

从果冻到软物质 ——几种不同类型水凝胶的制备及性质探究

崔清扬¹, 余峰¹, 王子润¹, 金邦坤^{1,2,*}, 胡万群^{1,2,*}, 李婉^{1,2}

¹ 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

² 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230026

摘要: 水凝胶作为软物质的成员之一, 是一种具有三维网络结构的新型功能高分子材料, 以其含水量高、溶胀快、生物相容性好、对外界刺激响应灵敏等性质而被广泛应用于不同领域。本项目从生活中常见的果冻零食、水精灵玩具出发, 逐步深入到适宜3D打印的水凝胶、可变形的凝胶、基于热刺激的记忆-遗忘型水凝胶, 面向不同的受众群体分层次科普水凝胶的知识、体验不同类型水凝胶的制备及性质探究实验, 深入浅出地阐释实验背后的化学原理, 提升公众的化学素养。

关键词: 软物质; 水凝胶; 制备与性质探究; 层次化科普

中图分类号: G64; O6

From Jelly to Soft Matter: Preparation and Properties-Exploring of Different Kinds of Hydrogels

Qingyang Cui¹, Feng Yu¹, Zirun Wang¹, Bangkun Jin^{1,2,*}, Wanqun Hu^{1,2,*}, Wan Li^{1,2}

¹ School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China.

² National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), Hefei 230026, China.

Abstract: As a member of soft matter, hydrogel is a new type of functional polymer material with a three-dimensional network structure. Due to the properties of high water content, fast swelling, good biocompatibility, and sensitive responsiveness to external stimuli, hydrogels have been widely used in various different fields. Starting from the common jellies and water-elf toys in life, this project gradually goes deep into 3D-printing technology hydrogels, deformable hydrogel, and memorizing-forgetting hydrogel based on thermal stimulation. For different audiences, we have popularized the knowledge of hydrogels at different levels, experienced the preparation and properties of different types of the hydrogels, and explained the related chemical principles, so as to improve the public chemical literacy.

Key Words: Soft matter; Hydrogel; Preparation and properties-exploring; Hierarchical popularization

1 引言

软物质(softmatter)是由固、液、气基团或大分子等为基本组元组成, 处于理想流体和固体之间的复杂体系^[1]。水凝胶是典型的软物质, 是一种具有三维网络结构的新型功能高分子材料, 以其含水

收稿: 2023-09-13; 录用: 2023-11-28; 网络发表: 2024-02-02

*通讯作者, Emails: jbk@ustc.edu.cn (金邦坤); hwq@ustc.edu.cn (胡万群)

基金资助: 2021年中国科学技术大学教研项目(2021xjyxm059); 2021年高等学校省级质量工程项目(2021jyxm1728); 2022年中国科学技术大学课程思政教研项目(2022xkcszkc07); 2022年中国科学技术大学研究生创新计划项目(2022ycjg03); 2022年安徽省课程思政教研项目(2022kcsz329); 教育部首批虚拟教研室(大学化学实验课程群虚拟教研室)建设项目

量高、溶胀快、具有良好的生物相容性，在药物传递、形状记忆、软驱动、软机器人等领域均有广泛的潜在应用前景^[2-5]。生活中也不乏水凝胶的身影，如五颜六色的果冻、营养可口的豆腐^[6]，还有纸尿裤、面膜^[7]、隐形眼镜^[8]，以及生物医学上辅助受伤患者行动自如的人体关节软骨^[9]等，它们都是水凝胶家族的成员。值得一提的是，法国物理学家、教育家皮埃尔-吉勒·德热纳(De Gennes, Pierre-Gilles)与软物质相关的工作于1991年荣获诺贝尔物理学奖，而水凝胶正是软物质家族的重要成员之一，相信在将来水凝胶的名字也会越来越耳熟能详！

水凝胶可以改变人类的生活，水凝胶与我们的生活日益紧密相联，为揭开水凝胶的神秘面纱，我们面向不同的受众群体，精心设计了分层次的科普实验体验方案，具体如下：

(1) 面向小学生及幼儿园小朋友，开展果冻零食制作体验项目，在孩子心中播下科学的种子，提升孩子学习科学的兴趣；

(2) 面向有一定化学基础的初三学生和高中生，设计了3D打印水凝胶、可变形水凝胶的实验体验项目，旨在感受科学前沿魅力，激发青少年学习化学的兴趣；

(3) 面向高三学生和大学本科生，开展科普人文素养课程，模块化设计实验，包括变形水凝胶和基于热刺激的记忆-遗忘型水凝胶的相关实验，分组实施指导他们多渠道深层次认知水凝胶的作用机理和化学结构的关系；

(4) 对于普通大众，以日常生活用品为切入点，如豆腐、纸尿裤、隐形眼镜等，普及水凝胶的基本概念与水凝胶的吸水、溶胀等基本特点，并对市场上出现的炒作水凝胶概念的产品进行科普辟谣，提升公众科学素养。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

本实验项目所需的原料与试剂如表1所示。

表1 原料与试剂

试剂	规格	生产厂家	试剂	规格	生产厂家
卡拉胶	食品级	石狮市环球琼胶工业有限公司	罗丹明B	分析纯	国药集团上海有限公司
琼脂	食品级	石狮市环球琼胶工业有限公司	三氯化铁	分析纯	国药集团上海有限公司
聚乙烯醇	分析纯	美国阿拉丁	氢氧化钠	分析纯	国药集团上海有限公司
丙烯酸	分析纯	美国阿拉丁	对苯乙烯磺酸钠	分析纯	国药集团上海有限公司
丙烯酰胺	分析纯	国药集团上海有限公司	光引发剂IR2959	分析纯	国药集团上海有限公司
<i>N,N'</i> -亚甲基双丙烯酰胺	分析纯	国药集团上海有限公司	丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵	分析纯	美国阿拉丁

2.2 仪器与设备

本实验项目所需的仪器与设备如表2所示。

表2 仪器与设备

仪器设备名称	型号	生产厂家
分析天平	Quintix	瑞士梅特勒公司
万能力学试验机	UTM4000	深圳三思纵横科技有限公司
傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet 6700	美国Thermo Fisher Scientific
3D打印机	Ender 5s	深圳创想三维科技有限公司

2.3 实验步骤

为了更好地深入浅出地展示水凝胶丰富多样的性质，我们设计了果冻和水精灵的制作、3D打印

水凝胶、变形水凝胶以及记忆-遗忘型水凝胶四个科普体验项目，实验步骤流程如图1所示。

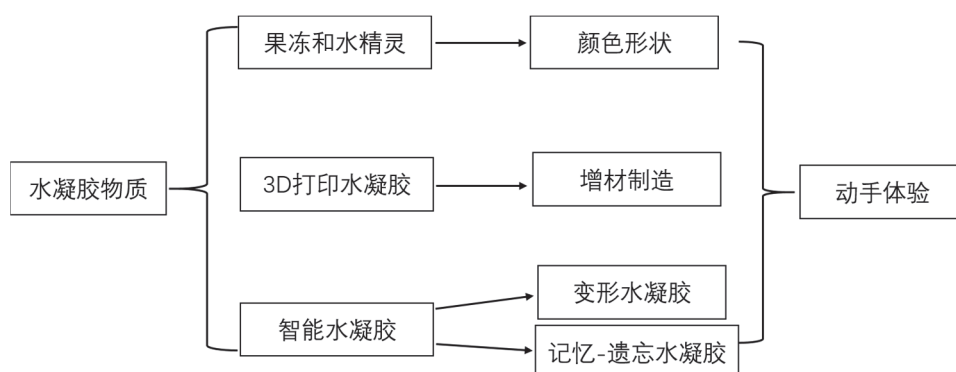


图1 水凝胶实验项目流程

2.3.1 果冻和水精灵制作

(1) 按照琼脂(卡拉胶): 水 = 1 : 50 (w/w)的比例, 称取2.00 g的琼脂(卡拉胶)原料加入100 mL的沸水中, 搅拌均匀, 直至呈透明状液体。可以根据个人口味喜好加入适量的白糖、果汁等, 然后倒入模具自然放凉后脱模, 即可获得晶莹剔透的美味果冻。

(2) 按上述同样比例, 配制海藻酸钠水精灵溶液; 再配制适量的2%浓度的氯化钙溶液; 把水精灵模具放入氯化钙溶液中润湿, 将水精灵溶液滴入模具中, 然后将其放入氯化钙溶液中浸泡5 min后, 晃动至脱模, 捞出放入清水中。制作的果冻和水精灵如图2所示。

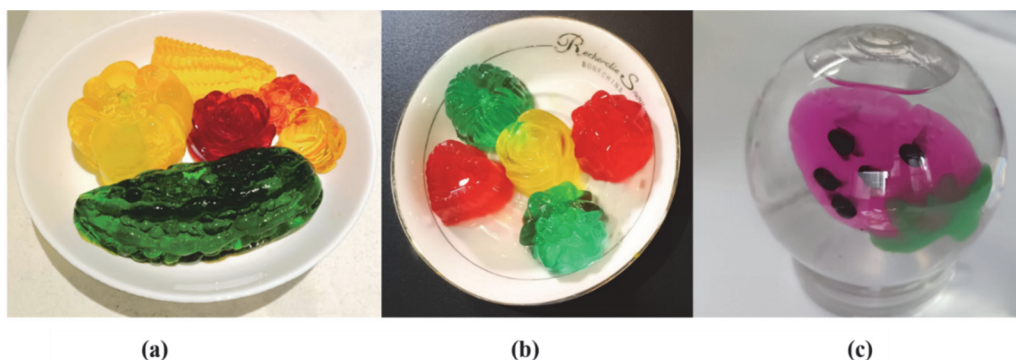


图2 制作的果冻(a, b)和水精灵(c)

2.3.2 3D打印技术制备水凝胶

2.3.2.1 墨水制备^[10]

首先用去离子水配制2%的海藻酸钠溶液, 搅拌直至溶液澄清透明。然后将 CaCl_2 溶液($3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)加入到上述海藻酸钠溶液中, 以1 : 3的体积比制备海藻酸钠水凝胶, 在室温下磁力搅拌, 得到均匀的水凝胶。将水凝胶加热到 80°C , 加入适量的 SiO_2 粉末, 充分搅拌, 使 SiO_2 均匀分散, 然后将此混合物逐渐冷却至室温。得到打印墨水水凝胶。将打印底板放置在3D打印机的工作台上, 并将墨水直写3D打印墨水注入打印机的墨水仓中(水凝胶墨水的制备由教师或志愿者事先配制用于科普项目体验)。接着, 将电脑与打印机连接, 并启动打印机软件。

2.3.2.2 模型设计和参数设置

使用3D建模软件设计所需的模型, 并将其导出为3D模型文件。再根据设计模型的大小和复杂度, 选择适当的打印参数: 墨水喷射速度、喷头移动速度、层高等参数等。

2.3.2.3 打印

将设计好的模型文件导入到打印机软件中，并开始打印。在打印过程中，需要注意观察墨水喷射情况，及时调整打印参数以保证打印质量。当打印完成后，将打印出的结构从底板上取下，用2% CaCl_2 溶液进行后续处理，以提升水凝胶产品的力学强度。3D打印水凝胶墨水的配制和打印作品如图3所示。



图3 3D打印水凝胶墨水配制和打印作品展示

2.3.3 变形水凝胶的制备

分别称(量)取3.61 g聚乙烯醇(PVA)、1.71 mL丙烯酸(AAC)、1.03 g氢氧化钠、10.72 g丙烯酰胺(AAM)于50 mL去离子水中，在冰水浴中搅拌溶解均匀，经冷冻-熔融后加入0.03 g光引发剂(IR2959)和0.03 g N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(BIS)，将此混合溶液搅拌均匀后转移至玻璃硅胶构建的模具中，在紫外光下(365 nm, 50 W)光照聚合1 h得初始水凝胶。裁剪一定尺寸的初始水凝胶样品，再用棉签蘸取 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 溶液涂在设计好的“化学”图案的外围处，之后浸泡水中，在2 min之内的时间里，可以观察到没有涂抹 Fe^{3+} 溶液的四瓣花水凝胶在水中逐渐胀大；而在“化学”图案字的外围处涂抹了 Fe^{3+} 溶液的水凝胶，放入水中后，“化学”二字逐渐凸显胀大起来。变形水凝胶的制备过程和溶胀实验现象展示如图4所示。

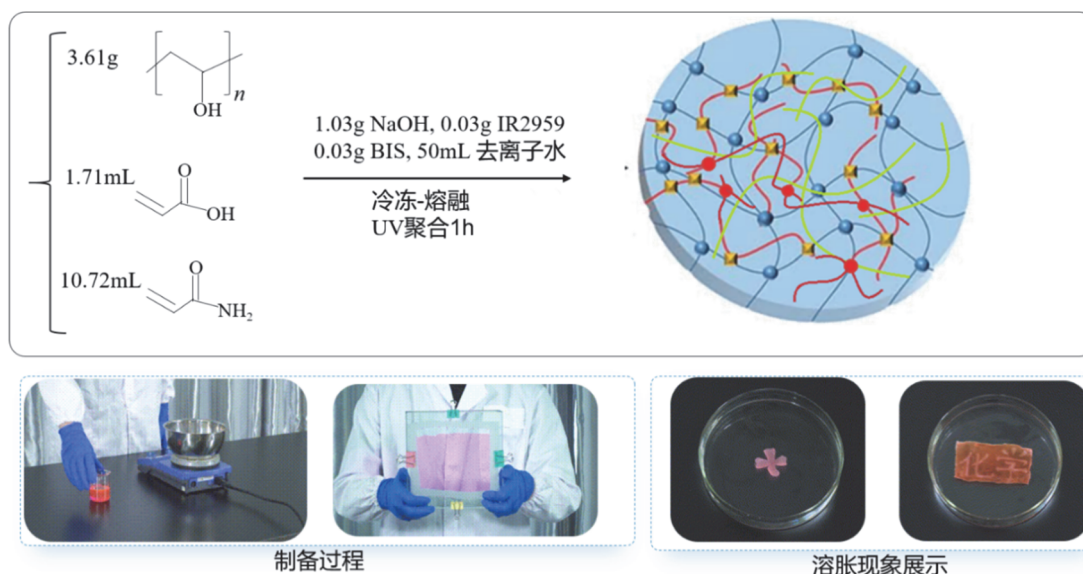


图4 变形水凝胶的制备和溶胀实验现象展示

2.3.4 热刺激的记忆-遗忘型水凝胶的制备

分别称取14.59 g阳离子单体丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMAEA-Q)、13.35 g阴离子单体对苯乙磺酸钠(NaSS)、0.02 g交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(BIS)、0.05 g光引发剂IR2959, 用去离子水溶解并定容到50 mL容量瓶中, 备用。将配制好的混合溶液注入提前准备好的模具中, 紫外灯照射(365 nm, 50 W)使其充分聚合。将反应得到的透明凝胶浸泡在去离子水中, 随着温度升高(80 °C热水浴)水凝胶图案逐渐变得浑浊; 然后将其从热水中取出, 置于冷水中, 凝胶达到溶胀平衡后会再次变得透明(此变化过程时长约5 min); 水凝胶图案的透明-浑浊-透明的变化过程即类似人脑的记忆-遗忘过程(记忆-遗忘型水凝胶的制备由教师或志愿者事先完成用于科普项目体验)。基于热刺激的记忆-遗忘型水凝胶的实验现象如图5所示。

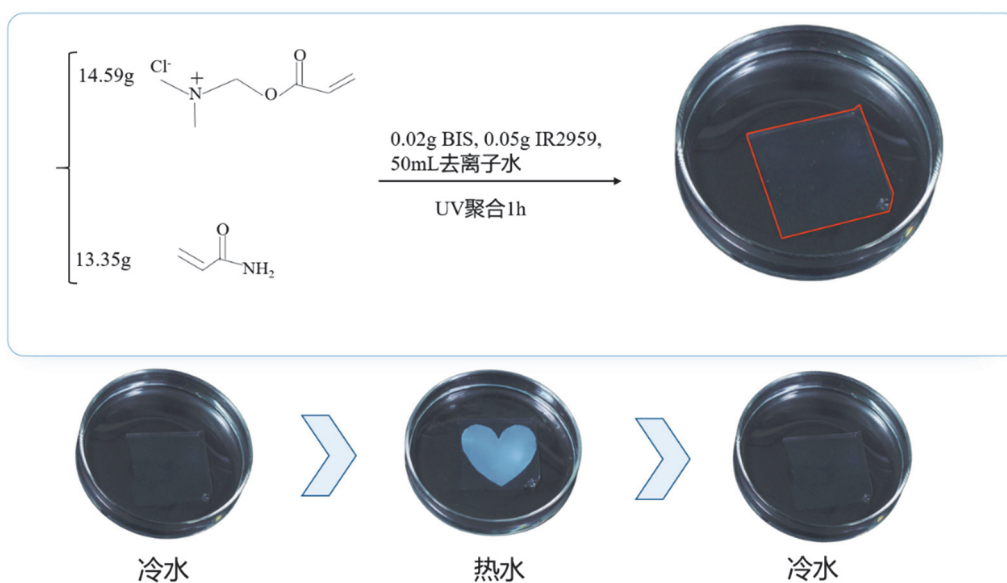


图5 基于热刺激的记忆-遗忘型水凝胶的制备和记忆-遗忘实验现象展示

2.4 原理与讨论

水凝胶智能材料是近年来的研究热点之一, 其优异的性能与独特的化学组成和结构有着密不可分的关系。水凝胶是由亲水性单元通过物理或化学作用形成的三维网络结构, 它在水中可以迅速吸水溶胀并保持水分, 同时可以通过在分子链中引入不同的离子基团、特定单体单元等实现溶胀特异性和温度敏感性等智能性质。

2.4.1 果冻和水精灵

本科普项目中的琼脂、卡拉胶和海藻酸钠均为多糖类化合物, 分子链中含有大量亲水性羟基以及磺酸基和羧基等基团。这些亲水基团可以通过氢键与极性水分子作用, 使水凝胶具有良好的吸水能力。高分子链间可以通过基团间的氢键作用或外加金属离子的配位作用形成物理或化学交联。

琼脂和卡拉胶体系属于物理交联, 其显著特征是分子链间为氢键、范德华力的作用, 这种作用力在高温下会被破坏, 链与链之间缠结会被破坏, 宏观上呈现的就是溶解; 而一经降温, 分子链间的作用会重新形成, 宏观上就是“溶液凝固”, 形成果冻。而海藻酸钠中的羧基基团在 Ca^{2+} 存在下, 发生配位作用, 分子链间作用属于化学交联, 化学交联的特征是链间存在化学键作用, 整个高分子形成一个稳定的三维网络结构, 因此升温只会是链间间距变大, 并不会破坏化学键, 因此宏观上呈现的是吸水溶胀而非溶解, 降温后链间间距变小, 宏观上呈现的是失水皱缩。果冻和水精灵的实验原理如图6所示。

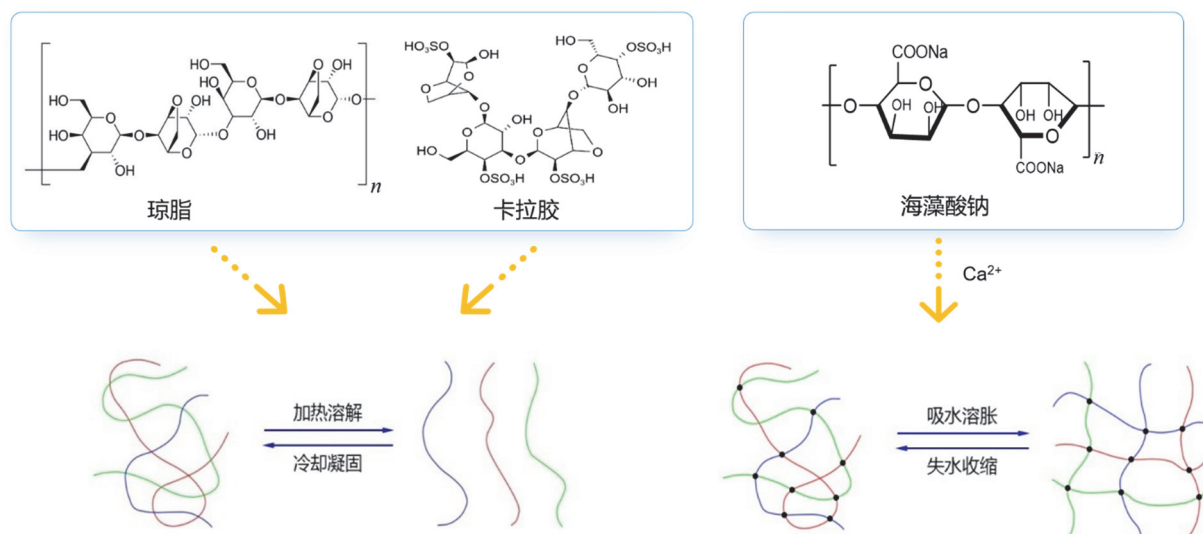


图6 果冻和水精灵的实验原理

琼脂、卡拉胶和海藻酸钠等上述原料均为常见的天然高分子，所配成的高分子溶液是典型的非牛顿流体(Non-Newtonian fluid)，它的应力与速度梯度的关系不服从牛顿粘度定律，这种特殊的流动性是软物质的显著特征之一。

2.4.2 3D打印水凝胶

3D打印又称增材制造，融合了计算机辅助设计、材料加工与成形技术，以数字模型文件为基础，通过软件与数控系统将打印材料逐层叠加堆积制作出复杂的三维实体物品。高精度、高分辨率的3D打印技术在制造微型器件、生物芯片等领域具有广泛的应用前景^[1]。

作为3D打印墨水水凝胶，打印前需要有合适的粘度和流体力学性质，可以通过控制喷嘴的尺寸控制墨水的线宽，实现非常细小的结构和高精度的打印，打印成型后需要能迅速稳固保型。本科普项目中，我们配制海藻酸钠水凝胶体系作为打印墨水，采用墨水直写3D打印方式进行3D打印。精心调配的水凝胶组分具有很好的流动性，可以打印出精细的复杂图案，打印后，用CaCl₂溶液进行后处理，通过Ca²⁺的配位作用促进水凝胶的快速凝固成型，从而得到最终设计的图案模型。3D打印水凝胶的实验原理如图7所示。

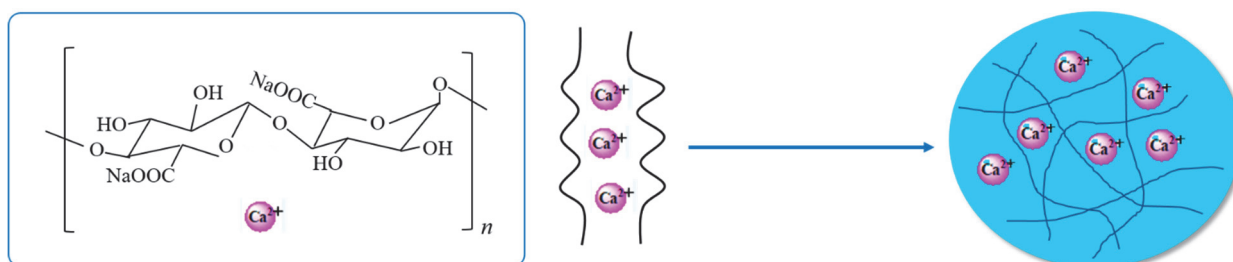


图7 3D打印墨水水凝胶的实验原理

2.4.3 变形水凝胶

变形水凝胶是由聚乙烯醇、丙烯酸、丙烯酰胺经自由基聚合得到的轻度交联聚合物。在水溶液中，丙烯酰胺(AAm)单体通过氢键作用与聚乙烯醇(PVA)分子作用，形成顺序排列的链状结构，在光引发的条件下，AAm单体通过自由基原位聚合得到PAAm，与PVA链形成强的协同氢键作用。交联剂

N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)的存在,使得高分子链间同时具有一定的化学交联作用,同时PVA链还可以结晶形成物理交联,这些都使整个体系的机械强度增强。

本水凝胶体系中含有 $-OH$ 、 $-COO^-$ 、 $-CONH_2$ 等亲水基团,因此在水中极易发生吸水溶胀。与此同时,聚丙烯酸钠(PNaAAc)链上的羧酸根具有较强的配位能力,可以与 Fe^{3+} 等金属离子络合形成进一步交联。当水凝胶与 Fe^{3+} 等离子接触时, Fe^{3+} 会与 $-COO^-$ 发生配位作用使水凝胶交联度增加,溶胀率降低,与没有涂有 Fe^{3+} 部位的溶胀率发生鲜明对比,因此可以实现水凝胶的局部形变行为^[12-14]。在吸水溶胀时,络合了 Fe^{3+} 的部分由于交联度增加,溶胀率降低,而未络合部分吸水溶胀较快,得到局部差异水凝胶,从而呈现图案化。变形水凝胶的实验原理如图8所示。

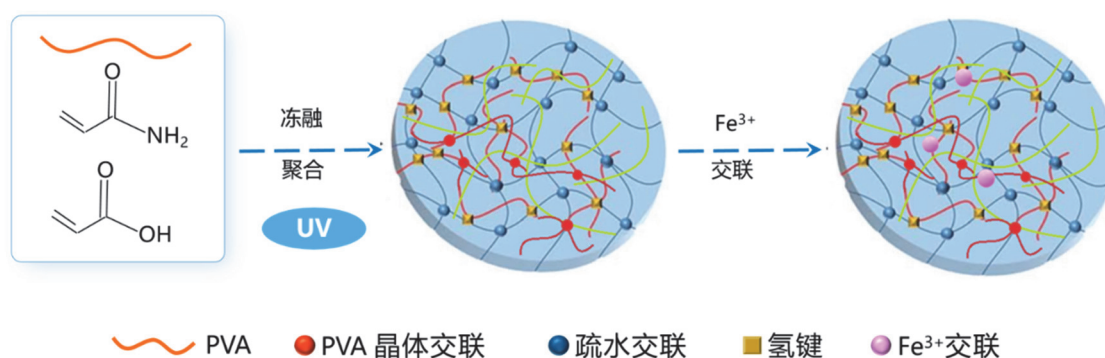


图8 变形水凝胶的实验原理

这种通过局部引入金属离子,就可以实现明显形变的现象,体现了软物质受到较小的作用就能产生显著变化的特征,可谓之为“小影响大变化”。

2.4.4 热刺激的记忆-遗忘型水凝胶

记忆-遗忘型水凝胶由阳离子单体丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMAEA-Q)和阴离子单体对苯乙烯磺酸钠(NaSS)经轻度交联形成的两性离子聚合物^[15]。聚合物内的大量阴、阳两性离子形成多重分子链间和分子链内离子键作用,这些离子键在聚合物内起着物理交联的作用。当水凝胶受到热刺激后,链间离子键被破坏,凝胶吸水溶胀;待一定时间后在高温下达到溶胀平衡后,再将其置于冷水中,离子键又重新形成,但由于热传导速度远大于水扩散速度,溶胀吸收进凝胶网络中的水分子不能及时扩散至网络外,因此在介观上形成“相分离”,宏观上呈现出来的效果就是受到热刺激的水凝胶部分内部变得浑浊从而显色。从而在温度变化时呈现出“透明-浑浊”的记忆-遗忘性质。基于热刺激的记忆-遗忘水凝胶的实验原理如图9所示。

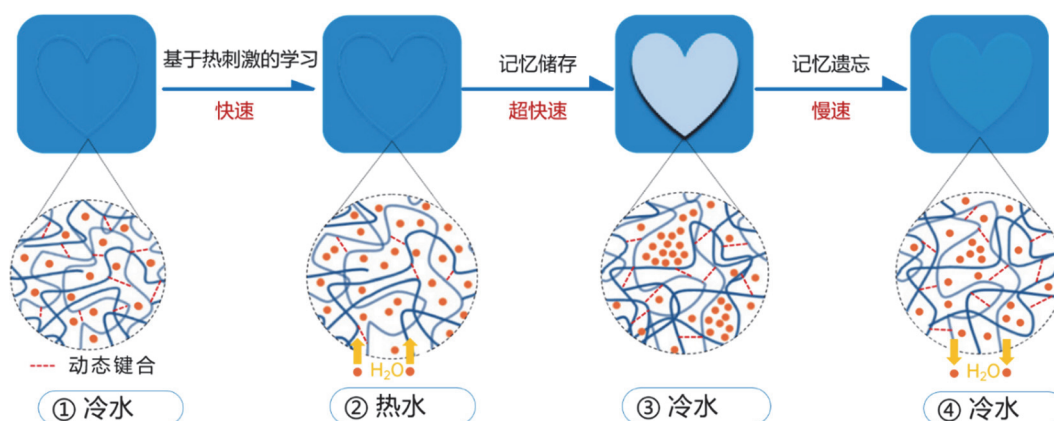


图9 基于热刺激的记忆-遗忘水凝胶的实验原理^[15]

以上宏观变化的本质都基于水凝胶这一软物质在介观下的变化，因为软物质的宏观行为很难从原子或分子层面来预言，其自组织呈现为介观物理结构，尺度远远小于宏观尺寸的同时，又远远大于微观尺度。这也是软物质的显著特征之一。

3 科普展示和互动方案

面向不同的受众群体：幼儿园小朋友与小学生、中学生与大学本科生和普通大众，设计了不同的方案，分层次科普水凝胶软物质的知识，分层次科普设计方案如图10所示。



图10 分层次科普设计方案

3.1 幼儿园小朋友和小学生：果冻和水精灵制作互动+纸尿裤吸水锁水体验互动

低龄儿童对新鲜事物有强烈的好奇心。我们选取儿童常见零食果冻和水精灵玩具及纸尿裤吸水保水小实验为主设计科普方案，走进周边的幼儿园和小学开展科普活动如图11所示。孩子们在亲手制作果冻、水精灵玩具时，启发他们注意观察“软软”的、像胶水一样的液体在制作模具中逐渐凝固的过程。做成果冻后晶莹剔透，用手触摸感觉有弹性，升温加热后“变回原形”——由固态变回了液态；刚做成的水精灵玩具则是表面有一层壳，需要耐心等待5 min左右才能逐渐变硬成型，然后加热水精灵却不会溶解；纸尿裤的神奇之处在于喝了很多水却滴水不漏；告诉他们：我们制作的、看到的、手触摸的是“软物质”——水凝胶，制作好的果冻和水精灵再加热呈现不同的现象是因为它们的“凝固形成机理”不同，即前者是物理交联，此过程没有新物质出现，后者是化学交联，生成了不同于制作前原料的新产物；而纸尿裤能“喝水”是因为其材料中的亲水基团可以牢牢地锁住水分子，不让水分子流失；籍此，在孩子心中播下科学的种子，提升科学素养。

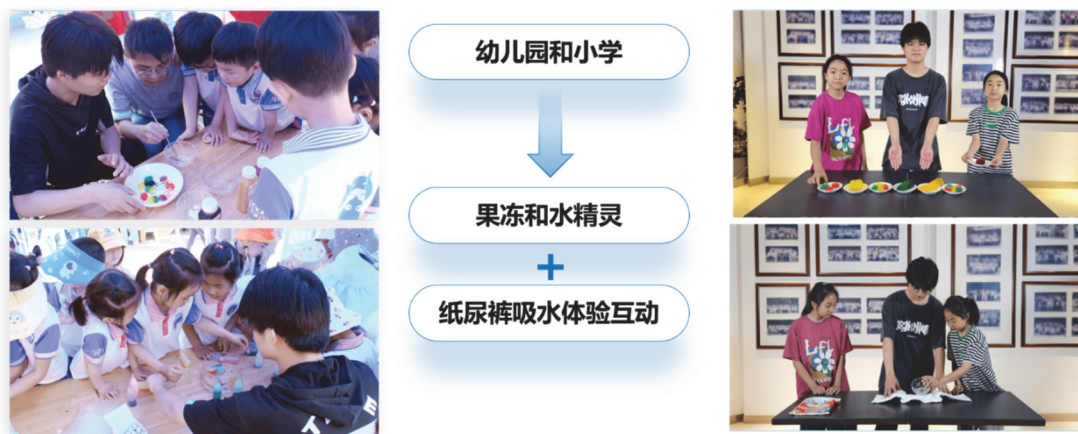


图11 幼儿园和小学校科普活动

3.2 初三学生和高中生科普活动：3D打印水凝胶+变形水凝胶

初三学生和高中生人群具备初步的化学学科知识，接受能力强，对科学实验有浓厚的兴趣。如图12所示，我们开展水凝胶、软物质的知识讲座，并让他们亲自参与3D打印水凝胶和变形水凝胶实验。同时通过科普实例讲解，让他们感知：3D打印技术可以低成本、快速批量制备各种复杂的形状，比如利用生物相容性好的水凝胶通过3D打印技术制作人工关节和人工肺泡及血管^[16]等；在本科普体验项目中，还打印了自行车、四叶草、蝴蝶等图案造型(见图3中的3D打印水凝胶作品)，增加实验的趣味性；而在变形水凝胶科普项目中， Fe^{3+} 调控变性水凝胶是属于刺激响应性水凝胶，它可以根据外界刺激改变其形状和机械性能，实现自适应和智能化的功能，可以用于制作人体肌肉、药物靶向输送等。结合生活中的应用实例介绍，让他们进一步感受学以致用乐趣，激发他们对化学学科的兴趣。



图12 初三学生和高中生科普活动

3.3 高三学生以及大学本科生：模块化实验+实验条件探究+水凝胶的性能与结构表征

而对于高三学生以及大学本科生，我们开展模块化实验，其中包括变形水凝胶、记忆-遗忘型水凝胶；变形水凝胶科普实验体验中，借助仪器分析的手段，测定变形水凝胶的红外光谱验证其结构，测定水凝胶的应力应变曲线，探究水凝胶的力学性质，如图13所示；记忆-遗忘型水凝胶实验，学生们通过该实验项目，观察记忆-遗忘水凝胶模仿人脑记忆的过程，感受科学前沿魅力，激发他们的科学研究热情，深入探究实验现象背后的实验原理知识；同时对以上四个实验开展实验条件探究，结果如图14所示，分组实施指导他们多渠道深层次认知水凝胶物质，深入介绍水凝胶作为一种软物质，呈现的不同性质可以反映软物质的相关基本特征。

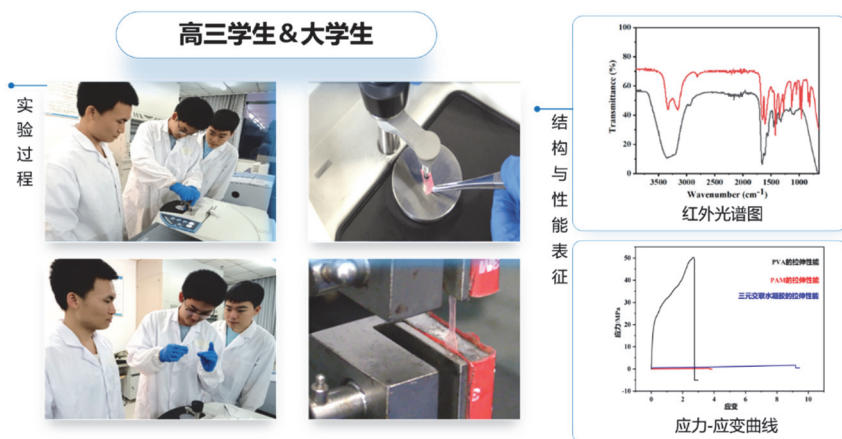


图13 高三和大学生科普活动方案——变形水凝胶的制备及结构与性能表征

果冻&水精灵			
果冻实验条件探究			
浓度(M/M)	1%	1.5%	2%
成型时间(室温,5mL)	8 min	7 min	5 min
水精灵实验条件探究			
氯化钙溶液中浸泡时间	1 min	3 min	5 min
水精灵性状	未成型	未成型	成型
制作成型的果冻加热后恢复凝胶状, 而水精灵加热后不可逆			
变形水凝胶			
溶液中PVA浓度(mg/mL)	75	75	75
UV聚合时间(50w)	10min	30min	1h
拉伸性能	未成型	成型/粘手	成型/弹性好

3D打印水凝胶			
海藻酸钠浓度(M/M)	1%	1.5%	2%
墨水在针管中的流动性	流畅	流畅	流畅
产品性状(5分钟内)	塌软	软	成型
记忆-遗忘型水凝胶			
			条件实验一
温度(°C)	45	60	80
图案呈现时长	慢≥10min	较慢≥5min	很慢≥20min
			条件实验二
80°C水中浸泡时间	8min	14min	20min
图案消失程度	消失快 ≤5min	消失较快≥10min	消失慢≥20min

图14 模块化实验设计的条件探究实验

3.4 普通大众科普活动：贴近生活的水凝胶软物质+水凝胶社会热点科学辟谣，提升公众科学素养

普通大众对贴近生活的知识容易感兴趣，我们以寻找身边的软物质——水凝胶为主线设计科普方案，提升公众科学素养。选取豆腐、纸尿裤、隐形眼镜等水凝胶产品为载体，普及水凝胶和软物质的基本概念、吸水与溶胀的基本特点；并对社会上出现的不良现象进行科普辟谣：如一些无良商家利用普通大众化学素养不高，用聚丙烯酰胺水凝胶以次充好，代替美容用的玻尿酸来欺骗消费者的现象。为此我们针对生活中的一些软物质、水凝胶的产品进行科学解读，避免更多的人陷入类似的消费陷阱^[17]。

4 结语

本项目从身边的水凝胶为出发点，从果冻和水精灵制作到3D打印水凝胶、变形水凝胶及基于热刺激的记忆-遗忘型水凝胶的实验原理和性质验证，向不同人群通俗易懂地介绍了水凝胶的定义、性质及应用，科普身边的诺贝尔奖——软物质的知识。同时面向普通大众，我们选取贴近生活的水凝胶为主线设计科普方案，挖掘社会热点，进行科学辟谣，提升公众科学素养，多方位展示化学之美、化学之用、化学之奇。

5 特点/特色/创新性声明

(1) 以诺贝尔奖工作——软物质为出发点，水凝胶为主体，既落点于生活中大家耳熟能详的产品，同时也兼顾科技前沿的发展，深入浅出。

(2) 面对不同受众群体，设计了不同的实验方案，同时面对不同化学基础的人群，深入浅出地阐释其优异的性能与独特的化学组成和结构之间的科学原理。

(3) 体验性强、趣味性高，通过不同水凝胶的实验现象，多角度展示水凝胶的奇妙之处。

参 考 文 献

- [1] 陆坤权, 刘寄星. *物理*, 2009, 38 (7), 453.
- [2] Li, J. Y.; Mooney, D. J. *Nat. Rev. Mater.* 2016, 1, 16071.
- [3] Le, X. X.; Lu, W.; Zheng, J.; Tong, D. Y.; Zhao, N.; Ma, C. X.; Xiao, H.; Zhang, J. W.; Huang, Y. J.; Chen, T. *Chem. Sci.* 2016, 7, 6715.
- [4] Li, C.; Iscen, A.; Sai, H.; Sato, K.; Sather, N. A.; Chin, S. M.; Álvarez, Z.; Palmer, L. C.; Schatz, G. C.; Stupp, S. I. *Nat. Mater.* 2020, 7, 900.
- [5] Li, C.; Lau, G. C.; Yuan, H.; Aggarwal, A.; Dominguez, V. L.; Liu, S. P.; Sai, H.; Palmer, L. C.; Sather, N. A.; Pearson, T. J.; *et al. Sci. Robot.* 2020, 5, eabb9822.
- [6] Liu, X. R.; Xu, J. T.; Li, Y.; Zhao, H. Y.; Guo, S. T. *Food Res. Int.* 2023, 169, 112868.

- [7] Quattrone, A.; Czajka, A.; Sibilla, S. *Cosmetics* **2017**, *4* (2), 17.
- [8] Childs, A.; Li, H.; Lewittes, D. M.; Dong, B. Q.; Liu, X. S.; Sun, C.; Zhang, H. F. *Sci. Rep-uk.* **2016**, *6*, 34905.
- [9] Cui, L. S.; Yang, Z.; Hong, J.; Zhu, Z. C.; Wang, Z. J.; Liu, Z.-Q.; Zheng, W. L.; Hao, Y.; He, J. L.; Ni, P. H.; *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 20625.
- [10] Fermani, M.; Platania, V.; Kavasi, R. M.; Karavasili, C.; Zgouro, P.; Fatouros, D.; Chatzinikolaidou, M.; Bouropoulos, N. *Appl. Sci.* **2021**, *11* (18), 8677.
- [11] Puza, F.; Lienkamp, K. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2205345.
- [12] Hou, Y.; Chen, C.; Liu, K. M.; Tu, Y.; Zhang, L.; Li, Y. B. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 24023.
- [13] Zhang, Y. L.; Song, M. W.; Diao, Y. F.; Li, B. W.; Shi, L. Y.; Ran, R. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 112468.
- [14] Peng, X.; Li, Y.; Zhang, Q.; Shang, C.; Bai, Q. W.; Wang, H. L. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 4491.
- [15] Yu, C. T.; Guo H. L.; Cui, K. P.; Li, X. Y.; Ye, N. Y.; Kurokawa, T.; Gong, J. P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2020**, *117* (32), 18962.
- [16] Grigoryan, B.; Paulsen S. J.; Corbett, D. C.; Sazer, D. W.; Fortin, C. L.; Zaita, A. J.; Greenfield, P. T.; Calafa, N. J.; Gounley, J. P.; Ta, A. H.; *et al.* *Science* **2019**, *364*, 458.
- [17] 中国质量新闻网. 关于聚丙烯酰胺水凝胶(注射用)的消费警示. [2023-05-28].
https://www.cqn.com.cn/ms/content/2018-03/28/content_5608958.htm