

水凝胶功能改性研究与应用进展

李子怡¹, 顾丽莉^{1*}, 佟振浩¹, 杜 康¹, 师君丽², 孔光辉²

(1. 昆明理工大学化学工程学院, 昆明 650500; 2. 云南省烟草农业科学研究院, 玉溪 653100)

摘要:水凝胶是一种三维网状亲水性高分子软材料, 具有良好的固体力学和液体热力学性能, 其自身柔软、可塑性强、生物相容性好, 具有可降解性和刺激性响应特征。但传统方法制备的水凝胶有诸多缺陷, 如有毒性、生物活性低、机械性能差等, 使得其应用受限。本文综述了近 10 年来功能水凝胶制备与改性的主要研究进展及其应用现状, 以多吸收位点和高机械强度等性能为主, 重点阐述了国内外功能性水凝胶的最新制备方法, 包括物理改性中的低分子复合材料交联与构建多重网络和化学改性中的接枝共聚等。详细介绍了该类功能材料在医药、生物、农业和食品等方面的应用现状与发展前景, 特别关注了高效短时对外界环境微小变化具有响应的智能印迹水凝胶及其在检测领域的应用, 为水凝胶的进一步开发和推广应用提供参考。

关键词:功能水凝胶; 水凝胶制备; 改性

引言

上世纪 60 年代捷克院士 Wichterle 首次制得聚甲基丙烯酸-2-羟乙酯 [Poly (2-hydroxyethyl methacrylate), PHEMA-ZnMA(2)] 水凝胶。近年来, 水凝胶在医药、农业、生物和食品等材料工程领域的应用越来越广泛, 使人们着眼于优化制备工艺及拓展其多功能性。

水凝胶遇水膨胀后, 内部亲水基团和水分子结合形成三维网状结构。其质地柔软, 稳定性好, 可塑性强, 保水性极佳, 且吸水量可达自身重量的千倍之多^[1,2]。在医学应用中, 小到隐形眼镜, 大到骨骼再生, 水凝胶均起到至关重要的作用。

本文主要介绍近 10 年来水凝胶制备方法的优化及应用方式的多样化, 并对水凝胶合成与应用的前景进行了展望。

1 水凝胶功能化改性

传统制备方法分为化学试剂交联法、辐射交联法和物理交联法。化学交联剂制备法中使用的交联剂多有毒性, 会导致水凝胶生物活性降低或丧失; 辐射和物理交联法虽不使用交联剂, 但制备成本高昂, 物理特性欠佳。从中可知水凝胶的传统工艺中存在多种缺陷, 因此, 近年来国内外在水凝胶的功能化改性方面(物理改性和接枝共聚)进行了大量研究^[3]。

1.1 物理改性

1.1.1 低分子复合材料交联 低分子复合材料交联可分为低分子无机材料复合和低分子有机材料复合。添加的低分子改性材料作为交联中心, 受到外力作用时, 交联中心可吸收能量增强复合材料机械性能, 使水凝胶在力学性能、降解性和亲和力等方面得以提升。

低分子无机材料复合中最具有代表性的是纳米复合(Nanocomposite, NC), 纳米颗粒可提高吸附度, 使水凝胶聚合物机械强度增加^[4]。氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)纳米复合材料内具有大量功能

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.08.002

收稿: 2018-12-21; 修回: 2019-05-29;

基金项目: 中国烟草总公司云南省公司科技计划项目(2017YN11);

作者简介: 李子怡(1993-)女, 天津人, 硕士在读, 主要从事天然产物的分离。E-mail: liziyi1010@yeah.net;

* 通讯联系人: 顾丽莉, E-mail: liligu001@163.com.

性含氧基团,可调节水凝胶的分散性,使得主链与 GO 片层相互交缠改变凝胶结构,提高水凝胶的力学性能。Wahid 等^[5]将羧甲基壳聚糖(Carboxymethyl chitin, CMCH)、氢氧化钠和表氯醇溶液加热,通过氢氧化钠氧化 Cu^{2+} 制备了抗菌 CMCH-CuO 纳米复合水凝胶。Rasoulzadehzali 等^[6]以壳聚糖(Chitosan, CH)和 GO-Ag 纳米杂化颗粒制备了新型 pH 敏感生物纳米复合水凝胶珠粒,该水凝胶可以控制抗癌药物的释放,并具有高机械强度和高抗菌性等优点。Zhang 等^[7]以一步法制备了三元还原氧化石墨烯纳米片(Ternary reduced graphene oxide nanosheets, rGS)-三氧化二铁(Ferric oxide, Fe_2O_3)-聚吡咯(Polypyrrole, PPy)水凝胶,如图 1 所示,rGS 为骨架,PPy 为交叉连接体,两者形成相互连接的多孔结构,孔隙中嵌入 Fe_2O_3 纳米磁性颗粒,可提高水凝胶对亚甲基蓝去除效率和降解率。

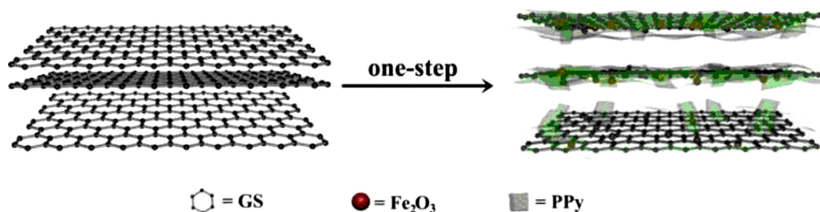


图 1 三元还原水凝胶内部结构^[7]

Figure 1 Internal structure of ternary reduced hydrogels^[7]

低分子有机材料复合中最具有代表的是大分子微球复合(Macromolecular microsphere composite, MMC)。Zhao 等^[8]采用过氧化大分子微球作为交联中心,合成了具有高机械强度的热敏性大分子微球 *N*-异丙基丙烯酰胺水凝胶。Xu 等^[9]以核-壳聚合物微球作为交联中心,微球表面的伯胺基团与引发剂过硫酸钾反应,将微球与聚丙烯酰胺(Poly acrylamide, PAM)链接,制备了具有高韧性和高拉伸性的复合水凝胶,核壳微球与基体之间具有良好的相容性,形成均匀网络结构,使之具有良好的柔韧性。杨上莹等^[10]以壳聚糖为交联中心,加入多元有机柠檬酸提高其力学性能。潘鸽等^[11]以磺化聚苯乙烯(Sulfonated polystyrene, SPS)与丙烯酰胺聚合形成氢键,制备了 SPS-PAM 水凝胶,聚苯乙烯有效提高了该水凝胶的力学性能。

1.1.2 构建多重网络 水凝胶制备中构建多重网络有助于增加吸收位点,提高机械强度。目前,构建多重网络的主要方法有互穿网络(Interpenetrating polymer networks, IPN)和双网络(Double Network, DN)^[4]。

IPN 是聚合物、引发剂和催化剂等结合后形成的既各自独立又相互连接缠绕的聚合物网络。IPN 法分为:IPN 和半-IPN(Semi-IPN),其区别在于 Semi-IPN 无需交联剂,而 IPN 使用交联剂。采用 IPN 方式制备可提高水凝胶的热稳定性、力学性能和机械性强度,并使其具有耐高温和耐腐蚀性^[12]。Semi-IPN 可保持快速响应速率(pH 和温度),多用于药物缓释方面。Wang 等^[13]以明胶和羟丙基纤维素为原料制备了 IPN 水凝胶,该水凝胶具有高机械性、高透光率、高拉伸性和高撕裂性。Hu 等^[14]以新型水溶性细胞外 β -葡聚糖(Salecan)和聚 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸-co-*N*-羟甲基丙烯酰胺(Poly(AMPS-co-HMAA), PAH)制备了 Salecan/PAH Semi-IPN 水凝胶,该水凝胶具有良好的连续多孔结构、高互连性、高溶胀能力、可降解性和高机械强度。Qi 等^[15]以 Salecan 和 *N*-(3-二甲基氨基丙基)丙烯酰胺用自由基聚合的方法,制备了具有 pH 敏感的聚(*N*-(3-二甲基氨基丙基)丙烯酰胺 Semi-IPN 水凝胶。通过调整 Salecan 的剂量,可对该水凝胶的机械强度、孔径、吸附量、药物装载和释放等性能进行调节。赵小敏等^[16]在碱性条件下,对可德胶(Curd lan, CUD)表面的羟基去质子化,形成的烷氧负离子与二乙烯基砜(Divinyl sulphone, DVS)反应,生成砜基基团,最后砜基基团与 CUD 分子的其它部分发生去质子化反应,形成 DVS 共价交联 IPN 网络结构。

DN 是由双网相互穿插形成,其中第一层是高度交联的脆性聚合物网络,第二层是柔性聚合物网络,在受到外力下双网相互协作可增加机械强度。Dixit 等^[17]以聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)-硼砂双

链网络与丙烯酰胺(Acrylamide, AM)和甲基丙烯酸 2-羟乙酯(2-Hydroxyethyl methacrylate, HEMA)交联共聚物组合形成 1 种新型 DN 水凝胶,其中第一层网络为 PVA-硼砂双链网络,第二层网络由 AM 与 HEMA 的交联共聚物组成。该水凝胶具有高溶胀性、高强机械性能和高拉伸性。Wei 等^[18]通过一步法制备了琼脂/PAM 物理 DN 凝胶,如图 2 所示,第一层网络为物理琼脂凝胶,琼脂中的琼脂糖含有大量—OH 基团,冷却后,琼脂糖可在氢键的作用下自组装为独特的双螺旋结构;第二层网络是在光聚合下,通过 PAM 间的氢键交联形成物理 PAM 凝胶网络,最终两网通过氢键交联,氢键提高了机械性能,使水凝胶具有高拉伸强度,能够快速恢复原始形态。

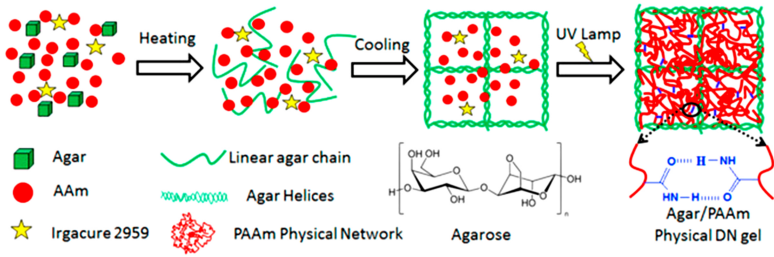


图 2 琼脂/PAM DN 凝胶制备机理^[18]

Figure 2 Scheme of synthesis of Agar/Poly acrylamide DN hydrogels^[18]

1.2 接枝共聚

接枝共聚是指聚合物主链与引入的大分子有机物的支链或功能性侧基发生聚合反应,包括自由基聚合、开环聚合和离子加成。接枝水凝胶的特性受聚合物主链和引入支链的官能团、链长及支链数等影响。Jommanee 等^[19]通过聚(乙二醇)甲醚(Poly(ethylene glycol) methyl ether, mPEG)和 ϵ -己内酯(ϵ -Caprolactone, CL)反应生成温度响应性二嵌段共聚物,制备了壳聚糖-*g*-(mPEG-嵌段-PCL)可注射水凝胶。该水凝胶对酸性肿瘤微环境的温度和 pH 具有特异响应性。Zhang 等^[20]采用[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵溶液和乙烯基磺酸分别为带有正、负电荷的单体,将两性电解质水凝胶接枝到聚醚砜膜的表面。实验结果表明,接枝水凝胶的表面亲水性能明显提高,对蛋白质、腐殖酸和海藻酸钠吸附能力下降。该水凝胶还具有低污垢和高通量回收率特点,作为低污垢表面涂层,可用于过滤聚合物溶液。

2 水凝胶功能材料的应用

2.1 生物医药材料

水凝胶兼有固体力学和液体热力学性能,加之自身柔软、可塑性强、可直接接触人体组织以及具有刺激响应等特征,使其广泛应用于创伤愈合、组织支架、口腔填充、药物传递和缓释等生物医药领域。Nichol 等^[21]通过光掩模技术制备了具有表面结合选择性的方形甲基丙烯酰胺基明胶(Gelatin methacrylate, GelMA),实验表明,GelMA 中有大量微通道,人脐静脉内皮细胞可以灌注到该通道中,形成共微脉管系统的网状结构^[22]。Peng 等^[29]以纤维素和 4-乙烯基苯基硼酸(4-Vinylphenylboronic acid, VPBA)在电子束辐照下形成氢键,制备了具有葡萄糖和 pH 响应性的新型智能纤维素-VPBA 复合生物水凝胶,该水凝胶可通过葡萄糖的浓度自我调节释放胰岛素。Kumar 等^[31]采用静电络合技术,分别以酮康唑和壳聚糖为阴、阳离子聚合物,制得酮康唑壳聚糖-结冷胶纳米粒子,该水凝胶具有协同作用和长期抗真菌作用,可作为抗真菌药物载体。表 1 汇集了目前水凝胶在生物医药领域的典型应用实例。

2.2 农业抗旱材料

水凝胶具有孔隙分布均匀的三维网状结构,存在大量羟基、酰胺基和磺酸基等亲水基团,使之具有大容量吸水 and 保水能力。将高吸水性水凝胶与土壤结合,可改善土壤颗粒间结构,提高土壤透气和保温的能力,减少灌溉次数,有利于补肥和植物生长^[34]。利用水凝胶特性将养分包填在聚合物网络中,可减少

表 1 水凝胶在生物医药中的应用实例^[23~28,32,33]
Table 1 Examples of hydrogels in biomedicine^[23~28,32,33]

水凝胶种类	实验目标	适用部位	参考文献
GelMA	NIH-3T3 成纤维细胞和干细胞提高机械性能	结缔组织	23
GelMA	人诱导的多能干细胞促进骨骼增长	骨骼	24
二氧化硅水凝胶	心脏细胞增长	心脏	25
透明质酸和硫酸软骨素甲基丙烯酸酯	增强软骨形成和机械性能	软骨	26
聚丙烯酰胺水凝胶	提高机械性能	人体肌肉填充	27
聚乙烯醇水凝胶	填充	兔玻璃体腔	28
基于壳聚糖水凝胶	抗菌药物传递	支架	30
基于多巴胺的黏合水凝胶	术后组织黏合剂	术后伤口愈合	32
庆大霉素水凝胶	药物递送	治疗皮肤,软组织和伤口的感染	33

农肥从土壤中浸出、渗透和流失,并持续控制水和养分释放速率^[35]。将天然多糖凝胶接枝共聚形成水凝胶结构,既保留了高保水、高吸水和持续性强等特点,还提升了土壤吸附和释放大量化物质的能力^[36]。琼脂可作为土壤改良剂添加到凝胶中,用于调节氮肥的释放和降解土壤中的细菌,进而促进植物增长。Fernanda 等^[37]以纯阿拉伯明胶和甲基丙烯酸缩水甘油酯为原料,共聚制备了环保多糖阿拉伯胶基水凝胶,可用于荒漠土壤的养分富集,如对氮、磷和钾的吸附和控制释放,避免浸出和渗透造成的养分损失。Vasudha 等^[38]在微波辐射下,采用接枝共聚法制备琼脂/树胶阿拉伯树脂超吸收水凝胶,通过对 8 种不同土壤样品的保水性研究,证明该水凝胶可使土壤的保水时间由 14 天增加到 27 天。

2.3 食品保鲜材料

在食品包装领域,生物水凝胶可降低包装内食物的水分活度,减缓微生物滋生,提高食品的安全性和新鲜度,延长保质期,同时增加了食品包装材料的降解力^[39]。水凝胶食品包装材料主要分为吸收型和薄膜型。吸收型材料主要用作托盘或容器,具有以下特性:(1)及时吸收食物渗出液并锁入自身结构;(2)该材料的通透性不影响食物本身的视觉和味觉感受;(3)可避免食品表面微生物的生长,延长储存期;(4)成本低。薄膜型水凝胶主要是用壳聚糖、聚乙烯吡咯烷酮和羧甲基纤维素等水凝胶制备而成,该膜颜色透明,不影响食者的视觉感受。且制备中不使用化学交联剂,具有柔韧性好,高亲水性和高渗透性等特性,主要用于包装肉制品、新鲜果蔬和其它含水量高的食品^[40,41]。除此之外,还有一些功能性薄膜水凝胶,如结合 3 种生物大分子和银纳米粒子(AgNPs)制备的琼脂/藻酸盐/胶原三元混合水凝胶膜具有多元优势^[42~45],AgNPs 可降低微生物活性,改善生物纳米复合薄膜的机械强度和透气性能。Oun 等^[46]以氧化锌纳米粒子(ZnO nanoparticles, ZnONPs),CuONPs 和角叉菜胶制备了具有抗菌特性的角叉菜胶基纳米水凝胶,结果显示金属纳米颗粒的加入使水凝胶对大肠杆菌和单核细胞李斯特菌具备了抵抗性。Benito-Peña 等^[47]以 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙酸为模板分子,1-烯丙基哌嗪和 2-(二甲基氨基)乙基甲基丙烯酸酯为共单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(Ethylene glycol dimethacrylate, EDMA)作为交联剂,制备了天然抗氧化阿魏酸的新型分子印迹水凝胶,该薄膜水凝胶具有防止黄油脂质氧化的能力。

2.4 痕量检测材料

智能水凝胶与传统水凝胶不同,其侧链上具有活性功能团(如疏水基、羧基和氨基等),该水凝胶随外界环境的微小变化导致自身体积溶胀/收缩,使之具有敏感性响应。引起水凝胶溶胀/收缩的常见变量有温度、pH 值、光、电和磁场等,目前,主要用于检测的变量为 pH 值、光和温度^[48,49]。近几年,智能水凝胶与分子印迹技术(Molecular imprinting technique, MIT)结合,又赋予其特异性识别目标分子的能力,提高了智能水凝胶特异性分离能力。吴淑梅等^[50]以葡萄糖为模板制备了具有 pH 响应性的葡萄糖分子印迹水凝胶,当 pH=7 时,该印迹水凝胶因羧基解离,亲水性提高,处于溶胀状态;pH=2 时,因羧基解离量

下降, 亲水性减弱, 处于收缩状态; 该水凝胶可应用于糖尿病患者体内葡萄糖含量测定。Meng 等^[51] 用 Stöber 方法制备了高均匀的二氧化硅胶体薄膜, 将以阿托品、甲基丙烯酸和甲醇等制备的前驱液注入胶体中, 在光聚合下制备了具有反蛋白结构分子印迹光子晶体水凝胶, 其已成功用于测定人尿样中的痕量阿托品。薛飞^[52] 对常用的 3 种(聚甲基丙烯酸甲酯(Poly(methyl methacrylate), PMMA)、聚苯乙烯(Polystyrene, PS)和二氧化硅(Silicon dioxide, SiO₂))光子晶体水凝胶进行了研究, 发现在二维结构中 PS 最佳, 三维结构中 PMMA 最佳, 又分别在二维和三维结构下以葡萄糖等多种物质为模板分子制备了分子印迹光子晶体水凝胶。郭小伟等^[53] 以水杨酸为模板分子, 制备了水杨酸分子印迹热敏水凝胶, 该水凝胶不但对温度变化敏感, 即低温溶胀, 高温收缩, 而且具备良好的特异选择性。

3 展望

水凝胶因其优异的自身特性, 得到了多领域研究者的广泛关注, 但水凝胶的特性受限于传统制备工艺。运用化学交联法制备的水凝胶中残留的有毒交联剂会影响其应用; 物理交联法制备水凝胶在孔隙结构均匀度、机械强度、耐高温和耐腐蚀性等方面均有所欠缺。尽管上述问题通过功能化改性已得到部分解决, 但相关研究还需从以下几方面推进:

(1) 水凝胶制备及改性的实验研究很多, 但实际投入产业化的很少, 说明在水凝胶的工程制备上还存在关键问题有待解决, 同时应在化学改性方面更多关注无毒性、可降解的水凝胶研究;

(2) 为了提高水凝胶的力学强度、孔隙均匀性等特性, 应加强如类四面体型聚乙二醇大分子单体水凝胶和拓扑凝胶的功能化及应用研究;

(3) 开展低盐敏感、保湿和缓释等特点的功能水凝胶研制, 更广泛地用于果蔬种植和运输、屋顶绿化、沙漠种植和土壤治理等方面;

(4) 食品包装材料与医药抗菌结合, 有望制备出可抑制多种微生物的薄膜材料;

(5) 对智能水凝胶的深入研究有望将 MIT、电、磁敏感水凝胶和比色反应相结合, 把电、磁场信号变化直接转化为人眼可辨的颜色变化, 实现痕量药物成分的快速特异性识别。

参考文献:

- [1] 刘峰, 卓仁禧. 高分子通报, 1995, 12 (4): 205~216.
- [2] Pella M C G, Lima-Tenorio M K, Neto E T T, Guilherme M R, Muniz E C, Rubira A F. Carbohydr Polym, 2018, 196: 233~245.
- [3] 张毅, 叶林. 材料导报. 2016, 30 (9): 151~157.
- [4] 宋丽, 刘福强, 姜琦, 朱长青, 李爱民. 离子交换与吸附, 2018, 34 (1): 86~97.
- [5] Wahid F, Wang H S, Lu Y S, Zhong C, Chu L Q. Int J Biol Macromol, 2017, 101: 690~695.
- [6] Rasoulzadehzali M, Namazi H. Int J Biol Macromol, 2018, 116: 54~63.
- [7] Zhang J S, Yao T J, Guan C C, Zhang N X, Zhang H, Zhang X, Wu J. J Colloid Interface Sci, 2017, 505: 130~138.
- [8] Zhao J, Jiao K X, Yang J, He C C, Wang H L. Polym, 2013, 54 (6): 1596~1602.
- [9] Xu K, Liang X C, Li P C. Polym, 2017, 118: 58~67.
- [10] 杨上莹, 袁卉华, 易兵成, 王先流, 周颖, 张彦中. 功能高分子学报, 2018, 31 (3): 232~240.
- [11] 潘鸽, 吴广峰, 李欣鹤, 王特, 刘丽. 功能高分子学报, 2017, 30 (4): 457~463.
- [12] Li G, Zhang G P, Sun R, Wong C P. Polym, 2016, 107: 332~340.
- [13] Wang J, Wei J. Mater Sci Eng C, 2017, 80: 460~467.
- [14] Hu X Y, Wang Y M, Zhang L L, Xu M, Dong W, Zhang J F. Carbohydr Polym, 2017, 174: 171~181.
- [15] Qi X L, Wei W, Li J J, Su T, Pan X H, Zuo G C, Zhang J F, Dong W. Mater Sci Eng C, 2017, 75: 487~494.
- [16] 赵小敏, 蔡志祥, 位元元, 张洪斌. 功能高分子学报, 2017, 30 (2): 182~186.
- [17] Dixit A, Bag D S, Kalra S J S. Polym, 2017, 119: 263~273.
- [18] Wei D D, Yang J, Zhu L, Chen F, Tang Z Q, Qin G, Chen Q. Polym Test, 2018, 69: 167~174.
- [19] Jommanee N, Chanthad C, Manokruang K. Carbohydr Polym, 2018, 189: 486~494.
- [20] Zhang W, Yang Z, Kaufman Y, Bernstein R. J Colloid Interface Sci, 2018, 517: 155~165.

- [21] Nichol J W, Koshy S T, Bae H, Hwang C M, Yamanlar S, Khademhosseini A. *Biomaterials*, 2010, 31 (21): 5536~5544.
- [22] Yue K, Trujillo-De S G, Alvarez M M, Tamayol A, Annabi N, Khademhosseini A. *Biomaterials*, 2015, 73: 254~271.
- [23] Shin S R, Bae H, Cha J M, Mun J Y, Chen Y C, Tekin H, Shin H, Farshchi S, Dokmeci M R, nTang S, Khademhosseini A. *ACS Nano*, 2012, 6: 362~372.
- [24] Kang H M, Shih Y R V, Hwang Y, Wen C, Rao V, Seo T, Varghese S. *Acta Biomater*, 2014, 10 (12): 4961~4970.
- [25] Cha C, Oh J, Kim K, Qiu Y L, Joh M, Shin S R, Wang X, Camci-Unal G, Wan K T, Liao R L, Khademhosseini A. *Biomacromolecules*, 2014, 15 (1): 283~290.
- [26] Levett P A, Melchels F P, Schrobback K, Huttmacher D W, Malda J, Klein T J. *Acta Biomater*, 2014, 10 (1): 214~223.
- [27] Wang Y, Zhang J, Qiu C, Li J B, Cao Z X, Ma C S, Zheng J, Huang G S. *Carbohydr Polym*, 2018, 196: 82~91.
- [28] 冯松福, 陈晗, 陆晓和. *眼科新进展*, 2018, 38 (7): 615~619.
- [29] Peng H, Ning X, Wei G, Wang S P, Dai G L, Ju A Q. *Carbohydr Polym*, 2018, 195: 349.
- [30] Shariatnia Z, Jalali A M. *Int J Biol Macromol*, 2018, 115: 194~220.
- [31] Kumar S, Kaur P, Bernela M, Rani R, Thakur R. *Int J Biol Macromol*, 2016, 93 (Pt A): 988~994.
- [32] 崔国廉, 但年华, 但卫华. *高等学校化学学报*, 2017, 38 (2): 318~325.
- [33] Posadowska U, Brzychczywołoch M, Drożdż A, Krok-Borkowicz M, Włodarczyk-Biegun M, Dobrzynski P, Chrzanowski W, Pamula E. *Expert Opin Drug Del*, 2016, 13 (5): 613~620.
- [34] Guilherme M R, Reis A V, Paulino A T, Moia T A, Mattoso L H C, Tambourgi E B. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117 (6): 3146~3154.
- [35] Paulino A T, Pereira A G, Fajardo A R, Erickson K, Kipper M J, Muniz E C, Belfiore L A, Tambourgi E B. *Carbohydr Polym*, 2012, 90 (3): 1216~1225.
- [36] Pere C P P, Economidou S N, Lall G, Ziraud C, Boateng J S, Alexander B D, Lamprou D A, Douroumis D. *Int J Pharm*, 2018, 544 (2): 425~432.
- [37] Zonatto F, Muniz E C, Tambourgi E B, Paulino A T. *Int J Biol Macromol*, 2017, 105 (1): 363~369.
- [38] Hasija V, Sharma K, Kumar V, Sharma S, Sharma V. *Vacuum*, 2018, 157: 458~464.
- [39] Thombare N, Jha U, Mishra S, Sharma S, Sharma V. *Int J Biol Macromol*, 2016, 88: 361~372.
- [40] Otoni C G, Espitia P J P, Avena-Bustillos R J, McHugh T H. *Food Res Int*, 2016, 83: 60~73.
- [41] Batista R A, Espitia P J P, Quintans J S S, Freitas M M, Cerqueira M A, Teixeira J A, Cardoso J C. *Carbohydr Polym*, 2019, 205: 106~116.
- [42] Wang L F, Rhim J W. *Int J Biol Macromol*, 2015, 80: 460~468.
- [43] Rhim J W, Wang L F. *Carbohydr Polym*, 2013, 96 (1): 71~81.
- [44] Lee C, Singla A Y. *Int J Pharm*, 2001, 221 (1): 1~22.
- [45] Kanmani P, Rhim J W. *Food Hydrocolloid*, 2014, 35 (3): 644~652.
- [46] Oun A A, Rhim J W. *Food Hydrocolloidsc*, 2017, 67: 45~53.
- [47] Benito-Peña E, González-Vallejo V, Rico-Yuste A, Barbosa-Pereira L, Cruz J M, Bilbao A, Alvarez-Lorenzo C, Moreno-Bondi M. *Food Chem*, 2016, 190: 487.
- [48] 杨兆昆. 分子印迹凝胶光子晶体的制备及其性能研究. 江苏: 江南大学, 2016.
- [49] 陆晨. *功能高分子学报*, 2012, 25 (2): 108~117.
- [50] 吴淑梅, 何艳芬, 张卫英, 徐寅超, 林美露, 李晓. *石油化工*, 2014, 43 (5): 571~575.
- [51] Meng L, Meng P J, Tang B G, Zhang Q Q, Wang Y J. *Forensic Sci Int*, 2013, 231~233: 6~12.
- [52] 薛飞. 光子晶体制备及其应用于生化传感器的研究. 北京: 北京理工大学, 2014.
- [53] 郭小伟, 高云玲, 姚克俭. *分析测试学报*, 2012, 31 (10): 1303~1308.

Functional Modification and Application Progress of Hydrogels

LI Zi-yi¹, GU Li-li^{1*}, TONG Zhen-hao¹, DU Kang¹, SHI Jun-li², GONG Guang-hui²

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Yunnan Academy of Tobacco Agricultural Sciences, Yuxi 653100, China)

Abstract: Hydrogel, a family of three-dimensional network hydrophilic polymer soft materials, has remarkable solid mechanical and liquid thermodynamic properties. It is flexible and has excellent characteristics of plasticity, biocompatibility as well as degradability. It also shows high stimulus response characteristics. Hydrogels prepared by traditional methods have many problems, such as toxicity, low biological activity and mechanical properties, which limits their application. This paper reviews the application and research progress of modification and preparation of functional hydrogels in recent 10 years. On the basis of the original function of hydrogels, increasing their absorption sites and mechanical strength were mainly optimized and improved. The advance preparations involved the physical modification of low molecular weights composite crosslinking and construction of multiple networks and the chemical modification of graft copolymerization method. The application and development prospect of functional hydrogel materials were introduced in medical supplies, drug delivery and remission, cell culture in biological engineering, agricultural drought resistance and food packaging respectively. Finally, this paper focused on the smart molecule imprinting hydrogels with high specific molecular recognition properties. The combination of intelligent hydrogel technology and molecular imprinting technology for the detection of trace drugs can reduce the detection cost, shorten the detection time and improve the detection efficiency. It provides reference for further development and application of hydrogels.

Key words: Functional hydrogel; Hydrogel preparation; Modification