

食品流通与包装

胶态酶型时间温度指示器的制备研究

孙若楠, 张敏, 夏斯璇, 钱静
(江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘要: 目的 研究不同因素对明胶/海藻酸钠复合凝胶制备的影响, 并利用甘油提高其保水性能, 以方便开发凝胶在指示器领域的应用。方法 对不同配比下凝胶黏度、脱水率, 破裂强度进行分析, 同时利用热重、红外光谱以及差示热量扫描分析甘油对凝胶的保水性能影响。最后采用糖化酶-糊精对体系进行变色验证。结果 当海藻酸钠质量分数为3%, 明胶质量分数为8%, 氯化钙质量分数为3%时复合凝胶性能最好, 破裂强度可达571 kPa。甘油最优质量分数为30%, 可在温度为4℃、相对湿度为70%的环境下7 d保留76%的凝胶质量, 并可以进行连续化制备。结论 富含甘油的明胶/海藻酸钠复合凝胶形态稳定, 在糖化酶作用下可响应与温度、时间有关的颜色变化, 证明了该凝胶可用于酶型时间-温度指示器。

关键词: 时间温度指示器; 凝胶; 糖化酶; 保水性

中图分类号: O648.17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)09-0115-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.09.015

Preparation of Colloidal Enzyme Type Time and Temperature Indicator

SUN Ruo-nan, ZHANG Min, XIA Si-xuan, QIAN Jing

(Jiangnan University, Jiangsu Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The effects of different factors on the preparation of gelatin/sodium alginate composite gel were studied through the viscosity, dehydration rate and breaking strength of the gel at different ratios. The effects of glycerol on the water retention performance of the gel were analyzed by the thermogravimetry, infrared spectroscopy and differential thermal scanning. A composite gel with stable morphology was prepared, which can be used as an enzymatic time-temperature indicator. Finally, when the concentration of sodium alginate was 3 wt.%, the concentration of gelatin was 8 wt.% and the concentration of calcium chloride was 3 wt.%, the performance was the best, and the breaking strength could reach 571 kPa. The optimum concentration of glycerol was 30 wt.%, and the gel could keep 76% of the gel weight for 7 days at 4℃ and 70% humidity. Glycerol-rich gelatin/sodium alginate composite gel is stable in shape and able to temperature and time-related color changes under the action of glucoamylase, which proves that the gel can be applied to enzyme-type time and temperature indicators.

KEY WORDS: time temperature indicator; gel; glucoamylase; water retention

收稿日期: 2021-09-21

基金项目: 国家重点研发计划重点专项(2018YFC1603300); 无锡市科技发展资金(N20193008); 江苏省苏北专项(SZ-SQ2017049)

作者简介: 孙若楠(1995—), 女, 江南大学硕士生, 主攻智能包装。

通信作者: 钱静(1968—), 女, 江南大学教授、博导, 主要研究方向为智能包装。

时间温度指示器 (Time Temperature Indicator, TTI) 是一种精巧智能装置, 能够通过自身变化响应食品在运输过程中时间和温度累积历史, 直观给予消费者明确的产品剩余货架期信息^[1-2], 其中淀粉酶类指示器因生产成本低、过程易操控等特点被广泛研究, 其原理主要基于淀粉酶与淀粉的水解反应, 以碘作为指示剂, 显现由深到无的颜色变化。现研究的淀粉酶型指示器可以分为液态型^[3-5]和固体型^[6-8], 但因为存在容易泄露污染、制备流程繁杂等缺陷, 限制了其实用价值, 而兼顾类固性和分子传输性的凝胶材料^[9]有望突破限制。凝胶材料在作为酶解反应的载体时能抵抗流通环境造成的物理变形, 从而拓展指示器的应用场景。

水凝胶是高含水量的三维网络聚合软体材料, 明胶是其中常用的一种, 在氢键作用下低温能自发实现液-固转变^[10-11], 但由于其转化可逆, 常与海藻酸钠结合提高力学性能和稳定性。海藻酸钠是一类多糖, 能在 Ca^{2+} 离子的存在下迅速凝结^[12]。明胶/海藻酸钠凝胶的快速制备, 避免了改性操作对凝胶造成的生理毒性^[13-14], 并且制备过程中只需控制温度就可以维持体系流动状态, 便于这一阶段进行酶的添加等操作。值得注意的是, 缩短后续凝胶固型时间可保证酶等生物体的活力, 因此对交联成型阶段的工艺优化可以更大发挥该凝胶的优势。

另一方面, 对于酶型 TTI, 水分是不可或缺的反应条件, 由于明胶/海藻酸钠凝胶水分易挥发, 将凝胶应用在指示器领域最首要解决的就是凝胶在裸露环境下的水分保持问题。根据目前的研究, 可向体系中引入甘油、水合盐来增强凝胶耐的挥发性^[15-17], 其中甘油作为酶稳定剂也具有较好的生物相容性。文中根据海藻酸钠和明胶的黏度、脱水率、破裂强度、固型时间等指标优化制备工艺, 并以甘油-水体系来增强凝胶的抗失水性能。同时通过热重分析、差示热量扫描等分析甘油对凝胶内部的作用, 在保留力学性能的前提下, 尽量达到较高的持水率和较长的形状稳定。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料: 海藻酸钠 (分析纯)、明胶 (来源于猪皮)、甘油 (分析纯)、氯化钙 (分析纯)、碘 (4N)、碘化钾、麦芽糊精, 均来自国药集团化学试剂有限公司; 糖化酶 (酶活性为 290 000 U/mL), 江苏锐阳生物科技有限公司。

主要仪器: NDJ-5S 数字式黏度仪, 上海仪昕有限公司; TMS-Pro 质构仪, 美国 FTC 公司; HSJ 恒温水浴搅拌器, 江苏科析仪器有限公司; DSC Q2000 差示热量扫描仪, 美国沃特世公司; Q500 热重分析

仪, 美国 TA 仪器公司; Alpha 红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; DWZK-25H 真空低温干燥箱, 上海森信实验仪器有限公司; KTHA-215TBS 恒温恒湿箱, 昆山庆声电子科技。

1.2 制备方法

海藻酸钠一般在 40~60 °C 制备, 为更快成型, 选择制备温度为 50 °C。将海藻酸钠均匀缓慢倒入去离子水中, 在 50 °C 下磁力搅拌 30 min 后将明胶加入体系中继续加热直至得到均一透明溶液, 缓慢滴入 1 mL, 质量分数为 1% 的 CaCl_2 溶液预交联, 倒入高为 11 mm, 直径为 20 mm 的圆柱体硅胶模具中, 置于 4 °C 环境成型后剥离, 然后浸泡在氯化钙溶液中进行进一步交联固化。凝胶体系中, 海藻酸钠质量分数梯度为 1%、2%、3%、4%; 明胶质量分数梯度为 5%、6%、7%、8%、9%; CaCl_2 质量分数梯度为 1%、2%、3%、4%、5%; 探究甘油对凝胶保水性能影响时, 甘油质量分数为 5%、10%、15%、20%、30%, 其余方法不变。

1.3 测试与表征

1.3.1 凝胶固型时间及性能测试

使用数字黏度仪对不同浓度海藻酸钠和明胶溶液进行黏度测试时, 每组溶液取 250 mL, 没过探头保证准确性; 凝胶的成型时间一部分由明胶确定, 记录每组凝胶能完整从模具中剥离所需要的时间, 即分析明胶浓度对制备时间的影响。

破裂强度测试: 将待测样品放置质构仪平台上, 依据各指标设置参数, 均采用 TA 通用型圆柱形探头, TPA-1000 N 程序, 触发力为 0.15 N, 2 次压缩间隔 2 s, 每项平行测试 5 次, 综合分析。测前测后速度为 10 mm/min, 测试速度为 30 mm/min, 压缩至凝胶破裂。

1.3.2 热力学分析

热重分析: 取甘油质量分数为 10% 以及空白样品组凝胶各 5 mg (不经过干燥等处理) 进行热重分析, 测试程序为在氮气气氛下, 温度由室温升至 500 °C, 升温速度为 10 °C/min。

红外光谱测试: 将各组凝胶低温真空干燥并研磨成粉末, 在 500~4 000 cm^{-1} 波长范围内进行红外光谱测试, 分析凝胶样品内部氢键形成情况。差示热量扫描: 取未经干燥的各组凝胶 10~15 mg 进行表征, 测试程序设置在氮气气氛下, 由 50 °C 升至 300 °C, 升温速度为 10 °C/min。

1.3.3 水分保持

凝胶水分含量丰富, 即使挥发部分水分后, 其质量仍远大于干凝胶质量, 因此实际应用中, 常用损失部分水分后的凝胶质量占原始凝胶质量的比例作为衡量凝胶保水性能的技术指标, 可分为冷冻条件下的脱

水率和特定温、湿度条件下的持水率, 具体测定如下。

1) 脱水率。通过冷冻水凝胶前后质量对比可以反映出其网络结构的紧密程度, 进而评定凝胶的持水性能。水凝胶称量后冷冻 24 h, 在室温下解冻至质量不变, 记录数据。

$$M = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M 为脱水率, %; m_1 、 m_2 分别为冷冻前后的质量, g。

2) 持水率。评定凝胶长期稳定性的标准, 将制备好的各组凝胶放置在温度为 4 °C、相对湿度为 70% 的环境下, 每隔 24 h 称量一次, 记录数据。

$$C = \frac{m_n}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: C 为持水率, %; m_0 为原始质量, g; m_n 为每隔 24 h 测出的质量, g。

1.3.4 变色验证实验

海藻酸钠和明胶形成均匀透明凝胶溶液加入预交联剂和甘油, 冷却到 30 °C 后, 依次加入碘液、糊精和糖化酶, 快速搅拌均匀低温交联成型, 放置在 4、10、15 °C 环境下 48 h, 观测终始颜色以及和时间、温度的相关性。为验证凝胶的实用性, 将其固定在鲜牛奶包装上, 后续可调整配方更好地匹配鲜牛奶。

2 结果分析

2.1 制备工艺

不同浓度海藻酸钠的黏度值见图 1。可以看到, 当海藻酸钠质量分数超过 3% 时, 黏度由 9.379 Pa·s 猛增至 31.773 Pa·s, 对体系制备造成了很大困难, 因此将海藻酸钠质量分数固定为 3%, 后续通过改变交联剂浓度和明胶含量提升凝胶性能。另一方面, 凝胶实际应用时主要形状支撑性由明胶提供, 但为了加快制备速度, 先加入质量分数为 1% 的 CaCl_2 溶液对凝胶进行预交联, 其浸泡时间为 1 h。凝胶中心位置的部分网络结构是由预交联添加的钙离子反应形成的, 从而增强了凝胶性能。

凝胶自身的脱水率是由网络致密结构决定的, 可作为衡量凝胶性能的标准。由图 2 可知, 凝胶脱水率随着交联剂 CaCl_2 质量分数的增加呈上升的趋势, 这是因为海藻酸钠接触到 Ca^{2+} 时发生交换反应的速度很快, 质量分数过高接触表面容易网络致密脆化, 阻碍内部的交联, 水分保持能力下降。在凝胶破裂强度方面, CaCl_2 质量分数过低时, 没有充足的 Ca^{2+} 离子与海藻酸钠结合形成“蛋壳”结构, 分子间作用力弱。当质量分数超过 3% 时也易导致过度交联, 使得强度有所下降。综合平衡凝胶持水率和破裂强度, 选定交联剂 CaCl_2 质量分数为 3%。

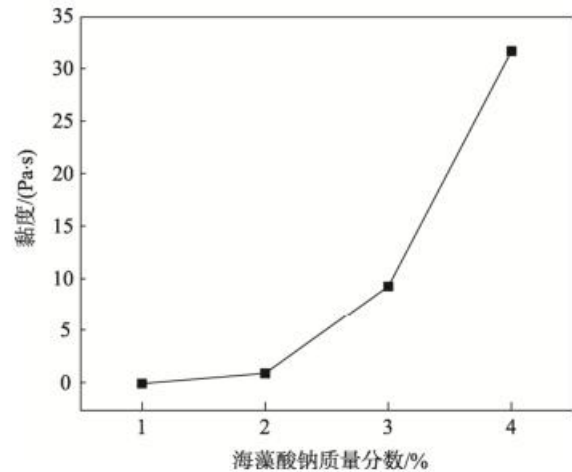


图 1 不同质量分数海藻酸钠黏度值
Fig.1 Viscosity values of different concentrations of sodium alginate

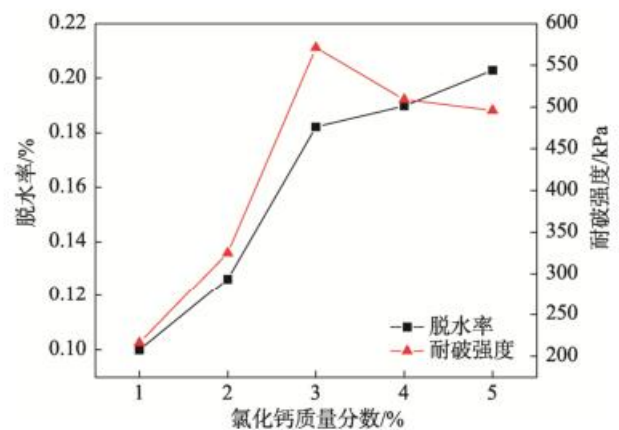


图 2 氯化钙质量分数不同时的脱水率和破裂强度
Fig.2 Dehydration rate and rupture strength with different calcium chloride content

与海藻酸钠相比, 明胶对体系黏度的影响甚微 (图 3), 明胶质量分数在 1%~9% 变化时, 黏度值只上升至 11 mPa·s, 但成型时间却明显缩短, 研究中凝胶的初步定型由明胶控制, 明胶质量分数上升对制备效率的提高很有意义。

当 CaCl_2 以和海藻酸钠质量分数不变时, 随着明胶质量分数的增大, 体系网络结构致密, 其次明胶本身也具有较好的持水性能, 故凝胶脱水率逐渐下降。另一方面, 明胶对体系的力学性能也产生了影响, 当其质量分数低于 8% 时, 明胶为体系增添了抵抗外界压力的牺牲键, 表现为破裂强度的上升 (图 4), 破裂强度最高达 571 kPa, 但当明胶质量分数超过 8% 时, 复合凝胶网络过密导致弹性下降, 凝胶容易破裂。综合成型时间、脱水率等考虑选择明胶的质量分数为 8%。

最终综合持水率、破裂强度、成型时间和脱水率等因素, 确定当海藻酸钠、明胶、 CaCl_2 的质量分数分别为 3%、8%、3% 时, 凝胶可达到最优性能。

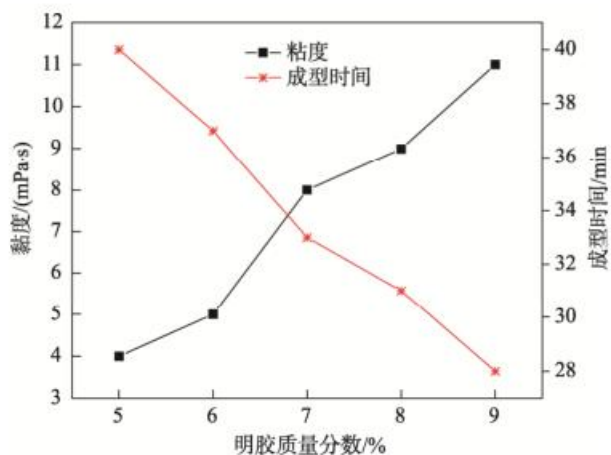


图3 明胶质量分数不同时黏度值以及成型时间变化
Fig.3 Changes of viscosity and molding time at different gelatin concentrations

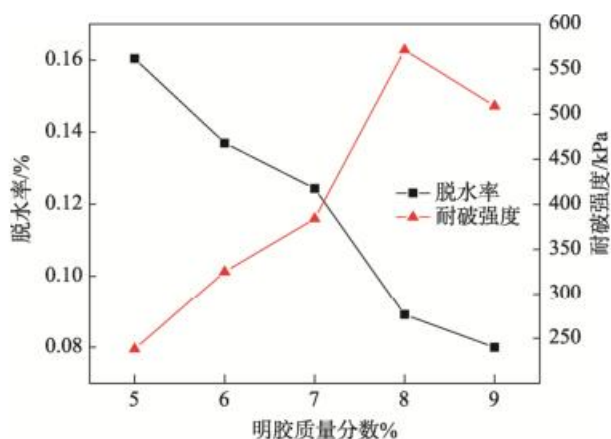


图4 明胶质量分数不同时的脱水率以及破裂强度
Fig.4 Dehydration rate and rupture strength of gelatin with different concentrations

在低温下预交联与外部交联结合完成固态转变,其固型时间可少于 1.5 h,实际应用中可改变模具体积,制备时间可进一步缩短。

2.2 热力学及红外光谱表征

2.2.1 热重分析

甘油是一种通用的无毒抗冻剂,水分子和甘油共存时容易形成氢键,低温能有效抑制水分子有序聚集,高温下能降低水分蒸发^[18-22]。使用热重分析仪对加入甘油后的凝胶热稳定性进行初步探究,见图5。图5中仅含有氯化钙交联剂的空白组凝胶在温度为80℃时已经失去60%的质量,而由于甘油的抗水蒸发,凝胶的质量损失得到了有效延缓。

2.2.2 红外光谱分析

为了进一步阐述引入甘油对凝胶的作用,对凝胶进行了红外光谱测试和差示热量扫描。各组凝胶红外图谱见图6。海藻酸钠中有很强极性的羟基,容易与其他基团形成氢键,出现在 3340 cm^{-1} 处。当氢键加

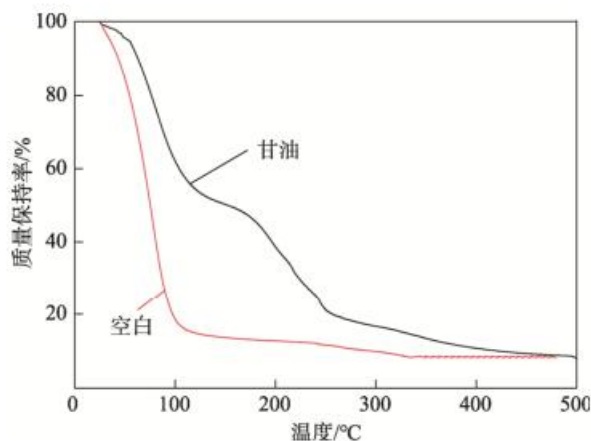


图5 添加甘油前后凝胶的热稳定性
Fig.5 Thermal stability of gel before and after adding glycerol

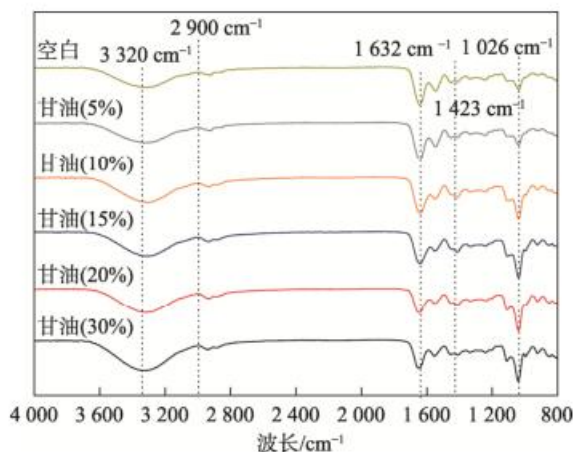


图6 不同浓度甘油作用下凝胶的红外光谱图
Fig.6 Infrared spectrum of gel under different concentrations of glycerol

强时, -OH 的伸缩振动频率会下降,随着加入甘油浓度不断上升,波峰出现的波长没有明显差距,但是在加强、变宽,说明甘油有效引入。氢键的形成能够有效阻碍水分蒸发,并且甘油浓度的加强伴随着氢键的加强。在 2900 、 1632 、 1423 、 1026 cm^{-1} 处分别为海藻酸钠中的 -COO- 的反对称和对称伸缩振动谱带, -C-H- 的伸缩振动峰,以及 C-O 的吸收峰,加入甘油前后凝胶未出现新特征峰,说明甘油没有改变凝胶的原有结构。此外,随着甘油浓度上升, 1026 cm^{-1} 处的特有吸收峰在逐渐加强,进一步提高了凝胶的亲水性。

2.2.3 DSC 分析

利用差示热量扫描仪对凝胶进行进一步热学表征,结果见图7。在氮气气氛的保护下,不同样品显现出明显的变化,加入了甘油的凝胶,熔融温度和峰面积都有所增大,峰面积表示凝胶降解所需要的热量,可以得出,引入甘油后的凝胶热稳定性得到了很大提高,甘油的引入可以降低凝胶水分的挥发,这与前面红外光谱,热分析得出的结论一致。

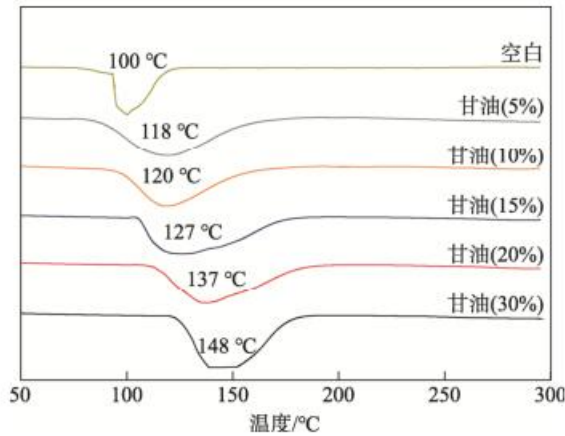


图 7 不同甘油浓度凝胶的差示热量扫描
Fig.7 Differential calorimetric scanning of gels with different glycerol concentrations

由上述分析得知, 甘油可以与凝胶中的水分形成氢键作用, 并且质量分数越高对水分束缚作用越强, 添加适量甘油可有效维持凝胶的水分稳定性。

2.3 物性分析和水分保持

甘油在提高凝胶持水性的同时, 也会对凝胶的力学性能产生影响, 见图 8。甘油质量分数增大, 使凝胶网络结构不再致密, 破裂强度有所下降, 所以该研究添加甘油的最高质量分数为 30%。

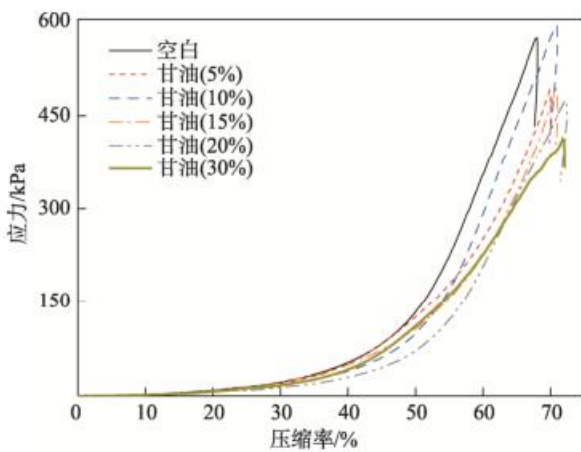


图 8 甘油浓度对凝胶性能的影响
Fig.8 The effect of glycerol concentration on gel performance

对凝胶的应用, 最为重要的是抑制在环境中的水分挥发, 所以, 持水率是一项重要的指标。将各组凝胶放置在温度为 4 °C、相对湿度为 70%的环境下储存 7 d, 以探究其实际应用时的稳定性。通过图 9 可以看出, 随着加入的甘油质量分数的增加, 持水能力在不断的提高。当添加量为 30%时, 凝胶可以保持 76%的质量, 同时能保持较好外观 (图 10), 而空白组仅剩 57%的质量, 说明甘油的引入对凝胶的持水性有提升。

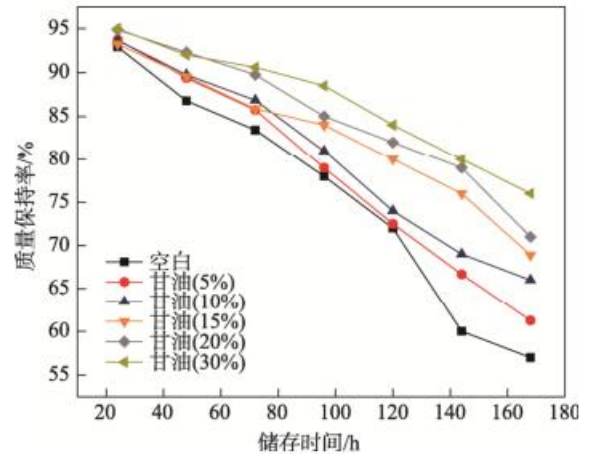


图 9 各组凝胶 7 d 内质量损失情况
Fig.9 The weight loss of each group of gels within 7 days



图 10 储存 7 d 形态对比
Fig.10 Comparison of morphology after 7 days of storage

注: 从左到右甘油浓度不断提高。

综上, 甘油质量分数为 30%时, 凝胶在裸露环境 7 d 内仍可以维持较好的状态。

2.4 应用方案

基于上述研究, 设计了以下制备方案, 见图 11。整个过程可连续操作, 并且复合凝胶前期的制备时间对糖化酶没有影响。

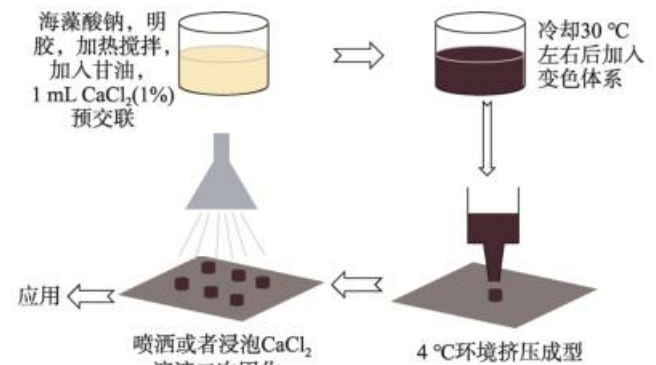


图 11 胶态指示器制备方案
Fig.11 Preparation scheme of colloidal indicator

添加糖化酶-糊精后的凝胶会经历由紫到黄的颜色转变 (该颜色会随着糊精的种类, 即相对分子量的变化发生改变, 但变色反应性质不变), 见图 12。凝胶终始色差明显, 可以清晰地提示消费者食品储存信

息。为进一步验证可行性,将含有相同配方的胶态时间温度指示器放置在不同温度下48 h,对比前后凝胶发生不同的变色程度(图13),证明该变色行为与时间温度相关,对于各种材料的比例、指示时间等细节还需要根据食物的标准进行下一步研究。



图12 凝胶变色历程
Fig.12 Gel discoloration history



图13 变色凝胶在鲜牛奶上的指示应用
Fig.13 The indication application of color-changing gel on fresh milk

3 结语

通过对海藻酸钠、明胶黏度、固型时间、脱水率、破裂强度等因素的研究,确定当明胶质量分数为8%、海藻酸钠质量分数为3%、CaCl₂质量分数为3%时复合凝胶综合性能最好,并且添加1%质量分数CaCl₂预交联可以进一步为凝胶固型。通过热力学分析、红外光谱测试和物性分析等结果表明:凝胶的持水率可以通过甘油的质量分数调节,考虑对力学性能的影响,确定甘油质量分数为30%,可以在温度为4℃、相对湿度为70%环境下7 d保留76%质量,提高了凝胶的形态稳定性。通过对生产工艺的构思和应用实验证明,该凝胶可用于开发糖化酶型时间温度指示器的连续化生产。

参考文献:

- [1] 康峻藩, 胥义, 杨恒宇. 基于扩散型时间-温度指示器表征鲜银耳贮藏过程品质变化[J]. 食品工业科技, 2020, 41(22): 275-280.
KANG Jun-han, XU Yi, YANG Heng-yu. Characterizing the Quality Changes of Fresh Tremella during Storage Based on a New Diffused Time-Temperature Indicator[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(22): 275-280.
- [2] 张李璇, 余海龙, 许高垒, 等. 胶态金纳米型时间-温度指示器性能研究[J]. 包装工程, 2020, 41(19): 134-139.
ZHANG Li-xuan, YU Hai-long, XU Gao-lei, et al. Col-loidal Time-Temperature Indicators Based on Gold Nanoparticles[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(19): 134-139.
- [3] 钱静, 郑光临, 冯钦. 基于冷鲜肉脂肪氧化的糖化酶型时间-温度指示器的研究[J]. 食品科学, 2013, 34(18): 343-348.
QIAN Jing, ZHENG Guang-lin, FENG Qin. Glucoamylase Time-Temperature Indicators Based on Fat Oxidation of Chilled Pork[J]. Food Science, 2013, 34(18): 343-348.
- [4] RAJAN V M, GURUNATHAN K, SHUKLA V. Development and Evaluation of Time-Temperature Integrator for Monitoring High Temperature Thawing of Frozen Buffalo Meat[J]. Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences, 2017, 41(4): 496-505.
- [5] YANG J H, KIM D H, LEE S J. Heat-Activated Time-Temperature Integrator Indicating Instant Cup Noodle Doneness[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 256: 37-45.
- [6] 王琳, 孟晶晶, 李园锦, 等. 固定化糖化酶型时间-温度指示器在酸奶质量检测上的应用[J]. 包装学报, 2018, 10(1): 46-53.
WANG Lin, MENG Jing-jing, LI Yuan-jin, et al. Application of Immobilized Glucoamylase Time-Temperature Indicators on Yogurt Quality Monitoring[J]. Packaging Journal, 2018, 10(1): 46-53.
- [7] JAISWAL R K, MENDIRATTA S K, TALUKDER S, et al. Amylase Based Enzymatic Time Temperature Indicator (TTI) as Thermal Abuse Marker for Frozen Chicken Meat[J]. Indian Journal of Poultry Science, 2019, 54(1): 59-62.
- [8] MENG J J, QIAN J, TANG Y Y. A Solid-State Time-Temperature Indicator Used in Chilled Fresh Pork Monitoring[J]. Packaging Technology and Science, 2018, 31(5): 353-360.
- [9] SALEHI A A, GHANNADI-MARAGHEH M, TORAB-MOSTAEDI M, et al. Hydrogel Materials as an Emerging Platform for Desalination and the Production of Purified Water[J]. Separation & Purification Reviews, 2021, 50(4): 380-399.
- [10] YOUNG S, WONG M, TABATA Y, et al. Gelatin as a Delivery Vehicle for the Controlled Release of Bioactive Molecules[J]. Journal of Controlled Release, 2005, 109(1): 256-274.
- [11] 隋美玉, 刘夕升, 赵聪, 等. 明胶基温敏性水凝胶的合成及凝胶性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(7): 13-17.
SUI Mei-yu, LIU Xi-sheng, ZHAO Cong, et al. Synthesis and Gel Properties of Gelatin Based Thermo-Responsive Hydrogel[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(7): 13-17.
- [12] 詹现璞, 吴广辉. 海藻酸钠的特性及其在食品中的应用[J]. 食品工程, 2011(1): 7-9.
ZHAN Xian-pu, WU Guang-hui. Characteristics of So-

- dium Alginate and Its Application in Food[J]. Food Engineering, 2011(1): 7-9.
- [13] PETTIGNANO A, HARING M, BERNARDI L, et al. Self-Healing Alginate-Gelatin Biohydrogels Based on Dynamic Covalent Chemistry: Elucidation of Key Parameters[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2017, 1(1): 73-79.
- [14] WANG Jing-jing, WEI Jun. Interpenetrating Network Hydrogels with High Strength and Transparency for Potential Use as External Dressings[J]. Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications, 2017, 80: 460-467.
- [15] BAI Yuan-yuan, CHEN Bao-hong, XIANG Feng, et al. Transparent Hydrogel with Enhanced Water Retention Capacity by Introducing Highly Hydratable Salt[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(15): 151903.
- [16] CHEN Fan, ZHOU Dan, WANG Jia-hui, et al. Rational Fabrication of Anti-Freezing, Non-Drying Tough Organohydrogels by One-Pot Solvent Displacement[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2018, 57(22): 6568-6571.
- [17] CAZZELL S A, DUNCAN B, KINGSBOROUGH R, et al. Demonstration of Environmentally Stable, Broadband Energy Dissipation via Multiple Metal Cross-Linked Glycerol Gels[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(15): 1-7.
- [18] 危培玲. 基于甘油/水体系构建多维度纳米复合水凝胶及其结构性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2020: 43-67.
- WEI Pei-ling. Construction of Multi-Dimensional Nanocomposite Hydrogels Based on Glycerol/Water System and Their Structural Properties[D]. Shanghai: Donghua University, 2020: 43-67.
- [19] RONG Qin-feng, LEI Wen-wei, CHEN Lie, et al. Anti-Freezing, Conductive Self-Healing Organohydrogels with Stable Strain-Sensitivity at Subzero Temperatures[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2017, 56(45): 14159-14163.
- [20] XIE Wen-ke, DUAN Jiang-jiang, WANG Hui, et al. Ultra-Stretchable, Bio-Inspired Ionic Skins that Work Stably in Various Harsh Environments[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(47): 24114-24119.
- [21] ZHANG Zhi-sen, LIU Xiang-yang. Control of Ice Nucleation: Freezing and Antifreeze Strategies[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(18): 7116-7139.
- [22] WATANABE M, LI Hai-ying, YAMAMOTO M, et al. Addition of Glycerol Enhances the Flexibility of Gelatin Hydrogel Sheets; Application for in Utero Tissue Engineering[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B, Applied Biomaterials, 2021, 109(6): 921-931.

责任编辑: 曾钰婵