

天然高分子材料水凝胶的制备及其应用进展

侯 萍¹, 李 铭^{2*}, 马 军³, 陈冬梅¹, 樊伟伟¹

(1. 三亚航空旅游职业学院, 三亚 572000; 2. 三亚中瑞酒店管理职业学院, 三亚 572014;
3. 海南热带海洋学院 海南省热带海洋渔业资源保护与利用重点实验室 热带海洋生物资源利用与
保护教育部重点实验室, 三亚 572022)

摘要:水凝胶是一种由高分子聚合物构成的三维网络材料,用自然界中天然存在的高聚物及其衍生物材料构建水凝胶,具有生物相容性、环境敏感性高、生物可降解性和对环境无污染等优势。本文介绍了近几年天然高分子水凝胶材料在医药卫生、食品、农业和环保等领域的应用情况;并按材料来源的不同,分类综述了蛋白质、多肽类水凝胶,海藻多糖水凝胶,动物多糖水凝胶,植物多糖水凝胶,其改性和制备复合水凝胶的最新技术、功能特性以及应用领域;最后对天然高分子水凝胶制备的改进方向和重点应用领域进行了展望。

关键词:天然高分子; 水凝胶; 结构; 应用

水凝胶由高分子聚合物通过物理或者化学交联构成,是一种具有三维网络结构的功能型高分子材料。一般来说,水凝胶具有以下两个共性:一是结构中含有大量亲水基团,故水凝胶含水量高,且能被水溶胀^[1];二是具备良好的调控性,可通过环境因素和改性手段改变交联网络的物理化学性质^[2]。水凝胶根据其材料来源、网络聚合方式的不同,有不同的分类方式。

1 水凝胶的分类

根据网络体系构成数量,水凝胶可分为单网络水凝胶和双网络水凝胶。单网络水凝胶由一种聚合网络体系构成,合成工艺简单,但力学特性和稳定性方面不足;双网络水凝胶由具有不同特性的两种聚合网络形成,网络之间支撑互补,整体性能更好。

根据水凝胶高分子链作用力的种类,可以分为物理水凝胶、化学水凝胶以及两种作用力共存的混合水凝胶。物理水凝胶通过非共价键相互作用,在大变形或破坏后可恢复结构,自修复性能良好^[3];化学水凝胶通过离子键、共价键、金属键等聚合交联形成,凝胶强度高,但破坏后不能修复;混合水凝胶通常用来制备强韧度高的双网络水凝胶,即以物理交联作为第一网络,分散应力,赋予水凝胶自修复性,化学交联作为第二网络,提供水凝胶韧性。

水凝胶依据材料来源的不同,一类是由天然高分子材料及其改性衍生物聚合的天然高分子水凝胶,主要材料是蛋白类和多糖类^[4];另一类是由小分子单体通过聚合反应制备的合成高分子水凝胶^[5]。相比较天然高分子水凝胶,合成高分子水凝胶生物降解性和生物相容性较差,且具有合成工艺复杂、能耗大的缺点,制约其发展^[6]。利用自然界中天然高分子材料研发的水凝胶是目前水凝胶研究的热点。

2 天然高分子材料水凝胶的应用

2.1 食品领域

天然高分子水凝胶目前在食品领域的应用不多,大多在研究阶段,主要是对多糖类水凝胶进行改性,

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.08.004

收稿:2021-05-30;修回:2022-01-19;

基金项目:2020年海南省自然科学基金高层次人才项目(项目编号320RC674);

作者简介:侯萍(1982-),女,副教授,硕士,研究方向为海藻多糖开发与利用;

* 通讯联系人:李铭,男,副教授,硕士,研究方向为食品科学技术。E-mail:li.ming@his.edu.cn。

利用其高保湿性和稳定缓释性,将其作为食品保鲜包装材料、食品运输保冷剂和食品风味物质包埋剂等^[7];如聚乙烯吡咯烷酮-羧甲基纤维素水凝胶作为一种新型环保食品包装材料,可以减缓食品的水分蒸发和质量损失^[8];Cook 等^[9]研究显示,水凝胶作为食品风味物质包埋剂,具有释放稳定和可调控的特点,风味物质的释放和感知取决于水凝胶基质的粘附强度,粘度越高,风味物质的溶解释放速度越慢。

天然高分子水凝胶生物安全性高,在食品领域有良好的应用前景,随着智能控释和抑菌性水凝胶的进一步研究,其在高端食品保鲜和功能食品开发方面会发挥更重要的作用。

2.2 生物医药领域

2.2.1 医用敷料 水凝胶因其能够保护伤口的同时吸收伤口渗出,促进伤口愈合,是医用敷料的优良材料。用来制备水凝胶伤口敷料水凝胶的材料有纤维素、壳聚糖、琼脂、瓜尔豆胶、结冷胶、壳聚糖、 γ -环糊精、蛋白质、明胶、海藻酸钠、木聚糖和卡拉胶等。

高效抗菌水凝胶和自修复水凝胶是目前水凝胶创面敷料领域的研究热点。在凝胶基质中包埋高效低毒的抗菌剂或其他活性成分,能够起到促进伤口愈合的作用,加入的抗菌物质有味唑盐类聚离子抗菌物质^[10]、Ag 纳米颗粒^[11]等。自修复水凝胶在其网络结构受到破坏时,能够自动修复结构损伤^[12],因此能够避免人体日常运动对凝胶网络结构产生的破坏,使其功能不受外力所影响^[13]。

2.2.2 构建生物材料 天然高分子水凝胶良好的溶胀性和生物安全性,是其应用于组织工程领域的两个重要基础性能;尤其是蛋白质类水凝胶,与人体大分子具有相似的性质,近几年以这类材料为基质的水凝胶,在人工各类组织的构建和修复、伤口治疗、生物传感器和隐形眼镜等领域的应用研究迅速增加。

2.2.3 药物缓释载体 水凝胶作为运载基质,能够均匀、连续地释放运载物质,是药物缓释的良好载体。近几年水凝胶在药物缓释领域的研究热点主要有可注射可喷雾水凝胶、智能控释水凝胶等。

可注射水凝胶在注射到体内前为流体,注射入体内后经物理或化学交联形成亲水性的半固体凝胶^[14],用作药物缓释载体,具有易操作、微创、易塑性和载药量高等优点,用于构建可注射水凝胶的天然高分子材料主要是多糖类水凝胶,如壳聚糖、透明质酸、海藻酸盐和硫酸软骨素等^[15]。智能水凝胶在时间或空间等方面具有多重可控的性能,如导电性水凝胶、磁敏水凝胶、温敏水凝胶、光敏水凝胶、压力敏感型水凝胶^[16]等,能够对外部环境的改变快速做出相应的变化,从而根据受体的需要对药物浓度进行控制,达到药物智能控释目的^[17]。

2.3 废水处理

水凝胶结构中的官能团能与染料、重金属离子相结合,成为其吸附剂。近几年研究热点主要是通过吸附水凝胶官能团和结构的改性,使吸附目标更精确,机械性能、吸收效率和可重复使用率更高。

纤维素、壳聚糖和海藻酸钠是目前在废水处理领域研究最为广泛的三类天然多糖^[18]。壳聚糖水凝胶在中性和弱酸性环境下对酸性染料和重金属离子吸附性能好。天然纤维素与金属离子的络合作用较弱,因此需要经过氧化、酯化、醚化等处理以提高其对金属离子的络合作用。羧甲基纤维素是纤维素通过醚化获得,其通过接枝共聚或与聚丙烯酸构建互穿网络,能够成为吸附阳离子染料和重金属的良好吸附剂^[19,20]。

2.4 农林领域

水凝胶因具有吸水性强和缓释的特点,可以用作土壤的保水剂,起到减少灌溉用水及改善土壤物理性质的作用。研究表明,黏土中加入水凝胶后,其含水量是不加水凝胶黏土的 1.8 倍;壤土和砂壤土加入水凝胶后,含水量是原来的 2.2~3.2 倍^[21]。另外水凝胶通过对农用化学品和营养素的包埋和控释,可以用作土壤的营养改良剂。Li 等^[22]制备了一种新型的基于麦草秸秆纤维素半互穿网络水凝胶,具有缓释氮肥和磷肥的作用。

3 天然高分子材料水凝胶的主要材料

3.1 蛋白质、多肽类水凝胶

蛋白质作为水凝胶的材料,其生物相容性高,在生物医学领域有良好的应用前景。但是蛋白质水凝

胶材料目前主要存在两个问题:一是蛋白质水凝胶机械性能较差,柔软易碎;二是蛋白质水凝胶形成的孔径较小,含水量低,尤其在生物固定化技术中作为包埋材料和组织工程材料方面的应用受到限制。因此全天然蛋白质基的水凝胶的应用受到一定的局限,大多是与其他材料共混制备复合材料水凝胶。目前蛋白质水凝胶的改性主要集中在通过改变蛋白质空间结构或者相互作用力,改变水凝胶组装方式和结构,进而提升水凝胶的机械性能。

蛋白质、多肽类大多能通过自组装法形成水凝胶,不需要额外的能量。不同来源的蛋白质其结构和物理化学性质有很大差异,制备水凝胶的方法及应用也不同。Andlinger 等^[23]提取马铃薯分离蛋白(Potato protein isolate, PPI), PPI 通过疏水相互作用形成稳定的水凝胶,且凝胶网络骨架的密度随蛋白质浓度的增加而增加。该水凝胶在抗菌性支架材料方面具有广阔的应用前景,以乙醇为溶剂时可以转化为稳定的气凝胶,在食品工业中可作为载体基质、增稠剂等。

Zhong 等^[24]发现通过热诱导作用,乳清蛋白和葛根素的混合物在无任何添加剂的情况下可以形成水凝胶,葛根素既作为凝胶剂,同时也是食品营养剂,这种方式有助于开发葛根素等多酚类营养强化功能食品。

花生分离蛋白(Peanut protein isolate, BPI)形成的水凝胶强度较弱。将 BPI 与谷氨酰胺转氨酶(Transglutaminase, TGase)进行交联,获得的水凝胶结构均匀、稳定,且能够在低温下进行制备,可用于生物工程中热敏性生物活性物质的封装^[25]。

蔡雅倩等^[26]以酪蛋白酸钠和明胶为原料,通过在硫酸铵溶液中浸泡的方法,借助 Hofmeister 效应制备的酪蛋白酸钠/明胶水凝胶机械性能优异,同时获得了良好的形状记忆性能,扩展了水凝胶在生物医学和电子传感等相关领域的应用。

另有研究表明^[27],以牛血清白蛋白(BSA)和 1,2,7,8-二环氧辛烷(DEO)为原料,制备具有高孔隙率和连通性的 BSA 水凝胶,含水量可达 76.5%,还表现出优异的机械性能和变形恢复能力。

胶原凝胶是胶原蛋白(Collagen protein, Col)在体外重组成的类似于天然细胞外基质的一种水凝胶,不具有细胞毒性和免疫原性,在组织工程等方面有广泛用途^[28]。但因蛋白质会促进细菌的生长和繁殖,张晓亮等^[29]将 O-羧甲基壳聚糖(O-CMC)加入到 I 型兔皮胶原蛋白中,制备 Col/O-CMC 复合水凝胶,使得凝胶内部结构更加致密,且对大肠杆菌产生抑制作用,获得了良好的抗菌性能。

除了蛋白质,多肽(Peptide, Pep)也能够自组装形成水凝胶,且具有良好的降解性和类似于细胞外基质的纳米网络结构^[30,31]。赵晨辰等^[32]将白藜芦醇(RES)负载于多肽水凝胶中,二者能够快速通过自组装形成稳定结构,且 Pep/RES 水凝胶对金黄色葡萄球菌具有显著抑制作用,作为促进皮肤修复的伤口敷料有良好应用前景。

明胶是胶原蛋白部分水解后的产物,程勇博等^[33]制备了具有双物理网络的聚丙烯酸-co-丙烯酰胺/明胶(PAA-co-PAM/Gelatin)水凝胶,聚丙烯酸-co-丙烯酰胺分子链为第一网络,明胶作为第二网络。制备的水凝胶兼具良好的力学强度和自修复性能,4h 内修复率达到 70%以上。

3.2 海藻多糖类水凝胶

3.2.1 琼脂 琼脂(Agarose, AG)存在于红藻的细胞壁中,其作为水凝胶基具有热可逆性,可用来制备温敏型水凝胶;因其不可被微生物所利用,是医用敷料的良好材料;另外还可将其作为吸附载体,通过制备水凝胶珠和纳米复合水凝胶,成为高效染料吸附剂。

将纳米氧化钴(Co_3O_4 NPs)与热琼脂溶液混合,制备的 AG- Co_3O_4 纳米复合水凝胶可以去除废水中偶氮类染料^[34],对亚甲基蓝、刚果红和对硝基苯酚环境污染物具有很高的修复潜力,且具有易合成、易回收和成本较低的特点。以三乙二醇二乙烯基醚为交联剂制备的琼脂/ κ -卡拉胶复合水凝胶吸附剂,对亚甲基蓝的最大吸附量为 242.3mg/g,是一种很有前途的阳离子染料吸附剂^[35]。

另外有研究报道,在水凝胶基中加入粘土或粘土矿物,可以提高纳米复合水凝胶的力学、热学和阻隔性能^[36]。有研究将蒙脱土加入到琼脂/ κ -卡拉胶复合水凝胶中,表明蒙脱土的加入可以改变水凝胶的释

药特性,提高药物的稳定性,还可以改善水凝胶的热性能和机械性能^[37],琼脂/ κ -卡拉胶/蒙脱土水凝胶作为创面敷料在伤口护理方面有很大的应用潜力。

3.2.2 卡拉胶 卡拉胶(Carrageenan,CG)主要有三种类型(κ -、 ι -和 λ -CG),其中 κ -CG是一种无毒、亲水、可生物降解的离子型海藻多糖,可作为水凝胶的优良基质。

采用化学交联法合成 κ -CG水凝胶,并将铜、锰微量营养素负载于 κ -CG水凝胶中,可以制备微营养素释放水凝胶^[38],从微量元素的释放行为看,该 κ -CG水凝胶是微营养素控释的良好载体材料,在土壤改良和缓控释肥料中有良好应用前景。

Tavakoli等^[39]以可见光作为引发剂,制备甲基丙烯酸度/ κ -卡拉胶(KaMA)可喷雾可注射水凝胶。相比较紫外光作为光引发剂,可见光交联的KaMA水凝胶具有其独特性,不仅能够覆盖皮肤损伤或作为生物打印材料,以原位进行软组织损伤修复,而且可以促进HaLa细胞和成纤维细胞的功能,在软组织工程、无缝线粘合剂和生物印刷应用方面具有巨大的潜力。

3.2.3 海藻酸钠 海藻酸钠(Sodium alginate,SA)是从褐藻中提取的天然多糖,能够与溶液中的阳离子交联形成不溶性凝胶网^[40],作为水凝胶材料,具有材料来源广泛,生物相容性高、吸附效率好的优点^[41],主要应用于药物输送系统、伤口敷料、软硬组织工程和水处理等领域^[42]。但是SA水凝胶结构不均一、力学性能较差,限制了其应用。通过接枝共聚、单体修饰、复合水凝胶和水凝胶珠的制备等手段来提高机械性能、稳定性和吸附能力是SA水凝胶研究重点领域^[43]。

唐瑶等^[44]利用儿茶酚的金属螯合作用对SA水凝胶材料进行修饰,制备出结构可控,兼具良好水溶性与金属配位性的金属螯合水凝胶(PU-Dopa/SA)。此类凝胶在弱酸性或中性条件下形成的交联网络较为致密,溶胀度与力学性能均较好。

SA水凝胶作为吸附剂可以去除水中的重金属离子,通过改性以提高其吸附性是研究的热点之一。Zhao等^[45]用纤维素纳米纤维(CNF)对海藻酸钠(SA)进行改性,提高了海藻酸钠微球的稳定性和吸附性能,促进了海藻酸钠微球对Pb(II)的吸附容量,且吸附后易于分离,提高了SA水凝胶微珠的重复使用性,是一种高效除铅的水处理吸附剂;杨晓武等^[46]将海藻酸钠与钙离子交联,采用真空冷冻干燥技术制备出多孔海藻酸钠凝胶海绵体,能够形成对Pb²⁺和Cu²⁺的化学吸附,吸附量分别能够达到88.9和29.4mg/g,且重复使用性高。

SA水凝胶作为敷料在治疗伤口方面具有较好的应用前景^[47]。王婷婷等^[11]将Ag纳米颗粒作为抗菌剂负载于氧化石墨烯(GO)片表面,再将Ag/石墨烯复合物(Ag-GO)添加到SA中,获得双层海藻酸钠水凝胶薄膜(Ag-GO/SA),其具有良好的溶胀性、力学强度和抗菌性等性能;实验表明,Ag-GO/SA可促进SD大鼠的伤口愈合,伤口愈合率高达98%。Choi等^[48]制备含有 β -葡聚糖纳米乳液的海藻酸钠-壳聚糖水凝胶贴片, β -葡聚糖能够提高材料的稳定性,并利用其较高的皮肤渗透性、保湿、舒缓效果以及伤口愈合效果,提高水凝胶贴片的抗菌活性。曹政等^[49]为改善聚丙烯酸/海藻酸钠(PAAC/SA)水凝胶的溶胀性和亲水性,将与人体蛋白相类似的磷虾蛋白(AKP)引入PAAC/SA复合体系,提高了PAAC/SA水凝胶体系的自愈合能力和亲水性。

3.3 动物多糖水凝胶

3.3.1 壳聚糖 壳聚糖(Chitosan,CS)是自然界天然存在的唯一碱性多糖,在碱性或者盐溶液中能够形成离子网络。然而壳聚糖的低溶解度和溶液的高粘度导致生成的壳聚糖物理网络脆而弱^[50],目前壳聚糖水凝胶的主要研究领域是双网络水凝胶、pH敏感型水凝胶、自修复水凝胶和酸性染料吸附剂等。

自修复水凝胶能够在损伤或变形后修复自身损伤,并恢复其结构、形态和性能,其中亚胺键类水凝胶在无需外界刺激即可实现自我修复^[51]。董翠芳等^[52]以壳聚糖和糠醛(F)构筑具有pH响应的自愈合壳聚糖水凝胶(CS-F),在酸性环境下, $n(-NH_2)/n(-CHO)=1/0.7$ 时,凝胶展现即时自愈合能力,为其在药物输送,组织工程等领域提供潜在应用。

废水处理方面,壳聚糖对酸性染料有良好的吸附能力。Wang等^[53]制备了羧甲基纤维素/壳聚糖

(CMC/CS)互穿网络水凝胶,实验结果表明,CMC/CS 水凝胶对酸性橙 II 的吸附量和解吸率分别大于 100mg/g 和 90%,对亚甲基蓝的吸附量和解吸率均大于 110mg/g 和 95%。同时,因为该水凝胶在不同 pH 值下表现出不同的溶胀行为,可以通过控制 pH 值调节水凝胶的吸附、解析能力,所以其作为载体材料在可控释药方面具有很大的应用潜力。

作为生物敷料,为了改善壳聚糖水凝胶抑菌、抗菌和促进愈合的特性,Salehi 等^[54]研制一种以芦荟凝胶(AV)和乙二胺四乙酸(EDTA)为复合材料的壳聚糖水凝胶(CS/EDTA/AV),其对金黄色葡萄球菌和铜绿假单胞菌有抑制作用,且通过动物模型的伤口愈合评估证实了所制备的水凝胶作为伤口愈合材料的有效性。

3.3.2 硫酸软骨素 硫酸软骨素(Chondroitin sulfate,ChS)是人体内最丰富的糖胺聚糖,是构成软骨、细胞外基质的重要组成部分^[55],ChS 水凝胶在组织工程、生物粘合剂、药物输送、细胞治疗等方面的应用是近年的研究热点。Han 等^[56]将仿贻贝聚多巴胺(PDA)引入 ChS 类水凝胶中,形成的聚多巴胺-ChS/聚丙烯酰胺复合水凝胶具有超强的弹性和韧性,符合软骨的力学要求,并具有良好的细胞亲和力和组织粘附性,能更有效地发挥其对粘附细胞的调节作用,促进软骨分化和再生,在发展无生长因子软骨修复用生物材料方面有应用前景。

3.4 植物多糖水凝胶

3.4.1 纤维素 纤维素(cellulose)是自然界中最丰富的多糖。纤维素基水凝胶的研究主要是利用共混法、表面接枝共聚法对其进行改性,以改善其生物降解性和保水性^[57];另外纤维素能够形成高度有序的结晶区,因此很难溶于水和一般有机溶剂中,寻找溶解纤维素的新型溶剂制备纤维素水凝胶是重点研究领域之一^[58]。

纤维素水凝胶的保水性较差,杨强等^[59]以金属-有机骨架化合物(Zn-BTC)为改性剂对纤维素水凝胶进行改性,可以显著提高纤维素水凝胶的保水性,且在高温下仍能有较好的保水性能,在高温农业生产领域有良好的应用前景。

以 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐为溶剂来溶解菠萝果肉纤维素(PPC),可制备出 pH 敏感性水凝胶(PPCH-AA),以其作为载体吸附益生菌,可以减少益生菌在胃内的释放,从而降低胃酸对益生菌的影响^[60]。

另外以工业、农业生产废弃的纤维素为原料制备水凝胶也是重点研究方向之一。张迪等^[61]以废弃棉纤维为原料,通过接枝共聚技术将丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)单体引入纤维素大分子表面,合成高效吸附水凝胶,其对亚甲基蓝有优异的吸附性能。

3.4.2 半纤维素 半纤维素来源广泛,无毒,生物相容性好,可以与多种环境敏感型单体接枝聚合,是制备水凝胶的理想材料^[62]。近几年针对半纤维素的研究比较集中于智能化水凝胶,如磁性水凝胶、导电水凝胶等的应用。

以玉米芯半纤维素为原料,利用自由基接枝共聚和原位共沉淀法制备的磁性水凝胶具有超顺磁性,且在强度方面明显优于半纤维素基;该水凝胶用作废水染料吸附剂,对亚甲基蓝的去除率能够达到 97%^[63]。以杨木半纤维素为原料,将丙烯酰胺接枝聚合到半纤维素链上,再通过吸附吡咯单体进行原位聚合,制备出的导电性半纤维素/聚吡咯复合水凝胶具有稳定的大孔结构,吸水能力强,弹性较高,同时有良好的电学性能^[64]。

3.4.3 魔芋葡甘露聚糖 魔芋葡甘露聚糖(KGM)是从魔芋块茎中提取的一种天然高分子多糖,在碱性溶液中(pH 9~12)可以形成稳定性良好的热不可逆型水凝胶^[65]。天然 KGM 基水凝胶机械强度低、热稳定性差,是制约 KGM 水凝胶应用的主要原因^[66]。

陈晓涵等^[67]以壳聚糖-黄腐酸微粒(CFMPs)为增强剂,制备了魔芋葡甘露聚糖/壳聚糖-黄腐酸微粒(KGM/CFMPs)复合水凝胶,CFMPs 不仅改善了 KGM 水凝胶的结构,而且使 KGM/CFMPs 获得了良好的 pH 响应性。刘子奇等^[68]将 α -纤维素(α -CE)与 KGM 进行复配,二者通过分子间氢键及物理缠结

作用协同增效,增加了水凝胶的弹性和韧性。

4 总结与展望

天然高分子材料制备水凝胶具有原料来源广泛、生物相容性高、成本低、不污染环境和对人体无害的特点,在各个领域中的应用正在逐步开发。未来的新型天然高分子材料水凝胶建议在以下几方面加强研究:

(1)近几年关于水凝胶的研究取得了许多新的成果,但很多还停留在研究层面,距离工业化生产和应用还有距离,进一步加强工业化、规模化生产研究,能够让水凝胶真正发挥其作用;

(2)随着水凝胶应用领域的扩大,为了降低水凝胶的成本,针对自然界存在量大、成本低的天然高聚物和农产品加工后的废料来制备水凝胶具有重要的经济价值;

(3)目前水凝胶的应用主要集中在生物医药、化妆品等高端领域,在农业、食品领域的研究和应用还偏少,还需要进一步研究和开发水凝胶在食品和农业领域的应用,如新型食品保鲜包装材料、功能食品、土壤改良和植保领域;

(4)天然高分子水凝胶的机械性能较弱,为了提高其结构的稳定性和机械强韧度,一般对水凝胶基进行多步反应和修饰,增加了成本,同时也会影响其生物安全性,进一步简化水凝胶的制备方法和改性手段具有重要的现实意义。

参考文献:

- [1] Yahia L, Chirani N, Gritsch L, Motta F L. J Biomed Sci, 2015, 4(2): 1~23.
- [2] Kim U J, Park J, Li C, Jin H J, Valluzzi R, Kaplan D L. Biomacromolecules, 2004, 5(3):786~792.
- [3] Fullenkamp D E, He L, Barrett D G, Burghardt W R, Messersmith P B. Macromolecules, 2013, 46(3): 1167~1174.
- [4] Rami L, Malaise S, Delmind S, Fricain J C, Siadous R, Schlaubitz S. J Biomed Mater Res Part A, 2015, 102(10): 3666~3676.
- [5] Cong H P, Wang P, Yu S H. Small, 2014, 10(3): 448~453.
- [6] Das S, Subuddhi U. J Pharm Anal, 2019, 9(2): 108~116.
- [7] 刘曦,谭燕,袁芳. 中国调味品, 2019, 44(3): 175~179.
- [8] Roy N, Saha N, Kitano T, Saha P. China Printing & Packaging Study, 2013, 89(2):246~353.
- [9] Cook S L, Methven L, Parer J K, Vitaliy K. Food Hydrocoll, 2018, 79(6): 253~261.
- [10] 周超,生程钜,闻林林. 应用化学, 2021, 38(1): 51~59.
- [11] 王婷婷,王金清,岳铭强,范增杰,杨生荣. 复合材料学报, 2021, 38(9):3016~3025.
- [12] 李丹杰,李嘉嘉,华静宇,程杰,崔景强. 广东化工, 2021, 48(1): 54~56.
- [13] Tu Y, Chen N, Li C, Liu H, Zhu R, Chen S. Acta Biomater, 2019, 90: 1~20.
- [14] 王芹,邱钰智,乔韩华,董念国,杨亚江. 功能高分子学报, 2021, 34(3):243~259.
- [15] Liu J, Li J, Yu F, Zhao Y X, Pan J F. Int J Biol Macromol, 2020, 147: 653~666.
- [16] Zhao Y, Lei M, Liu S X, Qiang Z B. Sens Actuators B: Chem, 2018, 261: 226~232.
- [17] 范治平,程萍,张德蒙,王文丽,韩军. 材料导报, 2020, 34(21): 16~29.
- [18] 尚悦,代明允,刘鹰,田野,马贺. 大连海洋大学学报, 2021,36(2):347~354.
- [19] Salama A. Int J Biol Macromol,2018,106: 940~946.
- [20] Toledo P V O, Limeira D P C, Siqueira N C, Petri D F S. Cellulose, 2019,26:597~615.
- [21] Abedi-Koupai J, Sohrab F, Swarbrick G. J Plant Nutrition, 2008, 31(2): 317~331.
- [22] Li X D, Li Q, Xu X, Su Y, Yue Q, Gao B. J Taiwan Inst Chem Eng, 2015, 60: 564~572.
- [23] Andlinger D J, Bornkeßel A C, Jung I, Schroeter B, Kulozik U. Food Hydrocoll, 2021, 112(3): 106305.
- [24] Zhong Y, Zhao J, Dai T, McClements D J, Liu C. Food Hydrocoll, 2021: 113~120.
- [25] Ruzengwe F M, Amonsou E O, Kudanga T. Food Res Int, 2020, 137(3):109734.
- [26] 蔡雅倩,张家怀,刘方哲,李海潮,王建平,关爽. 高等学校化学学报, 2021,42(8): 2609~2616.
- [27] Wang Y, Fu R Z, Ma X X, Li X, Fan D D. Macromol Biosci,2021,21(5):2000396.
- [28] Feng Z, Matsumoto T, Nakamura T. J Artif Organs, 2003, 6: 192~196.

[29] 张晓亮, 张毅. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(11):139~144.

[30] Stern D, Cui H. Adv Healthc Mater, 2019, 8(9): 1900104.

[31] 鲁长风, 杨淑慧, 王冲, 杨轩, 陈鹏, 黄绍代, 王玉, 汪爱媛, 林秋霞, 许文静, 卢世璧, 彭江. 中国医药生物技术, 2018, 13(4): 313~318.

[32] 赵晨辰, 杨睿, 陶苏皖, 许娜, 周俊. 生物技术, 2020, 30(4): 404~410.

[33] 程勇博, 王启, 王磊, 马爱洁. 西安工业大学学报, 2020, 40(1): 9~17.

[34] Ashi K, Nauman A, Adnan K, Abdullah M A, Tanseen K. Int J Biol Macromol, 2020, 164:2922~2930.

[35] Osman Duman, Tülin Gürkan Polat, Ceren Özcan Diker, Sibel Tunç. Int J Biol Macromol, 2020, 160: 823~835.

[36] Su X, Mahalingam S, Edirisinghe M, Chen B. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(27): 22223~22234.

[37] Tülin G P, Osman D, Sibel T. Int J Biol Macromol, 2020,164: 4591~4602.

[38] Akalin G O, Pulat M. Polym Bull, 2020, 77(3):1359~1375.

[39] Tavakoli S, Kharaziha M, Kermanpur A, Mokhtari H. Int J Biol Macromol, 2019, 138:590~601.

[40] Yang C H, Wang M X, Haider H, Yang J H, Sun J Y, Chen Y M, Zhou J, Suo Z. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(21): 10418~10422.

[41] Pulat M, Yoltay N. Int J Plant Chem, 2017, 60(4):249~261.

[42] Liu H, Wang Y Q, Yu Y, Chen W, Jiang L, Qin J. J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater, 2019, 107(8): 2527~2536.

[43] Mittal A, Ahmad R, Hasan I. Desalination Water Treat, 2015, 57(42):1~14.

[44] 唐瑶, 黄鸿燊, 董霞, 何瑾馨. 材料科学与工程学报, 2020, 38(5): 762~770.

[45] Zhao H, Ouyang X K, Yang L Y. J Mol Liq, 2021,324: 115122.

[46] 杨晓武, 李志刚, 李培枝, 王江涛. 精细化工, 2021, 38(1): 162~168.

[47] Wang T T, Wang J Q, Wang R, Yuan P, Fan Z, Yang S. New J Chem, 2019, 43: 8684~8693.

[48] Choi Y, Jang J, Koo H, Tanaka M, Choi J. Biotechnol Bioprocess Eng, 2021, 26:71~77.

[49] 曹政, 郭静, 王艳, 管福成, 刘隆洋. 大连工业大学学报, 2020, 39(6): 444~448.

[50] 杨艳宇, 王星, 吴德成. 化学学报, 2021, 79(1): 1~9.

[51] Ding F Y, Li H B, Du Y M, Shi X. Res Chem Intermediat, 2018, 44: 4827~4840.

[52] 董翠芳, 王洪玲, 刘长霞, 张志超, 杨阳. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(11):127~133,138.

[53] Wang W, Hu J, Zhang R, Yan C, Zhu J. Cellulose, 2020: 1~13.

[54] Salehi M, Zamiri S, Samadian H, Ai J, Foroutani L, Ai A, Khanmohammadi M. J Appl Polym Sci, 2020, 138(16):50225.

[55] 王芹, 邱钰智, 乔韩华, 董念国, 杨亚江. 功能高分子学报, 2021, 34(3): 243~259.

[56] Han L, Wang M, Li P, Gan D, Yan L, Xu J, Wang K, Fang L, Chan C, Zhang H, Yuan H, Lu X. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(33): 28015~28026.

[57] Chen Y N, Cui G L, Dan N H, Huang Y, Dan W. SN Appl Sci, 2019, 1(6): 609~616.

[58] 蒋建新, 刘彦涛, 周自圆, 段久芳, 孙达峰. 林产化学与工业, 2017, 37(2): 1~10.

[59] 杨强, 樊国栋, 周春生, 李美蓝, 崔孝炜. 塑料工业, 2020, 48(5): 150~155.

[60] 行云逸, 黄惠华. 食品科学, 2021, 42(1): 8~14.

[61] 张迪, 宋权, 蒙冉菊, 章霞, 叶艳丽, 苏秀平. 纤维素科学与技术, 2020, 28(4): 19~27.

[62] 温敬运, 邱晓宇, 李明飞, 彭锋, 边静, 孙润仓. 材料工程, 2020, 48(2): 1~9.

[63] 赵璐婷, 张健, 李娜, 牛梅红, 平清伟. 材料工程, 2020, 48(11): 85~91.

[64] 张旭, 孙辉, 樊保民, 杨彪. 食品与机械, 2020, 36(6): 75~79,165.

[65] AL-Ghazzewi F, Elamir A, Tester R, Elazagoze A. Bioact Carbohydr Diet Fibre, 2015, 5(2): 125~128.

[66] Yuan Y, Wang L, Pang J, Hong X, Mu R, Wang W, Xie B. Chinese J Struc Chem, 2017, 36(2): 346~360.

[67] 陈晓涵, 庞杰. 食品科学, 2021, 42(12): 8~16.

[68] 刘子奇, 王林, 王维海, 杨金初, 吴先辉, 庞杰. 精细化工, 2018, 35(7): 1131~1135,1143.

Preparation and Application of Natural Polymer Hydrogel

HOU Ping¹, LI Ming^{2*}, MA Jun³, CHEN Dong-mei¹, FAN Wei-wei¹

(1. *Sanya Aviation and Tourism College, Sanya 572000, China*; 2. *Hospitality Institute of Sanya, Sanya 572014, China*; 3. *Key Laboratory of Utilization and Conservation for Tropical Marine Bioresources of Ministry of Education, Key Laboratory of Tropical Marine Fishery Resources Protection and Utilization of Hainan Province, College of Fisheries and Life Science, Hainan Tropical Ocean University, Sanya 572022, China*)

Abstract: Hydrogel is a three-dimensional network material composed of macromolecule polymers. It has advantages of biocompatibility, high environmental sensitivity, biodegradability and no pollution to the environment by using natural polymers and their derivatives. The application of natural polymer hydrogel in medicine, food, agriculture and environmental protection in recent years is reviewed in this paper. According to the different sources of materials, the classification of protein and polypeptide hydrogels, alga polysaccharide hydrogels, animal polysaccharide hydrogels, plant polysaccharide hydrogels, their modification, and the latest technology, functional properties and application fields of composite hydrogels were reviewed. Finally, the improvement direction and key application fields of natural polymer hydrogels in the future are prospected.

Key words: Natural polymers; Hydrogels; Structures; Applications