

# 自愈合水凝胶的制备及其在食品包装中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.02.007

许利剑 王增生

唐曾民 杨平平

湖南工业大学

生命科学与化学学院

湖南 株洲 412007

**摘要:** 水凝胶因具有较高的延展性和良好的生物相容性,在食品包装领域受到了越来越多的关注。然而水凝胶作为一种软材料,在运输、搬运和储存过程中容易受到外界因素的影响而造成损坏,对食品安全构成巨大的威胁。

自愈合水凝胶是一种在物理损伤后可以恢复到原始结构和功能的智能水凝胶,可以有效地解决上述问题。综述了基于可逆共价交联和可逆非共价交联自愈合水凝胶的修复机制与制备方法,介绍了其在食品包装领域的潜在应用,最后总结了自愈合水凝胶现存的问题和未来发展方向。

**关键词:** 水凝胶;自愈合;可逆共价;可逆非共价;食品包装

**中图分类号:** TQ427.2<sup>+</sup>6; TB381

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2024)02-0046-10

**引文格式:** 许利剑,王增生,唐曾民,等.自愈合水凝胶的制备及其在食品包装中的应用[J].包装学报,2024,16(2):46-55.

## 1 研究背景

随着人们环保意识的提高,对绿色、环保、健康产品的需求不断增加,因此绿色包装材料的广泛应用具有重要意义<sup>[1-3]</sup>。水凝胶是一种通过化学或物理相互作用形成三维网状结构的高含水量聚合物材料,具有优异的柔韧性、良好的生物相容性以及制备方法简单等优点<sup>[4-6]</sup>。水凝胶被认为是替代当今包装材料的良好候选者,已在生物医学<sup>[7-9]</sup>、食品包装<sup>[10]</sup>等多个领域实现了广泛应用。然而,传统的水凝胶作为一种软性包装材料,其物理稳定性和力学性能较差,在运输、搬运和储存过程中容易损坏,导致使用寿命缩短,这在很大程度上限制了其应用范围<sup>[11-12]</sup>。因此,迫切需要开发能够实现自我愈合的水凝胶。

自愈合特性对于软材料至关重要,可以很大程度上克服软材料因结构断裂而导致的性能退化或失效。

自愈合水凝胶能够在物理损伤后自主或在外部刺激下重建断裂键,从而恢复其原始的结构、性能和功效<sup>[13-15]</sup>。在承受载荷时,自愈合水凝胶中的可逆动态键作为牺牲键断裂,并耗散累积的应力和能量,从而减轻应力集中和机械损伤。当去除载荷时,断裂的可逆动态键将重建,使受损水凝胶的结构和力学性能重新恢复,从而抵抗应力引起的裂纹和应力疲劳,提高水凝胶的使用寿命<sup>[16-17]</sup>。

自愈合水凝胶可以保持包装材料的完整性,减少频繁更换的需要,最大限度地降低浪费,从而促进可持续发展。其愈合机理是通过可逆的动态键修复破损部位并恢复包装功能,从而延长包装内食品的货架期。因此,自愈合水凝胶在绿色包装领域具有广阔的应用前景<sup>[18-20]</sup>。

本文从不同的自愈合机制入手对自愈合水凝胶的制备方法进行了分类,并详细介绍了其在食品包装中的应用,最后总结并展望了今后的研究重点。

收稿日期:2024-01-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52374387)

作者简介:许利剑(1980-),男,湖北黄冈人,湖南工业大学教授,博士(后),主要从事生物电化学研究,

E-mail: xlj235@hut.edu.cn

## 2 水凝胶自愈合机制

水凝胶的自愈合机制主要基于其交联网络之间的可逆性, 常常涉及动态共价键<sup>[21]</sup>和动态非共价键<sup>[22]</sup>的相互作用。在裂缝处, 这些动态键会重新排列并形成新的键, 使裂缝得以修复。由于交联机制的不同, 自愈合水凝胶的制备策略可分为两类: 一是基于可逆共价键交联; 二是基于可逆非共价键交联<sup>[23-24]</sup>。

### 2.1 可逆共价键交联

由传统化学方法合成的水凝胶通常不具备自愈合的能力, 因为其网络结构主要由共价键连接, 一旦造成损坏, 裂缝将无法自动修复。相比之下, 动态共价键能够在水凝胶网络中建立内在键断裂和再形成之间的动态平衡。这种平衡既可以像非共价键一样可逆, 也可以像常规共价键一样稳定, 赋予了水凝胶更稳定的自愈特性, 但对自愈合环境的要求更高。因其良好的动态可逆性, 可以实现材料的自愈合、自修复、智能响应等功能, 常被应用于自愈合水凝胶的构建<sup>[25-27]</sup>。基于可逆共价键的自愈合水凝胶, 主要通过聚合物链之间的可逆反应实现自我修复。如图1所示, 常用的可逆共价键包括亚胺键<sup>[28]</sup>、硼酸酯键<sup>[29]</sup>、二硫键<sup>[30]</sup>和Diels-Alder (D-A) 反应<sup>[31]</sup>等。

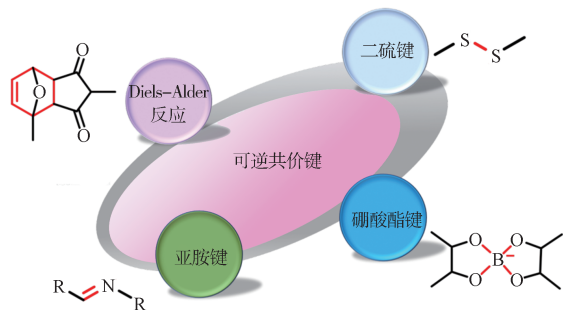


图1 可逆共价水凝胶自愈合机制示意图

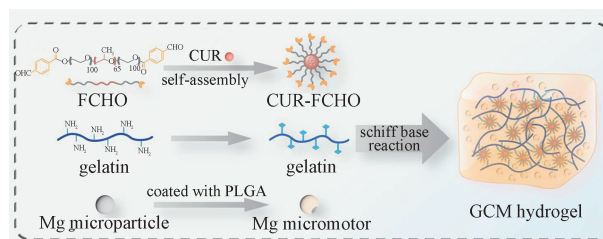
Fig. 1 Schematic representation of the self-healing mechanism of reversible covalent hydrogel

#### 2.1.1 亚胺键交联

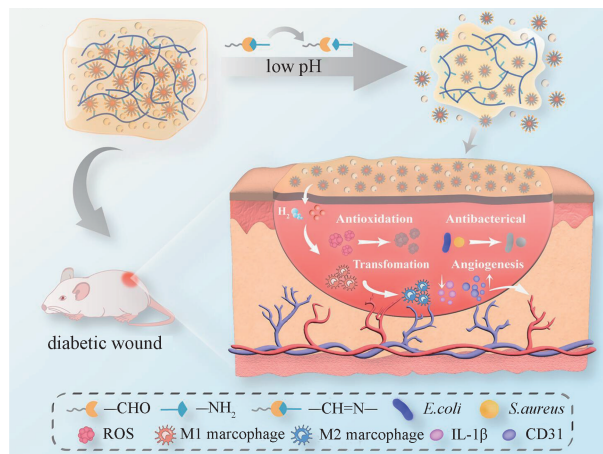
化学家 H. Schiff<sup>[32]</sup> 在 1864 年首次报道了一种具有亚胺键的化合物, 因此这种键又被称为 Schiff 碱键。它是一种由伯胺和活性羰基 (例如醛基, 酮基) 通过可逆的缩合反应形成的化学键。Schiff 碱键具有在温和条件下断裂并再连接的动态平衡特性, 因此被广泛应用于构筑具有自愈合性能的水凝胶材料<sup>[33]</sup>。许多具有良好生物相容性的天然材料, 如壳聚糖、明胶、胶原蛋白等高分子聚合物, 其自身丰富的氨基可与含醛基或羰基的氧化多糖 (如氧化海藻酸钠、氧化葡聚

糖等) 通过 Schiff 碱键交联制备水凝胶。这种动态可逆的 Schiff 碱键赋予了水凝胶可靠的自愈合性能。

如图2所示, Zhang T. 等<sup>[34]</sup> 通过明胶与苯甲醛接枝的 Pluronic F127 载药胶束之间的 Schiff 碱键反应, 首次制备了一种 pH 响应型的可注射多功能 Gel/CUR-FCHO/Mg (GCM) 水凝胶。GCM 水凝胶内部存在动态网络, 因此具有理想的机械强度、快速自愈合、可注射性和形状适应性。该水凝胶可以智能控制药物在弱酸性环境下释放, 可在伤口部位按需给药。GCM 水凝胶有望成为治疗药物的理想递送平台, 进一步增强对慢性伤口以及弱酸性创伤处的协同治疗效果。



a) 水凝胶的制备过程



b) 水凝胶促进小鼠伤口愈合机制

图2 通过亚胺键制备 GCM 水凝胶过程及其应用示意图

Fig. 2 Schematic representation of GCM hydrogels prepared by imine bonding and its application

#### 2.1.2 二硫键交联

二硫键是一种动态可逆共价键, 通常由两个硫原子共享一对电子形成, 普遍存在于蛋白质和多肽分子中。二硫键的形成受 pH 的影响, 在较低的 pH 条件下 (酸性条件), 二硫键通常更容易形成。相反, 在较高的 pH 条件下 (碱性条件), 二硫键会发生快速裂解<sup>[35]</sup>。二硫键的形成状态还受到硫醇 / 二硫键氧化还原环境的影响。氧化环境可促进二硫键的形成,



而高浓度的还原剂则可将反应逆转<sup>[36]</sup>。二硫键对各种刺激（如 pH、氧化还原剂、热等）都有高度响应，其可实现与硫醇的快速转变，是获得自愈合或可降解水凝胶的可靠策略。

如图 3 所示，Yu H. S. 等<sup>[37]</sup>利用可逆性硫醇/二硫键交换反应，制备了一种可注射的热响应自愈合水凝胶，它可以在弱酸性到碱性的条件下自愈。并且具

有在人体体温下快速溶胶-凝胶转化能力，使其能作为可注射水凝胶使用。环张力增加了环二硫醚中二硫化物的反应活性，使得水凝胶不仅在碱性条件下，而且在中性甚至弱酸性条件下也能自愈。二硫化物没有细胞毒性，并且普遍存在于蛋白质等生物系统中，因此通过二硫键合成的可注射自愈合水凝胶在药物递送、组织工程等多个领域具有潜在应用价值。

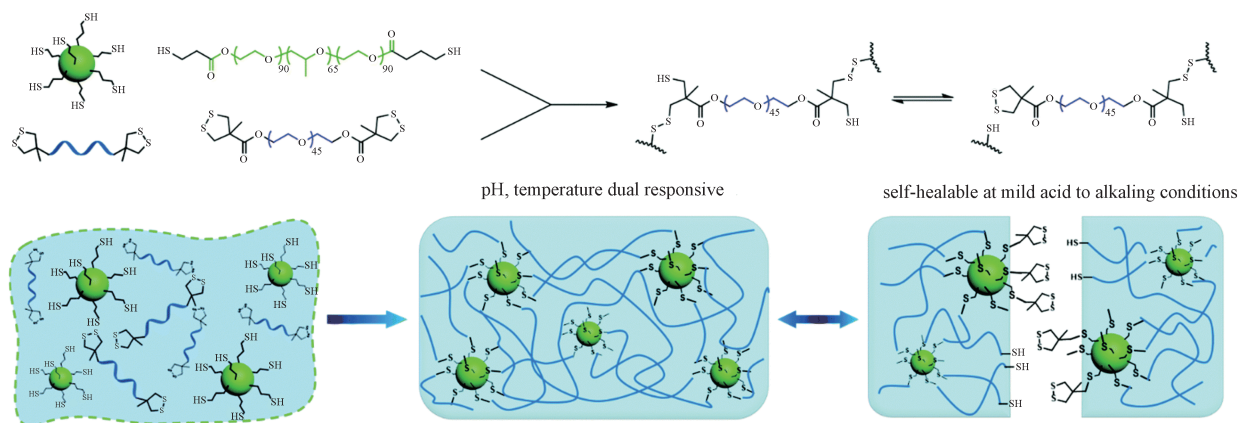


图 3 利用可逆性硫醇/二硫键交换反应制备可注射自愈合水凝胶示意图

Fig. 3 Schematic preparation of injectable self-healing hydrogels using reversible thiol/disulfide bonding exchange reaction

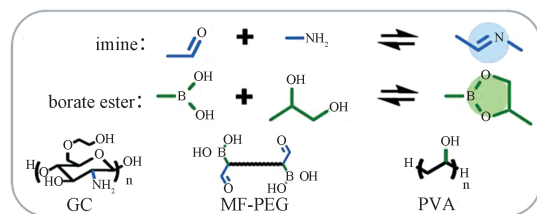
### 2.1.3 硼酸酯键交联

硼酸酯是由硼酸或其衍生物和顺式二醇（1, 2-二醇或 1, 3-二醇）缩合形成的，包含代表性硼-氧键（B—O）的一类有机硼化合物。硼酸酯键作为一种动态共价键同样能可逆地形成或断裂，这主要取决于温度、pH，同样被广泛应用于自愈合水凝胶的制备<sup>[38]</sup>。苯基硼酸衍生物对含二醇的生物分子如糖类、肽聚糖以及聚乙烯醇或邻苯二酚结构具有亲和性，可以发生络合形成硼酸酯键。苯基硼酸衍生物等作为一种多功能化合物，可以提高水凝胶的黏合性、延展性和自愈合能力<sup>[39]</sup>。

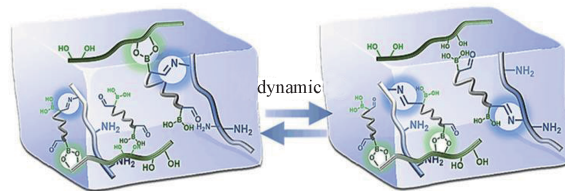
Li Y. S. 等<sup>[40]</sup>首次制备了一系列通过亚胺和硼酸酯键构建的双动态网络（double-dynamic-network hydrogel, DDN）水凝胶。通过四组分 Ugi 反应制备多功能 DDN 水凝胶的合成路线如图 4 所示。与传统单网络水凝胶相比，DDN 水凝胶具有更强的强度和黏膜黏附能力。DDN 水凝胶通过整合两个动态网络有效地改善了水凝胶特性。这种 DDN 水凝胶由于其动态的亚胺和硼酸酯键，而具有自愈合和自适应能力，同时具有生物相容性和生物安全性。因而 DDN 水凝胶有作为生物材料应用于生物和医学方面的巨

大潜力。

动态化学在材料科学中的应用推动了新的智能生物材料的开发，并更新了对传统材料的认识。将多个动态连接与多组分反应相结合的策略，为制造其他新型多功能智能材料提供了新的思路。



a) 两重动态作用演示



b) DDN 水凝胶内部网络可逆解构和再构

图 4 亚胺和硼酸酯键合成 DDN 水凝胶示意图

Fig. 4 Schematic synthesis of DDN hydrogels by imine and borate bonding

### 2.1.4 Diels-Alder 反应

双烯加成反应是由共轭双烯与烯炔或炔炔在热力学控制下发生 [4+2] 环加成的反应, 形成六元环的环烷化合物。这种反应通常需要催化剂的作用, 可以是金属催化剂或有机催化剂。这种反应具有高度立体选择性和反应特异性, 广泛地用于构建多样化的环烷化合物, 合成天然产物、药物、功能性材料等。D-A 反应是可逆的, 具有“Click”反应的特点, 在适当的条件下可以发生反向反应, 这种可逆性使得 Diels-Alder 反应非常适用于自愈合材料的合成<sup>[41]</sup>。其动态平衡可以通过调节生理条件下的温度来实现。D-A 反应是热可逆的, 这意味着形成的环可以在加热后断裂并反转到其原始状态。而在水凝胶体系中,

意味着交联结构的热敏感构造和解构<sup>[42]</sup>。此外, D-A 反应可以在水中进行, 并且不需要净化步骤去除潜在有毒催化剂或引发剂, 这使得 D-A 反应适用于制备具有良好生物相容性的自愈合水凝胶。

Li S. B. 等<sup>[43]</sup>通过 Diels-Alder 反应制备了一种双网络自愈合水凝胶 (见图 5)。该水凝胶具有良好的力学性能和自修复性能。此外, 可以通过调节  $\text{Fe}^{3+}$ -儿茶酚的比例来控制水凝胶的力学性能和表面形貌, 通过调节 pH 值可以改变水凝胶的颜色、交联模式。这种由 D-A 反应制备的智能水凝胶对于设计具有良好力学性能、自修复性能的新型水凝胶具有重要意义, 有望成为智能包装领域的潜在候选材料。

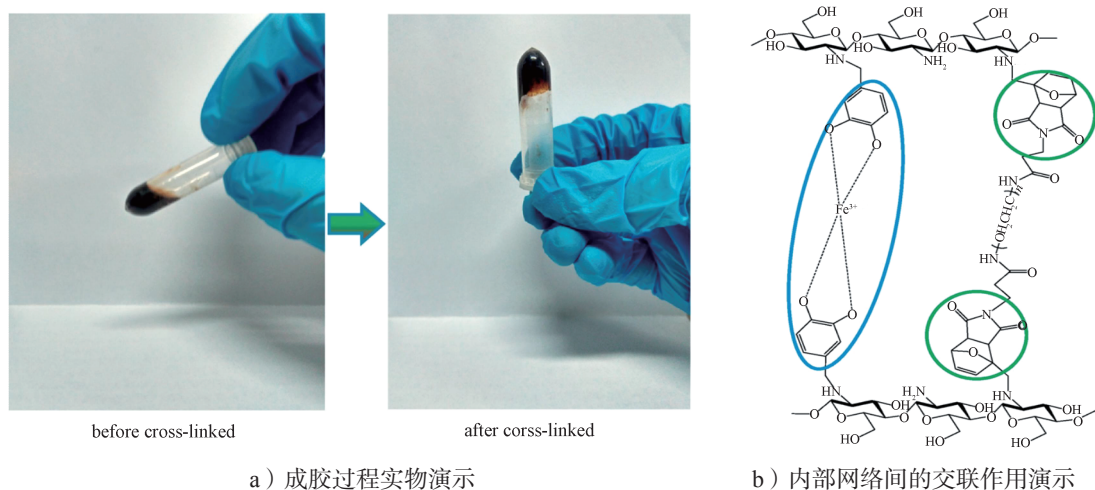


图 5 D-A 反应制备双网络水凝胶示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the D-A reaction for the preparation of dual network hydrogels

### 2.2 可逆非共价键交联的自愈合机理

可逆非共价键相互作用是一种物理相互作用, 不涉及电子的转移, 而是通过分子间的相互作用来维持分子的结合。与共价键不同, 可逆非共价键的形成和断裂通常受外界环境的影响, 如溶剂、温度、pH 等。可逆非共价键的结合能较低, 如氢键、范德华力等, 相比于共价键来说, 它们的形成和断裂更容易。这种弱相互作用力使水凝胶能在不需额外能量输入的情况下进行自愈合。

利用可逆非共价键制备自愈合水凝胶作用机制如图 6 所示, 通常包括氢键<sup>[44]</sup>、金属配位键<sup>[45]</sup>、疏水相互作用<sup>[46]</sup>以及主-客体相互作用<sup>[47]</sup>。

#### 2.2.1 氢键交联

氢键是动态非共价键中最常见的一种物理键, 由于氢键的定向性和中等作用强度而被广泛应用于各

种材料的制备。氢键通常指 H 与 N、O、F 之间的静电相互作用, 且电负性越大, 氢键键能越大。水凝胶中几种常见的氢键供体有: 羧基、氨基、羟基等。

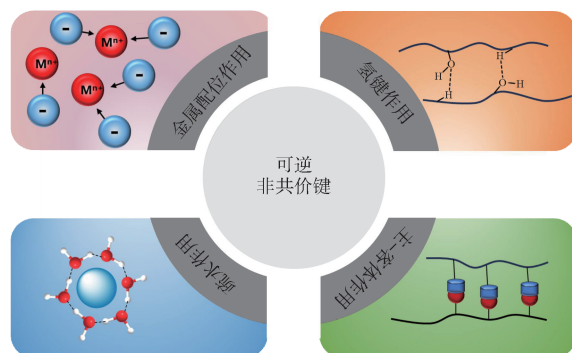


图 6 可逆非共价水凝胶自愈合机制示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the self-healing mechanism of reversible non-covalent hydrogel

很多天然高分子中含有羧基和氨基,如:海藻酸钠、透明质酸、壳聚糖等,因此很多天然高分子基水凝胶通过氢键交联制备<sup>[48]</sup>。

Zhao D. W. 等<sup>[49]</sup>开发了一种新颖而简便的方法,来制备基于海藻酸钠和聚丙烯酰胺的半互穿聚合物网络水凝胶。氢键在增强水凝胶的自愈合方面起着关键作用。如图7所示,水凝胶网络间存在丰富的氢键,因此损坏部分在温和条件下可以成功自愈。通过喷洒少量水,水凝胶可实现99%的自愈能力。此外,有序的半互穿结构还使水凝胶具有良好的力学性能(约266 kPa的高抗拉强度)。通过氢键交联设计和开发含有有序半互穿结构的功能性水凝胶,可以赋予其高机械强度和自愈性,并将进一步拓宽水凝胶的功能性和多样性。

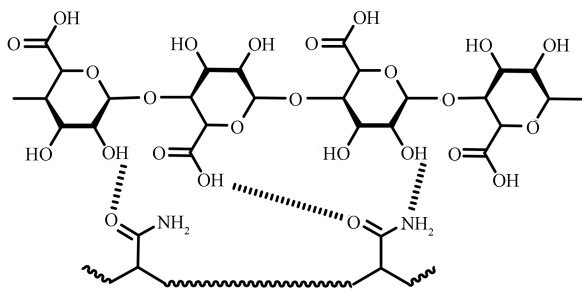


图7 水凝胶中氢键作用示意图

Fig. 7 Schematic diagram of hydrogen bonding in hydrogel

### 2.2.2 金属配位键交联

金属配位作用是指金属离子(如 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 等)的配体与含有孤对电子的基团( $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等)形成配位键,其具有配体选择范围广、可控性强和持续性良好等优点<sup>[50]</sup>。金属配位键由于具有可逆的能量耗散和良好的离子导电性,被广泛引入水凝胶中。

如图8所示, Li M. 等<sup>[51]</sup>利用2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧化物-氧化纤维素纳米纤维(TEMPO oxidized

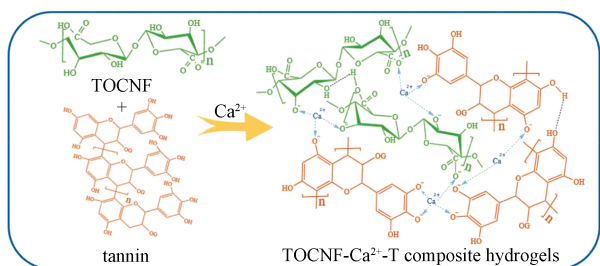


图8 金属配位交联合成复合水凝胶示意图

Fig. 8 Schematic diagram of composite hydrogels by metal coordination cross-linking

cellulose nanofibers, TOCNF)和单宁(tannin)通过金属配位键快速交联制备了一种复合水凝胶。在水凝胶中加入单宁使其具有较高的抗氧化和抗菌性能,金属配位键赋予复合水凝胶自愈合性能。并且该复合水凝胶具有良好的生物相容性,在1 min内无任何触发条件下自动愈合。这些特性为其在伤口敷料和活性包装中的应用成为可能。

### 2.2.3 疏水相互作用

疏水相互作用是一种在水环境中,疏水性分子或基团之间产生的相互作用。在亲水聚合物网络链中加入含疏水性基团的物质,可以通过疏水相互作用合成水凝胶。这些疏水基团会在水溶液中聚集在一起,形成疏水区域,疏水域作为交联点与其他聚合物链相连,将亲水性聚合物链交联形成三维凝胶网络,由此制备疏水缔合的物理交联水凝胶。

Liu X. Y. 等<sup>[52]</sup>通过将纤维素纳米晶(cellulose nanocrystals, CNC)引入聚合物中,制备出具有高强度自愈合新型双物理交联(dynamic physical crosslinking, DPC)水凝胶。在DPC水凝胶中引入疏水相互作用不仅可以有效地耗散能量,显著地提高了力学性能,而且通过可逆的网络赋予了其理想的自愈合性能。由于纤维素的良好的生物相容性以及聚丙烯酰胺基材料的非毒性,DPC水凝胶在食品包装领域具有潜在应用。

### 2.2.4 主-客体相互作用

主-客体相互作用是基于大环主体(如环糊精(cyclodextrin, CD))和小客体分子(如金刚烷)之间的选择性包合作用<sup>[53]</sup>。超分子自愈合水凝胶是由物理交联和化学交联相结合的双交联网络所制成,表现出优异的力学性能。这些水凝胶可以通过不同的工艺制备,如主客体聚合物混合、主客体络合单体与主客体共聚、主客体络合单体与交联剂共聚以及主聚合物与主交联剂混合。

Li P. Q. 等<sup>[54]</sup>通过环糊精和胆酸之间的宿主-客体相互作用,交联制备了一种自愈合水凝胶。图9展示了自愈合主-客体(host-guest, HG)水凝胶的制备过程以及在软骨再生中的应用。主-客体相互作用自愈合水凝胶具有良好的可注射性和自愈合性能,自愈合效率大于90%。此外,该水凝胶具有良好的生物降解性和生物相容性。将水凝胶植入无细胞的大鼠软骨缺损模型3个月后,软骨组织成功再生。这验证了可注射自愈合HG水凝胶可用于软骨组织的



再生。

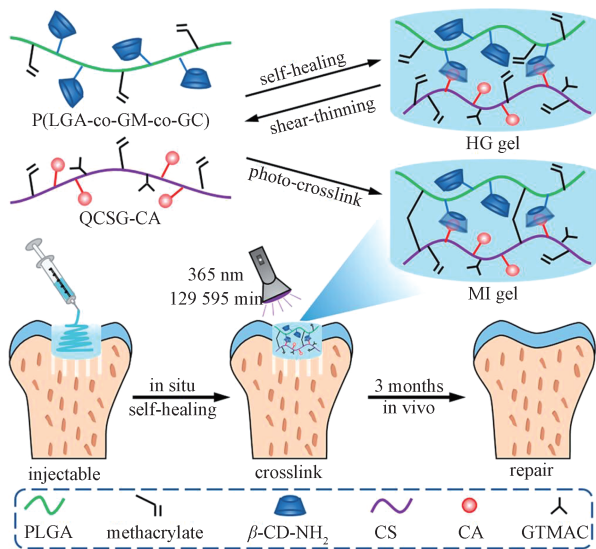


图9 通过主-客体作用制备自愈合水凝胶的过程及应用示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the process and application of self-healing hydrogels by host-guest interaction

### 3 自愈合水凝胶的分类

根据材料来源的不同, 可将自愈合水凝胶分为两类 (如图 10 所示)。一类是天然高分子水凝胶<sup>[8]</sup>: 使用天然高分子材料及其改性衍生物作为原材料, 如海藻酸钠 (sodium alginate, SA)、壳聚糖 (chitosan, CS)、丝素蛋白 (silk protein)、明胶 (gelatin) 等。另一类是合成高分子水凝胶<sup>[55]</sup>: 采用人工合成的高分子材料作为原材料, 如聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA)、聚乙二醇 (polyethylene glycol,

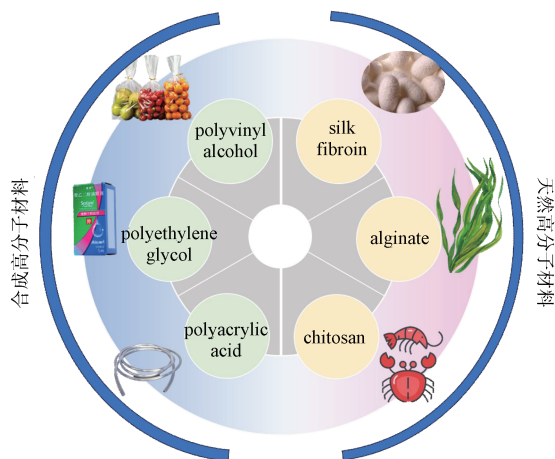


图10 自愈合水凝胶材料的分类

Fig. 10 Classification of self-healing hydrogel

PEG)、聚丙烯酸 (polyacrylic acid, PAA)、聚丙烯酰胺 (polyacrylamide, PAAm) 及衍生物等。

## 4 自愈合水凝胶在食品包装中的应用

近年来, 水凝胶因其可以调节包装物内部的湿度和温度, 延长保鲜期而得到了广泛应用<sup>[56]</sup>。但是传统的水凝胶材料大多是一次性的, 一旦损坏难以继续使用, 并且后续更换繁琐, 甚至可能造成继发性损伤。自愈合水凝胶独特的自我修复特性可以有效地解决这些问题, 其在食品包装方面具有潜在的应用前景。

### 4.1 活性包装

活性包装技术是指通过在包装材料中添加或集成特定的活性成分, 改善食品的保鲜性、品质和安全性<sup>[57]</sup>。传统食品包装膜存在拉伸应变差、功能相对简单等局限性。在食品包装系统中, 水凝胶因具备保湿性、柔韧性等特点, 可以控制包装内部环境的稳定性, 避免环境变化造成食物变质。

Zhao Y. L. 等<sup>[58]</sup> 制备了一种基于天然生物可降解多糖的羧甲基纤维素钠 / 聚乙烯醇 / 聚乙烯亚胺 / 鞣酸水凝胶膜, 该膜具有良好的拉伸、黏附、自愈合、紫外线屏蔽和气体阻隔性能, 可以应用于食品包装和保鲜。在实际应用中, 水凝胶膜有效地延长了新鲜草莓、芒果和樱桃的保质期。Huang Y. 等<sup>[59]</sup> 以  $\beta$ -环糊精 ( $\beta$ CD) 为载体, 将异硫氰酸苄酯 (benzyl isothiocyanate, BITC) 包裹在包合物中以防止其挥发, 然后将包合物引入  $\kappa$ -卡拉胶 ( $\kappa$ -carrageenan, KC) 中, 制备了一种抗菌食品包装膜。引入 BITC- $\beta$ CD 复合物后, KC 基水凝胶的弹性模量增强, 呈现出更致密的网络结构。并且丰富的氢键赋予水凝胶膜可靠的自愈合性能。此外, 该 BITC- $\beta$ CD-KC 水凝胶膜对细菌的增殖具有显著的抑制作用。综上所述, 研究表明含 BITC- $\beta$ CD 包合物的 KC 基水凝胶膜在食品抗菌包装中具有广阔的应用潜力, 有望取代常规塑料保鲜膜。

### 4.2 智能包装

智能包装技术是一种具有智能感知功能的包装技术, 可以根据食品的新鲜度、保存状态或环境条件的变化而改变颜色, 提醒消费者食品的品质和安全性。这种智能包装可以通过化学反应、光敏材料、温度敏感染料等实现食品包装的颜色变化<sup>[60]</sup>。根据水凝胶的刺激响应性, 可以设计出智能包装, 实现包

装的自愈合、自调节等功能。

Lu P. 等<sup>[61]</sup>采用甘蔗渣纳米纤维素制备了一种新型的比色新鲜度指示剂水凝胶,可显示出与食物新鲜度相关的明显颜色变化。Ma L. 等<sup>[62]</sup>开发了一种基于多孔水凝胶的 pH 指示智能标签作为食品新鲜度传感器。其中,通过结冷胶、淀粉和花青素制备水凝胶,水凝胶采用冻融循环实现物理交联。并可通过添加淀粉调节孔隙率,利用相分离提供了一种可调节的多孔结构,可以增强食品变质气体的捕获和转化,从而提高灵敏度。该水凝胶在牛奶和虾的变质过程中会发生明显的颜色变化,这表明可作为一种智能标签应用于食品新鲜度监测中。

## 5 结语

本文综述并总结了自愈合水凝胶的制备方法和研究进展,展示了最新的研究成果,阐述了未来发展的方向。通过引入动态键等新型交联方式,自愈合水凝胶的力学性能得到了显著提升,为其在食品包装领域的应用提供了更广阔的前景。然而,自愈合水凝胶在包装领域的发展仍处于初期阶段,在实际应用中仍面临着一些挑战。一是需要在特定环境下才能实现自愈合。一些自愈过程需要外部刺激,如高温或高湿,因此不适用于食品包装。二是用于食品包装自愈合材料的选择范围有限,需要满足无毒、廉价、易获得等条件,且不影响食品的质地和味道。相信随着高分子聚合物材料开发技术的不断进步和自愈合材料理论研究的深入,自愈合水凝胶在包装领域的应用必将成为材料科学领域的一项重要突破。

### 参考文献:

- [1] YANG J, SHEN M Y, LUO Y, et al. Advanced Applications of Chitosan-Based Hydrogels: From Biosensors to Intelligent Food Packaging System[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 110: 822-832.
- [2] LEYVA-JIMÉNEZ F J, OLIVER-SIMANCAS R, CASTANGIA I, et al. Comprehensive Review of Natural Based Hydrogels as an Upcoming Trend for Food Packing[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 135: 108124.
- [3] LI H F, WANG B. Green Packaging Materials Design and Efficient Packaging with Internet of Things[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2023, 58: 103186.
- [4] 庞相琛. 自愈合水凝胶的应用研究进展[J]. 价值工程, 2020, 39(1): 215-218.  
PANG Xiangchen. Application Research Progress of Self-Healing Hydrogel[J]. Value Engineering, 2020, 39(1): 215-218.
- [5] HU L X, CHEE P L, SUGIARTO S, et al. Hydrogel-Based Flexible Electronics[J]. Advanced Materials, 2023, 35(14): 2205326.
- [6] 杜晶晶, 聂兆俊, 于惠, 等. 用于文物清洁的多功能水凝胶研究进展[J]. 包装学报, 2023, 15(3): 46-55.  
DU Jingjing, NIE Zhaojun, YU Hui, et al. Research Progress of Multifunctional Hydrogels for Cultural Relics Cleaning[J]. Packaging Journal, 2023, 15(3): 46-55.
- [7] DING X Y, FAN L, WANG L, et al. Designing Self-Healing Hydrogels for Biomedical Applications[J]. Materials Horizons, 2023, 10(10): 3929-3947.
- [8] YANG Y Y, XU L F, WANG J F, et al. Recent Advances in Polysaccharide-Based Self-Healing Hydrogels for Biomedical Applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 283: 119161.
- [9] GROSJEAN M, GANGOLPHE L, NOTTELET B. Degradable Self-Healable Networks for Use in Biomedical Applications[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(13): 2205315.
- [10] HUANG K H, WANG Y X. Recent Applications of Regenerated Cellulose Films and Hydrogels in Food Packaging[J]. Current Opinion in Food Science, 2022, 43: 7-17.
- [11] SU G H, YIN S Y, GUO Y H, et al. Balancing the Mechanical, Electronic, and Self-Healing Properties in Conductive Self-Healing Hydrogel for Wearable Sensor Applications[J]. Materials Horizons, 2021, 8(6): 1795-1804.
- [12] WANG X Y, ZHANG H J, YANG Y X, et al. Biopolymer-Based Self-Healing Hydrogels: A Short Review[J]. Giant, 2023, 16: 100188.
- [13] LI Z K, LU J J, JI T, et al. Self-Healing Hydrogel Bioelectronics[J]. Advanced Materials, 2023: 2306350.
- [14] YIN H Y, LIU F F, ABDIRYIM T, et al. Self-Healing Hydrogels: From Synthesis to Multiple Applications[J]. ACS Materials Letters, 2023, 5(7): 1787-1830.
- [15] FAN L Q, GE X M, QIAN Y B, et al. Advances in Synthesis and Applications of Self-Healing Hydrogels[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2020, 8: 654.
- [16] 汤建新, 李有为, 伍绍吉, 等. 高强度水凝胶的制备及其研究进展[J]. 包装学报, 2023, 15(4): 39-50.

- TANG Jianxin, LI Youwei, WU Shaoji, et al. Preparation and Research Progress of High-Strength Hydrogels[J]. *Packaging Journal*, 2023, 15(4): 39–50.
- [17] CHEN Y, LI J, LU J W, et al. Synthesis and Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels with High Strength and Toughness[J]. *Polymer Testing*, 2022, 108: 107516.
- [18] HU B, CHEN L Z, LAN S, et al. Layer-by-Layer Assembly of Polysaccharide Films with Self-Healing and Antifogging Properties for Food Packaging Applications[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(7): 3733–3740.
- [19] WANG D F, CUI F C, XI L Q, et al. Preparation of a Multifunctional Non-Stick Tamarind Polysaccharide-Polyvinyl Alcohol Hydrogel Immobilized with a Quorum Quenching Enzyme for Maintaining Fish Freshness[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 302: 120382.
- [20] LEYVA-JIMÉNEZ F J, OLIVER-SIMANCAS R, CASTANGIA I, et al. Comprehensive Review of Natural Based Hydrogels as an Upcoming Trend for Food Packing[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 135: 108124.
- [21] YE J, FU S W, ZHOU S Y, et al. Advances in Hydrogels Based on Dynamic Covalent Bonding and Prospects for Its Biomedical Application[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 139: 110024.
- [22] GAO F, YANG X H, SONG W L. Bioinspired Supramolecular Hydrogel from Design to Applications[J]. *Small Methods*, 2023: e2300753.
- [23] TALEBIAN S, MEHRALI M, TAEBNIA N, et al. Self-Healing Hydrogels: The Next Paradigm Shift in Tissue Engineering?[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(16): 1801664.
- [24] DEVI V K A, SHYAM R, PALANIAPPAN A, et al. Self-Healing Hydrogels: Preparation, Mechanism and Advancement in Biomedical Applications[J]. *Polymers*, 2021, 13(21): 3782.
- [25] 刘瑞雪, 陈纪超, 李迎博. 基于动态共价键和非共价键相互作用的自愈合水凝胶研究进展[J]. *轻工学报*, 2021, 36(6): 110–124.
- LIU Ruixue, CHEN Jichao, LI Yingbo. Research Progress of Self-Healing Hydrogels Based on Dynamic Covalent Bond and Non-Covalent Bond Interaction[J]. *Journal of Light Industry*, 2021, 36(6): 110–124.
- [26] ROCHET L N C, BAHOU C, WOJCIECHOWSKI J P, et al. Use of Pyridazinediones for Tuneable and Reversible Covalent Cysteine Modification Applied to Peptides, Proteins and Hydrogels[J]. *Chemical Science*, 2023, 14(47): 13743–13754.
- [27] LI L, WANG X X, LUAN Y J, et al. Adhesive Injectable Cellulose-Based Hydrogels with Rapid Self-Healing and Sustained Drug Release Capability for Promoting Wound Healing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 320: 121235.
- [28] LIU S L, KANG M M, LI K W, et al. Polysaccharide-Templated Preparation of Mechanically-Tough, Conductive and Self-Healing Hydrogels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 2222–2230.
- [29] LIU C L, ZENG B X, JIANG L, et al. Tough and Self-Healable Double-Network Hydrogel for Environmentally Resistant All-in-One Supercapacitors and Strain Sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141787.
- [30] TRAN V T, MREDHA M T I, NA J Y, et al. Multifunctional Poly(Disulfide) Hydrogels with Extremely Fast Self-Healing Ability and Degradability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124941.
- [31] BAILEY S J, HOPKINS E, RAEL K D, et al. Design, Synthesis, and Application of a Water-Soluble Photocage for Aqueous Cyclopentadiene-Based Diels-Alder Photoclick Chemistry in Hydrogels[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(16): e202301157.
- [32] SCHIFF H. Mittheilungen Aus Dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine Neue Reihe Organischer Basen[J]. *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, 1864, 131(1): 118–119.
- [33] YANG P, JU Y K, LIU X J, et al. Natural Self-Healing Injectable Hydrogels Loaded with Exosomes and Berberine for Infected Wound Healing[J]. *Materials Today Bio*, 2023, 23: 100875.
- [34] ZHANG T, CHENG X, XIU J Y, et al. pH-Responsive Injectable Multifunctional Pluronic F127/Gelatin-Based Hydrogels with Hydrogen Production for Treating Diabetic Wounds[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(48): 55392–55408.
- [35] NELSON B R, KIRKPATRICK B E, MIKSCH C E, et al. Photoinduced Dithiolane Crosslinking for Multiresponsive Dynamic Hydrogels[J]. *Advanced Materials*, 2023: 2211209.
- [36] CHEN M H, REN X R, DONG L M, et al. Preparation of Dynamic Covalently Crosslinking Keratin Hydrogels Based on Thiol/Disulfide Bonds Exchange Strategy[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 182: 1259–1267.
- [37] YU H S, WANG Y N, YANG H Y, et al. Injectable Self-Healing Hydrogels Formed via Thiol/Disulfide Exchange of Thiol Functionalized F127 and Dithiolane



- Modified PEG[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(22): 4121–4127.
- [38] XU R, TIAN J F, SONG Y S, et al. Multiple Responsive Hydrogel Films Based on Dynamic Phenylboronate Bond Linkages with Simple but Practical Linear Response Mode and Excellent Glucose/Fructose Response Speed[J]. *Polymers*, 2023, 15(9): 1998.
- [39] PERERA M M, AYRES N. Dynamic Covalent Bonds in Self-Healing, Shape Memory, and Controllable Stiffness Hydrogels[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(8): 1410–1423.
- [40] LI Y S, YANG L, ZENG Y, et al. Self-Healing Hydrogel with a Double Dynamic Network Comprising Imine and Borate Ester Linkages[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(15): 5576–5583.
- [41] DIMMITT N H, ARKENBERG M R, DE LIMA PERINI M M, et al. Hydrolytically Degradable PEG-Based Inverse Electron Demand Diels-Alder Click Hydrogels[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2022, 8(10): 4262–4273.
- [42] KRAMER R K, BELGACEM M N, CARVALHO A J F, et al. Thermally Reversible Nanocellulose Hydrogels Synthesized via the Furan/Maleimide Diels-Alder Click Reaction in Water[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 141: 493–498.
- [43] LI S B, WANG L, YU X M, et al. Synthesis and Characterization of a Novel Double Cross-Linked Hydrogel Based on Diels-Alder Click Reaction and Coordination Bonding[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 82: 299–309.
- [44] WANG Y, YANG M R, ZHAO Z. Facile Fabrication of Self-Healing, Injectable and Antimicrobial Cationic Guar Gum Hydrogel Dressings Driven by Hydrogen Bonds[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 310: 120723.
- [45] DAI J, QIN H L, DONG W X, et al. Autonomous Self-Healing of Highly Stretchable Supercapacitors at All Climates[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(15): 6444–6453.
- [46] SU X, HAO D Z, XU X Q, et al. Hydrophilic/Hydrophobic Heterogeneity Anti-Biofouling Hydrogels with Well-Regulated Rehydration[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(22): 25316–25323.
- [47] SU B, CHI T, YE Z, et al. Transient and Dissipative Host-Guest Hydrogels Regulated by Consumption of a Reactive Chemical Fuel[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(11): e202216537.
- [48] LIU B C, WANG Y, MIAO Y, et al. Hydrogen Bonds Autonomously Powered Gelatin Methacrylate Hydrogels with Super-Elasticity, Self-Heal and Underwater Self-Adhesion for Sutureless Skin and Stomach Surgery and E-Skin[J]. *Biomaterials*, 2018, 171: 83–96.
- [49] ZHAO D W, FENG M, ZHANG L, et al. Facile Synthesis of Self-Healing and Layered Sodium Alginate/Polyacrylamide Hydrogel Promoted by Dynamic Hydrogen Bond[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 256: 117580.
- [50] CHARLET A, LUTZ-BUENO V, MEZZENGA R, et al. Shape Retaining Self-Healing Metal-Coordinated Hydrogels[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(7): 4073–4084.
- [51] LI M, MU Y X, XU Q H, et al. Injectable, Rapid Self-Healing, Antioxidant and Antibacterial Nanocellulose-Tannin Hydrogels Formed via Metal-Ligand Coordination for Drug Delivery and Wound Dressing[J]. *Industrial Crops & Products*, 2024, 208: 117876.
- [52] LIU X Y, HE X, YANG B, et al. Dual Physically Cross-Linked Hydrogels Incorporating Hydrophobic Interactions with Promising Repairability and Ultrahigh Elongation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(3): 2008187.
- [53] FANG G H, YANG X W, CHEN S M, et al. Cyclodextrin-Based Host-Guest Supramolecular Hydrogels for Local Drug Delivery[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 454: 214352.
- [54] LI P Q, ZONG H J, LI G F, et al. Building a Poly(Amino Acid)/Chitosan-Based Self-Healing Hydrogel via Host-Guest Interaction for Cartilage Regeneration[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2023, 9(8): 4855–4866.
- [55] BASHIR S, HINA M, IQBAL J, et al. Fundamental Concepts of Hydrogels: Synthesis, Properties, and Their Applications[J]. *Polymers*, 2020, 12(11): 2702.
- [56] 王海松, 赵亚丽, 杜健, 等. 生物质基可降解果蔬保鲜包装材料的制备及应用[J]. *包装学报*, 2023, 15(1): 1–11.  
WANG Haisong, ZHAO Yali, DU Jian, et al. Preparation and Application of Biomass-Based Biodegradable Fruit and Vegetable Preservation Packaging Materials[J]. *Packaging Journal*, 2023, 15(1): 1–11.
- [57] ALMASI H, JAHANBAKHS OSKOUIE M, SALEH A. A Review on Techniques Utilized for Design of Controlled Release Food Active Packaging[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2021, 61(15): 2601–2621.
- [58] ZHAO Y L, ZHOU S Y, XIA X D, et al. High-Performance Carboxymethyl Cellulose-Based Hydrogel Film for Food Packaging and Preservation System[J].

- International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 223: 1126–1137.
- [59] HUANG Y, LIU J N, LI Z C, et al. Antibacterial Film Based on  $\kappa$ -Carrageenan with Benzyl Isothiocyanate- $\beta$ -Cyclodextrin Inclusion Complex: Characterization and Application in Chicken Preservation[J]. Food Hydrocolloids, 2023, 145: 109063.
- [60] DU H Y, SUN X L, CHONG X N, et al. A Review on Smart Active Packaging Systems for Food Preservation: Applications and Future Trends[J]. Trends in Food Science & Technology, 2023, 141: 104200.
- [61] LU P, YANG Y, LIU R, et al. Preparation of Sugarcane Bagasse Nanocellulose Hydrogel as a Colourimetric Freshness Indicator for Intelligent Food Packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 249: 116831.
- [62] MA L, LONG T, YUAN S D, et al. A pH-Indicating Smart Tag Based on Porous Hydrogel as Food Freshness Sensors[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2023, 647: 32–42.
- (责任编辑: 邓光辉)

## Preparation of Self-Healing Hydrogels and Application in Food Packaging

XU Lijian, WANG Zengsheng, TANG Zengmin, YANG Pingping

( College of Life Science Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** Hydrogels have received increasing attention in the field of food packaging due to their high ductility and good biocompatibility. However, as a soft material, the hydrogel is susceptible to damage caused by external factors during transportation, handling and storage, posing a great threat to food safety. Self-healing hydrogels, the smart hydrogels that can be restored to their original structure and function after physical damage, can effectively solve the above problems. The repair mechanism and preparation method of self-healing hydrogels were reviewed based on reversible covalent cross-linking and reversible non-covalent cross-linking by introducing their potential applications in the field of food packaging, and finally the existing problems and future development direction of self-healing hydrogels were summarized.

**Keywords:** hydrogel; self-healing; reversible covalent; reversible non-covalent; food packaging