

## 淀粉基水凝胶的制备及其应用进展

杨盼盼, 杨建军\*, 吴庆云, 吴明元, 张建安, 刘久逸

(安徽大学 化学化工学院 安徽省水基高分子材料高性能化工程实验室, 安徽 合肥 230601)

**摘要:** 水凝胶是由亲水性聚合物链交联形成的具有三维网络结构的高分子材料, 具有强大的吸水保水性能。淀粉是一种环境友好型的天然多糖。淀粉基水凝胶具有生物相容性好、生物降解性强及对溶剂吸收能力优异等特性, 已引起广泛的关注。该文首先简述了常用的淀粉改性方法; 然后从化学交联淀粉基水凝胶、物理交联淀粉基水凝胶、双交联淀粉基水凝胶三方面综述了淀粉基水凝胶的制备; 接着介绍了淀粉基水凝胶在生物传感器、医用辅料、药物输送载体、组织工程支架、土壤保护等方面的应用进展; 最后, 针对目前淀粉基水凝胶存在的问题, 提出了其未来的发展方向。

**关键词:** 淀粉改性; 淀粉基水凝胶; 生物可降解; 生物传感器; 医用敷料; 药物运输载体; 组织工程支架  
**中图分类号:** TQ427.26 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 11-2345-13

### Preparation and application progress of starch-based hydrogels

YANG Panpan, YANG Jianjun\*, WU Qingyun, WU Mingyuan, ZHANG Jian'an, LIU Jiuyi

(Anhui High Performance Engineering Laboratory of Water-based Polymer Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China)

**Abstract:** Hydrogels, polymer materials with three-dimensional network structure formed from the crosslinking of hydrophilic polymer chains, have strong water absorption and water retention properties, while starch is a natural and environment friendly polysaccharide. Starch-based hydrogels have attracted wide attention due to their good biocompatibility, strong biodegradability and excellent solvent absorption capacity. In this review, the common methods for starch modification were briefly described. Then, the preparation of starch hydrogels were then summarized from the aspects of chemical cross-linking, physical cross-linking and double cross-linking. Subsequently, the application progress of starch-based hydrogels in biological sensors, medical dressings, drug transport carriers, tissue engineering stents, agricultural soil protection and other fields was further introduced. Finally, the future development directions of starch-based hydrogels were discussed in view of the existing problems.

**Key words:** starch modification; starch-based hydrogels; biodegradation; biosensor; medical dressings; drug transport carriers; tissue engineering stents

水凝胶是亲水性聚合物链通过化学或物理交联形成的亲水性三维网络高分子聚合物, 于 1954 年由 WICHTERLE 合成<sup>[1]</sup>。水凝胶质地柔软, 力学性质可调, 具有高膨胀性、高吸水性、高持水性等特点, 还可负载不同材料, 目前已被广泛应用到农用工业、制药、医疗和食品等领域。

水凝胶按材料来源可分为天然和合成的高分子

水凝胶。淀粉是一种环境友好型的天然高分子多糖, 分子链上含有大量的羟基。淀粉分为直链淀粉和支链淀粉, 直链淀粉是由  $\alpha$ -1,4-糖苷键相连而成; 支链淀粉主链是  $\alpha$ -1,4-糖苷键, 分支处是由  $\alpha$ -1,6-糖苷键连接<sup>[2]</sup>。淀粉来源丰富、价格低廉、无毒性 and 刺激性。以淀粉为原料制备的水凝胶生物相容性好、生物降解性强、理化性质可调节, 已成为最有前途

收稿日期: 2023-11-21; 定用日期: 2024-01-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230996

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51973001); 安徽省科技计划重点项目 (1704a0902018)

作者简介: 杨盼盼 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 1472008394@qq.com。联系人: 杨建军 (1960—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: andayji@163.com。

的生物基材料之一。

随着人们环保意识的增强,具有优良生物降解性和生物相容性的淀粉水凝胶受到广泛关注。本文将对淀粉改性方法、淀粉基水凝胶的合成及其在生物传感器、医用敷料、药物运输载体、组织工程支架、农业土壤保护等方面的应用进展进行归纳和总结,并对淀粉基水凝胶的发展前景进行展望。

## 1 淀粉的改性

淀粉来源广泛、成本低,对开发新型可生物降解材料非常有吸引力,具有很好的产业化应用前景。然而,以淀粉为基体的相关材料存在高水敏感性和低机械强度等问题,往往需要通过改性处理以满足特定的应用要求。常用的淀粉改性主要包括物理改性、化学改性、酶改性及复合改性。

### 1.1 物理改性

物理改性通常是在不破坏淀粉颗粒结构的情况下改善淀粉性能,改性过程中无废水、副产物产生,主要包括热物理改性和非热物理改性。热物理改性主要包括干热处理(DHT)、湿热处理(HMT)等<sup>[3-4]</sup>;非热物理改性包括超声、高静水压(HHP)、脉冲电场(PEF)、微粉化、冷等离子体、电子束照射(EBI)等技术处理<sup>[5-9]</sup>。除以上常用的物理改性技术,压力保湿处理(PMT)可改变淀粉的理化性质,可能成为一种新型物理淀粉改性的方法。KIM等<sup>[10]</sup>采用PMT对淀粉进行改性,通过实验验证了PMT可以通过加强直链淀粉之间或与支链淀粉之间的相互作用来重排淀粉的分子结构,降低淀粉平衡水分含量、溶解度和溶胀力,升高糊化温度,增加抗性淀粉(RS)和缓慢消化淀粉(SDS)含量。

### 1.2 化学改性

与物理改性不同,化学改性是利用不同的助剂,与淀粉结构中大量的活泼羟基发生氧化、酯化、交联、醚化等反应,从而在淀粉分子上引入新官能团的改性方法。化学改性后的淀粉功能增加,应用领域也更加广泛。通过辛烯基琥珀酸酐(OSA)处理淀粉制备辛烯基琥珀酸淀粉(OSAS),OSA上的酸酐链断开,其中一端与淀粉上的羟基反应生成酯键,另一端生成一个羧酸。OSAS既含有亲水的羧酸基团,又含有疏水的烯基基团,是一种两性物质,具有很好的乳化性。同时,OSA改性淀粉的黏度升高、糊化温度降低,常用作增稠剂<sup>[11]</sup>。CLASEN等<sup>[12]</sup>通过马来酸衍生物(马来酸二乙酯、马来酸二丙酯和马来酸二丁酯)与淀粉的醚化反应,对淀粉进行改性制备醚化淀粉,醚化淀粉中分子内和分子间的氢相互作用发生变化,与淀粉相比具有更强的疏水性。

### 1.3 酶促改性

酶促改性是一种创新、环保的方法,主要利用酶可选择性地作用于淀粉分子不同位置上的糖苷键或不同类型的糖苷键,对淀粉的结构和功能进行特异性修饰。其反应条件温和、反应产物专一。常用于淀粉酶促改性的酶包括淀粉酶、转糖基化酶、支链酶和去支化酶等。4- $\alpha$ -葡聚糖转移酶(4 $\alpha$ GT)可以催化分子间或分子内的糖基化反应,通过4 $\alpha$ GT改性后,淀粉中的支链、直链淀粉含量和相对分子质量等均发生变化,可提高淀粉的冻融稳定性,得到热可逆性的淀粉凝胶<sup>[13]</sup>。利用芽孢杆菌产生的 $\alpha$ -淀粉酶对豌豆淀粉改性,改性淀粉具有较低的直链淀粉含量和粒度,其吸油量和糊化焓随酶水解时间的增加而显著增加<sup>[14]</sup>。

### 1.4 复合改性

复合改性是综合利用上述不止一种改性方法,可进一步提高淀粉在不同应用中的功能性和利用率。与单一改性方法相比,复合改性反应时间短、效率高,改性淀粉的应用范围更广泛。对淀粉进行超声波/脉冲电场处理后再用OSA进行化学改性,改性淀粉具有较高的取代度(DS),乳化能力与稳定性也得到提升<sup>[15-16]</sup>。ZHENG等<sup>[17]</sup>先通过酸水解对高直链玉米淀粉预处理,再对淀粉酯化改性,随着酸水解时间的延长,DS逐渐增加。超声引起的分子运动能够克服酶处理过程中内部传质障碍,进而有效地提高传统酶改性的效率。代香临等<sup>[18]</sup>通过复合酶、超声-复合酶对淀粉进行改性。相比于复合酶改性,超声-复合酶改性后的淀粉中直链淀粉含量进一步降低、分支密度显著提高、相对结晶度升高,改性后分子排列更加有序,结构趋于稳定。复合改性过程中改性技术的顺序也会影响淀粉性能的变化。WANG等<sup>[19]</sup>通过超声、微波、超声-微波(UM)、微波-超声(MU)等方法对板栗淀粉进行改性。UM处理中,先进行的超声处理导致淀粉结晶区严重破坏,淀粉链断裂,结构变得松散,随后的微波处理强化了这种变化,UM改性板栗淀粉的吸油能力最强;MU处理中,微波的优先处理促进了分子的重排,导致后续超声处理的协同效应减弱,因此,MU改性板栗淀粉的吸水能力最强。

## 2 淀粉基水凝胶的制备

以淀粉为原料制备的淀粉基水凝胶,依据交联方式的不同可分为化学交联、物理交联、双交联等淀粉基水凝胶。交联的类型和程度影响水凝胶的溶胀度、黏附性能、力学性能及分子在网孔中的传输性能等。

2.1 化学交联淀粉基水凝胶

化学交联反应可由淀粉自身的活性官能团或引入带有活性端基的交联剂, 在机械力、超声波、高能辐射、光、热等媒介作用下, 通过共价键交联成持久的三维网络凝胶<sup>[20]</sup>。自由基聚合交联、迈克尔 (Michael) 加成交联、点击化学交联、酶促交联、席夫碱交联、辐射交联和光交联等, 是淀粉基水凝胶制备中常见的化学交联方式。

2.1.1 自由基聚合交联

自由基聚合交联是水凝胶设计与合成比较常用的方法, 主要采用 2 种途径: 一是在交联剂的作用下, 一种或多种低相对分子质量的烯类单体发生聚合反应; 二是先将不具有聚合反应活性的水溶性聚合物转变为含有可聚合反应基团的衍生物, 再进行交联共聚反应。TANAN 等<sup>[21]</sup>以过硫酸铵 (APS) 为

引发剂, *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 为交联剂, 将丙烯酸 (AA) 接枝到木薯淀粉 (CSt) 上, 获得交联的 CSt-g-PAA 溶液, 并将天然橡胶 (NR)/聚乙烯醇 (PVA) 共混物加入其中, 制备一种低成本、环保的半互穿聚合物网络水凝胶 (CSt-g-PAA/NR/PVA) (图 1), 该水凝胶具有优异的保水能力, 在 30 °C 下放置 12 h, 保水率仍保持在 63.5%, 在蒸馏水和质量分数 0.9% NaCl 水溶液中的水溶胀率分别为 794% 和 244%, 且经过 5 次溶胀和干燥循环过程后仍保持很好的溶胀能力, 体现出良好的可重复使用性。ZHAO 等<sup>[22]</sup>采用原位自由基聚合方法获得了负载没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG) 的淀粉水凝胶/隐形眼镜复合材料, 比传统的水凝胶隐形眼镜具有更强的药物缓释能力, EGCG 在去离子水中可以持续释放至少 14 d。

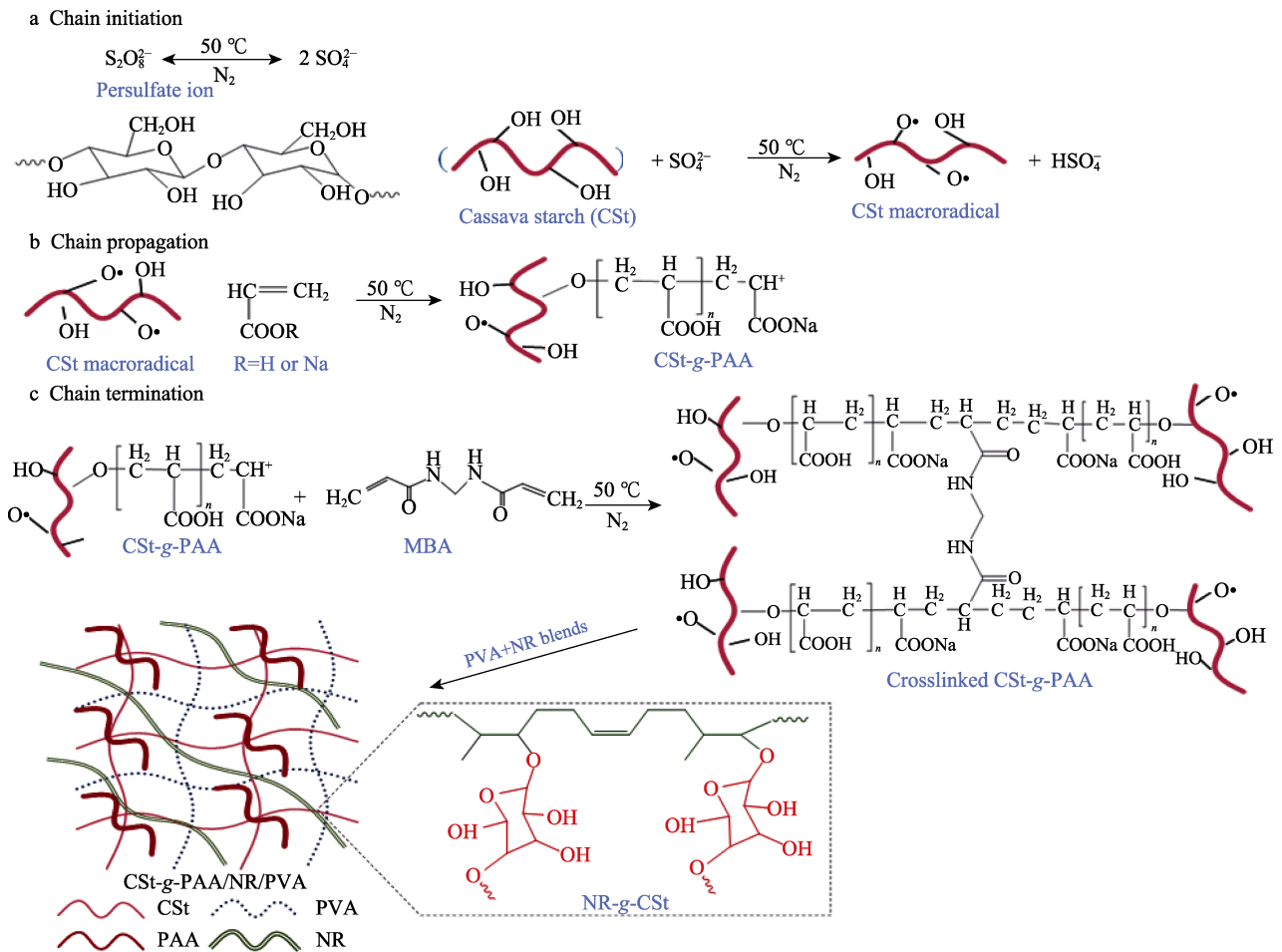


图 1 CSt-g-PAA/NR/PVA 水凝胶的反应机理示意图<sup>[21]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of reaction mechanism of CSt-g-PAA/NR/PVA hydrogels synthesis<sup>[21]</sup>

2.1.2 Michael 加成交联

Michael 加成反应是由作为电子受体的亲电共轭体系与作为电子供体的亲核碳负离子间发生的共轭加成反应, 即不饱和羰基化合物 (醛、酮等) 与亲核试剂 (氰根负离子、卤素负离子、硫醇或胺类化合物等) 间的反应。通常需要对淀粉进行改性处

理赋予新的基团后, 再利用 Michael 加成反应得到稳定的水凝胶结构。YAO 等<sup>[23]</sup>开发了一种持久的二氢硫辛酸改性磺基甜菜碱衍生淀粉 (SB-ST-D) 水凝胶涂层, 用于基于聚对二甲酸乙二醇酯 (PET) 的血液接触装置。首先, 将聚多巴胺 (PDA) 沉积在 PET 表面得到 PDA/PET; 然后, 通过 PDA/PET

表面二氢硫辛酸基团和邻苯二酚基团之间的 Michael 加成反应,将 SB-ST-D 共价固定在 PDA/PET 表面得到 SSD/PET; SB-ST-D 的二氢硫辛酸基团作为锚点,与 PDA/PET 表面形成共价键的同时也用作交联位点,通过二硫键形成稳定的 SB-ST-D 水凝胶涂层,其具有亲水性,可抵抗蛋白质吸附、抑制细

胞和血小板黏附、缓解体内炎症反应,预防血栓形成。而且使用内皮细胞特异性肽 (REDV) 功能化 SB-ST-D 水凝胶包衣 (SSDR/PET),不仅能促进人体脐静脉内皮细胞 (HUVECs) 的黏附、增殖和迁移,还能抑制人体主动脉平滑肌细胞 (HASMCs) 的黏附和增殖 (图 2)。

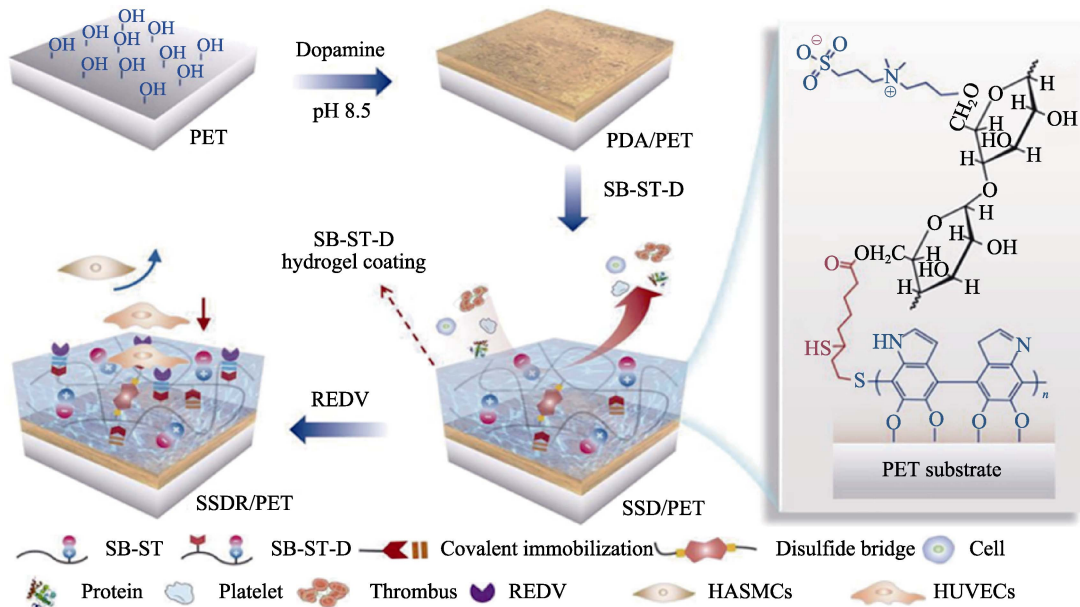


图 2 SB-ST-D 水凝胶涂层制备示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 2 Schematic representation of preparation of SB-ST-D hydrogel coating<sup>[23]</sup>

李养令等<sup>[24]</sup>通过接枝改性得到半胱氨酸基淀粉与多巴胺基淀粉衍生物,通过两者之间发生 Michael 加成反应,制备了具有可注射功能的全淀粉水凝胶。并通过调节 2 种淀粉衍生物间的物质的量比,实现成胶时间从 3 min 到 24 h 之间的变换。DONG

等<sup>[25]</sup>将酰化改性亚矾衍生淀粉 (SB-ST-A) 和二硫基功能化聚乙二醇 (PEG-SH) 通过 Michael 加成反应,制备两性淀粉基“可点击”S/P 水凝胶,用于体外构建 3D 细胞封装系统,荧光图像显示出包裹在水凝胶中的细胞存活率 > 95%,且保持高活力 (图 3)。

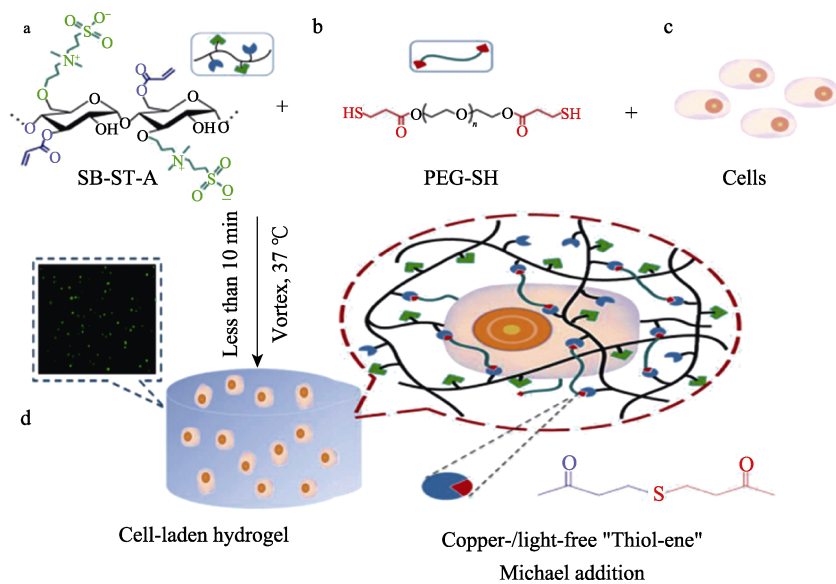


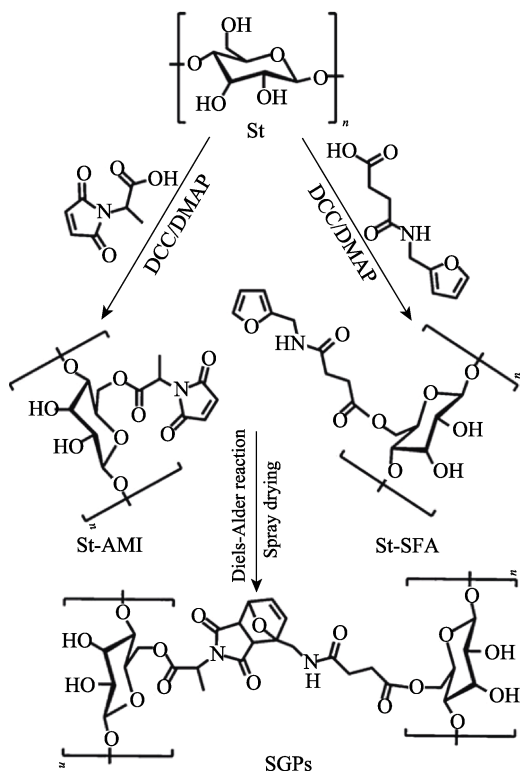
图 3 “硫醇-烯” S/P 水凝胶用于体外 3D 细胞封装和培养<sup>[25]</sup>

Fig. 3 "Thiol-ene" S/P hydrogel for 3D cell encapsulation and culture *in vitro*<sup>[25]</sup>



### 2.1.3 点击化学交联

点击化学交联主要是指通过小单元间的拼接, 高效实现不同分子的化学合成过程。此反应过程简单、反应速率快、副产物极少、收率较高, 而且对其他官能团具有耐受性, 在水凝胶制备中的应用备受关注。WEI 等<sup>[26-27]</sup>以可溶性淀粉 (St) 为原料, 通过酯化反应获得 *N*-马来酰丙氨酸改性淀粉 (St-AMI) 和丁二酰胺改性淀粉 (St-SFA), 后通过喷雾干燥和 Diels-Alder 点击反应相结合, 制备了水凝胶微球 (SGPs) (图 4), 并负载 5-氟尿嘧啶 (5-Fu), 制备了载药淀粉基水凝胶微球, 其具有持续的药物释放特性, 药物持续释放时间可达 180 min 以上, 是未载药微球释放时间的 3 倍; 另外, 通过连续的 Diels-Alder 点击反应和在水中的光聚合反应, 还制备了淀粉-纤维素互穿网络水凝胶 (IPN-Gel), 其具有多孔网络结构, 交联密度较高, 因此, 具有更好的缓释性, 药物持续释放时间可达 400 min。



DDC 为 *N,N'*-二环己基碳二亚胺; DMAP 为 4-(二甲氨基)吡啶  
图 4 酯化淀粉和 SGPs 的合成路线示意图<sup>[26]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of synthesis route of esterified starch and SGPs<sup>[26]</sup>

### 2.1.4 席夫碱反应交联

席夫碱反应交联是通过胺与醛交联形成动态亚胺键, 利用席夫碱键交联而成的淀粉基水凝胶, 因其具有高灵敏度、良好的柔韧性和可回收性等优点被广泛探究。SARMAH 等<sup>[28]</sup>通过动态席夫碱反应将含有氨基的修饰多糖“壳聚糖”引入含有大量醛基

的氧化淀粉骨架上, 制备了氧化淀粉-壳聚糖水凝胶。研究发现, 将氧化淀粉-壳聚糖水凝胶用作持续药物的递送载体, 最大包封效率为  $90.66\% \pm 0.85\%$ , 并显示出 pH 依赖性药物释放系统的潜力。RUI 等<sup>[29]</sup>通过羧甲基壳聚糖 (CMCS) 与氧化支链淀粉 (OPL) 的席夫碱反应交联制备 CMCS/OPL 水凝胶, 并将负载抗癌药物甲氨蝶呤可生物降解的介孔二氧化硅纳米颗粒 (BMSN-MTX) 封装在水凝胶中, 因为 OPL 和 CMCS 间的动态亚胺键容易在酸性介质中水解, 所以可以实现对抗癌药物甲氨蝶呤 (MTX) 的 pH 可调控递送。

### 2.1.5 光聚合反应交联

光聚合反应交联是通过可见光或紫外光与光引发剂作用产生活性自由基, 继而与可见光固化低聚物相互作用, 引发链式聚合反应。光聚合反应制备水凝胶全程仅需几分钟, 甚至数秒钟, 相比于热固化反应, 极大地缩短了反应时间, 是一种经济高效、准确快速的制备方法。光引发剂在光聚合反应中至关重要, 通常分为自由基型和阳离子型光引发剂。

NOË 等<sup>[30]</sup>通过对直链淀粉进行糊化和甲基丙烯酸化处理, 以苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酸锂 (LAP) 为光引发剂, 采用紫外光固化成功制备了具有良好力学性能和生物相容性的甲基丙烯酸化淀粉水凝胶, 并通过数字光处理 (DLP) 3D 打印技术, 证明了甲基丙烯酸化淀粉的光加工性能。MAJCHER 等<sup>[31]</sup>通过光聚合反应制备了淀粉纳米颗粒 (SNP) 网络水凝胶, 通过与甲基丙烯酸酐的酯化反应在淀粉上引入可光聚合的甲基丙烯酸酯基团, 以其光引发诱导悬浮液中的自由基链生长聚合, 将 SNP 交联在一起形成水凝胶。相对于线性淀粉, SNP 可以形成更硬、更致密的水凝胶, 并可抵抗细胞黏附, 保持高度细胞相容性。

MOGHADAM 等<sup>[32]</sup>以淀粉-聚乙二醇丙烯酸酯 (淀粉-PEGT)、单丙烯酸乙二醇酯 (EGMA)、改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子 (NPs) 为单体, 樟脑醌 (CQ) 为光引发剂在蓝光下引发聚合, 制备了光固化淀粉基水凝胶, 将其用作槲皮素药物的递送系统, 不仅显示出高效的药物负载能力, 还提高了药物的释放速率, 其 8 h 后药物释放率达到 56.62%。

### 2.1.6 辐射交联

辐射交联是通过  $\gamma$  射线、电子束等高能射线照射聚合单体溶液, 使其产生活性高能粒子, 引发高分子化合物的聚合交联, 形成共价交联网络来制备高分子水凝胶的方式。辐射交联反应速度快、合成效率高, 随着辐射剂量的变化, 水凝胶含量和溶胀行为可以调控。SAYED 等<sup>[33]</sup>采用  $\gamma$  射线辐照诱导交联聚合法, 制备了由淀粉和不同比例氧化石墨烯

(GO) 增强的甲基丙烯酸-2-羟乙酯 (HEMA) 的绿色纳米复合水凝胶 (ST-PHEMA/GO), 发现随辐照剂量的增加, GO 在 ST-PHEMA 基质中分布更加均匀。CHEN 等<sup>[34]</sup>在淀粉悬浮液中预负载尿素, 用  $\gamma$  射线辐照, 引发丙烯酰胺 (AM) 接枝玉米淀粉, 得

到淀粉水凝胶接枝单片尿素缓释肥料 (图 5)。增加辐射强度和辐射浓度可提高接枝率和单体转化率、增加水凝胶交联度、降低尿素释放速率, 因此, 可通过改变辐射强度来控制淀粉水凝胶中尿素的释放速率。

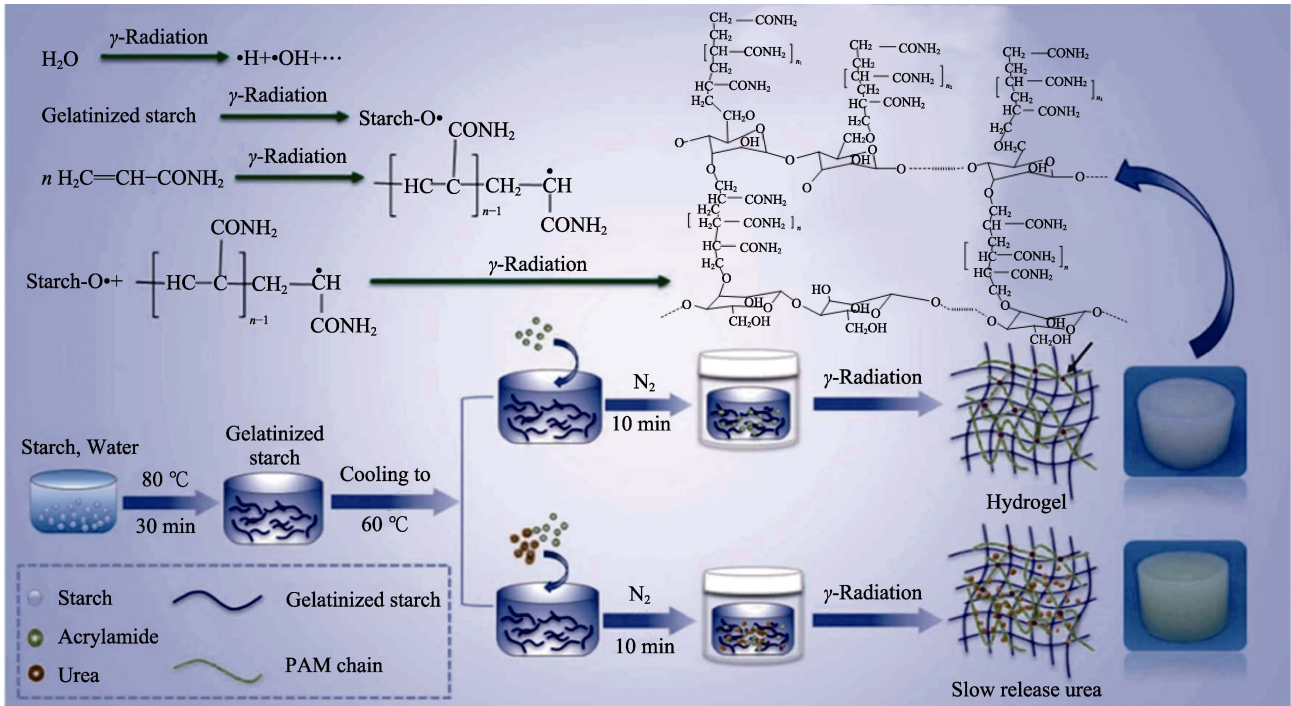


图 5  $\gamma$  射线辐照聚丙烯酰胺 (PAM) 接枝淀粉的过程和原理示意图<sup>[34]</sup>

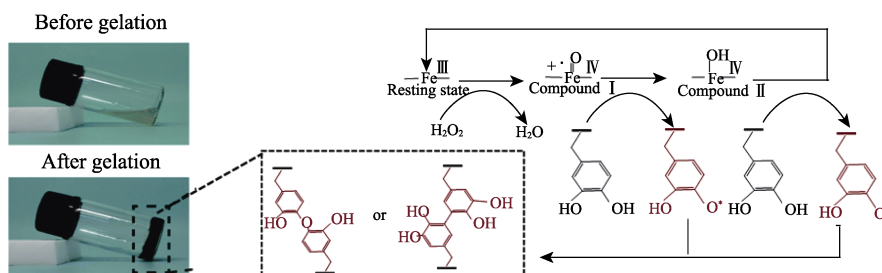
Fig. 5 Schematic representation of procedure and principle of polyacrylamide (PAM) grafted starch under  $\gamma$  ray irradiation<sup>[34]</sup>

### 2.1.7 酶催化交联

酶催化交联淀粉水凝胶在制备过程中不使用化学引发剂和有机溶剂, 催化效率高、反应条件温和, 通过控制酶浓度、pH 和温度等物理参数, 可以调控动力学及凝胶化, 为淀粉基水凝胶的广泛应用提供了极大的可能。酪氨酸酶或过氧化物酶催化的氧化反应是酶介导的主要交联方法, 辣根过氧化物酶 (HRP) 作为一种催化多种氧化反应的氧化还原酶, 广泛用于具有酚类基团聚合物的交联, 以创建三维水凝胶网络。

ESKANDANI 等<sup>[35]</sup>通过 HRP 介导交联, 开发了一种由酪氨酸官能化淀粉、单宁酸和改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒组成的具有饱和磁化强度、多孔微观结构的磁性水凝胶。当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子质量分数约为 7.4% 时,

饱和磁化强度 ( $\delta_s$ ) 值为 19.2 emu/g, 孔径为 (2400±200) nm。同时, 负载抗癌药物多柔比星 (Dox), 并通过协同化疗-热疗对治疗乳腺癌 MCF-7 细胞的效果进行探究, 发现装载 Dox 的水凝胶表现出更高的抗癌活性。CUI 等<sup>[36]</sup>通过酶促交联反应制备了由淀粉、丁二酸酐和多巴胺组成的可注射组织的黏附水凝胶 (St-Dopa 水凝胶), 在 HRP 酶作用下, 生成的邻苯二酚自由基通过芳香环的邻碳之间的 C—C 键, 或通过邻碳和酚氧之间的 C—O 键形成分子间共价键进行交联形成凝胶 (图 6)。多巴胺中的儿茶酚基团具有交联链段和界面黏附作用, 因此, 水凝胶在潮湿环境中表现出良好的组织黏附性能, 可以与生物组织紧密结合形成保护屏障, 减少失血。





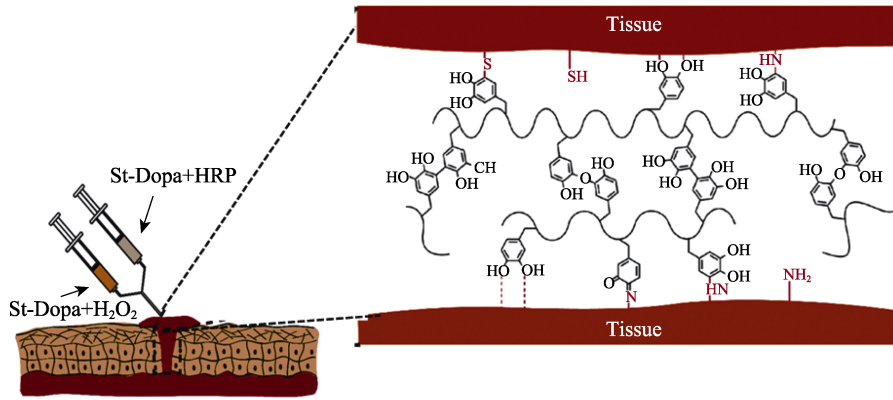


图 6 St-Dopa 水凝胶酶促交联机理及作为止血材料的示意图<sup>[36]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of enzymatic crosslinking mechanism of St-Dopa hydrogel and its use as a hemostatic material<sup>[36]</sup>

## 2.2 物理交联淀粉基水凝胶

与化学交联水凝胶网络形成化学键不同, 物理交联淀粉基水凝胶制备过程中不使用任何交联剂, 只通过聚合物间非共价键形成交联网络。物理交联点是形成物理交联淀粉基水凝胶的必要条件, 可通过氢键作用、静电作用、配位作用等方式形成。物理交联淀粉基水凝胶物制备速度快, 可以按需凝胶, 交联作用较弱, 特定条件下具有可逆性, 可用来设计具有自修复和智能响应性功能材料, 具有生命科学和生物医学领域的应用潜力。

### 2.2.1 氢键作用

氢键作用是电负性强的原子与氢原子之间的相

互吸引, 具有方向性和可逆性, 通过氢键作用形成三维网络水凝胶结构, 是淀粉基水凝胶常用的制备方法。LU 等<sup>[37]</sup>以淀粉、PVA、甘油 (Gly)、柠檬酸钠 ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ) 为原料, 采用循环冻融和浸泡策略, 制备了具有高强度、高模量和高韧性的 SPGN 水凝胶 (图 7)。SPGN 凝胶具有优异的离子电导率  $[(1.47 \pm 0.03) \text{ S/m}]$  和机械性能 (拉伸强度为 1.45 MPa, 断裂伸长率为 842%, 杨氏模量为 8.85 MPa), 其中, Gly 作为交联点, 通过氢键连接淀粉和 PVA 链, 不仅提高了水凝胶的相容性, 而且使 SPGN 凝胶具有良好的抗冻性,  $-15^\circ\text{C}$  下也能保持机械柔韧性 (1.33 MPa) 和高离子电导率 (0.5 S/m)。

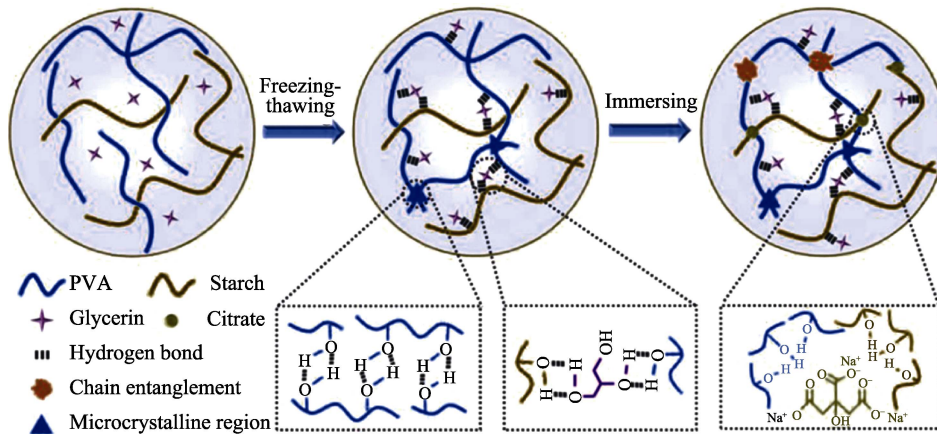


图 7 SPGN 水凝胶的合成机理示意图<sup>[37]</sup>

Fig. 7 Schematic representation of synthesis mechanism of SPGN hydrogel<sup>[37]</sup>

DAI 等<sup>[38]</sup>基于 PVA、支链淀粉、Gly 和 LiCl, 通过物理冻融的方法制备了具有优异韧性、保水性、抗冻性和生物相容性的导电 PGLA 水凝胶。PGLA 水凝胶被组装成可穿戴传感器, 可以监测身体各种大大小小的应变运动。ZHANG 等<sup>[39]</sup>制备了由支链淀粉 (Amy) 增强聚丙烯酰胺 (PAAm)/PVA 双网络结构的多氢键物理交联水凝胶。PAAm 和 PVA 链之间具有弱氢键, 将 Amy 引入 PAAm/PVA 双网络

中, Amy 与 PAAm 和 PVA 之间产生强的氢键。由于弱氢键和强氢键的协同作用, Amy/PAAm/PVA 水凝胶具有高拉伸强度 (854.1 kPa)、高延展性 (约 8 倍)、高体积韧性 ( $4094.8 \text{ kJ/m}^3$ )、良好的自恢复性能 (室温下自恢复率约为 92%) 和对无孔玻璃表面的强附着力 (约 158 kPa)。

### 2.2.2 静电作用

带相反电荷的 2 种聚电解质之间由于静电作

用,可形成聚电解质复合物水凝胶。WANG 等<sup>[40]</sup>以氧化石墨烯(GO)、可溶性淀粉、4-乙烯基苯磺酸钠(NaSS)、*N*-[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]-*N,N*-二甲基-1-溴化正丁铵(MOBAB)为原料,通过 $\gamma$ 辐射技术制备了一种可拉伸、导电、生物相容的GO<sub>3</sub>SPNB水凝胶(图8),在GO<sub>3</sub>SPNB水凝胶形成过程中,阳离子和阴离子聚合物链之间存在静电相互作用,使GO<sub>3</sub>SPNB水凝胶具有快速恢复能力,在铝板上反复使用5次,未出现明显的强度损失,而且水凝胶在室温下无需任何外界刺激即可完全自愈。HU 等<sup>[41]</sup>将MXene纳米片引入支链淀粉(AP)和聚-[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺丙基)氢氧化铵(PDMAPS)网络中,制备了ADM凝胶。

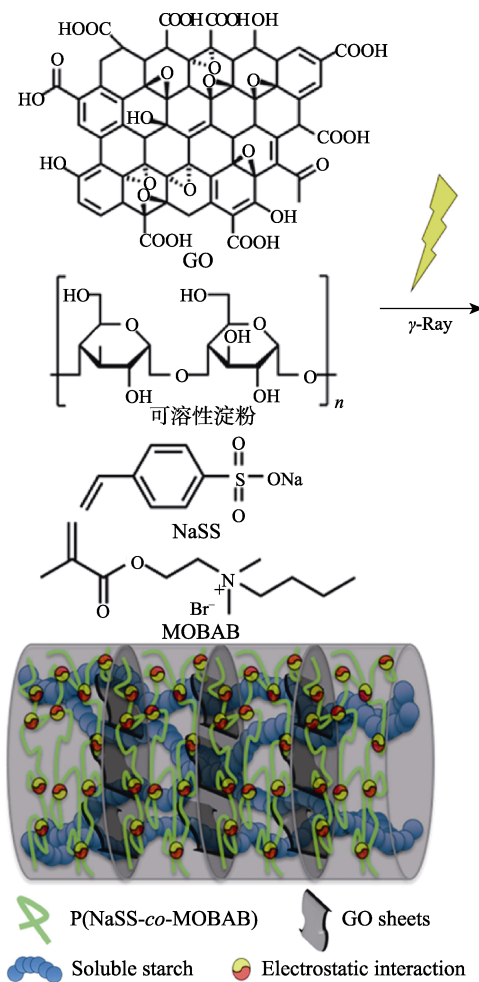


图 8 GO<sub>3</sub>SPNB 水凝胶的制备示意图<sup>[40]</sup>

Fig. 8 Schematic illustration of preparation of GO<sub>3</sub>SPNB hydrogel<sup>[40]</sup>

在此凝胶体系中,两性离子间存在静电相互作用,具有活性基团的MXene纳米片与AP和PDMAPS的活性基团可以形成多个可逆的非共价键,在动态非共价键和静电相互作用下,ADM凝胶

具有较高的机械性能和快速的自愈能力,其断裂伸长率>2700%。同时,可逆的非共价键赋予凝胶可回收性,无论是被分解成碎片还是溶解,都可以通过重建可逆的相互作用来回收和再利用。

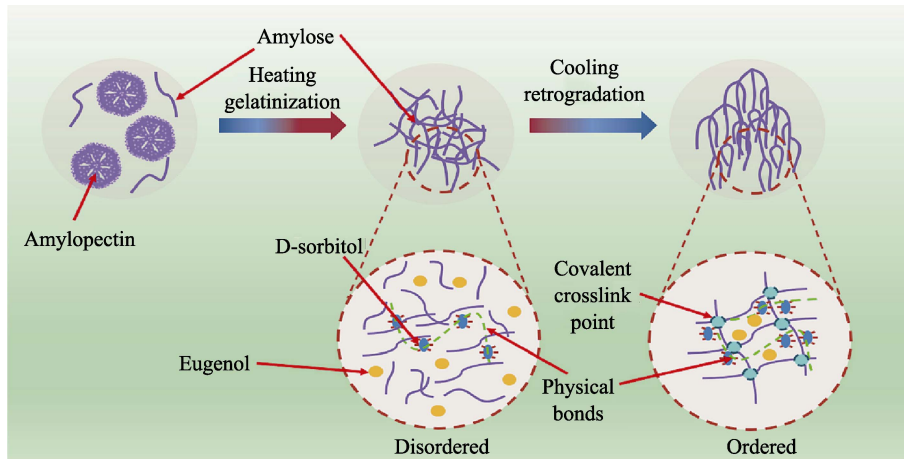
### 2.2.3 配位作用

配位作用是金属元素与无机、有机离子或分子反应形成配位化合物的过程,比静电作用稳定,常被用于聚合物附加交联以增强水凝胶的机械性能。WANG 等<sup>[42]</sup>制备了淀粉-Fe(III)复合水凝胶。Fe(III)与淀粉的羟基之间形成配位键,使复合水凝胶具有更强的三维网络结构和更高的热稳定性,同时显著增强了淀粉水凝胶的正电响应。白杰等<sup>[43]</sup>利用Fe<sup>3+</sup>与氧化淀粉上羧基的配位交联反应形成氧化淀粉水凝胶球,当氧化淀粉上的羧基与Fe<sup>3+</sup>的物质的量比为4.58:1时,制得的淀粉水凝胶球最稳定,且易于在肠道碱性环境中释放出装载的β-胡萝卜素。

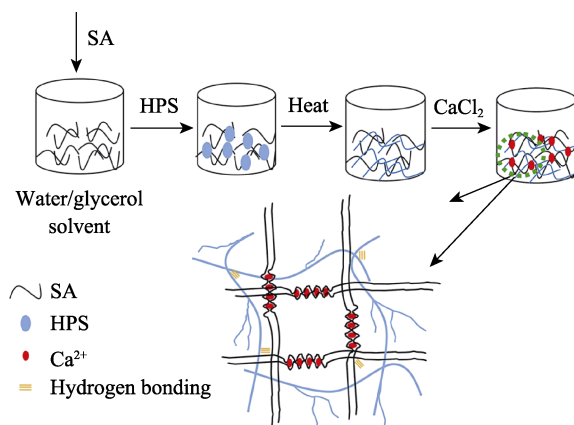
### 2.3 双交联淀粉基水凝胶

单一交联方法制备的水凝胶通常具有的功能特性有限,例如:化学交联的共价刚性网络通常无法回收利用,物理交联的可逆非共价键网络的力学性能不理想等。选择不同类型和数量的交联剂已被用来开发具有增强机械性能的水凝胶。随着对水凝胶制备方法的不断研究创新,可以扩大水凝胶应用范围的双交联制备方法引起人们的广泛关注。双交联水凝胶可以使用共价/共价键、非共价/非共价键、共价/非共价键的组合形式。化学共价交联可以显著提高体系的力学性能;可逆的物理非共价相互作用使凝胶具有良好的动态性能和可回收性;通过化学/物理双交联,可在不影响生物相容性和自修复性能的情况下,提高淀粉基水凝胶的力学性能和黏附强度。

SRINGAM 等<sup>[44]</sup>首先使用戊二醛(GA)作为交联剂,通过GA和淀粉的羟基之间形成缩醛桥交联,制备了单交联网络(SN)淀粉水凝胶,随后将PVA和硼砂分别用作辅助聚合物和交联剂,通过PVA和硼酸根离子发生络合反应形成二级物理交联网络,制备了双交联网络(DN)水凝胶。与SN淀粉水凝胶相比, DN水凝胶具有更致密的微观结构,压缩模量提高了30%,韧性提高了39%。LIN 等<sup>[45]</sup>通过物理化学双交联制备了高性能的负载丁香酚的淀粉-山梨糖醇淀粉基水凝胶(ESSG),淀粉在MBA作用下形成交联网络结构,加入的山梨糖醇通过共价键和物理相互作用,形成局部有序的聚合物网络,显著增强了水凝胶网络骨架的强度(图9)。当山梨糖醇质量分数为5%时,ESSG水凝胶内部结构直径为10~15 μm,溶胀率达988.8%。

图 9 ESSG 水凝胶交联示意图<sup>[45]</sup>Fig. 9 Schematic representation of ESSG hydrogel<sup>[45]</sup>

LIN 等<sup>[46]</sup>基于羟丙基淀粉 (HPS) 和海藻酸钠 (SA) 制备了可拉伸、可压缩和自修复的双交联水凝胶 (HPS/SA DN, 图 10), 其中 HPS 通过氢键物理交联构成第一网络, 提供良好的拉伸性和自修复性能; SA 与  $\text{Ca}^{2+}$  之间的化学交联构建了第二网络, 提供高机械强度。当 SA 质量分数为 1% 时, 水凝胶的储能模量提高近 80 倍, 而且在水/Gly 二元混合溶剂中制备时, 水凝胶可以在  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  下保持其凝胶性质。

图 10 HPS/SA DN 水凝胶的合成机理示意图<sup>[46]</sup>Fig. 10 Schematic diagram of synthesis mechanism of HPS/SA DN hydrogel<sup>[46]</sup>

## 2.4 淀粉基水凝胶的生物可降解性能

从绿色可持续发展的角度来看, 可降解性能在工业应用中具有重要意义。研究发现, 交联制备的淀粉基水凝胶存在良好的生物可降解性能。TANAN 等<sup>[21]</sup>制备的 CSt-g-PAA/NR/PVA 双网络水凝胶在土壤中每天的降解率为 0.63%。SARMAH 等<sup>[28]</sup>制备合成的氧化淀粉-壳聚糖水凝胶载药系统具有高度的可生物降解性, 烘干且不含药物的水凝胶在土壤中 15 d 可以完全生物降解, 负载药物的水凝胶在  $\text{pH}=7.4$  的水性缓冲溶液中 8 d 便无法保持交联结

构, 分解产物可以被体内存在的酶消化。SHANG 等<sup>[47]</sup>构建的脱支化玉米淀粉/PVA 的双网络纳米复合水凝胶, 在土壤中 180 d 的质量损失可达到 85.6%。纯淀粉基水凝胶具有较高的生物可降解性能, 功能性物质的加入对其生物可降解性会有一定的影响。ABDUL 等<sup>[48]</sup>通过水凝胶样品的体外降解实验验证了负载广藿香油淀粉基抗菌水凝胶的降解性能, 在  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $\text{pH}=7$  的磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 中, 纯淀粉和蜡质淀粉水凝胶 9 h 内可降解完全, 含有精油和卡波的样品表现出较慢的降解速率, 且蜡质淀粉样品的降解速度较慢。由此可见, 赋予淀粉基水凝胶功能性的同时维持其良好的生物可降解性能, 是淀粉基水凝胶在功能性领域应用发展所面临的挑战。

## 3 淀粉基水凝胶的应用

以淀粉为原料制备的水凝胶生物相容性好, 具备生物可降解性, 可以降低生产成本, 适合大规模生产, 已广泛应用于生物传感器、医用敷料、药物输送载体、组织工程支架、土壤保护等方面。

### 3.1 生物传感器

近年来, 可穿戴电子设备, 如传感器、电子皮肤和软机器人等的使用引起了人们的广泛关注, 传统的可穿戴设备通常不可回收、不可降解, 造成能源浪费和环境污染。水凝胶材料因其优异的机械性能、良好的生物相容性被应用于开发设计可穿戴电子设备, 向其中加入活性物质, 使其具有导电、刺激响应或自发电等性能, 成为目前该领域的研究热点<sup>[49]</sup>。

MA 等<sup>[50]</sup>利用 Gly、 $\text{CaCl}_2$  调节高直链淀粉链间的氢键相互作用, 提高淀粉水凝胶的柔韧性和应变敏感性, 通过简单一步法制备了全淀粉基水凝胶,



并开发了柔性电池和自供电 (SP) 传感器。柔性电池即使在 20% 应变下经过 1000 次压缩变形循环后, 其输出电流仍能随着变形而准确变化, 显示出其在压力敏感度方面的高稳定性, 同时具有防冻功能, 即使在  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  下存放 7 d 后, 仍能保持输出电压和电流, SP 传感器具有高应变灵敏度 ( $1.5371\text{ kPa}^{-1}$ ), 可用于检测手腕脉搏和喉咙振动等小应变的人体活动, 获取的信号强烈、清晰且稳定。

WAN 等<sup>[51]</sup>以莲藕淀粉为基材, 添加 NaCl 作为电解质, 制备了高度可拉伸的水凝胶可穿戴贴片, 并设计眼电信号采集系统和使用淀粉水凝胶贴片的相关原型视频游戏, 验证了其在信号监测和人机交互方面具有巨大潜力。SI 等<sup>[52]</sup>成功组装基于淀粉/PAM/硼砂/Gly( SPBG )离子水凝胶的可穿戴传感器, 此传感器在 0~500% 的应变感应范围内可获得良好的电阻响应 (表压系数为 1.47), 能准确监测复杂的弹性变形, 而且在极端环境中具有出色的导电性和长期稳定性, 适用于在恶劣环境下实时的人体生理监测。LIANG 等<sup>[53]</sup>成功构建了热塑性再生明胶/氧化淀粉/Gly/ZnCl<sub>2</sub> 有机水凝胶 (GOGZ)。GOGZ 具有优异的热塑性、机械性能和抗菌性能, 以及高离子电导率, 其抗拉强度、韧性和断裂伸长率可达 1.61 MPa、 $2.76\text{ MJ/m}^3$  和 371%, 基于 GOGZ 水凝胶构筑的柔性应变传感器, 其单一线性应变系数为 1.181, 决定系数 ( $R^2$ ) 为 0.999, 全范围应变为 0~350%, 且具有较短的响应时间、持久的传感稳定性和可靠性, 可实时监测人体运动。

### 3.2 医用敷料

医用敷料是一种对伤口进行临时覆盖的材料, 具有保护伤口与加快伤口恢复的作用。传统医用敷料存在保温性、透气性、止血性不佳等问题, 可能对伤口带来二次伤害。淀粉基水凝胶不仅具有良好的保湿性、透气性, 还可以进行药物释放、减少换药次数、促进伤口的快速愈合, 是一种极为理想的医用敷料, 已被广泛应用于细菌感染及难愈合创面。

ZHENG 等<sup>[54]</sup>成功构建了负载凝血因子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 的氧化淀粉水凝胶 CaOMS。CaOMS 可以快速吸收血液中的液体成分, 并结合  $\text{Ca}^{2+}$  的释放加速止血, 参与级联凝血, 改善凝血。体内实验证明, CaOMS 可通过促进表皮生长因子 (EGF) 和血管内皮生长因子 (VEGF) 的分泌, 部分恢复伤口失血引起的体重降低, 并具有优异的止血功能 (65 s) 和伤口愈合特性。

MAO 等<sup>[55]</sup>制备了基于氧化淀粉/明胶形状记忆水凝胶 (OSG) 的多功能伤口敷料。OSG 多功能伤口敷料中热可逆明胶充当形状记忆开关, 氧化淀粉

的醛基和明胶的氨基之间的席夫碱交联充当形状记忆网点, 热刺激促使皮肤从细长的形状中自我收缩, 以无创方式闭合切口。与缝合伤口相比, OSG 多功能伤口敷料处理的伤口皮肤更光滑, 且没有可见的疤痕。ALTAf 等<sup>[56]</sup>通过 PVA、淀粉和戊二醛作交联剂的酯化反应制备水凝胶膜, 并将精油 (丁香油、牛至油和茶树油) 加入其中, 得到 PVA/淀粉基水凝胶膜。当使用 0.1 mL 丁香油作为抗菌剂时获得最佳效果, 拉伸强度为 19.36 MPa、水蒸气透过率为  $36.22\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 、保湿能力为 95.50%, 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌抗菌活性分别达到  $(39.00\pm 0.57)$  和  $(37.00\pm 0.29)\text{ mm}$ , 可用作烧伤伤口的敷料。

### 3.3 药物输送载体

药物输送载体可以负载活性药物, 并在环境刺激下按预先设定的速率和比例释放药物。以最高效率和最小副作用将药物输送到特定部位, 是创建药物载体系统的主要目的。水凝胶的多孔结构具有封装和递送生物活性物质的潜力, 在病灶部位环境变化时可产生特别的刺激应答。淀粉基水凝胶凭借良好的患者顺应性、生物相容性、生物降解性以及较高的药物负载效率, 已被广泛应用于药物输送载体。

GHOLAMALI 等<sup>[57]</sup>制备了羧甲基纤维素/淀粉/ZnO 纳米颗粒复合水凝胶微球, 并加载模型药物阿霉素, 用于改进药物释放系统。由于 ZnO 纳米颗粒存在大量的孔隙与自由空间, 而且阿霉素与 ZnO 纳米颗粒之间的氢键、静电吸引相互作用, 使更多的药物分子渗透到水凝胶中, 提升了水凝胶微球对阿霉素的封装率。KOEV 等<sup>[58]</sup>利用体外消化和结肠发酵模型, 系统地量化了低直链淀粉和高直链淀粉水凝胶在人类上消化道的每个阶段所经历的体积和分子水平结构变化的程度, 探索了淀粉基水凝胶作为口服结肠药物递送载体的能力。结果表明, 淀粉基水凝胶作为靶向结肠给药载体, 具有延长释放时间、允许更长的治疗窗口和更低的给药频率的优点。药物释放仅限于大肠, 上消化道的释放很少, 甚至没有释放, 药物分子的释放速率 (24 h 后释放率为 15%~56%) 比其他淀粉基纳米颗粒和多糖基水凝胶的结肠药物递送平台低几倍, 实验结果证实了淀粉基水凝胶作为口服给药物递送平台, 在结肠中靶向释放药物分子的可行性。KANG 等<sup>[59]</sup>基于紫外线稳定性实验和模拟胃肠道研究, 评估了无淀粉乳液 (EM)、淀粉填充水凝胶 (RS-FH)、酶改性淀粉填充水凝胶 (GS-FH) 对姜黄素的保护作用。与 EM 相比, RS-FH 和 GS-FH 都提高了姜黄素在紫外线下的稳定性且具有更高的姜黄素保留率, RS-FH 的紫外线稳定性比 EM 提高了 2.28 倍, 酶改性处理 1 和

96 h 制备的 GS-FH 使姜黄素保留率分别提高了 2.31 和 2.60 倍。ZHANG 等<sup>[60]</sup>制备了具有丰富羧基的水溶性氧化高直链淀粉 (OHAS), 基于氧化度 90% 的 OHAS, 建立了 DO90-Zn<sup>2+</sup> 凝胶体外递送系统。DO90-Zn<sup>2+</sup> 凝胶对副干酪乳杆菌的包封效率为 88.8%, 并表现出优异的控释特性, 当与壳聚糖结合时, DO90-Zn<sup>2+</sup> 壳聚糖凝胶对疏水性生物活性物质 ( $\beta$ -胡萝卜素) 及亲水性生物活性物质 (茶多酚) 都有良好的保护和缓释作用, 包封效率分别为 62.4%、77.9%。

### 3.4 组织工程支架

组织工程支架作为一种用于促进组织修复和再生的材料, 已经成为生物医学工程领域中一个重要的研究方向, 并广泛应用于骨骼和软组织修复等。当前, 具有良好可降解性和生物相容性的支架及具有载药和生物信号分子释放的多功能性支架成为研究热点。李鹏等<sup>[61]</sup>以淀粉及硅酸钙盐为原料, 制备了一种具有介于固态和液态之间的流变学特征的复合淀粉水凝胶, 具有良好的可注射性, 在 15 N 外力下可从 22 G 针头中稳定推出, 有望通过微创方式注射到大鼠软骨缺损部位, 并黏附在骨-软骨缺损表面。体内动物实验结果表明, 复合淀粉水凝胶在膝关节注射 1 次, 可在长达 6 周时间内发挥生物学功能, 显示出促进骨-软骨缺损修复的效果。KHANDAN-NASAB 等<sup>[62]</sup>制备了海藻酸盐/支链淀粉/透明质酸 (Alg/Pul/HA) 水凝胶支架, 该支架具有优异的溶胀性和高孔性微观结构 (平均直径为 100  $\mu\text{m}$ ), 可以提供合适的微环境来递送脂肪来源的间充质干细胞 (ASC), ASC 可以附着、存活, 并通过准备好的水凝胶支架迁移, 而且制备的细胞接种水凝胶可以作为伤口敷料, 加速伤口愈合。XIE 等<sup>[63]</sup>制备了含有胆固醇支链淀粉的纳米穿孔水凝胶, 并将其用作局部骨再生的支架。相较于非穿孔支架, 穿孔支架表现出更高的骨细胞活性、皮质骨矿物质含量和骨形成率。支架的孔径和孔形对降解速率和药物释放产生影响, 尤其在凝胶中存在 300~400  $\mu\text{m}$  的穿孔时, 能够有效增强骨形成。

### 3.5 土壤保护

过度使用化肥导致的土壤环境问题已经引起了人们的广泛关注, 开发缓释肥料 (SRF) 或控释肥料, 可避免化肥的过度使用, 提高其利用效率, 并解决其浸出污染问题。高吸水性水凝胶是支持 SRF 制造的最有前途的材料之一<sup>[64]</sup>。基于淀粉基水凝胶的 SRF 因其可生物降解、价格低廉且能保持土壤水分而备受关注。XU 等<sup>[65]</sup>将淀粉与聚丙烯酸混合, 制备了一种水凝胶包衣材料, 增强了尿素的缓释效果, 表现出最长的养分释放周期和良好的降解性能。

淀粉基高吸水性水凝胶不仅可以作为改善土壤环境的土壤改良剂, 还可作为养分载体。KOLYA 等<sup>[66]</sup>利用煮饭水 (淀粉)、丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸在水性介质中合成水凝胶, 其添加量为 0.25% (以土壤质量为基准) 的园林土壤的保水能力得到提高, 在 (30 $\pm$ 1)  $^{\circ}\text{C}$  下 20 d 后仍保留 27% (质量分数) 的水分, 并且支持绿豆、豌豆和辣椒种子在混合土壤中发芽和生长。

### 3.6 其他方面

淀粉基水凝胶在电解质材料、织物处理、废水处理等方面也有着广泛的应用。CRUZ-BALAZ 等<sup>[67]</sup>基于壳聚糖和淀粉合成了凝胶聚合物电解质 (GPE), 通过电化学阻抗谱和循环伏安法对 GPE 的电化学性能进行评价, 表明其可作为再充电锌-空气电池 (ZABs) 中的水凝胶电解质。YAO 等<sup>[68]</sup>采用大孔淀粉基凝胶在碱性条件下处理聚酯纤维表面, 通过原位聚合法制备了一种超轻、柔软、高吸水性和高保水性织物, 在稳定的化学键和氢键相互作用下, 淀粉凝胶与纤维基质紧密结合成连续的网络结构, 高吸水性织物基凝胶对去离子水的吸液能力可达 343 g/g, 表现出更高的液体吸收率。MOHAMMADZADEH 等<sup>[69]</sup>以自由基聚合技术合成了淀粉/聚酞基酸水凝胶, 通过溶液聚合有效地吸附废水中的亚甲基蓝。在 pH=10.0 条件下, 当水凝胶中丙烯酸与 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺的物质的量比为 95:5 时, 对初始质量浓度为 20 mg/L 染料溶液表现出最高的吸附能力和吸附率 (26.7 mg/g, 66.7%)。

## 4 结束语与展望

随着社会的发展及环保法规的日益严格, 人们对多功能可降解材料的需求也日益增加, 具有高机械性能、优异的自修复性和回收能力的多功能淀粉基水凝胶材料具有重要的研究价值和应用意义。目前, 淀粉基水凝胶因其相容性好, 生物可降解、成本低等优势, 在生物传感器、医用敷料、药物运输载体、组织工程支架等方面具有广泛的应用前景, 但深入研究仍然会面临不少问题和挑战。基于目前研究进展, 今后对其研究可以从以下方面进行:

(1) 继续优化淀粉的改性方法, 减少对环境影响的同时获得性能更好、适用范围更广的改性淀粉;

(2) 通过研究淀粉基水凝胶交联及三维网络的形成机理, 开发绿色环保多功能的交联剂、引发剂, 创新制备方法, 引入双网络、纳米材料等, 在提高淀粉基水凝胶的机械稳定性和强度的同时维持其良好的生物相容性及可降解性能;

(3) 将淀粉与不同绿色功能材料结合, 赋予淀

粉基水凝胶优异的导电、导热、阻燃、抗菌等功能, 拓展其应用领域。

#### 参考文献:

- [1] WICHTERLE O D L. Hydrophilic gels for biological use[J]. *Nature*, 1960, 185(4706): 117-118.
- [2] BAI Z X (白忠薛), WANG X C (王学川), FENG Y Y (冯宇宇), *et al.* Progress on sensing applications of biomass-based hydrogels[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(11): 2357-2365, 2385.
- [3] ZHANG B, ZHANG Q, WU H, *et al.* The influence of repeated *versus* continuous dry-heating on the performance of wheat starch with different amylose content[J]. *LWT*, 2021, 136: 110380.
- [4] YANG Z L, HAO H N, WU Y W, *et al.* Influence of moisture and amylose on the physicochemical properties of rice starch during heat treatment[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 168: 656-662.
- [5] ULBRICH M, BAI Y, FLÖTER E. The supporting effect of ultrasound on the acid hydrolysis of granular potato starch[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 230: 115633.
- [6] DOMINGUEZ-AYALA J E, SOLER A, MENDEZ-MONTEALVO G, *et al.* Supramolecular structure and technofunctional properties of starch modified by high hydrostatic pressure (HHP): A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 291: 119609.
- [7] DHIMAN A, PRABHAKAR P K. Micronization in food processing: A comprehensive review of mechanistic approach, physicochemical, functional properties and self-stability of micronized food materials[J]. *Journal of Food Engineering*, 2021, 292: 110248.
- [8] WANG W, ZHOU H X, YANG H, *et al.* Effects of salts on the gelatinization and retrogradation properties of maize starch and waxy maize starch[J]. *Food Chemistry*, 2017, 214: 319-327.
- [9] LEI X Q, YU J T, HU Y Y, *et al.* Comparative investigation of the effects of electron beam and X ray irradiation on potato starch: Structure and functional properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 236: 123909.
- [10] KIM H Y, YE S J, BAIK M Y. Pressure moisture treatment (PMT) of starch, a new physical modification method[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 134: 108051.
- [11] NIE W W (聂文文), XIAO Z G (肖志刚), ZHANG H L (张焕丽), *et al.* Preparation, property and application of octenyl succinic anhydride modified starches[J]. *The Food Industry (食品工业)*, 2017, 38(3): 190-193.
- [12] CLASEN S H, MÜLLER C M, PARIZE A L, *et al.* Synthesis and characterization of cassava starch with maleic acid derivatives by etherification reaction[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 180: 348-353.
- [13] CHEN Y, MCCLEMENTS D J, PENG X, *et al.* Research progresses on enzymatic modification of starch with 4- $\alpha$ -glucanotransferase[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2023, 131: 164-174.
- [14] GAO L C, WAN C X, WANG H L, *et al.* Changes in the structural and physicochemical characterization of pea starch modified by *Bacillus*-produced  $\alpha$ -amylase[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2023, 86: 103376.
- [15] CHEN B R, WANG Z M, LIN J W, *et al.* Improving emulsification performance of waxy maize starch by esterification combined with pulsed electric field[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 129: 107655.
- [16] SILVA E K, ANTHERO A G D S, EMERICK L B, *et al.* Low-frequency ultrasound-assisted esterification of *Bixa orellana* L. seed starch with octenyl succinic anhydride[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 207: 1-8.
- [17] ZHENG W X, REN L, HAO W Z, *et al.* Encapsulation of indole-3-carbinol in Pickering emulsions stabilized by OSA-modified high amylose corn starch: Preparation, characterization and storage stability properties[J]. *Food Chemistry*, 2022, 386: 132846.
- [18] DAI X L (代香临), ZHENG Q H (郑启航), HU N N (胡楠楠), *et al.* The structure and digestive properties of ultrasonic assisted enzyme modified typical crystalline starches[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报)*, 2023, 23(1): 78-86.
- [19] WANG M, WU Y W, LIU Y G, *et al.* Effect of ultrasonic and microwave dual-treatment on the physicochemical properties of chestnut starch[J]. *Polymers*, 2020, 12(8): 1718.
- [20] QAMRUZZAMAN M, AHMED F, MONDAL M I H. An overview on starch-based sustainable hydrogels: Potential applications and aspects[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022, 30(1): 19-50.
- [21] TANAN W, PANICHPAKDEE J, SAENG SUWAN S. Novel biodegradable hydrogel based on natural polymers: Synthesis, characterization, swelling/reswelling and biodegradability[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 678-687.
- [22] ZHAO L H, WANG H W, FENG C C, *et al.* Preparation and evaluation of starch hydrogel/contact lens composites as epigallocatechin gallate delivery systems for inhibition of bacterial adhesion[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2021, 9: 759303.
- [23] YAO M M, SUN H, GUO Z C, *et al.* A starch-based zwitterionic hydrogel coating for blood-contacting devices with durability and bio-functionality[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 129702.
- [24] LI Y L (李养令), HU X L (户献雷), TAN Y (谭颖), *et al.* A shape memory and injectable starch hydrogel[C]// Conference on Research and Application of Natural Materials (天然材料研究与应用研讨会), 2017: 66-68.
- [25] DONG D Y, LI J J, CUI M, *et al.* *In situ* "clickable" zwitterionic starch-based hydrogel for 3D cell encapsulation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(7): 4442-4455.
- [26] WEI H L, LI S M, LIU Z J, *et al.* Simultaneous Diels-Alder click reaction and starch hydrogel microsphere production *via* spray drying[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 241: 116351.
- [27] WEI H L, LI W K, CHEN H L, *et al.* Preparation and characterization of starch-cellulose interpenetrating network hydrogels based on sequential Diels-Alder click reaction and photopolymerization[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 194: 962-973.
- [28] SARMAH D, RATHER M A, SARKAR A, *et al.* Self-cross-linked starch/chitosan hydrogel as a biocompatible vehicle for controlled release of drug[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 237: 124206.
- [29] RUI Q, GAO J, YIN Z Z, *et al.* A biodegradable pH and glutathione dual-triggered drug delivery system based on mesoporous silica, carboxymethyl chitosan and oxidized pullulan[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 224: 1294-1302.
- [30] NOË C, TONDA-TURO C, CHIAPPONE A, *et al.* Light processable starch hydrogels[J]. *Polymers*, 2020, 12(6): 1359.
- [31] MAJCHER M J, MCINNIS C L, HIMBERT S, *et al.* Photopolymerized starchstarch nanoparticle (SNP) network hydrogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 236: 115998.
- [32] MOGHADAM M, DORRAJI M S S, DODANGEH F, *et al.* Design of a new light curable starch-based hydrogel drug delivery system to improve the release rate of quercetin as a poorly water-soluble drug[J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2022, 174: 106191.
- [33] SAYED A, YASSER M, ABDEL-RAOUF M E S, *et al.* Green starch/graphene oxide hydrogel nanocomposites for sustained release applications[J]. *Chemical Papers*, 2022, 76(8): 5119-5132.
- [34] CHEN F Y, MIAO C D, DUAN Q F, *et al.* Developing slow release fertilizer through *in-situ* radiation-synthesis of urea-embedded starch-based hydrogels[J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 191: 115971.
- [35] ESKANDANI M, DERA KHSHANKHAH H, ZARE S, *et al.*

- Enzymatically crosslinked magnetic starch-grafted poly(tannic acid) hydrogel for "smart" cancer treatment: An *in vitro* chemo/hyperthermia therapy study[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 127214.
- [36] CUI R H, CHEN F P, ZHAO Y J, *et al.* A novel injectable starch-based tissue adhesive for hemostasis[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(36): 8282-8293.
- [37] LU J, HU O D, HOU L X, *et al.* Highly tough and ionic conductive starch/poly(vinyl alcohol) hydrogels based on a universal soaking strategy[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 221: 1002-1011.
- [38] DAI R J, GAO Y Y, SUN Y B, *et al.* Ionic conductive amylopectin hydrogels for biocompatible and anti-freezing wearable sensors[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 200: 112496.
- [39] ZHANG Y K, LI D P, HUANG Y W, *et al.* Super bulk and interfacial toughness of amylopectin reinforced PAAm/PVA double-network hydrogels *via* multiple hydrogen bonds[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2020, 305(1): 1900450.
- [40] WANG Y M, HUANG F R, CHEN X B, *et al.* Stretchable, conductive, and self-healing hydrogel with super metal adhesion[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(13): 4289-4297.
- [41] HU R F, YANG X X, CUI W X, *et al.* An ultrahighly stretchable and recyclable starch-based gel with multiple functions[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(42): 2303632.
- [42] WANG Y F, LIN M H, DAI W Q, *et al.* Enhancement of Fe(III) to electro-response of starch hydrogel[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2020, 298: 1533-1541.
- [43] BAI J (白杰), QU Y Z (屈殿子), WANG S S (王珊珊), *et al.* Preparation of oxidized starch hydrogel encapsulating  $\beta$ -arotene by confined crystallization[J]. *Food Science (食品科学)*, 2020, 41(8): 1-7.
- [44] SRINGAM J, PANKONGADISAK P, TRONGSATITKUL T, *et al.* Improving mechanical properties of starch-based hydrogels using double network strategy[J]. *Polymers*, 2022, 14(17): 3552.
- [45] LIN R K, XU R X, CHEN H Y, *et al.* Dual cross-linked starch hydrogel for eugenol encapsulation and the formation of hydrogen bonds on textural hydrogel[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 316: 121044.
- [46] LIN Q Z, LI H, JI N, *et al.* Self-healing, stretchable, and freezing-resistant hydroxypropyl starch-based double-network hydrogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 251: 116982.
- [47] SHANG M Q, JIANG H, LI J Q, *et al.* A dual physical crosslinking starch-based hydrogel exhibiting high strength, fatigue resistance, excellent biocompatibility, and biodegradability[J]. *Food Chemistry: X*, 2023, 18: 100728.
- [48] ABDUL K H P S, MUHAMMAD S, YAHYA E B, *et al.* Synthesis and characterization of novel patchouli essential oil loaded starch-based hydrogel[J]. *Gels*, 2022, 8(9): 536.
- [49] MA C (马聪). Preparation and properties of starch based flexible conductive materials and flexible electronic devices[D]. Guangzhou: Guangzhou University (广州大学), 2022.
- [50] MA C, XIE F W, WEI L J, *et al.* All-starch-based hydrogel for flexible electronics: Strain-sensitive batteries and self-powered sensors[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(20): 6724-6735.
- [51] WAN S, WU N, YE Y Z, *et al.* Highly stretchable starch hydrogel wearable patch for electrooculographic signal detection and human-machine interaction[J]. *Small Structures*, 2021, 2(12): 2100105.
- [52] SI W J, LIANG Y P, CHEN Y K, *et al.* A multifunctional sustainable ionohydrogel with excellent low-hysteresis-driven mechanical performance, environmental tolerance, multimodal stimuli-responsiveness, and power generation ability for wearable electronics[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(34): 17464-17476.
- [53] LIANG Y P, SONG Q W, CHEN Y K, *et al.* Stretch-induced robust intrinsic antibacterial thermoplastic gelatin organohydrogel for a thermo-enhanced supercapacitor and mono-gauge-factor sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(16): 20278-20293.
- [54] ZHENG B, QIU Z P, XU J C, *et al.* 3D printing-mediated microporous starch hydrogels for wound hemostasis[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2023, 11(35): 8411-8421.
- [55] MAO Q, HOFFMANN O, YU K, *et al.* Self-contracting oxidized starch/gelatin hydrogel for noninvasive wound closure and wound healing[J]. *Materials & Design*, 2020, 194: 108916.
- [56] ALTAF F, NIAZI M B K, JAHAN Z, *et al.* Synthesis and characterization of PVA/starch hydrogel membranes incorporating essential oils aimed to be used in wound dressing applications[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021, 29: 156-174.
- [57] GHOLAMALI I, YADOLLAHI M. Doxorubicin-loaded carboxymethyl cellulose/starch/ZnO nanocomposite hydrogel beads as an anticancer drug carrier agent[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 160: 724-735.
- [58] KOEVI T T, HARRIS H C, KIAMEHR S, *et al.* Starch hydrogels as targeted colonic drug delivery vehicles[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 289: 119413.
- [59] KANG J, KIM Y H, CHOI S J, *et al.* Improving the stability and curcumin retention rate of curcumin-loaded filled hydrogel prepared using 4 $\alpha$ Gase-treated rice starch[J]. *Foods*, 2021, 10(1): E150.
- [60] ZHANG Z H, LI M F, PENG F, *et al.* Oxidized high-amylose starch macrogel as a novel delivery vehicle for probiotic and bioactive substances[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 114: 106578.
- [61] LI P (李鹏), LIU H L (刘慧玲), WU K (吴康), *et al.* Preparation of an injectable and degradable composite starch hydrogel and its application in osteochondral defect repair[J]. *Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinical Study (生物骨科材料与临床研究)*, 2021, 18(3): 6-12.
- [62] KHANDAN-NASAB N, MAHDIPOUR E, ASKARIAN S, *et al.* Design and characterization of adipose-derived mesenchymal stem cell loaded alginate/pullulan/hyaluronic acid hydrogel scaffold for wound healing applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 241: 124556.
- [63] XIE C Y, SATAKE-OZAWA M, RASHED F, *et al.* Perforated hydrogels consisting of cholesterol-bearing pullulan (CHP) nanogels: A newly designed scaffold for bone regeneration induced by rankl-binding peptides and BMP-2[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(14): 7768.
- [64] NIU Y S, LI H C. Controlled release of urea encapsulated by starch-g-poly(vinyl acetate)[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(38): 12173-12177.
- [65] XU Z J, GUO Y. Preparation and performance of degradable slow-release fertilizer coating material by a new ionic crosslinked hydrogel material[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110785.
- [66] KOLYA H, KANG C W. Synthesis of starch-based smart hydrogel derived from rice-cooked wastewater for agricultural use[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 226: 1477-1489.
- [67] CRUZ-BALAZ M I, BÓSQEZ-CÁCERES M F, BÉJAR J, *et al.* Synthesis and characterization of chitosan-avocado seed starch hydrogels as electrolytes for zinc-air batteries[J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(6): 189.
- [68] YAO Y J, SHEN Y Q, HU C M, *et al.* Superabsorbent fabric: *In situ* polymerisation of macroporous starch-sodium alginate-polyacrylate hydrogel on fibre surface[J]. *Cellulose*, 2023, 30: 7113-7128.
- [69] MOHAMMADZADEH F, GOLSHAN M, HADDADI-ASL V, *et al.* Adsorption kinetics of methylene blue from wastewater using pH-sensitive starch-based hydrogels[J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 11900.