a) 手指弯曲运动; b) 手腕弯曲运动; c) 肘窝弯曲运动; d) 按压传感器。

图 6 水凝胶传感器的机械传感性能

Fig. 6 Characterization of mechanical sensing performance of the hydrogel sensors

3 结 论

制备了一系列的单宁酸增强聚甘氨酸水凝胶,测试讨论了不同单宁酸添加量对水凝胶的力学、黏附、导电和传感性能的影响规律,具体结论如下:

1)随着单宁酸含量的增加,单宁酸增强聚甘

氨酸水凝胶的拉伸应力逐渐增加,韧性先升高后降低,黏附性能先增后减,导电性能逐渐下降。以上结果证明可以通过改变单宁酸的含量,调控单宁酸与聚甘氨酸网络骨架之间的氢键数量和强度,实现对单宁酸增强聚甘氨酸水凝胶结构与性能的调节。

2)当 TA/ACG 质量比为 1 : 100 时,制备的单

宁酸增强水凝胶综合性能最优;其断裂拉伸应变达到 162%,应力为 196 kPa,韧性值为 143 kJ/m³,电导率为 1.48 mS/cm,对猪皮的黏附能达到 17.68 kPa,且对不同基材均表现出较优异的黏附性能。

3)将单宁酸增强聚甘氨酸水凝胶组装成柔性应变传感器,对手指、手腕、手肘运动以及按压都有稳定的信号输出,在监测人体运动检测领域具备应用潜力。

参考文献(References):

- [1] 王洋,吕高金,夏梦瑶,等.生物质基水凝胶功能材料的研究进展[J].中国造纸,2023,42(4):123-131. DOI: 10.11980/j.issn.0254-508X.2023.04.017.
WANG Y, LV G J, XIA M Y, et al. Research progress of biomass-based functional hydrogel materials [J]. China Pulp & Paper, 2023, 42(4): 123-131.
- [2] ZHANG J M, LIU T, LIU Z Z, et al. Facile fabrication of tough photocrosslinked polyvinyl alcohol hydrogels with cellulose nanofibrils reinforcement [J]. Polymer, 2019, 103(31): 103-109. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.04.028.
- [3] YUK H, VARELA C E, NABZDYK C S, et al. Dry double-sided tape for adhesion of wet tissues and devices [J]. Nature, 2019, 575(7781): 169-174. DOI: 10.1038/s41586-019-1710-5.
- [4] ZHANG Y S, KHADEMOSSEINI A. Advances in engineering hydrogels [J]. Science, 2017, 356(6337): eaaf3627. DOI: 10.1126/science.aaf3627.
- [5] 王舒舒,张幸,吴正章,等.植物甾醇酯合成研究进展[J].生物加工过程,2023,21(2):210-219,236. DOI: 10.3969/j.issn.1672-3678.2023.02.011.
WANG S S, ZHANG X, WU Z Z, et al. Research progress in the synthesis of phytosterolesters [J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2023, 21(2): 210-219, 236.
- [6] DAI L, MA M S, XU J K, et al. All-lignin-based hydrogel with fast pH-stimuli responsiveness for mechanical switching and actuation [J]. Chemistry of Materials, 2020, 32(10): 4324-4330. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c01198.
- [7] GAN D L, XING W S, JIANG L L, et al. Plant-inspired adhesive and tough hydrogel based on Ag-lignin nanoparticles-triggered dynamic redox catechol chemistry [J]. Nature Communications, 2019, 10: 1487. DOI: 10.1038/s41467-019-09351-2.
- [8] CUI Q K, HUANG X, DONG X Y, et al. Self-healing bimodal sensors based on bioderived polymerizable deep eutectic solvent ionic elastomers [J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(23): 10778-10788. DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c03105.
- [9] GUO S, REN Y K, CHANG R, et al. Injectable self-healing adhesive chitosan hydrogel with antioxidative, antibacterial, and hemostatic activities for rapid hemostasis and skin wound healing [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(30): 34455-34469. DOI: 10.1021/acsami.2c08870.
- [10] LIU J, WANG H Y, OU R X, et al. Anti-bacterial silk-based hydrogels for multifunctional electrical skin with mechanical-thermal dual sensitive integration [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426(6519): 130722. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130722.
- [11] LIU J, WANG H Y, LIU T, et al. Multimodal hydrogel-based respiratory monitoring system for diagnosing obstructive sleep apnea syndrome [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(40): 2204686. DOI: 10.1002/adfm.202204686.
- [12] 段茹雪,唐春怡,左华江,等.纤维素/单宁酸复合材料的应用研究进展[J].现代化工,2022,42(10):81-85. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.016.
- DUAN R X, TANG C Y, ZUO H J, et al. Advances in application of cellulose/tannic acid composite materials [J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(10): 81-85.
- [13] MO J Y, DAI Y H, ZHANG C, et al. Design of ultra-stretchable, highly adhesive and self-healable hydrogels via tannic acid-enabled dynamic interactions [J]. Materials Horizons, 2021, 8(12): 3409-3416. DOI: 10.1039/d1mh01324f.
- [14] 刘玉美,毋彤,陈振娅,等.非天然氨基酸及非天然蛋白合成的研究进展[J].生物加工过程,2022,20(2):182-194. DOI: 10.3969/j.issn.1672-3678.2022.02.007.
LIU Y M, WU T, CHEN Z Y, et al. Research progress in synthesis of unnatural amino acids and unnatural proteins [J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2022, 20(2): 182-194.
- [15] CHEN X Y, CUI C Y, LIU Y, et al. A robust poly(N-acryloyl-2-glycine)-based sponge for rapid hemostasis [J]. Biomaterials Science, 2020, 8(13): 3760-3771. DOI: 10.1039/d0bm00770f.
- [16] GAO F, ZHANG Y Y, LI Y M, et al. Sea cucumber-inspired autolytic hydrogels exhibiting tunable high mechanical performances, reparability, and reusability [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(14): 8956-8966. DOI: 10.1021/acsami.6b00912.
- [17] LIU Z Z, ZHANG J M, LIU J, et al. Highly compressible and superior low temperature tolerant supercapacitors based on dual chemically crosslinked PVA hydrogel electrolytes [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(13): 6219-6228. DOI: 10.1039/c9ta12424a.
- [18] HAN Z L, WANG P, LU Y C, et al. A versatile hydrogel network-repairing strategy achieved by the covalent-like hydrogen bond interaction [J]. Science Advances, 2022, 8(8): eabl5066. DOI: 10.1126/sciadv.abl5066.
- [19] CUI C Y, SUN Y G, NIE X F, et al. A coenzyme-based deep eutectic supramolecular polymer bioadhesive [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(49): 2307543. DOI: 10.1002/adfm.202307543.
- [20] GAO X J, DAI Q Y, YAO L T, et al. A medical adhesive used in a wet environment by blending tannic acid and silk fibroin [J]. Biomaterials Science, 2020, 8(9): 2694-2701. DOI: 10.1039/d0bm00322k.
- [21] ZHAO J, ZHAO X Y, LENG L F, et al. High-stretchable, self-healing, self-adhesive, self-extinguishing, low-temperature tolerant starch-based gel and its application in stimuli-responsiveness [J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 307: 120600. DOI: 10.1016/j.carbpol.2023.120600.
- [22] SHI G G, ZHAN T Y, HU Y F, et al. A stretchable, self-adhesive, conductive double-network hydrogel and its application in flexible strain sensors [J]. Journal of Polymer Research, 2023, 30(2): 61. DOI: 10.1007/s10965-023-03441-y.
- [23] HAN Z L, CHEN S Y, DENG L L, et al. Anti-fouling, adhesive polyzwitterionic hydrogel electrodes toughened using a tannic acid nanoflower [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(40): 45954-45965. DOI: 10.1021/acsami.2c14614.
- [24] FENG Y Q, QIN S, LI H R, et al. Composite hydrogel dressings with enhanced mechanical properties and anti-inflammatory ability for effectively promoting wound repair [J]. International Journal of Nanomedicine, 2023, 18: 5183-5195. DOI: 10.2147/ijn.s411478.
- [25] SI R R, WANG Y F, YANG Y C, et al. Dynamic dual-crosslinking antibacterial hydrogel with enhanced bio-adhesion and self-healing activities for rapid hemostasis in vitro and in vivo [J]. Materials & Design, 2023, 233. DOI: 10.1016/j.matdes.2023.112244.

(责任编辑 李琦)