http://pmse.scu.edu.cn

单宁酸-纤维素/聚乙烯醇/聚丙烯酸双网络水凝胶的制备及性能

计 烨，杨建军，吴庆云，吴明元，张建安，刘久逸
（安徽大学化学化工学院 安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室，安徽 合肥 230601）

摘要：通过将单宁酸（TA）和纤维素纳米纤维（CNF）嵌入硼砂-聚乙烯醇（PVA）/聚丙烯酸（PAA）水凝胶网络，利用一锅法制备了TA/CNF-*g*-PVA/PAA纳米复合双网络水凝胶。采用红外光谱、扫描电镜、热重分析、溶胀、黏附及生物实验对其进行结构表征和性能测试。结果表明，当TA和CNF的质量比为1:2时，PATCP水凝胶在猪皮上的黏附强度最高达5.64 kPa；PATCP水凝胶还表现出显著的抗溶胀性能，其平衡溶胀率仅为PVA/PAA水凝胶的3/5；PATCP水凝胶对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈最大宽度分别为17 mm和13 mm；该水凝胶具有一定的自愈合性能，水凝胶溶血率均在2%以下，且水凝胶提取液中细胞存活率均在89%以上，表现出优异的生物相容性。

关键词：单宁酸；纤维素纳米纤维；纳米复合；双网络；水凝胶
中图分类号：TQ427.2^{+}6　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1000-7555（2024）01-0017-08

在水凝胶应用领域，改善水凝胶的力学性能尤为重要。近年来，已经提出了各种方法来构建具有显著力学性能的坚韧水凝胶，例如纳米复合（NC）水凝胶[1]、双网络（DN）水凝胶[2]、多交联水凝胶[3]、离子水凝胶等[4]。其中，自Gong等首次报道DN水凝胶的构建以来[5]，DN水凝胶引起了研究者的极大关注。除了DN增强机制外，将纳米填料掺入水凝胶基质中也被认为是制备坚韧水凝胶的理想方法[6]。因此，可以将双网络和纳米填料相结合来制备水凝胶，以发挥DN水凝胶和NC水凝胶在增强水凝胶力学性能方面的协同作用。

在各种生物质纳米填料中，源自天然纤维素的纤维素纳米纤维（CNF）由于其出色的生物相容性、优异的力学强度和良好的可再生性，用作复合水凝胶的构建单元备受关注[7]。作为受贻贝启发的黏合剂水凝胶的典型例子[8]，聚多巴胺水凝胶因其出色的自粘能力、细胞亲和力和高化学反应性而被广泛应用于生物医学领域。但聚多巴胺水凝胶通常在不牺牲其他功能的情况下力学性能较差，这阻碍了聚多巴胺水凝胶的实际应用[9]。单宁酸（TA）是一种丰富的植物多酚，具有与多巴胺相似的邻苯二酚基团，被认为是构建黏合剂水凝胶的最佳候选[10]。此外，TA优异的生物相容性、抗氧化性、抗菌性和抗炎性使其在生物医学中具有巨大的应用潜力[11]。

本文将CNF和TA嵌入硼砂-聚乙烯醇（PVA）/聚丙烯酸（PAA）水凝胶网络中，采用一种化学和物理双重交联网络构建的简单方法，制备出具有抗菌性、黏附性和自愈合性能的纳米复合双网络水凝胶。其中，N,N’-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)用作化学交联剂形成了化学交联网络；PVA/PAA分子之间的强氢键形成了物理交联网络；具有高强度和尺寸各向异性的CNF用作力学性能增强剂；TA能赋予水凝胶的生物活性。研究了水凝胶的抗菌性、黏附性和生物相容性等性能，为制备纳米复合双网络水凝胶提供了

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0011
收稿日期：2023-03-28
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51973001）；安徽省科技计划重点项目（1704a0902018）
通讯联系人：杨建军，主要从事水基高分子材料研究，E-mail：andayjj@163.com

思路与方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVA：分析纯，无锡市亚太联合化工有限公司；丙烯酸（AA）：分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；十水合四硼酸钠（硼砂）：分析纯，上海泰坦科技股份有限公司；CNF：分析纯，北方世纪（江苏）纤维素材料有限公司；TA：分析纯，上海笛柏化学技术有限公司；过硫酸铵（APS）、MBA：化学纯，国药集团化学试剂有限公司；营养肉汤培养基（NB）、营养琼脂（NA）：广东环凯微生物科技有限公司；大肠杆菌（BGWW23210）：南京便诊生物科技有限公司；金黄色葡萄球菌（FS0041）：中国科学院微生物研究所。

傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）：Nexus870型，美国Nicolet公司；超高分辨扫描电子显微镜（SEM）：Regulus8230型，日本日立公司；电子万能材料试验机：Instron5967型，美国Instron公司；热重分析仪：Pyris-1型，美国惠普公司。

1.2 TA/CNF-*g*-PVA/PAA双网络抗菌水凝胶的制备

1.2.1 TA/CNF-*g*-PVA水凝胶第一网络的制备：先将定量CNF乳液和定量TA加入到10 mL去离子水中，搅拌至TA完全溶解后，超声振荡10 min获得分散均匀的TA-CNF分散液；称取超声好的10 mL TA-CNFs、2 g PVA粉末和10 mL去离子水加入到三颈烧瓶中，在90 ℃搅拌2 h，直至PVA和TA-CNFs完全溶解并形成均质溶液，然后向上述混合液中加入0.067 g硼砂、4 g AA和0.016 g MBA，继续加热搅拌直至完全溶解，待温度降为60 ℃后静置15 min，以形成PVA第一网络，合成路线示意图如Fig.1所示。

1.2.2 TA/CNF-*g*-PVA/PAA水凝胶第二网络的制备：向上述混合液中加入APS（0.06 g）并快速振荡，倒入玻璃模具中，将玻璃模具放入烘箱中，在60 ℃反应6 h，以形成PVA/PAA第二网络，最终制得TA/CNF-*g*-PVA/PAA纳米复合双网络水凝胶（简记为PATCP凝胶）。合成路线示意图如Fig.2所示，TA/CNF-*g*-PVA/PAA纳米复合双网络水凝胶（PATCP）的结构式如Fig.3所示。

当TA的含量为0时，水凝胶标记为$PAT_0C_{0.4}P$，当CNF的含量为0时，水凝胶标记为$PAT_{0.1}C_0P$，当TA和CNF的含量均为0时，水凝胶标记为PAT_0C_0P，当m(TA):m(CNF)=1:6，1:2，1:4，相应的水凝胶分别标记为$PAT_{0.1}C_{0.6}P$，$PAT_{0.2}C_{0.4}P$和$PAT_{0.1}C_{0.4}P$，组成成分及其简称如Tab.1所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 化学结构分析：采用FT-IR分别对经过溴化钾压片法处理后的PVA，CNF和TA粉末压片以及经过冻干处理制备的$PAT_{0.1}C_{0.6}P$水凝胶进行红外光谱分析，通过红外光谱图对样品及其主要化学结构的组

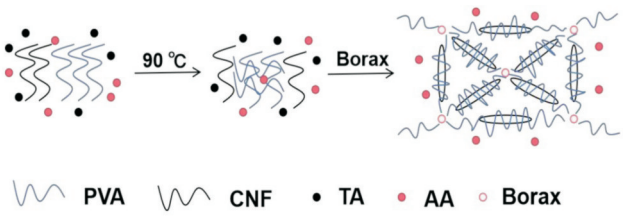


Fig. 1 Synthesis route diagram of the first network

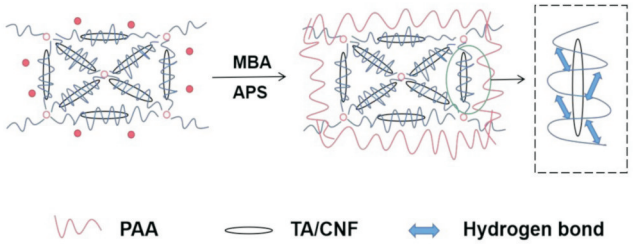


Fig. 2 Synthesis route diagram of the second network

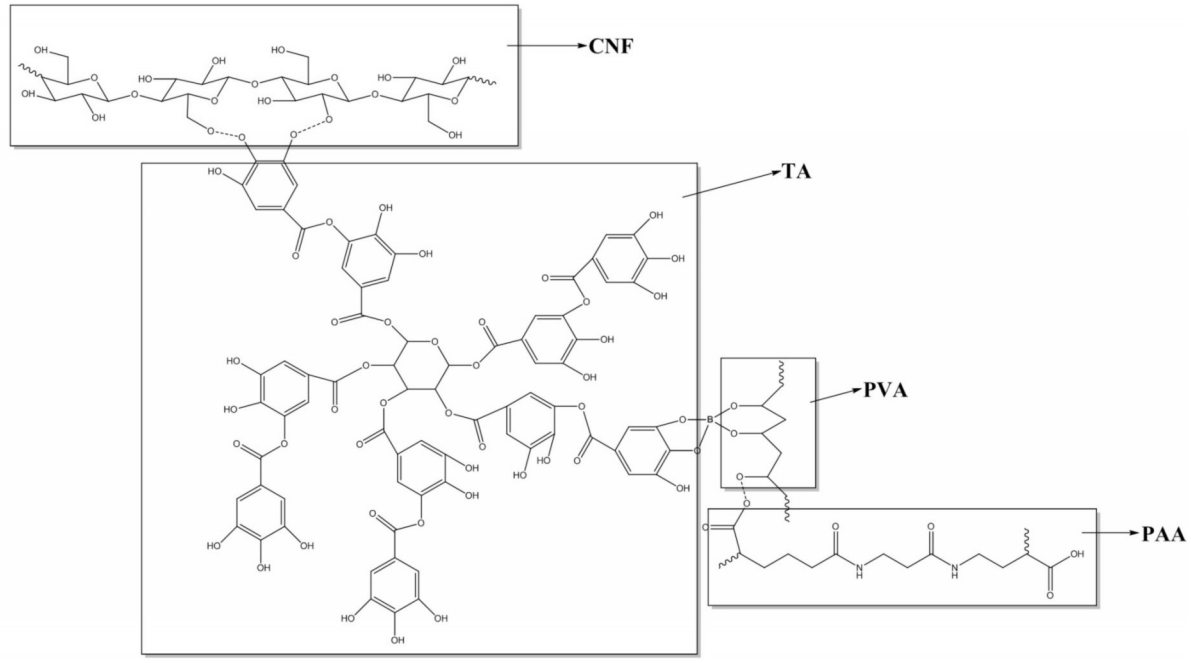


Fig. 3 Schematic diagram of the PATCP double network hydrogel structure

Tab. 1 Composition of the reactions

Sample	*m*(PVA)/g	*m*(TA)/g	*m*(CNF)/g	*m*(Borax)/g	*m*(AA)/g	*m*(APS)/g	*m*(MBA)/g
PAT_0C_0P	2	0	0	0.067	4	0.06	0.016
$PAT_{0.1}C_0P$	2	0.1	0	0.067	4	0.06	0.016
$PAT_0C_{0.4}P$	2	0	0.4	0.067	4	0.06	0.016
$PAT_{0.1}C_{0.6}P$	2	0.1	0.6	0.067	4	0.06	0.016
$PAT_{0.2}C_{0.4}P$	2	0.2	0.4	0.067	4	0.06	0.016
$PAT_{0.1}C_{0.4}P$	2	0.1	0.4	0.067	4	0.06	0.016

成特征进行对比分析。光谱波数变化范围为500~4000 cm^{-1},分辨率为2 cm^{-1}。

1.3.2 形貌表征:采用**SEM**对冻干后喷金处理过的水凝胶样品断面进行表面形貌的观察。喷金处理时的加速电压为3 kV。

1.3.3 热重分析:制备的样品经冷冻干燥后再称量,在25~800 ℃之间,以10 ℃/min的升温速率对水凝胶进行加热,用失重速率来测定水凝胶的耐热性,在整个试验过程中,将氮气流速设定为50 mL/min。

1.3.4 自愈合试验:将水凝胶切成两部分,然后将断裂的两部分相互接触,在不受任何外部干预的情况下观察其自愈合现象。自愈合时间设定为24 h。

1.3.5 黏附性能测试:通过使用INSTRON万能试验机拉伸附着力测试测量水凝胶对猪皮肤的黏附强度。将尺寸为25 mm×25 mm×2 mm的水凝胶样品放置在2块猪皮之间,形成尺寸为25 mm×25 mm的夹层区域,以2 mm/min的速度拉伸样品直到在室温发生分离。

1.3.6 溶胀率测试:将制备的水凝胶PAT_0C_0P,$PAT_0C_{0.4}P$,$PAT_{0.1}C_0P$和$PAT_{0.1}C_{0.6}P$的圆柱形样品(直径10 mm,厚度2 mm)在−60 ℃冷冻干燥12 h。然后称取干燥的水凝胶标本并记录为M_0,然后在25 ℃浸泡到50 mL,pH=7.4的去离子水中。在预定时间取出溶胀的样品,再次称量并记录为M_t。重复实验过

程，直到水凝胶达到恒定质量。根据式(1)得到水凝胶的溶胀率

$$SR = \frac{M_t - M_0}{M_0} \quad (1)$$

式中：*SR*——水凝胶溶胀度；M_t——*t*时刻水凝胶与吸附水的质量；M_0——真空干燥至恒量时水凝胶的质量。

1.3.7 抗菌性分析：采用琼脂平皿扩散法测定水凝胶对革兰氏阴性菌大肠杆菌（*E.coli*）和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌（*S.aureus*）的抗菌性能。先将2种细菌分别在37 ℃的NB培养液中培养12 h，得到细菌悬浮液。再将细菌悬浮液稀释10^3倍（10^7 CUF/mL），将100 μL稀释的细菌悬浮液均匀涂布在琼脂培养基上，将直径为25 mm、高度为5 mm的圆柱形水凝胶样品放置于琼脂培养基的中心表面上。最后将琼脂培养皿置于37 ℃培养，测量琼脂培养基上抑菌圈的直径大小并拍照。

1.3.8 细胞相容性分析：通过CCK-8试验测定PATCP水凝胶提取液对L929细胞的细胞毒性[12]。在96孔植物中培养L929细胞，将细胞与10 μL不同浓度(50 μg/mL，100 μg/mL，150 μg/mL，200 μg/mL)的PATCP水凝胶提取液一起培养24 h。再加入10 μL CCK-8溶液，并与细胞在37 ℃(5% CO_2)再培养2 h，用没有任何提取液培养的细胞作为对照组。最后将培养基放入酶标仪测量450 nm处的光密度（*OD*）值。根据式(2)计算细胞存活率（*Y*）

$$Y = \frac{OD\text{s}}{OD\text{c}} \quad (2)$$

式中：*OD*s和*OD*c——分别表示样品和空白对照的*OD*值。

1.3.9 水凝胶的溶血率测试：取5 mL SD小鼠血液，然后以1000 r/min离心10 min获得红细胞备用。用PBS缓冲液将获得的红细胞稀释至体积分数5%并用作阴性对照，与水凝胶提取液(1 mL，2 mg/mL)混合的红细胞(1 mL)在37 ℃共培养1 h作为实验组，与红细胞混合的0.1% Trionx-100用作阳性对照。根据式(3)计算溶血率（*HR*）

$$HR = \frac{A_{\text{sample}} - A_{\text{negative}}}{A_{\text{positive}} - A_{\text{negative}}} \quad (3)$$

式中：A_{sample}，A_{positive}和A_{negative}——分别表示实验组、阳性对照组和阴性对照组在540 nm处的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR分析

Fig.4揭示了PATCP水凝胶及其组成的FT-IR光谱。PATCP水凝胶与CNF的光谱相似，峰值在1055 cm^{-1}左右处归因于CNF骨架的C—O伸缩振动，表明CNF已接在水凝胶体系中；在TA的参与下，PATCP的光谱显示出强度的变化和峰从3315 cm^{-1}红移到3335 cm^{-1}的变化，这是由TA的O—H伸缩振动以及PVA，CNF，TA和硼酸盐之间通过氢键的分子间相互作用导致的，表明TA的成功融入；1442 cm^{-1}和1336 cm^{-1}处的峰与B—O—C键的不对称伸缩振动有关，800 cm^{-1}处源自残余硼酸盐的B—O伸缩振动，665 cm^{-1}处为硼酸盐网络中B—O—B的弯曲振动，这证实了硼酸盐网络的存在；1641 cm^{-1}处的宽吸收带是羧酸盐（COO—）基团的伸缩振动，1045 cm^{-1}处为MBA中的N—H伸缩振动，这证实了AA单体成功地接枝到PATCP水凝胶上。由此证明目标产物TA/CNF-*g*-PVA/PAA水凝胶被成功制备。

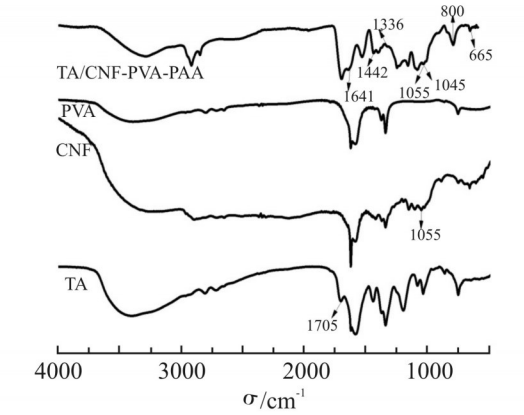


Fig. 4 FT-IR spectra of the hydrogel and its components

2.2 SEM分析

通过SEM分析研究冻干材料的断裂表面，结果如Fig.5所示。观察到不同样品的孔径和孔壁粗糙度存在明显差异。其中Fig.5(a)为PAT_0C_0P水凝胶，Fig.5(b)为$PAT_{0.1}C_{0.6}P$水凝胶。与PAT_0C_0P水凝胶相比，$PAT_{0.1}C_{0.6}P$水凝胶表现出更致密的网络，孔径更小，比表面积更高。Fig.5(b)中的一块块突起为TA-CNF，旁边有链段连接说明TA-CNF被成功引入水凝胶体系中。PAT_0C_0P水凝胶与$PAT_{0.1}C_{0.6}P$水凝胶都表现出明显的多孔结构，这些3D互连的多孔结构有利于水凝胶的力学和响应性能。

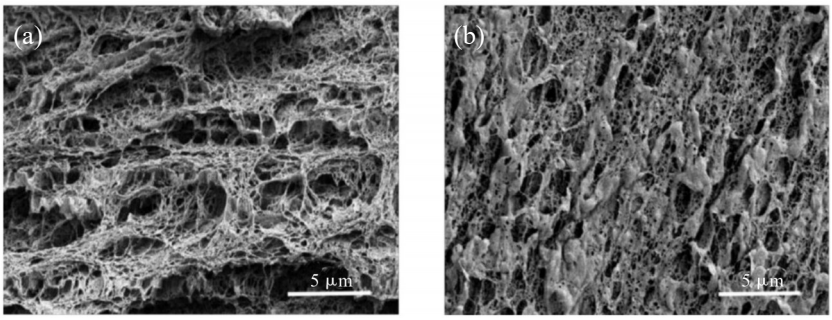


Fig. 5 SEM images of the hydrogels of (a)PAT_0C_0P and (b)$PAT_{0.1}C_{0.6}P$

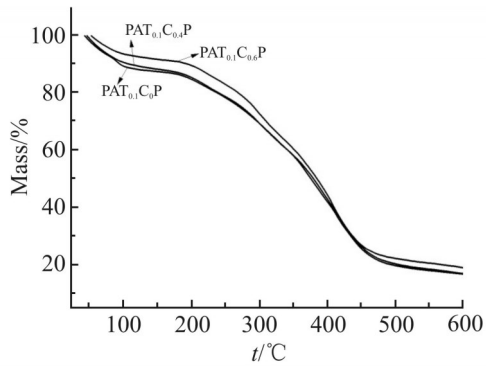


Fig. 6 TGA curves of the hydrogels

2.3 TGA分析

Fig.6为含有不同CNF的PATCP水凝胶热分解图,其过程分为3个阶段。整个曲线最明显的质量损失发生在第2阶段(170~490 ℃之间),此时为高分子链侧基的断裂和分解,390℃左右分解速度最快。第1阶段为50~100 ℃,质量损失较小,为少量水的蒸发,85 ℃左右水的蒸发速度最快。第3阶段为600 ℃以后,质量趋于恒定。当$PAT_{0.1}C_{0.6}P$水凝胶质量保留率分别为30%,60%和90%时,所对应的温度分别为439.5 ℃,352 ℃和184 ℃。当$PAT_{0.1}C_{0.4}P$水凝胶质量保留率分别为30%,60%和90%时,所对应的温度分别为438 ℃,340 ℃和112 ℃。说明$PAT_{0.1}C_{0.6}P$水凝胶的热稳定性高于$PAT_{0.1}C_{0.4}P$水凝胶。这是因为,CNF加入后,水凝胶热分解温度升高,CNF与PATP基质发生强物理交联反应使水凝胶的耐热性得以提高。

2.4 自愈合性能分析

通过切割/愈合试验研究PATCP水凝胶的自愈合特性,测试结果如Fig.7所示。

由Fig.7可以看出,一块水凝胶切成两部分,然后将断裂的两部分相互接触,在不受任何外部干预的情况下观察其自愈合现象。24 h后观察到断裂的两部分可以相互黏附并支撑起自身的质量。这种自愈合机制可以通过PAA/PVA(或CNF,TA)的羟基与硼酸盐之间的动态硼酸盐酯键解释:当水凝胶被切割成两部分时,许多可逆的硼酸酯键在切割界面处裂解,而一旦将断裂部分接触,可逆的硼酸酯动态键的重建就促进了跨切割界面的重建,使水凝胶具有一定的自愈合性能。

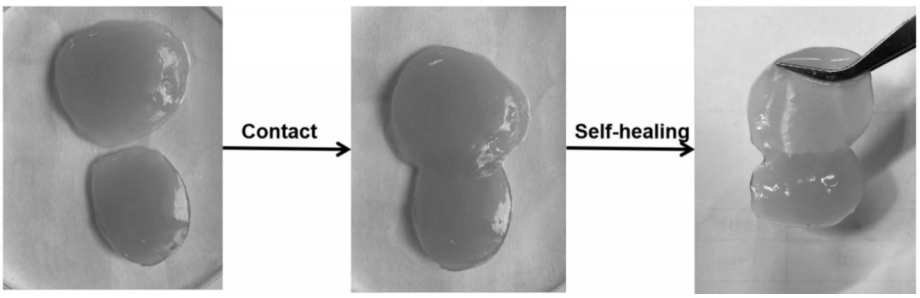


Fig. 7 Self-healing process of the hydrogel

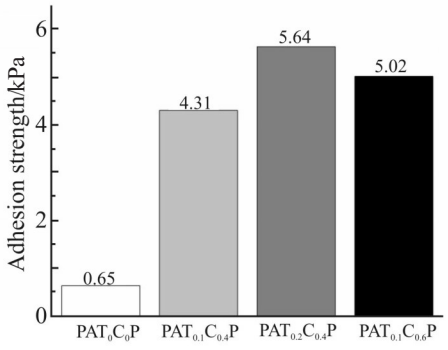


Fig. 8 Adhesion strength of the hydrogels

2.5 黏附性能分析

为了进一步评估PATCP水凝胶的黏附性能，通过搭接剪切试验测定PATCP水凝胶与猪皮之间的黏合强度。结果如Fig.8所示，PAT_0C_0P，$PAT_{0.1}C_{0.6}P$，$PAT_{0.2}C0_4P$和$PAT_{0.1}C_{0.4}P$水凝胶对猪皮的粘接强度分别为0.65 kPa，5.02 kPa，5.64 kPa和4.31 kPa。$PAT_{0.2}C_{0.4}P$水凝胶的黏附强度最高，与商业敷料的黏附强度（5 kPa）接近。PATCP水凝胶对猪皮肤的黏附行为较强，主要是因为水凝胶中含有大量来自TA分子的邻苯二酚基团，它可以快速与猪皮表面的官能团形成相互作用。水凝胶中有许多酚羟基和羧基，猪皮表面有许多酚羟基和羧基，猪皮表面也有—CONH和—OH。因此，水凝胶与猪皮之间的界面会形成高密度氢键，这可以提高自粘性能；且在反应过程中存在O_2，TA分子上的部分邻苯二酚基团会被氧化成醌基团，在猪皮表面容易与—SH，—NH等官能团发生迈克尔加成或席夫碱反应，从而与猪皮表面产生共价结合。

2.6 溶胀性能分析

水凝胶的抗溶胀特性是包括皮肤修复和重建在内的生物医学应用中的重要属性，它可以防止水凝胶因吸收液体（例如汗液）膨胀从而影响医疗效果[13]。Fig.9为室温时不同质量分数的TA和CNF对TA/CNF-*g*-PVA/PAA水凝胶溶胀性能的影响。

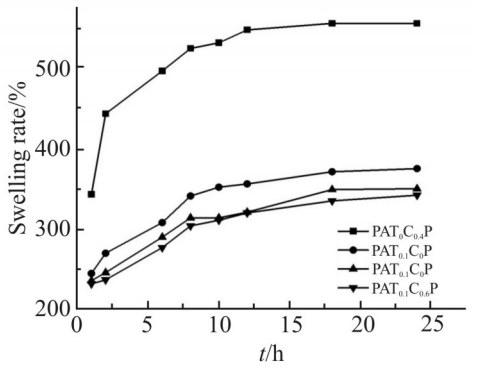


Fig. 9 Swelling rate curves of the hydrogels

由Fig.9可以看出，水凝胶在达到溶胀平衡前其质量均随浸泡时间的延长而增加。对比PAT_0C_0P，$PAT_0C_{0.4}P$，$PAT_{0.1}C_0P$和$PAT_{0.1}C_{0.6}P$水凝胶可知，随着TA和CNF的同时加入，$PAT_{0.1}C_{0.6}P$水凝胶表现出更低的溶胀率，即$PAT_{0.1}C_{0.6}P$水凝胶抗溶胀性能更佳。$PAT_{0.1}C_{0.6}P$水凝胶拥有优异的抗溶胀能力是因为PVA，PAA，TA和CNF之间的各种相互作用可以

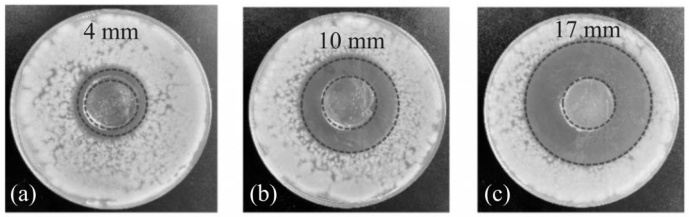


Fig. 10 Bacteriostatic activity of the hydrogels against *E.coli*
(a): $PAT_0C_{0.4}P$; (b): $PAT_{0.1}C_{0.4}P$; (c): $PAT_{0.2}C_{0.4}P$

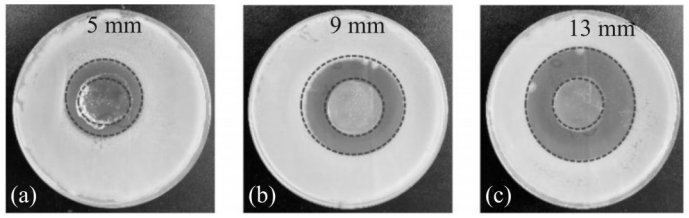


Fig. 11 Bacteriostatic activity of the hydrogels against S.aureus
(a): $PAT_0C_{0.4}P$; (b): $PAT_{0.1}C_{0.4}P$; (c): $PAT_{0.2}C_{0.4}P$

促进水凝胶网络交联密度的增加，高交联密度可以显著降低水凝胶的溶胀行为；PVA链上的羟基可以与TA及CNF上的羟基形成较强的氢键，随着氢键作用力的增加，氢键变得更强，因此水凝胶的溶胀率降低。

2.7　抗菌性能分析

对所制备的水凝胶进行了革兰氏阴性大肠杆菌和革兰氏阳性金色葡萄球菌的抗菌性能测试，测试结果见Fig.10和Fig.11。

由Fig.10(a)和Fig.11(a)可以看出，无TA的$PAT_0C_{0.4}P$水凝胶在含有大肠杆菌和金色葡萄球菌的营养琼脂中周围分别出现了4 mm和5 mm的无菌区域，这说明无TA添加的水凝胶本身抗菌性能不明显；由Fig.10(b)和Fig.11(b)可以看出，含0.1 g TA的$PAT_{0.1}C_{0.4}P$水凝胶在含有大肠杆菌和金色葡萄球菌的营养琼脂中周围分别出现了10 mm和9 mm的无菌区域，这是因为TA自身具有一定的抗菌性能[12]，也证实了TA已嵌入水凝胶中；相较于Fig.10(b)和Fig.11(b)，Fig.10(c)和Fig.11(c)中，含0.2 g TA的$PAT_{0.2}C_{0.4}P$水凝胶在含有大肠杆菌和金色葡萄球菌的营养琼脂中材料周围出现的抑菌圈变大，分别增加到17 mm和13 mm，这说明随着TA含量的增加，水凝胶的抗菌性能增强。以上结果表明，所制备PATCP水凝胶具有良好的抗菌性能。

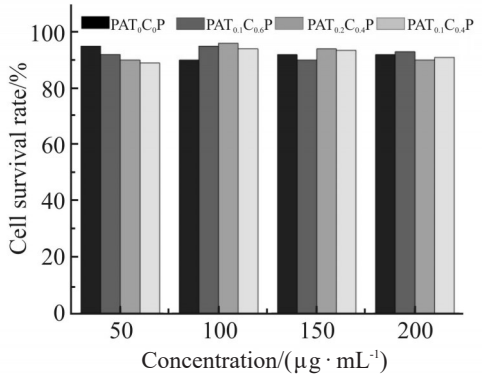


Fig. 12　Cell survival rate of the hydrogels

2.8　生物相容性分析

2.8.1　*细胞相容性分析*：优异的生物相容性对于生物材料的进一步应用至关重要。通过CCK-8试验，在不同浓度的水凝胶提取物下，测定水凝胶对L929细胞的生物相容性。结果如Fig.12所示，在与L929细胞一起培养24 h后，水凝胶显示出可接受的细胞存活力（>89%），揭示了PATCP水凝胶的低细胞毒性。可见PATCP水凝胶具有良好的生物相容性，能作为生物材料应用于生物医学领域。

2.8.2　*溶血性能分析*：良好的血液相容性对生物材料至关重要。结果如Fig.13所示，样品组显示出1.2%~1.7%的低溶血率，符合生物医学材料的临床许可要求(不超过5%)。PATCP水凝胶因其优异的血液相容性而适合作为生物材料。

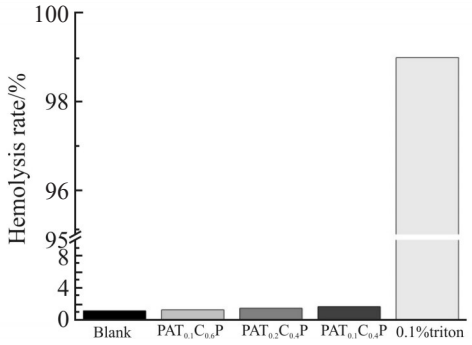


Fig. 13　Hemolysis rate of the hydrogels

3　结论

本文通过将TA和CNF嵌入硼砂-PVA/PAA水凝胶网络，制备出TA/CNF-*g*-PVA/PAA纳米复合双网络水凝胶，该水凝胶具有黏附性好、抗菌性强和生物相容性优异等优点。对其进行FT-IR、SEM、TGA、自愈合、黏附、溶胀、抗菌及生物相容性测试，结论如下。

(1) FT-IR与SEM分析结果表明，TA和CNF成功负载在PATCP纳米复合双网络抗菌水凝胶中；$PAT_{0.1}C_{0.6}P$水凝胶的热稳定性高于$PAT_{0.1}C_{0.4}P$水凝胶，说明CNF的增加有助于提高PATCP水凝胶的热稳定性。

(2) 可逆的硼酸酯动态键的存在使PATCP水凝胶具有自愈合能力；该水凝胶具有较好的黏附性，在猪皮上的剪切黏附强度可达到5.64 kPa；PATCP水凝胶的平衡溶胀率仅为PAT_0C_0P水凝胶的3/5，说明TA和CNF的加入提高了水凝胶的抗溶胀性能。

(3) 随着单宁酸含量的增加，PATCP水凝胶的抗菌活性增加，其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈最大宽度分别为17 mm和13 mm；水凝胶溶血率均在2%以下，且水凝胶提取液中细胞存活率均在89%以上，表现出优异的生物相容性，为其在生物医

学领域的应用开辟了广阔前景。

参考文献:

[1] Wang J, Tang F, Wang Y, *et al*. Self-healing and highly stretchable gelatin hydrogel for self-powered strain sensor[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 12: 1558-1566.

[2] Huang J, Frauenlob M, Shibata Y, *et al*. Chitin-based double-network hydrogel as potential superficial soft-tissue-repairing materials[J]. Biomacromolecules, 2020, 21: 4220-4230.

[3] Chen W, Li N, Ma Y, *et al*. Superstrong and tough hydrogel through physical cross-linking and molecular alignment[J]. Biomacromolecules, 2019, 20: 4476-4484.

[4] Janarthanan G, Noh I. Recent trends in metal ion based hydrogel biomaterials for tissue engineering and other biomedical applications[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 63: 35-53.

[5] Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, *et al*. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength[J]. Advanced Materials, 2003, 15: 1155-1158.

[6] Karami P, Nasrollahzadeh N, Wyss C, *et al*. An intrinsically-adhesive family of injectable and photo-curable hydrogels with functional physicochemical performance for regenerative medicine[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2021, 42: 2000660.

[7] Zhang W, Wang R, Sun Z M, *et al*. Catechol-functionalized hydrogels: biomimetic design, adhesion mechanism, and biomedical applications[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49: 433-464.

[8] Zhang X, Sun D, Cai J, *et al*. Robust conductive hydrogel with antibacterial activity and UV-shielding performance[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59: 17867-17875.

[9] Fan X, Wang S, Fang Y, *et al*. Tough polyacrylamide-tannic acid-kaolin adhesive hydrogels for quick hemostatic application[J]. Materials Science and Engineering: C, 2020, 109: 110649.

[10] Yang S, Zhang Y, Wang T, *et al*. Ultrafast and programmable shape memory hydrogel of gelatin soaked in tannic acid solution [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 46701-46709.

[11] Wang W, Xiang L, Diaz-Dussan D, *et al*. Dynamic flexible hydrogel network with biological tissue-like self-protective functions[J]. Chemistry of Materials, 2020, 32: 10545-10555.

[12] Zhang S, Ding F, Liu Y, *et al*. Glucose-responsive biomimetic nanoreactor in bacterial cellulose hydrogel for antibacterial and hemostatic therapies[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 292: 119615.

[13] Xu J, Jin R, Ren X, *et al*. Cartilage-inspired hydrogel strain sensors with ultrahigh toughness, good self-recovery and stable anti-swelling properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 25441-25448.

Preparation and Properties of Tannic Acid-Cellulose / Polyvinyl Alcohol / Polyacrylic Dual Network Hydrogels

Ye Ji, Jianjun Yang, Qingyun Wu, Mingyuan Wu , Jian'an Zhang, Jiuyi Liu

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui Water-Based Polymer Materials High Performance Engineering Laboratory, Anhui University, Hefei 230601, China*)

ABSTRACT: TA / CNF-g-PVA / PAA nanocomposite dual network hydrogels were prepared by embedding tannins (TA) and cellulose nanofibers (CNF) into borax-PVA alcohol (PVA) / polyacrylic acid (PAA) hydrogel network. Their performance was tested by FT-IR, SEM, TGA, swelling, adhesion, and biological experiments. The results show that when the mass ratio of TA: CNF is 1:2, the adhesion strength of the PATCP hydrogel on pig skin reaches 5.64 kPa, and the PATCP hydrogel also shows a significant swelling resistance, and its equilibrium swelling rate is only 3/5 of that of PVA / PAA hydrogel. The maximum width of the PATCP hydrogel for *E. coli* and *S. aureus* is 17 mm and 13 mm, respectively, and the hydrogel has certain self-healing properties, the hydrogel dissolution rate is below 2% and the cell survival rate in the hydrogel extract is above 89%, showing excellent biocompatibility.

Keywords: tannic acid; cellulose nanofiber; nanocomposite; dual network; hydrogel