

液体硅橡胶功能改性及其医学应用研究进展

吴帅莹, 蒋永和, 陆治香, 刘 刚

(厦门大学公共卫生学院 分子影像暨转化医学研究中心, 福建 厦门 361102)

摘 要: 液体硅橡胶具有良好的化学稳定性和生物相容性, 广泛应用于医疗及医疗器械领域, 然而, 在实际应用中存在机械支撑强度不足、稳定性不足以及易引发感染等缺陷。因此, 提升液体硅橡胶的机械强度、抗菌性、化学稳定性和生物活性是首先要解决的问题。研究发现, 将各种纳米填料添加到液体硅橡胶基质中, 不仅可以提高材料的力学性能, 还可以将其电学和抗菌性能提高到一个较好的水平。简要总结了液体硅橡胶的分类、构建及性能改进方式, 重点阐述了液体硅橡胶在医学领域应用过程中的研究现状及目前所面临的瓶颈问题。液体硅橡胶生物医学功能改性研究有望提升纳米材料在液体硅橡胶中的分散性并改善其抗菌性、稳定性和导电性, 提升液体硅橡胶的应用价值并拓展其应用场景。

关键词: 液体硅橡胶; 纳米材料; 生物学改性; 医学应用

中图分类号: TQ333.93; R318.08 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)11-0849-06

引用格式: 吴帅莹, 蒋永和, 陆治香, 等. 液体硅橡胶功能改性及其医学应用研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(11): 849-854.

WU S Y, JIANG Y H, LU Z X, *et al.* Biofunctionalization of Liquid Silicone Rubber for Medical Applications[J]. Materials China, 2023, 42(11): 849-854.

Biofunctionalization of Liquid Silicone Rubber for Medical Applications

WU Shuaiying, JIANG Yonghe, LU Zhixiang, LIU Gang

(Center for Molecular Imaging and Translational Medicine, School of Public Health,
Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: Liquid silicone rubber has good chemical stability and biocompatibility and is widely used in medical and medical equipment fields. However, in practical applications, there are several shortcomings, such as insufficient mechanical support strength, insufficient stability, and easy to cause infection. Therefore, improving the mechanical strength, antibacterial properties, chemical stability and biological activity of liquid silicone rubber is the primary problem to be solved. It was found that adding various nanofillers to the liquid silicone rubber matrix can not only improve the mechanical properties, but also improve the electrical and antibacterial properties to a better level. This paper briefly summarizes the classification, construction and performance improvement methods of liquid silicone rubber, and focuses on the current research status and bottleneck problems in the application of liquid silicone rubber in the medical field. The research progress of biomedical functional modification of liquid silicone is expected to improve the dispersion of nanomaterials in liquid silicone and improve its antibacterial, mechanical and stability, enhance the application value of liquid silicone rubber and expand its application scenarios.

Key words: liquid silicone rubber; nanomaterials; biofunctionalization; medical applications

收稿日期: 2021-10-13 修回日期: 2022-01-26

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金项目(81925019);
科技部国家重点研发计划“纳米科技”重点专项课题
(2017YFA0205201)

第一作者: 吴帅莹, 女, 1998 年生, 硕士

通讯作者: 陆治香, 女, 1991 年生, 副研究员,

Email: zhixianglu_xd@163.com

刘 刚, 男, 1979 年生, 教授, 博士生导师,

Email: gangliu.cmitm@xmu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202110023

1 前 言

硅橡胶又称为聚硅氧烷弹性体, 是一类重要的有机硅聚合物, 主链由硅氧键交替构成, 侧链基团主要包括甲基、乙基和苯基等有机基团^[1](图 1)。以硅氧烷作为基础胶, 在其中加入一定比例的补强剂、交联剂及其他配合剂, 并经过硫化制成弹性体, 即为硅橡胶。由于无机硅氧烷主链和有机侧链取代基的独特组合, 硅橡胶分子内既含有无机结构, 又含有有机基团,

同时兼具无机物和有机物的理化性质, 具有广阔的应用前景^[2]。

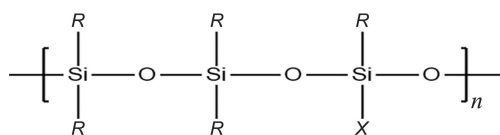


图 1 硅橡胶结构通式(R 代表有机基团, X 代表交联基团, n 代表聚合度)

Fig. 1 General structural formula of silicone rubber (R stands for organic group, X stands for crosslinking group, n stands for degree of polymerization)

液体硅橡胶(liquid silicone rubber, LSR)作为硅橡胶中的一类, 由聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 基础胶制备而成。PDMS 材料由于其优异的耐高温性、耐溶剂性、疏水性、阻燃性、抗氧化性、耐腐蚀性, 以及低化学反应活性和良好的生物相容性, 广泛应用于医疗器械、美容整形、航空航天工业、家庭、汽车工业等许多领域^[3-9]。

为了进一步探究液体硅橡胶在医学上的应用前景, 探寻提升液体硅橡胶应用价值的新思路, 本文将总结并阐述液体硅橡胶在医学领域应用中的研究现状和问题(图 2), 为其综合性能提升提供参考。

2 分 类

2.1 硅橡胶的分类

按照商品形态, 硅橡胶可分为混炼型硅橡胶和液体硅橡胶 2 种类型(图 3)。混炼型硅橡胶是由线性高聚合

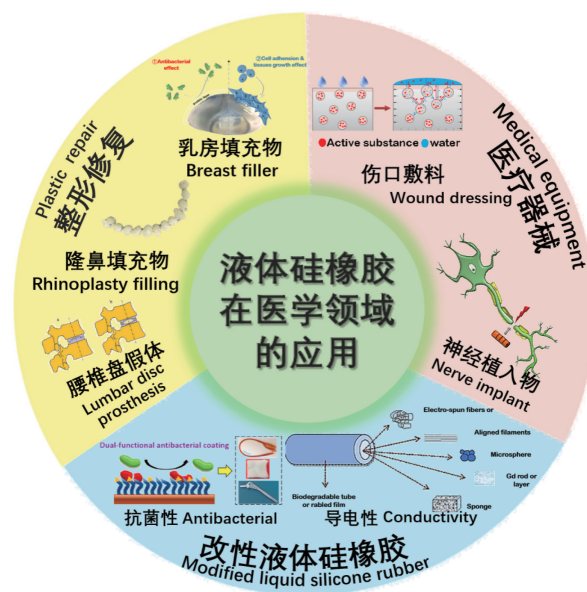


图 2 液体硅橡胶的医学应用

Fig. 2 Medical applications of liquid silicone rubber

度的聚有机硅氧烷作为基础胶制得, 使用硫化、塑化、压片等工艺制备。而液体硅橡胶是由线性中等聚合度的有机硅氧烷作为基础胶制成, 制备工艺简单, 对设备要求低。另外, 根据硫化温度, 也可以分为室温硫化型(room temperature vulcanized, RTV)和高温硫化型(high temperature vulcanized, HTV)硅橡胶^[10]。

2.2 液体硅橡胶的分类

液体硅橡胶通常按照硫化类型和产品包装形式进行分类。根据硫化类型, 可将液体硅橡胶分为缩合型液体

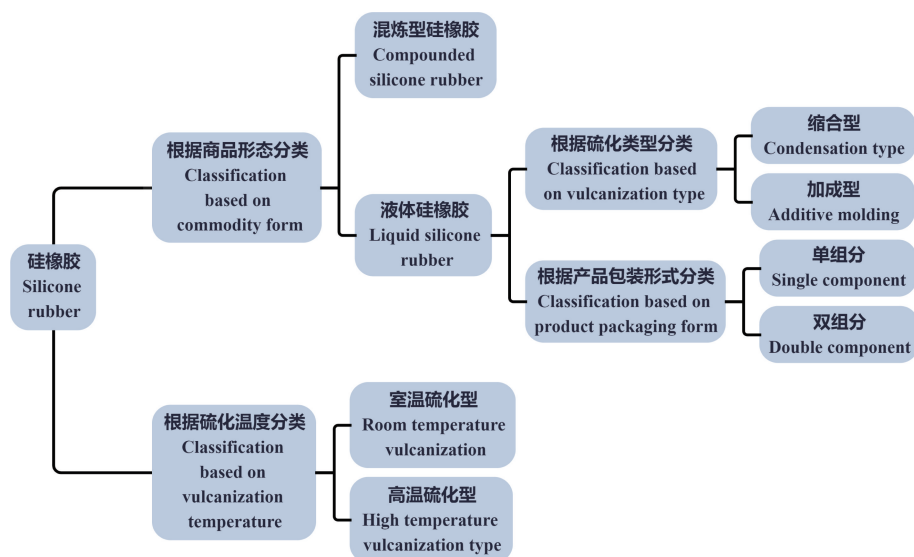


图 3 硅橡胶的分类

Fig. 3 Classification of silicone rubber

硅橡胶和加成型液体硅橡胶 (additive molding liquid silicone rubber, ALSR); 根据产品包装形式可以分为单组分液体硅橡胶和双组分液体硅橡胶。

缩合型液体硅橡胶和加成型液体硅橡胶代表 2 种主要的硫化类型, 缩合型液体硅橡胶最大的缺点是易变形、收缩率高, 并且在制备过程中容易产生副产物^[11]; 加成型液体硅橡胶则不易变形、收缩率低、不产生副产物, 因而在医疗等方面具有更高的应用价值^[12]。

3 液体硅橡胶的构建及改性

3.1 液体硅橡胶的常用填料

硫化前的硅橡胶称为生硅胶, 生硅胶分子间内聚能密度较低, 分子链间容易滑移, 直接硫化后造成拉伸强度、软硬度和撕裂强度等基本无法满足生产条件的需要, 如: 未加入增强剂的加成型液体硅橡胶强度很差, 抗拉强度仅为 0.3 MPa, 加入后至少可提升为 0.65 MPa^[13, 14]。

液体硅橡胶中常用的填料分为 2 种类型: 一类是补强型填料, 如白炭黑和碳酸钙, 它们主要用于工业和医用硅橡胶材料中, 可提高硅橡胶的综合性能。二氧化硅是液体硅橡胶中最常用的填料, 可改善液体硅橡胶的力学性能^[15]。气相二氧化硅具有较低的致病性, 是医用硅橡胶类材料的常用填料^[16]。另一类是增容型填料, 如蒙脱石, 具有改善共混物导电性能的作用^[17]。

3.2 纳米复合液体硅橡胶

纳米粒子因其具有较高的比表面积、特殊的隧道效应和表面效应等, 促进了纳米技术的发展和应^[18]。在液体硅橡胶中引入功能性纳米颗粒是增强功能性硅橡胶材料的一种有效策略, 比如: 在液体硅橡胶中加入纳米二氧化硅、碳纳米管等可使其力学性能明显提高^[19]。TiO₂、SiO₂、炭黑、Al₂O₃、ZnO, 纤维素纳米晶体 (cellulose nanocrystals, CNCs) 和石墨烯纳米片 (graphene nanoplatelets, GNPs) 等材料被广泛用作室温硫化型硅橡胶工业中的纳米填料, 以提高其力学性能^[20-22]。研究表明, 纤维素纳米晶体的掺入 (质量分数 3%) 可使室温硫化硅橡胶的拉伸强度提高约 215%^[23]。然而在掺入纳米颗粒的过程中易发生团聚, 因而改善纳米颗粒的分散性一直是研究热点。笔者课题组自行研发的超稳定均质碘油配方技术 (super-stable homogeneous lipiodol formulation technology, SHIFT), 使用了超临界二氧化碳技术将药物与碘油充分混合^[24]。新近研究中发现该技术在纳米颗粒材料与碘油或其他溶剂的混合中具有良好的效果^[24], 有望应用于提高纳米材料在液体硅橡胶中分散性。

4 液体硅橡胶在医学上的应用

硅橡胶因其具有良好的力学性能、化学稳定性、无

毒和生物相容性等, 已被美国食品药品监督管理局 (FDA) 批准作为医疗产品广泛使用。

4.1 整形修复

4.1.1 乳房填充物

据估计, 全世界每年有几百万例乳房增大手术, 而硅橡胶材料是当前常用的一种乳房植入物。乳房植入手术不仅是为了美观, 也是为了病人因乳腺癌或其他严重疾病实施乳房切除术后的情感愈合。植入物的安全性是首要考虑的要素, 其破裂或者长期使用可能会引发严重的并发症^[25, 26]。因此, 乳房植入物除了需要具备一定强度的机械支撑性能以降低破裂风险外, 感染问题也是当前亟待解决的难题。

最新的研究表明, 可在硅胶填充材料的表面同时进行抗菌和生物相容性修饰来改善液体硅胶植入物的生物活性^[26] (如图 4)。

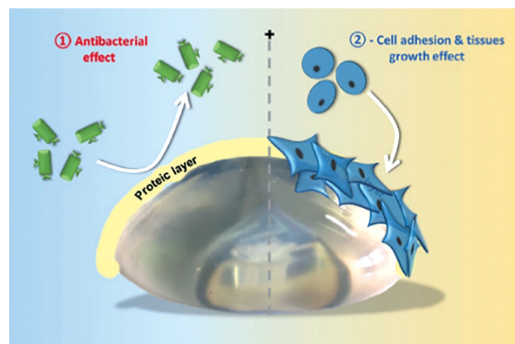


图 4 双重功能使乳房植入物在体内达到最佳整合^[26]

Fig. 4 The dual function leads the breast implant achieving the best integration in the body^[26]

4.1.2 隆鼻填充

随着生活品质的不断提高, 人们对外形更加注重, 美容整形受到越来越多的关注。传统隆鼻手术常用自体骨骼作为移植材料, 尽管取得了较好的效果, 但是对自身伤害较大^[27]。近年来, 硅胶作为一种新型移植材料备受青睐。硅胶具有良好的化学稳定性, 作为植入物不易变形^[28]。但是, 硅胶做隆鼻填充物时会因为植入物错位或者脱落引起一些并发症, 如感染 (感染率约为 1% ~ 2%) 或鼻部皮肤变色等^[28]。为解决这些问题, Villanueva 等^[29]使用一种抗生素浸渍的聚甲基丙烯酸甲酯微珠和基于导管的连续抗生素冲洗系统, 来治疗硅橡胶植入物引发的慢性感染问题。

4.1.3 腰椎间盘突出

当今时代, 人们长时间坐着办公和学习, 常导致下腰痛和腰椎间盘突出。当腰椎间盘突出程度进一步提高且保守治疗失败时, 就需要采用活动性假体进行脊柱融合或全椎间盘置换手术干预, 后者常为最优的治疗方

案^[30]。腰椎间盘突出假体的恢复功能比脊柱融合术更接近健康的脊柱,所以常使用椎间盘假体作为脊柱融合术的替代方法。Rotaru 等^[30]将硅橡胶放置在假体内部,提高了假体的阻尼能力,使假体可以充分吸收运动过程中产生的机械振动,降低了椎骨和假体接触产生的压力负荷,进一步减少了临床上常见的周围骨结构的退化问题。

4.2 医疗及医疗器械

4.2.1 伤口敷料

皮肤是人体最大的器官,覆盖全身,在维持机体正常运转中发挥重要作用。当皮肤出现大面积缺失和损伤、无法立即修复时,就需要用到伤口敷料快速闭合伤口^[31]。目前使用的伤口敷料通常由胶原、聚乙醇酸、聚乳酸、水凝胶和壳聚糖等制成^[32, 33]。这些材料具有良好的生物相容性和低免疫原性,但因较差的力学性能可能会因摩擦或伤口收缩而损坏、变形。硅橡胶在具备良好生物安全性的同时还拥有优异的力学性能,在伤口敷料方面有较大的应用价值^[34]。Piotr 等^[35]在液体硅橡胶中掺入甘油,使硅橡胶具备了可随意控制吸水 and 释放物质的能力,可以保护伤口并且更好地促进伤口愈合。

4.2.2 神经植入物

对于较短的神经损伤,通常采用缝合修复,若神经损伤长度较长,神经两端之间形成了无法缩小的间隙,则首选神经移植^[36]。硅橡胶由于具有良好的生物相容性和化学稳定性,是最早被用作神经植入物的材料之一^[37]。目前,将液体硅橡胶用作神经植入物的研究备受关注,使用 3D 打印可以对患有神经系统疾病的患者进行个性化治疗^[38]。传统植入物的电极触点和目标神经细胞之间的距离较大,导致分辨率和灵敏度均受到限制^[39],通过调节热固化速度可解决这种限制。Stieghorst 等^[40]通过高速固化系统产生的高能红外辐射将热固化时间缩短为 2 s,取得了较好的效果。

4.2.3 其他

除用于植入类医疗器械和设备外,液体硅橡胶还可用于仿生人体组织、人造皮肤、医用导管等非植入类医疗器械^[41]。由液体硅橡胶制备的有机硅弹性体被认为是骨科假体、颌面部假体、心脏瓣膜或免提语音瓣膜、心肺旁路设备、手指关节、软组织置换、导管和插管、气管支架的首选材料^[42, 43]。

4.3 改性液体硅橡胶的医学应用

液体硅橡胶的改性即通过一些特殊的处理,使液体硅橡胶的性质发生变化,从而具有更多应用场景和更广泛的应用范围。常见的改性液体硅橡胶包括具有抗菌性和导电性的液体硅橡胶,在生物医学中具有重要的应用和研究价值。

4.3.1 抗菌性

将液体硅橡胶制品应用于医疗器械中是因为它们具有高度的生物相容性和热稳定性。然而,有机硅弹性体固有的疏水性使其比亲水的非生物材料更易于自发吸附蛋白质,因而很容易发生感染。将抗微生物添加剂混入弹性体中可避免额外的加工和多层几何结构粘合带来的潜在挑战^[44]。目前常使用的抗微生物添加剂有银离子和氧化锌,具体介绍如下。

以银纳米颗粒形式存在的金属银作为潜在的抗菌剂已有多年的历史,相关研究将银离子添加到有机硅弹性体中以增强抗菌性^[44],但是,随着越来越多抗菌银制品的使用,细菌对银离子产生了明显的耐药性,使得抗菌性能不断减弱^[45]。Köllnberger 等^[46]将含羧酸酐官能团的乙烯基硅氧烷加入到 SILPURAN © 6000/40 双组分铂固化液体硅橡胶中,发现所有细菌在 0.04 mmol/g 以上浓度的液层中被杀死,并显示其在室温下 10 个月内可保持稳定及显著的抗菌活性。Prateeksha 等^[47]将酚醛官能化的银纳米颗粒加入硅橡胶中,大大提升了医用导管的抗菌感染性能。

氧化锌也是具有抗菌活性的一种材料,通过在硅橡胶中掺入纳米氧化锌和结晶紫染料,不仅增强了硅橡胶表面的抗菌活性,还通过光动力性质进一步加强杀菌效果。研究表明,该材料在 1 h 内对金黄色葡萄球菌显示出显著的光杀菌活性(细菌数量减少 $>10^4$),在加入后 4 h 内对大肠杆菌表现出较高的光动力抑制率^[48]。

纳米颗粒产生抗菌性的作用机制目前常见的有如图 5 所示的几种^[49]。然而,主要的机制是纳米粒子具有较大的比表面积,使纳米级的材料出现新的力学、化学、电气、光学、磁性、电光和磁光性质。研究人员证明,掺入纳米材料比使用普通材料具有更高的抗菌活性^[48]。而当前纳米材料普遍存在的问题是易团聚和分散性差^[49]。在此,使用改性部分提到的 SHIFT 技术,有望将纳米颗粒均匀分散在液体硅橡胶材料中以提高聚合物材料的抗菌性能,拓宽液体硅橡胶的应用前景和价值。

4.3.2 导电性

随着可穿戴电子设备的发展,传统的半导体压阻传感器暴露出了不灵活的缺点,基于聚合物和导电填料的复合材料制成的柔性传感器可以解决该问题^[50]。压阻型电子皮肤(piezoresistive type, PE)不仅具有触觉感知能力和类似皮肤的特性,而且具有精度高和成本低的优点,在感测不同压力信号方面显示出巨大的潜力^[50]。Liu 等^[51]使用基于完全包裹的导电路径技术(由碳化三聚氰胺海绵和硅橡胶制成)来制造灵活且高度稳定的压力传感器,制备出了具有良好生物相容性、可穿戴和透气的电

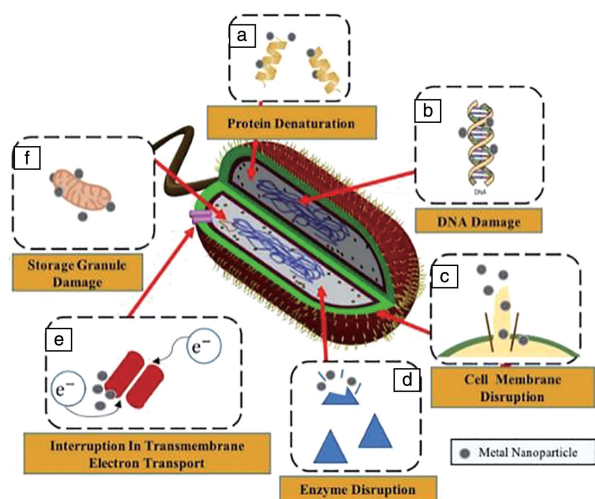


图 5 金属纳米颗粒抗菌活性的不同机制^[49]: (a) 氧化引起的蛋白质降解, 导致催化活性的损失; (b) 外源过氧化氢 (H_2O_2) 或超氧化物 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 造成 DNA 损伤; (c) 细胞膜被金属离子破坏, 使其进入细胞内区域; (d) 破坏和终止酶; (e) 破坏养分并吸收膜功能; (f) 活性氧 (reactive oxygen species, ROS) 损坏储存颗粒

Fig. 5 Different mechanisms of the antibacterial activity of metal nanoparticles^[49]: (a) protein degradation caused by oxidation, resulting in the loss of catalytic activity; (b) exogenous hydrogen peroxide (H_2O_2) or superoxide ($\text{O}_2^{\cdot-}$) causes DNA damage; (c) the cell membrane is destroyed by metal ions, allowing it to enter the intracellular area; (d) destruction and termination of enzymes; (e) destruction of nutrients and absorption of membrane function; (f) reactive oxygen species (ROS) damage storage particles

子皮肤设备。Guo^[52]使用高度分散的嵌入银涂层玻璃微球和超柔性有机硅薄膜制备电子皮肤, 在人体运动监测中显示出巨大的潜力。

碳纳米管(carbon nanotube, CNTs)可用作再生医学的支架。Martinelli 等^[53]将碳纳米管与液态硅胶结合, 制备出了一种可用于心脏组织工程的碳纳米管复合材料, 具有促进心肌细胞增殖和成熟的能力。此外, 也有研究采用高速机械搅拌、超声波分散、球磨工艺、微注射成型技术等方式制备了综合性能优异的碳纳米管/液体硅橡胶纳米复合材料, 用于电子皮肤、心脏除颤、心电呼吸感应等方面^[35]。

液体硅橡胶在整形修复中被广泛用作乳房填充材料、隆鼻假体及腰椎盘植入体, 具有良好的生物相容性、生理惰性和力学性能。在医疗器械领域也具有重要价值, 被应用于球囊导尿管、伤口敷料以及神经植入体等方面, 在临床诊疗中显示出巨大的应用潜力。此外, 还可以在液体硅橡胶中掺入金属或金属氧化物纳米颗粒制备出具有抗菌活性的功能性液体硅橡胶, 以及与碳纳米管

结合制备具有导电性的复合材料。这些都表明液体硅橡胶具有较大的应用前景。

5 结 语

液体硅橡胶具有良好的生物相容性和生理惰性, 广泛应用于医学领域的各个方面。无论是作为植入物在整形修复等方面还是作为非植入物在医疗器械中, 抗菌性、抗感染性以及力学性能在产品使用过程中都尤为重要。混入纳米材料是液体硅橡胶生物医学功能改性的重要研究方向和创新策略。超稳定均相混合技术的研发能有效提高纳米材料在溶剂中的分散性和稳定性, 有望将功能性纳米材料均匀稳定地混入到液体硅橡胶中, 在液体硅橡胶的改性中具有极大的应用前景。

参考文献 References

- [1] SAWVEL A M, CROWHURST J C, MASON H E, *et al.* *Macromolecules*[J], 2021, 54(9): 4300–4312.
- [2] YI B, WANG S, HOU C S, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2020, 405: 127023.
- [3] FAN X, YANG X X, WANG S B, *et al.* *Carbohydrate Polymers* [J], 2021, 783: 118529.
- [4] DONG Z Y, WEI J Q, YUE H Y, *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2021, 595: 35–42.
- [5] XU J H, CHEN P, WU J W, *et al.* *Chemistry of Materials* [J], 2019, 31(19): 7951–7961.
- [6] OH J Y, SON D, KATSUMATA T, *et al.* *Science Advances* [J], 2019, 5(11): eaav3097.
- [7] KIM S H, SEO H, KANG J, *et al.* *ACS Nano*[J], 2019, 13(6): 6531–6539.
- [8] HAN P, HE X Y, ZHANG Y X, *et al.* *Advanced Optical Materials* [J], 2019, 7(6): 1801746.
- [9] ZHOU X Z, ZHANG X, ZHAO H X, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2020, 30(38): 2003533.
- [10] STEWART K A, SHUSTER D, LEISING M, *et al.* *Macromolecules* [J], 2021, 54(10): 4871–4879.
- [11] QIAN Y H, DONG F H, GUO L Z, *et al.* *Polymer Degradation and Stability*[J], 2020, 173(7): 109068.
- [12] RAZAVI M, PRIMAVERA R, VYKUNTAET A, *et al.* *Materials Science & Engineering C*[J], 2021, 119: 111615.
- [13] LIU T, ZENG X R, FANG W Z, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 423: 630–640.
- [14] YANG X X, JIANG Z Y, LIU H, *et al.* *Polymer Degradation and Stability*[J], 2020, 183(3): 109422.
- [15] LIN T, WU Y C, SANTOS E, *et al.* *Langmuir*[J], 2020, 36(49): 15128–15140.
- [16] CHIULAN I, PANAITESCU D M, RADU E R, *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2019, 101: 103427.
- [17] ZYGO M, LIPINSKA M, LU Z, *et al.* *Applied Clay Science*[J],

- 2019, 183: 105359.
- [18] MOURAD R M, DARWESH O M, ABDEL-HAKIM A. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2020, 164: 3243–3249.
- [19] WU Y F, LIU J L, JIAO X J, *et al.* *ACS Omega* [J], 2020, 5(11): 6199–6206.
- [20] SHEN G, WANG Z, GE G L, *et al.* *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2019, 19(4): 2411–2416.
- [21] AZIZI S, MOMEN G, OUELLET-PLAMONDON C, *et al.* *Polymer Testing*[J], 2019, 84: 106281.
- [22] ZHU Q Q, WANG Z H, ZENG H, *et al.* *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2021, 142(6): 106240.
- [23] YANG X X, LI Z S, JIANG Z Y, *et al.* *Carbohydrate Polymers*[J], 2020, 229: 115509.
- [24] CHEN H, CHENG H W, DAI Q X, *et al.* *Journal of Controlled Release*[J], 2020, 323: 635–643.
- [25] SCHUBERT D W, LAMMLEIN M, HANSTEIN H V. *Polymer Testing* [J], 2018, 66: 292–295.
- [26] LAM M, MIGONNEY V, FALENTIN-DAUDRE C. *Acta Biomaterialia*[J], 2020, 121: 68–88.
- [27] 殷运成. *中国社区医师*[J], 2020, 805(7): 72+74.
YIN Y C. *Chinese Community Doctors*[J], 2020, 805(7): 72+74.
- [28] HWANG J I, KANG S Y. *Journal of Plastic, Reconstructive & Aesthetic Surgery*[J], 2019, 72(11): 1832–1838.
- [29] VILLANUEVA K, MARITIN D, MARTINKOVICH S, *et al.* *JPRAS Open*[J], 2018, 15: 18–24.
- [30] ROTARU I, BUJOREANU C, BELE A, *et al.* *Materials Science & Engineering: C*[J], 2014, 42(9): 192–198.
- [31] GRUPPUSOA M, TURCOA G, MARSICH E, *et al.* *Applied Materials Today*[J], 2021, 24: 101148.
- [32] OKUR M E, KARANTAS L D, SENYIGIT Z, *et al.* *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*[J], 2020, 15(6): 661–684.
- [33] WANG Y, CHEN G P, ZHANG H, *et al.* *ACS Nano*[J], 2021, 15(4): 5977–6007.
- [34] LIU J, YE L J, SUN Y L, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(11): 1908008.
- [35] PIOTR M, BROOK M A, SKOV A L. *Langmuir* [J], 2018, 34(38): 11559–11566.
- [36] SUHAR R A, MARQUARDT L M, SONG S, *et al.* *ACS Biomaterials Science & Engineering*[J], 2021, 7(9): 4209–4220.
- [37] HOUSHYAR S, BHATTACHARYYA A, SHANKS R. *ACS Chemical Neuroscience*[J], 2019, 10(8): 3349–3365.
- [38] STIEGHORSTA J, DOLL T. *Additive Manufacturing*[J], 2018, 24: 217–223.
- [39] DHANASINGH A, JOLLY C. *Hearing Research* [J], 2017, 356: 93–103.
- [40] STIEGHORST J, MAJAURA D, WEVERING H, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(12): 8239–8246.
- [41] BANERJEE S S, MANDAL S, ARIEF I, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(13): 15610–15620.
- [42] VEARICK S B, DEMETRIO K B, XAVIER R G, *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2018, 77: 494–500.
- [43] MITRA D, KANG E, GEE K G. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2021, 3(5): 2233–2263.
- [44] WAN B, ZHU Y, TAO J, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2020, 12(8): 9050–9061.
- [45] WU S M, LI A H, ZHAO X Y, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(19): 17177–17183.
- [46] KOLLNBERGER A, SCHRADER R, BRIEHN C A. *Materials Science & Engineering: C*[J], 2020, 113: 111001.
- [47] PRATEEKSHA P, BAJPAI R, RAO C V, *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J], 2021, 4(2): 1512–1528.
- [48] ANSARI A, TRECHAN R, WATSON C, *et al.* *Soft Materials*[J], 2021, 11(4): 388–399.
- [49] KHEIRI S, MOHAME M G A, AMEREH M, *et al.* *Materials Science & Engineering: C*[J], 2020, 111: 110754.
- [50] VINOTH R, NAKAGAWA T, MATHIYARASU J, *et al.* *ACS Sensors*[J], 2021, 6(3): 1174–1186.
- [51] LIU C X, ZHU W J, LI M D, *et al.* *Organic Electronics*[J], 2020, 76(1): 105447.
- [52] GUO X X. *Materials Letters*[J], 2021, 285: 129126.
- [53] MARTINELLI V, BOSI S, PENA B, *et al.* *ACS Applied Bio Materials*[J], 2018, 1(5): 1530–1537.

(编辑 张雨明)