

Tannik Asit ile Güçlendirilmiş Poli(Vinil Alkol) Hidrojel Filmlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Synthesis and Characterization of Polyvinyl Alcohol Hydrogel Films Reinforced with Tannic acid

Celile DEMİRBİLEK BUCAK^{1*}, Merve OLUKMAN ŞAHİN¹

¹ Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi, Teknoloji ve Araştırma Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi, Tayfur Sökmen Kampüsü, 31000, Antakya, Hatay, Türkiye

Öz

Hidrojeller, kullanım alanlarının çeşitli olması nedeniyle fazlaca ilgi görmektedir. Bununla birlikte, mevcut hidrojellerin çoğu, mekanik enerjiyi dağıtmada ya da deformasyon altında yüksek gerilebilirliği korumada sınırlamaya sahiptirler. Bu nedenlerden dolayı yüksek mekanik etkilere sahip değildir. Bu çalışmada, yüksek mekanik özelliğe sahip poli(vinil alkol) (PVA)-tannik asit (TA) hidrojel filmleri, adım adım fiziksel çapraz bağlama ve doygun NaCl çözeltisinde 6 saat bekletilerek hazırlanmıştır. TA'nın birçok fonksiyonel gruba sahip olması PVA ile kolayca hidrojen bağı oluşturmaya sebep olmuştur. Bu hidrojen bağları sentezlenen PVA/TA hidrojel filmlerinin mekanik özelliklerinin daha iyi olması anlamına gelmektedir. Çeşitli oranlarda TA eklenmesi ile sentezlenen PVA bazlı hidrojel filmler FTIR analizi ile karakterize edilerek, şişme davranışları, denge su içerikleri, morfolojik özellikleri, XRD kırınım desenleri, termal özellikleri ve mekanik özellikleri incelenmiştir. TA oranı arttıkça şişme oranının ve denge su içeriğinin düştüğü, termal özelliklerinin iyileştiği, sertlik özelliklerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojel film, PVA, Tannik asit

Abstract

Hydrogels attract a lot of attention due to the variety of uses. However, most existing hydrogels do not have high mechanical effects due to limitations in dissipating mechanical energy or maintaining high tensile strength under deformation. In this study, poly(vinyl alcohol) (PVA)-tannic acid (TA) hydrogel films with high mechanical properties were prepared step by step by physical crosslinking and soaking in saturated NaCl solution for 6 hours. The fact that TA has many functional groups caused it to easily form hydrogen bonds with PVA. These hydrogen bonds mean that the mechanical properties of the synthesized PVA/TA hydrogel films are better. PVA-based hydrogel films synthesized by adding various amounts of TA were characterized by FTIR analysis, and their swelling behavior, equilibrium water content, morphological properties, XRD diffraction patterns, thermal properties and mechanical properties were investigated. It was observed that as TA ratio increased, swelling ratio and equilibrium water content decreased, thermal properties improved, and hardness properties decreased.

Keywords: Hydrogel film, PVA, Tannic acid

I. GİRİŞ

En önemli yumuşak malzemelerden biri olan hidrojeller, doku mühendisliği, ilaç dağıtımı, sensör, aktüatör, vb. dahil olmak üzere modern teknolojilerde yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Hidrojeller, hidrofilik fakat suda çözünmeyen formda çapraz bağlı polimer yapılarıdır. Ayrıca üç boyutlu bir ağ yapısına sahiptirler ve büyük miktarda suyu emebilirler. Polimerize hidrojeller, partiküller, filmler, membranlar, boncuklar, çubuklar ve emülsiyonlar dahil olmak üzere birçok farklı formda sentezlenebilir. İnce film olarak hazırlandığında, bir substrat yüzeyini işlevselleştirmek için kullanılabilirler ve dış uyaranlara karşı benzer malzemelere göre daha hızlı tepki süreleri sergilerler. Bu da onları diğer hidrojel formlarına göre üstün kılmaktadır [2].

Sert ve kırılğan polimerik malzemelerle karşılaştırıldığında, hidrojeller yumuşak ve deforme olabilmesi nedeniyle geniş alanda ilgi görmüştür. Amorf polimer zincirleri hidrojellere yüksek esneklik veya "yumuşaklık" kazandırdığından, genellikle pratik uygulamaları engelleyen düşük mekanik performanslara yol açarlar. Son yıllarda, hidrojellerin mekanik gücünü artırmak için önemli çabalar sarf edilmiştir. Hibrit kimyasal eklenmesi, fiziksel hidrojel oluşturulması ya da kompozit karışımlar bu çabalara örnektir [3].

Polivinil alkol (PVA), toksik olmama, biyouyumluluk ve yüksek hidrofilik olma gibi üstün özellikleri nedeniyle biyomedikal uygulamalar başta olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmak amacıyla hidrojel hazırlamak için

Sorumlu yazar: Celile DEMİRBİLEK BUCAK, Tel: 0(326)2213317-17780, e-posta: celiledemirbilek@gmail.com

Gönderilme: 19.03.2022, **Düzenleme:** 23.07.2022, **Kabul:** 23.07.2022

yaygın olarak kullanılan sentetik bir polimerdir [4]. Bununla birlikte, PVA hidrojenleri mekanik dayanımlarının az olması ya da sınırlı biyoaktiviteye sahip olmaları gibi uygulama alanlarını kısıtlayan bazı dezavantajlara sahiptir [5]. Bu nedenle, saf PVA hidrojenlerinin bu bahsedilen dezavantajlarından kurtulmak için PVA bazlı kompozit hidrojenlerin geliştirilmesi çok önemlidir. PVA hidrojenlerinin mekanik dayanımlarını geliştirmenin yanı sıra hidrojele yeni üstün özellikler kazandırmak için PVA polimeri ile çeşitli polimerlerin ya da daha farklı malzemelerin karışımları ile yeni hidrojenler oluşturulmaktadır.

Bitki türevi olan suda kolayca çözünebilir bir polifenol olan Tannik asit (TA), kırmızı şarapta, çayda, üzümde ve çikolatada bolca bulunabilir [3]. Kimyasal yapısında birçok fonksiyonel grubun bulunması nedeniyle çeşitli polimerler ile hidrojen bağı oluşturma kapasitesi yüksektir [6]. Bu nedenle PVA ve TA arasında çapraz bağlanmaya neden olabilecek çoklu ve güçlü hidrojen bağları oluşturabilir. TA-bazlı materyaller, fizyolojik koşullar altında oldukça kararlı oldukları ve toksik olmadıkları için biyomedikal ve diğer alanlarda umut verici uygulamalara sahiptirler [7].

Bu çalışmada PVA'nın hazırlanan sulu çözeltisine TA eklenerek öncelikle homojen bir çözelti oluşturulmuştur. Homojen çözelti, petri kabına dökülmüş ve 45 °C'da kurutulmuş ince film haline getirilmiştir. Hidrojel filmler NaCl çözeltisine batırıldığında, polimer zincirleri arasında tuzlu su kaynaklı fiziksel etkileşimler oluşur. Bu etkileşimler filme uygulanan enerjiyi etkin bir şekilde emmek ve büyük deformasyona dayanmak için kullanılır. Bu da iyi mekanik performanslar sergileyen filmlerin oluşturulmasını sağlar. Filmler, tuz çözeltisine değil de saf suya batırıldığı zaman oluşan etkileşimlerin ayrışması nedeniyle filmler dağılmaktadır. Sentezlenen filmlerin yapısı Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-Kırınım desenleri (XRD), Diferansiyel Termal Termogravimetrik (DTG) teknikleri ile karakterize edilerek şişme özellikleri incelenmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Polivinil alkol (PVA) (M_w : 50000-85000 g/mol; %98,0-%98,8) ve Tannik asit (TA) (%95) ACROSS firmasından temin edilmiştir. NaCl Merck firmasından satın alınmıştır.

2.2. PVA/TA bazlı hidrojel filmlerin sentezlenmesi

PVA çözeltisi (%13), PVA'nın 80 ± 5 °C sıcaklıkta 24 saat saf suda manyetik karıştırıcı ile karıştırılması ile hazırlanmıştır. Hazırlanan PVA çözeltisinden 20 mL alınarak belirli oranlarda tartılan TA'ya (PVA'nın %

20-80'i olacak şekilde) eklenerek 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Homojen PVA/TA karışımı petri kabına aktarılmıştır. 45 °C'de 24 saat tutularak kurutulmuştur. Kurutulan ön hidrojel filmleri, doymuş NaCl çözeltisinde 6 saat bekletilmiştir. Tuz çözeltisinden alınan hidrojel filmler bol saf su ile yıkanarak fazla tuz uzaklaştırılmış ve +4 °C'da analizleri yapılmak üzere bekletilmişlerdir. Tuz etkisinin önemini açıklamak için bazı filmler saf suya daldırılmıştır.

2.3. Hidrojel Filmlerin Şişme Davranışları ve Denge Su İçerikleri

Şişme çalışmaları 25 °C'da yaklaşık 0,1 g film kullanılarak saf suda gravimetrik olarak gerçekleştirilmiştir. Suya konulan filmler belirli zaman aralıklarında alınarak, nemli yüzeyi filtre kâğıdı ile temizlenmiş ve ağırlıkları not edilmiştir. Şişme değerleri Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S = \frac{(w_t - w_0)}{w_0} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Burada; w_0 , hidrojinin kuru ağırlığı (başlangıç ağırlığı) ve w_t , belirli bir zamanda (t) şişmiş jelin ağırlığıdır.

Hidrojel filmlerin denge su içerikleri (Sİ) Eşitlik 2 kullanılarak belirlenmiştir.

$$Sİ = \frac{(w_w - w_d)}{w_d} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 2})$$

Burada; w_w , Hidrojel filmlerin hazırlanırken kurutulmadan önceki ağırlığı ve w_d , kurutulduktan sonraki ağırlığıdır.

2.4. PVA/TA Hidrojel Filmlerin Karakterizasyonu

PVA, TA ve PVA/TA hidrojel filmlerin, FTIR spektrumları 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında ATR tekniği kullanılarak alınmıştır (SHIMADZU IRAffinity1S). DSC (Mettler Toledo/DSC 1 STARE System) ve TGA (METTLER TOLEDO/TGA 1 STARE System) cihazları ile hidrojel filmlerin ısı özellikleri belirlenmiştir. Malzemelerin sertlik ve elastisite modülü değerleri, Berkovich ucu ile donatılmış bir Hysitron TI 950 TriboIndenter nanoindenter kullanılarak ölçülmüştür. Testler, 500 μN pik yük altında 2 x 1 analiz matrisi kullanılarak Oliver-Pharr analiz yöntemine göre yapılmış ve ortalama değer olarak sunulmuştur.

III. TARTIŞMA VE SONUÇ

3.1. PVA/TA Hidrojel filmlerin sentezi

PVA ve TA konjugatlarının oluşması ve bunların kolayca jelleşmesi, PVA ve TA arasında güçlü etkileşimler olduğunu göstermektedir. TA, 25 hidroksil ve 10 karbonil grubuna sahiptir. Bu sebeple birçok hidroksil grubuna sahip PVA zincirleri ile hidrojen bağı oluşturma yeteneği oldukça fazladır

(Şekil 1). Bu nedenle, PVA'ya TA moleküllerinin eklenmesi, PVA zincirleri arasında daha fazla ve daha güçlü hidrojen bağı oluşumunu sağlamıştır. Başka bir deyişle, PVA/TA hidrojel filmleri, güçlü fiziksel çapraz bağlama noktaları olarak işlev gören PVA ve TA arasındaki hidrojen bağı yoluyla oluşturulmaktadır [6]. PVA/TA hidrojel filmlerin sentezinde, dayanıklılığı arttırmak için filmler doygun NaCl çözeltisinde 6 saat bekletilmiştir. Tuz etkisini açıklamak için bazı filmler saf suda 6 saat bekletilmiştir. Suda bekletilen filmler dayanıksız ve kırılabilir özellik gösterirken, doygun NaCl çözeltisinde bekletilen filmlerin daha dayanıklı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca tuz çözeltisinden alınan filmler, yüzeydeki aşırı tuzun giderilmesi amacıyla saf suda bekletilmiş ve mekanik özelliklerinin değişmediği gözlemlenmiştir. Şekil 2'de kuru ve saf suda bekletilen hidrojel filmler (TA60) görülmektedir. Buna göre kuru hidrojel filmler daha kırılabilir yapıdadır. Saf suda bekletilen hidrojel filmler daha esnek ve yumuşak yapıdadır.

3.2. Hidrojel Filmlerin Şişme Davranışları ve Denge Su İçerikleri

Denge su içeriği, hidrojellerin yapıları ve mekanik özelliklerini açıklamada çok önemli bir parametredir. Düşük su içeriği genellikle daha yoğun ve daha küçük gözenek yapısı anlamına gelir. Şekil 2'den görülebildiği gibi hidrojel filmlerde TA içeriği arttıkça denge su içeriği azalmaktadır. Buna göre TA80 hidrojelinin en yoğun ve küçük gözeneklere sahip olduğu söylenebilir (Şekil 3).

Hidrojellerin yapısal özelliklerini daha iyi açıklayabilmek için PVA bazlı film hidrojellerin denge şişme dereceleri de ölçülmüştür. Şişme sonuçlarına göre, hidrojel filmlerin maksimum şişme yüzdeleri 164-103 değerleri arasında değişmektedir. Filmlerde TA oranı arttıkça, yapı daha yoğun olduğu ve hidrojen bağları etkisini daha fazla gösterdiği için şişme oranı azalmıştır. (Şekil 4).

3.3. FTIR Sonuçları

PVA ve TA bazlı hidrojel filmlerin doğasını anlayabilmek için, PVA, TA, TA20, TA40, TA60 ve TA80 örneklerinin FTIR spektrumları alınmış, sonuçları Tablo 1 ve Şekil 5'te sunulmuştur. TA spektrumunda, 3333 cm^{-1} civarında gözlenen geniş pik -OH gerilmesini, 1705 cm^{-1} 'de gözlenen pik karboksil karbonunu, $1605-1528\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler aromatik halkadaki -C=C- bağlarını, 1443 cm^{-1} 'deki aromatik -C-C- bağlarını, 1312 cm^{-1} 'de fenol grubuna ait titreşimleri, $872-756\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise aromatik C-H bağlarına aittir [8]. PVA ve TA bazlı hidrojel filmlerin FTIR spektrumlarına bakıldığında, hidroksil grubu piklerinin $3279-3325\text{ cm}^{-1}$ 'e doğru kayması, fenol grubuna ait titreşimlerin $1327-1319\text{ cm}^{-1}$ 'e doğru kayması TA ile PVA arasında oluşan yoğun hidrojen bağları ile açıklanabilir [9]. TA20-80 hidrojel

filmlerinde PVA ve TA'da olmayan $2924-2855\text{ cm}^{-1}$ titreşimleri iki molekül arasında yeni fiziksel etkileşimler olduğunu göstermektedir. Ayrıca hidrojel filmlerde TA oranı arttıkça, aromatik halkalara özgü bantların şiddetinin ve iki molekül arası H-bağı yoğunluğunun arttığı söylenebilir.

3.4. TGA Sonuçları

Çeşitli oranlarda hazırlanan PVA/TA hidrojel filmlerinin termal kararlılığı, termogravimetrik analiz (TGA) ve türev termogravimetrik analiz (DTG) yoluyla incelenmiştir. Şekil 6'da gösterildiği gibi, tüm numuneler, fiziksel ve kimyasal olarak bağı suyun buharlaşması ile açıklanan, $100-150\text{ °C}$ arasında ihmal edilebilir bir ağırlık kaybı göstermektedir [10].

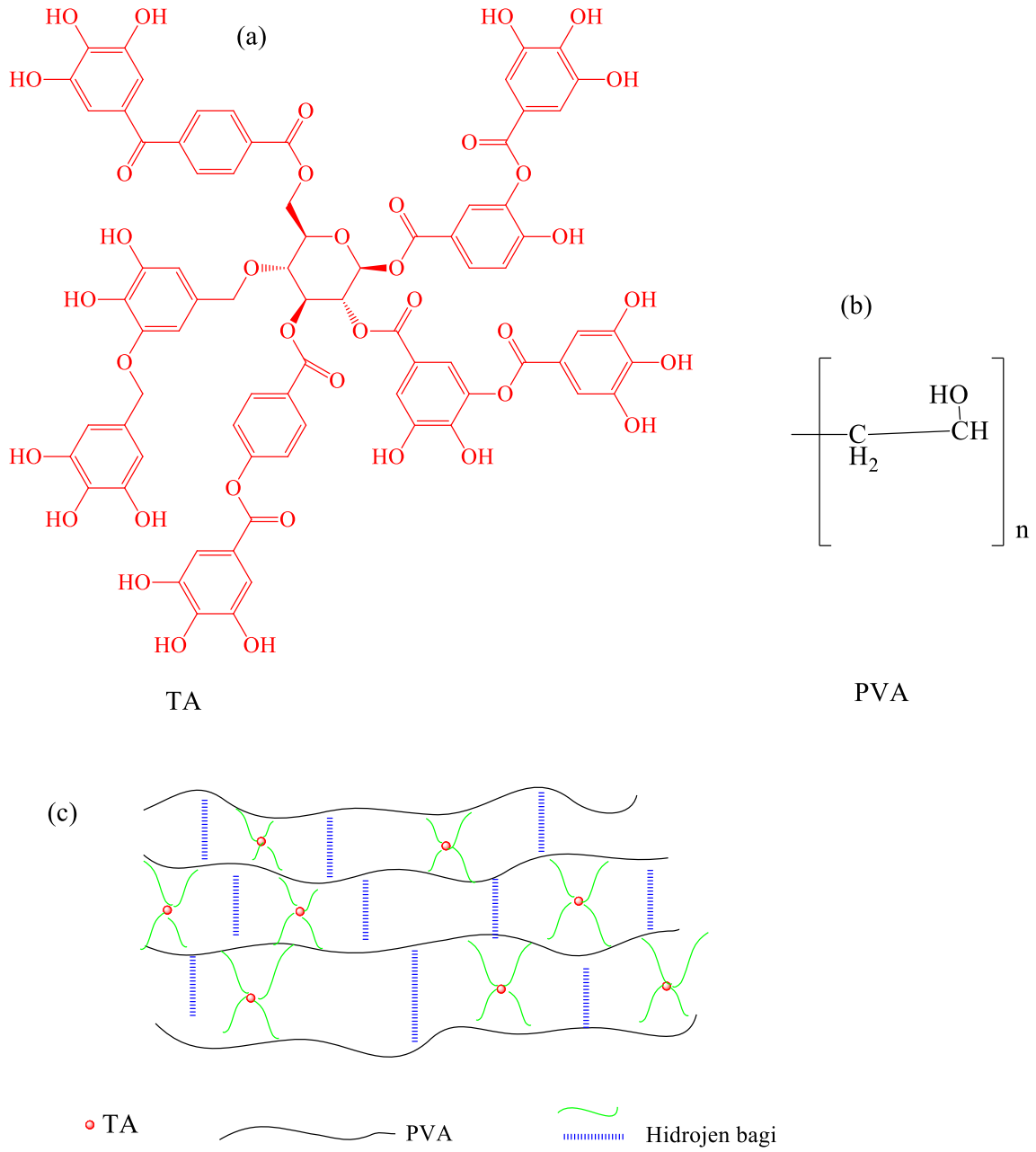
Saf PVA'nın DTG eğrisi, üç bozunma adımıyla ilişkili kütle kaybına karşılık gelen üç farklı tepe noktası göstermiştir. İlk bozunma noktası (283 °C) ve ikinci bozunma noktası (450 °C), PVA'nın yan zincirlerinden uçucu ürünlerin oluşumu ile ayrışması olarak açıklanırken, üçüncü bozunma noktası (693 °C) PVA'nın ana zincirlerinin ayrışması olarak tanımlanabilir. Xi ve ark., (2015)'e göre TA için, yaklaşık %49'luk en yüksek ağırlık kaybı $170-400\text{ °C}$ 'da gözlemlenmiştir. PVA/TA hidrojel filmlerinin ise başlangıç bozunma sıcaklığının arttığı ve yaklaşık $300-350\text{ °C}$ 'a ulaştığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, TA80 hidrojel filminin maksimum bozunma sıcaklığı (320 °C), saf PVA'nın ilk bozunma sıcaklığından 37 °C daha fazladır. Bu sonuçlar, PVA ve TA'nın hidroksil gruplarından, PVA'nın yan zincirlerinin bozulmasını etkili bir şekilde baskılayan hidrojen bağı oluşumuna bağlanabilir. Bu hidrojen bağları, PVA/TA hidrojel filmlerinin termal kararlılığının önemli ölçüde iyi olmasına neden olmaktadır (Şekil 7).

3.5. DSC Sonuçları

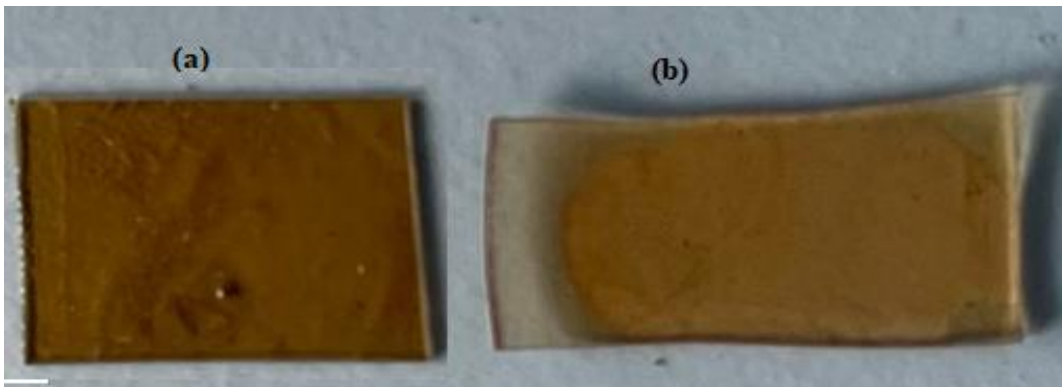
DSC analizi, hidrojen bağının PVA/TA hidrojel filmlerin kristalleşme davranışı üzerindeki etkilerini araştırmak için etkili bir yöntemdir. DSC termogramlarından hesaplanan hidrojel filmlere ait camı geçiş sıcaklıkları ve kristalinite dereceleri Şekil 8'de görülmektedir. Saf PVA polimerinin camı geçiş sıcaklığı (T_g) 90 °C olarak hesaplanmıştır. TA20 96 °C ; TA40 98 °C ; TA60 108 °C ve TA80 110 °C olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, hidrojen bağının güçlü etkileşimlerinin, PVA zincir bölümlerinin hareketliliğini kısıtladığını ve moleküler zinciri sert olma eğilimine getirdiği ve PVA/TA hidrojel filmlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesini sağladığını göstermiştir [11].

3.6. Yüzey Morfolojisi

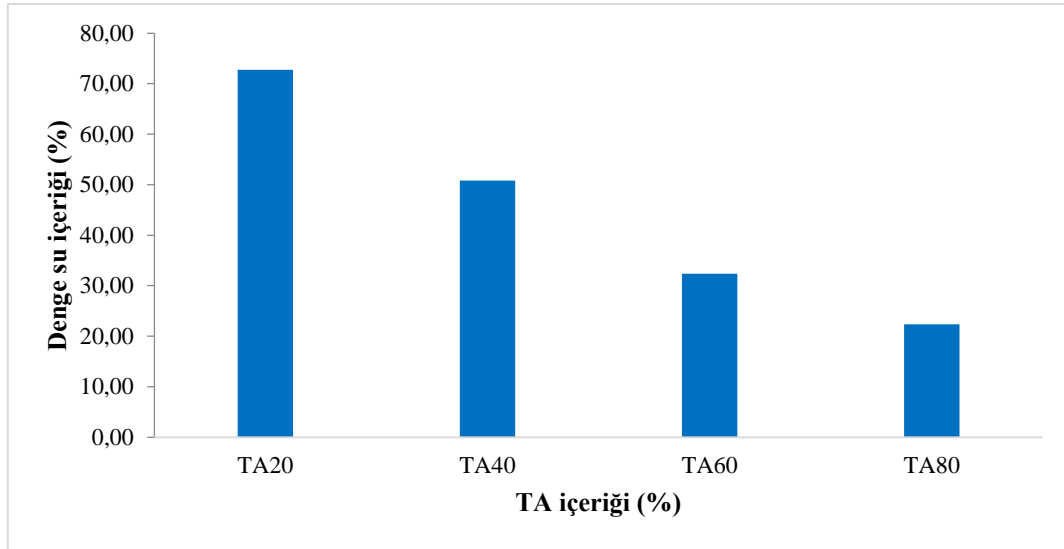
TA20-TA80 hidrojel filmlerinin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu kullanılarak araştırılmış ve sonuçlar Şekil 9'da sunulmuştur. Tüm mikrograflar hidrojel filmlerin gözeneksiz yapıda olduğunu göstermektedir.



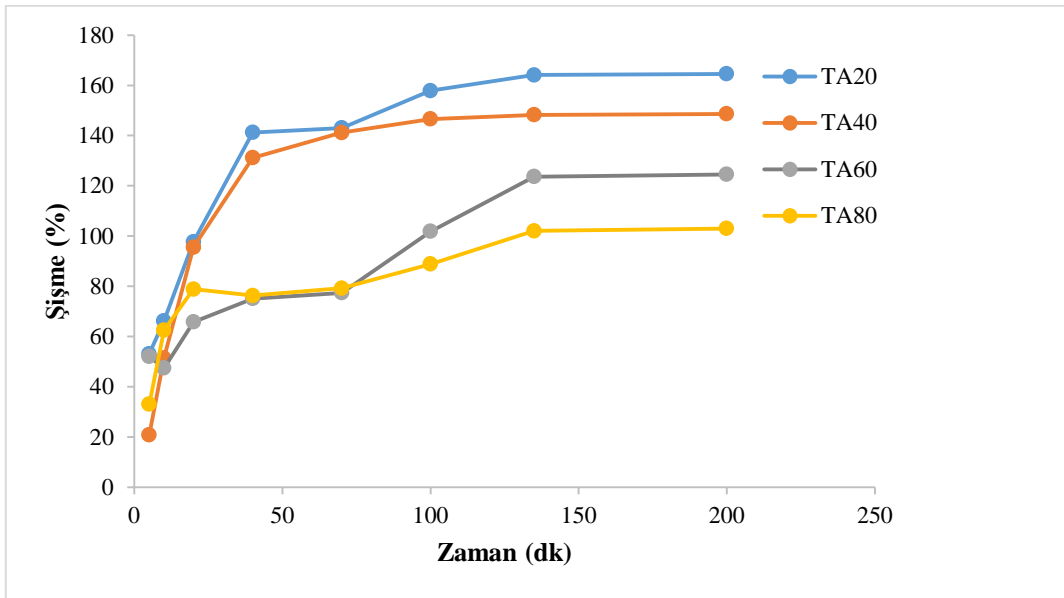
Şekil 1. TA (a), PVA (b), PVA ve TA arasında hidrojen bağı nedeniyle oluşan çapraz bağlanma mekanizması (c)



Şekil 2. Kuru (a) ve saf suda bekletilmiş (b) TA60 hidrojel filmlerin görüntüleri.



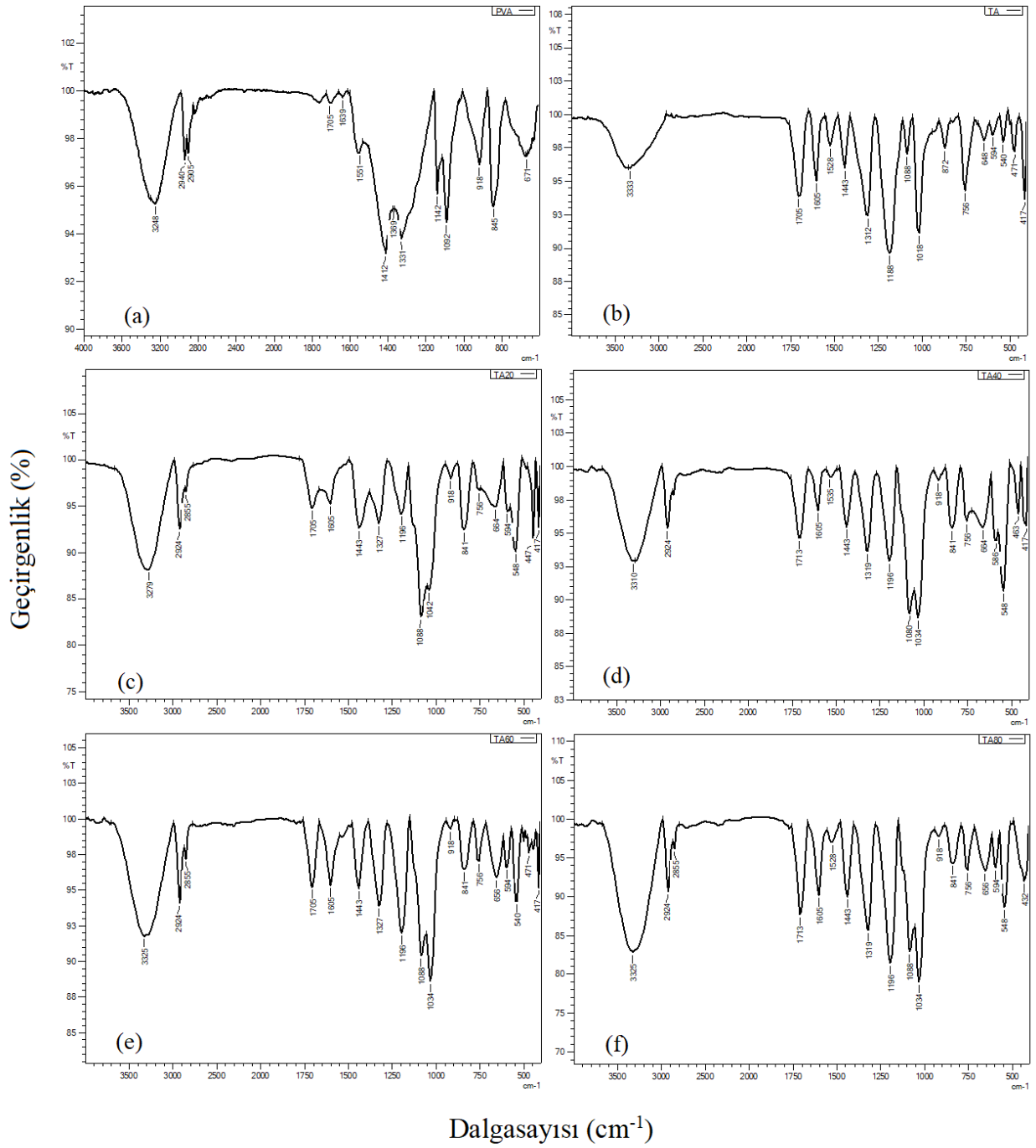
Şekil 3. Farklı oranlarda TA içeren PVA/TA hidrojel filmlerinin % denge su içerikleri.



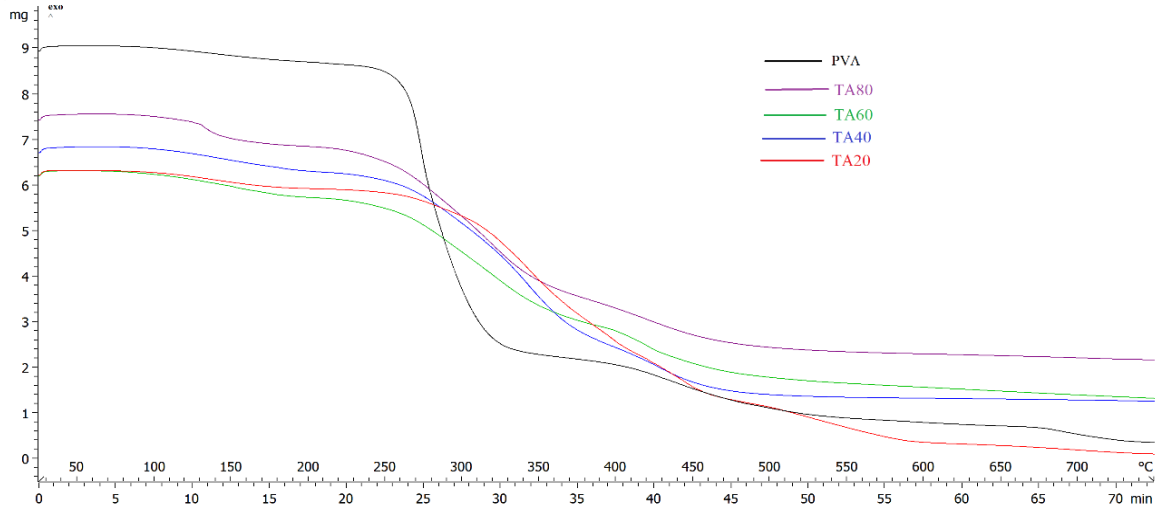
Şekil 4. Hidrojel filmlerin şişme davranışları ve maksimum şişme değerleri (%)

Tablo 1. PVA, TA ve PVA/TA Filmlerinin ayrıntılı FTIR spektrumları

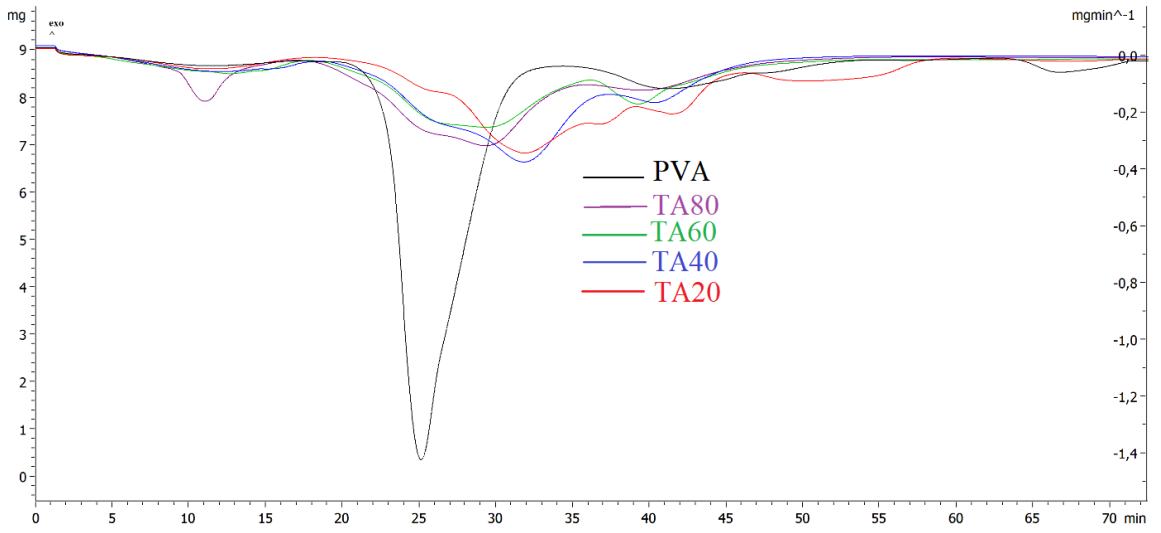
		Dalga Sayısı, cm^{-1}				Fonksiyonel grup
PVA	TA	TA20	TA40	TA60	TA80	
3341	3333	3279	3370	3325	3325	-OH ve H-bağı
-		2924-2855	2924-2855	2924-2855	2924-2855	C-H gerilmesi
1748	1705	1705	1713	1705	1713	C=O
-	1605-1528	1605-1523	1605-1535	1605-1521	1605-1523	Aromatik -C=C-
-	1443	1443	1443	1443	1443	Aromatik -C-C-
-	1312	1327	1319	1327	1319	Fenol grubu
-	872-756	841-756	841-756	841-756	841-756	Aromatik -C-H



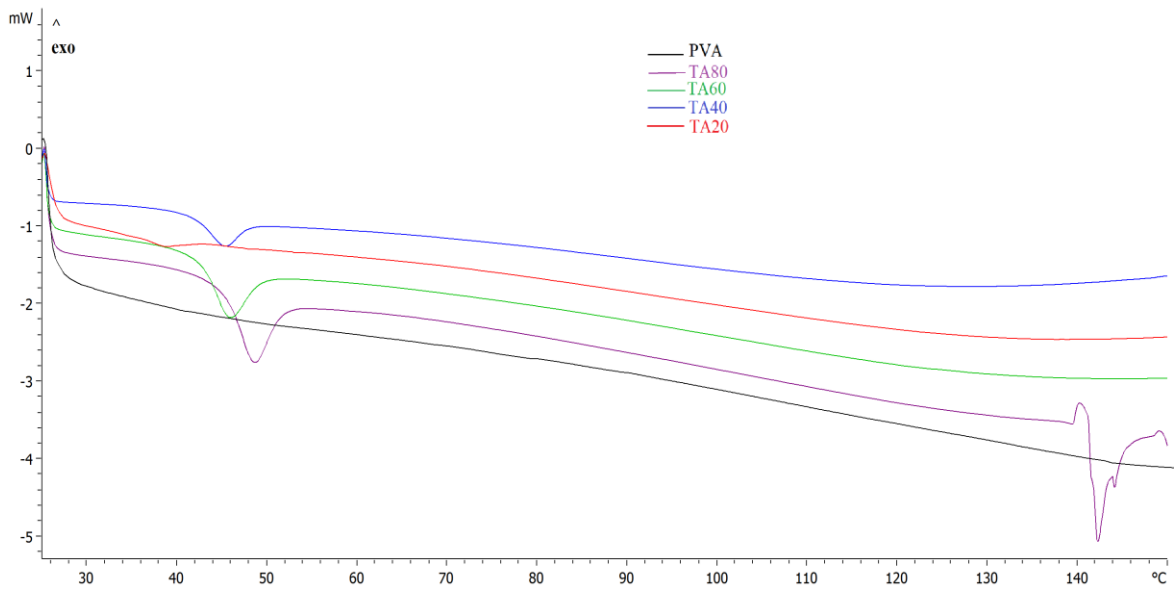
Şekil 5. (a) PVA, (b) TA, (c) TA20, (d) TA40, (e) TA60, (f) TA80 hidrojel filmlere ait FTIR spektrumları.



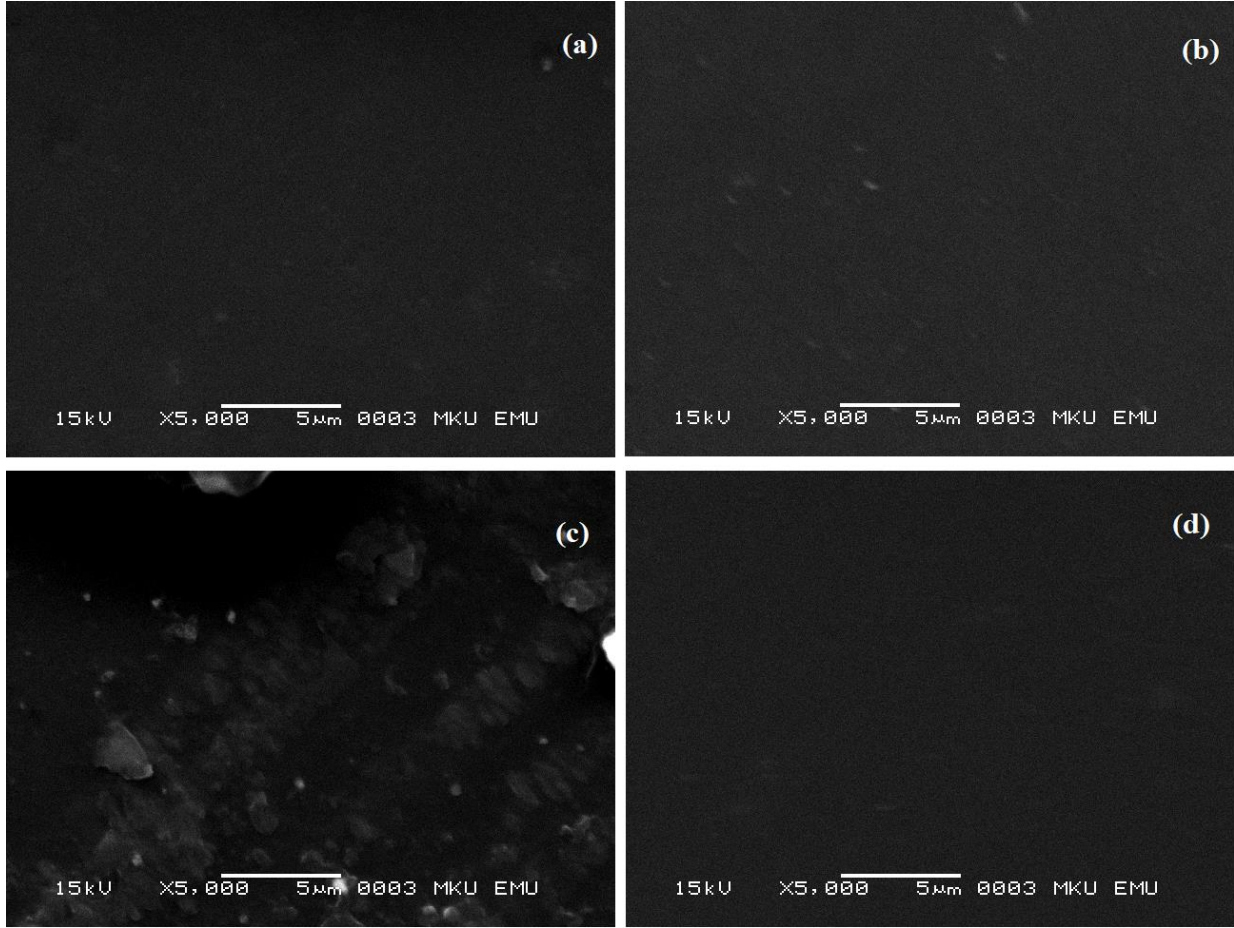
Şekil 6. Hidrojel filmlerin TGA termogramları.



Şekil 7. Hidrojel filmlerin DTG Sonuçları.



Şekil 8. Hidrojel filmlerin DSC termogramları.



Şekil 9. TA20 (a), TA40 (b), TA60 (c) ve TA80 (d)'a ait SEM mikrografları (x5000).

3.7. XRD Kırınım Desenleri

PVA, yarı kristal bir polimerdir ve PVA'nın kristallik derecesi, mekanik özellikleri için çok önemli bir faktördür [12]. TA eklenmesinin PVA filmleri kristallığı üzerindeki etkisini karakterize etmek için XRD desenleri kullanıldı. Filmlerin XRD desenlerinde TA20 $2\theta=19,15$ ve $40,64$; TA40 $2\theta=19,20$ ve $40,70$; TA60 $2\theta=19,98$ ve $40,60$; TA80 $2\theta=20,32$ ve $40,72$ şeklinde ikişer pik gözlenmiştir. Farklı oranlarda TA eklenmesinin yapının kristallik derecesini etkilemediği gözlenmiştir. **3.8. Sertlik Test Sonuçları** Nanoindent tekniği, ince filmlerin ve çok küçük ölçeklerdeki malzemelerin bile mekanik davranışlarının incelenmesinde standart bir yöntem haline gelmiştir [13]. Bu yöntem kullanılarak sentezlenen hidrojel filmlerin elastisite modülü ve sertlik değerleri hesaplanmıştır. Buna göre, 7,02 GPa değeri ile en yüksek elastisite modülüne sahip olan TA20 hidrojel filmi aynı zamanda 0,33 GPa değeri ile en yüksek sertlik değerine sahiptir. Tablo 2'den çıkarılacak sonuç hidrojel filmlerde TA oranı arttıkça elastisite modülünün ve sertlik değerinin düştüğüdür. Bu sonuç, TA oranının artmasının hidrojel filmlerde plastikleştirici etki yaptığı ve sertlik değerlerinin düşmesi ile açıklanabilir.

Tablo 2. PVA/TA hidrojel filmlerin elastisite modülü ve sertlik değerleri

Örnek	E (Elastisite modülü) GPa	H (Sertlik) GPa
TA20	7,02	0,33
TA40	4,46	0,31
TA60	3,95	0,26
TA80	0,25	0,02

IV. SONUÇ

Bu çalışmada çeşitli oranlarda TA içeren PVA bazlı hidrojel filmler sentezlenmiştir. Hidrojel filmlerin sentezi iki adımda gerçekleştirilmiştir. Sentezin ilk adımında farklı oranlarda TA, PVA çözeltisi ile karıştırılmıştır. Homojen bir şekilde karışan film ön çözeltisi petri kaplarına dökülmüş ve $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da bir gece bekletilmiştir. Etüvden alınan filmler, doymuş NaCl çözeltisinde 6 saat bekletilerek mekanik dayanımı yüksek filmler oluşturulmuştur. Tuz etkisini daha iyi açıklayabilmek için saf suya batırılan filmlerin dağıldığı ve kuruyunca oldukça kırılğan yapıda olduğu gözlenmiştir. PVA bazlı filmlere TA eklenmesinin saf PVA polimerine göre termal ve sertlik özellikleri iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Bu çalışmada herhangi bir şekilde çıkar çatışması olmadığını beyan ederiz.

ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Bu çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulduğunu beyan ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Larson, C., Peele, B., Li, S., Robinson, S., Totaro, M., Beccai, L., ... & Shepherd, R. (2016). Highly stretchable electroluminescent skin for optical signaling and tactile sensing. *Science*, 351(6277), 1071-1074.
- [2] Durney, A. R., Kawaguchi, S., Pennamon, G., & Mukaibo, H. (2014). Polymeric hydrogel thin film synthesis via diffusion through a porous membrane. *Materials Letters*, 133, 171-174.
- [3] Chen, W., Li, N., Ma, Y., Minus, M. L., Benson, K., Lu, X., ... & Zhu, H. (2019). Superstrong and tough hydrogel through physical cross-linking and molecular alignment. *Biomacromolecules*, 20 (12), 4476-4484.
- [4] Feng, X., Hou, X., Cui, C., Sun, S., Sadik, S., Wu, S., & Zhou, F. (2021). Mechanical and antibacterial properties of tannic acid-encapsulated carboxymethyl chitosan/polyvinyl alcohol hydrogels. *Engineered Regeneration*, 2, 57-62.
- [5] Kamoun, E. A., Kenawy, E. R. S., & Chen, X. (2017). A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings. *Journal of advanced research*, 8 (3), 217-233.
- [6] Chen, Y. N., Peng, L., Liu, T., Wang, Y., Shi, S., & Wang, H. (2016). Poly (vinyl alcohol)-tannic acid hydrogels with excellent mechanical properties and shape memory behaviors. *ACS applied materials & interfaces*, 8(40), 27199-27206.
- [7] Shin, M., Ryu, J. H., Park, J. P., Kim, K., Yang, J. W., & Lee, H. (2015). DNA/tannic acid hybrid gel exhibiting biodegradability, extensibility, tissue adhesiveness, and hemostatic ability. *Advanced Functional Materials*, 25(8), 1270-1278.
- [8] Liang, X., Cao, K., Li, W., Li, X., McClements, D. J., & Hu, K. (2021). Tannic acid-fortified zein-pectin nanoparticles: Stability, properties, antioxidant activity, and in vitro digestion. *Food Research International*, 145, 110425.
- [9] Muhoza, B., Xia, S., & Zhang, X. (2019). Gelatin and high methyl pectin coacervates crosslinked with tannic acid: The characterization, rheological properties, and application for peppermint oil microencapsulation. *Food Hydrocolloids*, 97, 105174.
- [10] Yang, M., Guo, W., Liu, S., Zhang, B., Chen, Y., & Wang, Y. (2021). Highly stretchable gamma-irradiated poly (vinyl alcohol)/Tannic acid composite hydrogels with superior transparency and antibacterial activity. *Journal of Polymer Research*, 28 (11), 1-13.
- [11] Qua, E. H., Hornsby, P. R., Sharma, H. S., Lyons, G., & McCall, R. D. (2009). Preparation and characterization of poly (vinyl alcohol) nanocomposites made from cellulose nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 113 (4), 2238-2247.
- [12] Guan, Y., Shao, L., Dong, D., Wang, F., Zhang, Y., & Wang, Y. (2016). Bio-inspired natural polyphenol cross-linking poly (vinyl alcohol) films with strong integrated strength and toughness. *RSC advances*, 6 (74), 69966-69972.
- [13] Aslan, N., Başman, N. & Uzun, O. (2016). Investigation of Optical, Morphological and Mechanical Properties of Diamond-Like Carbon Films Synthesized by Electrodeposition Technique Using Formic Acid. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 2 (2), 57-63.