

## 纳米纤维素基水凝胶的制备及其在传感器中的应用进展

丁梓译 金浩天 马晓帆 蒋少华\* 段改改\*

(南京林业大学 材料科学与工程学院 南京 210037)

**摘要:** 随着国家“双碳”战略的提出, 可持续、可再生的原材料正在受到广泛的关注。作为地球上分布广泛的天然资源, 纳米纤维素具有可再生、可生物降解、较好的热稳定性等特性。纳米纤维素表面富含的羟基使其成为制备水凝胶的理想材料。重点介绍了几种热门的纳米纤维素基水凝胶的制备方法, 及其在传感器中的应用。研究表明, 目前纳米纤维素基水凝胶的制备已存在相对环境友好的生产方法, 纳米纤维素基水凝胶的传感性能在力学性能、灵敏度、稳定性、回收率等方面表现出优于通过常规传统材料制备的传感器, 在解决成本问题后具有广阔的使用前景。

**关键词:** 纳米纤维素; 水凝胶; 交联; 传感; 制备

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 0258-3283(2023)06-0061-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2023.0058

**Recent Progress of Nanocellulose Hydrogels: Preparation Strategies and Application in Sensors** DING Zi-yi, JIN Hao-tian, MA Xiao-fan, JIANG Shao-hua\*, DUAN Gai-gai\* (College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forest University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** With the development of the national “dual carbon” strategy, sustainable and renewable raw materials are receiving widespread attention. As a naturally and widely distributed resource on the earth, nanocellulose has the advantages of renewability, biodegradability, and good thermal stability. The rich hydroxyl groups on the surface of nanocellulose make it an ideal material for preparing hydrogels. In this review, the preparation strategies of several popular nanocellulose-based hydrogels and applications in sensors was focused. Present investigations indicated that nanocellulose-based hydrogels can be prepared with a relatively environmentally friendly way, and have better sensing properties in terms of mechanical properties, sensitivity, stability, and recovery than those traditional materials-based sensors. After solving the cost issues, the nanocellulose-based sensors will possess broad application prospects in the future.

**Key words:** nanocellulose; hydrogel; crosslinking; sensor; preparation

从天然纤维素中提取出来的纳米纤维素是一种天然、可再生的纳米尺度的一维或多维材料<sup>[1]</sup>。纳米纤维素来源十分广泛, 可从地球上很多可再生的聚合物中分离出来, 是一种环境友好的材料。纳米纤维素根据其长度可被分为纳米纤维素晶(CNCs)与纳米纤维素纤丝(CNFs)。常见的纳米纤维素制备方式有化学法、机械法、化学预处理-机械法、酶预处理-机械法等<sup>[2-4]</sup>。根据所需纤维素的性状, 利用不同的处理方式可对纳米纤维素纤丝或纳米纤维素晶进行修饰, 从而使其获得理想的性能<sup>[5-6]</sup>。

水凝胶是一种具有三维网络结构亲水聚合物, 其拥有着高吸水性、良好的生物相容性, 常被用于医学、传感检测、可穿戴设备等领域<sup>[7-10]</sup>。随着医学的进步和时代的发展, 人类的平均寿命的延长, 人口爆炸式增长, 对资源的消耗也显著的增加。因此基于可再生、环境友好的资源制备的水

凝胶的探索逐渐受到了社会的关注。天然纤维素经过不同的处理方式, 可得到理想性能的纳米纤维素<sup>[11]</sup>。纳米纤维素本身拥有着可再生、可生物降解、良好的力学性能、较好的生物相容性、低的热延展性和低密度等特性<sup>[12]</sup>, 是用于合成水凝胶的理想材料。纳米纤维素尽管价格较为昂贵, 但是在三维细胞培养、药物传输、组织工程、传感检测中有着一定的优势(图1)<sup>[7, 13]</sup>。

收稿日期: 2023-02-05; 网络首发日期: 2023-04-06

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK201903123)。

作者简介: 丁梓译(2002-), 男, 江苏泰州人, 本科生, 主要研究方向为木材科学与工程。

通讯作者: 段改改, E-mail: duangaigai@njfu.edu.cn; 蒋少华, E-mail: shaohua.jiang@njfu.edu.cn。

引用本文: 丁梓译, 金浩天, 马晓帆, 等. 纳米纤维素基水凝胶的制备及其在传感器中的应用进展[J]. 化学试剂, 2023, 45(6): 61-68。



Fig.1 Advantages of nanocellulose-based hydrogels

目前纳米纤维素基水凝胶的制备方式从机理上可大致分为物理交联与化学交联两大类<sup>[14-16]</sup>。物理交联是通过如范德华力等可逆的物理相互作用而形成的,其力学性能与阻隔性能相比强化前有所提高,对环境友好。化学交联是通过引入共价键等强相互作用力组成聚合物水凝胶网络,其性能相比物理交联法更强,成本更加低廉,并且可进一步实现自修复的能力。在实际生物医学应用中,两种交联法都展现出了巨大的潜力。

基于纳米纤维素基水凝胶的传感器在压力与应变检测、pH 检测、湿度检测等领域有着远优于同类产品的优势。Hu 等<sup>[9]</sup>研究发现,纳米纤维素基水凝胶的传感器作为压力与应变传感器,在低温下依然能够表现出快速、可靠、可逆、无滞后现象的稳定性和耐用性。同时,Siripongpreda 等<sup>[17]</sup>研究发现,作为 pH 与葡萄糖传感器,水凝胶表现出较高的可靠性、高回收率的特性,展示了其应用于在可穿戴设备上的可能性。此外,Fu 等<sup>[18]</sup>研究发现,作为湿度传感器,经水凝胶覆盖的 SMF 表现出远优于竞品的高灵敏度以及高重复性。

## 1 纳米纤维素基水凝胶的制备策略

### 1.1 物理交联

#### 1.1.1 低温聚合交联法

低温聚合交联法是指通过低温处理,使得纳米纤维素在极低的温度中进行聚合(如液氮)。在每个冷冻-融化的循环中,纳米纤维素都经历了冷冻、储存、解冻三个阶段。Butylina 等<sup>[19]</sup>已经证明这三个阶段中的任何一个阶段,纳米纤维素间都可以形成氢键(表 1)。因此冻融循环次数与水凝胶的机械强度、热稳定性呈正相关(表 1)。由于其没有有机溶剂与化学交联剂的加入,因此这

种方法所制备的纳米纤维素基水凝胶在原料的选择是绿色可靠的。然而,此法由于需要经历多次解冻的阶段,因此也需要消耗大量能源。

表 1 PVA 和 PVA/CNC1 的再水合水凝胶在 50% 压缩应变水平下的机械性能<sup>[19]</sup>

Tab.1 Mechanical properties of rehydrated hydrogels of PVA and PVA/CNC1 at 50% compressive strain level<sup>[19]</sup>

组分	冻融循环次数	$E_{50\%}$ /kPa		$\sigma_{50\%}$ /kPa	
		预状态	再水合	预状态	再水合
PVA5	3	11.0 (0.4)	53.3 (6.4)	2.1 (0.2)	6.9 (0.8)
PVA5/CNC1	3	16.0 (1.5)	73.0 (12.3)	2.2 (0.2)	14.9 (1.4)
PVA5	5	12.0 (1.9)	85.5 (6.8)	2.2 (0.4)	15.2 (0.7)
PVA5/CNC1	5	13.9 (3.2)	89.0 (16.8)	2.1 (0.4)	15.8 (1.2)

#### 1.1.2 粒子辐照法

利用高能粒子(如  $\beta$  粒子、 $\gamma$  射线或者 X 射线等)的电离辐射完成的交联方式被称作辐照交联法(图 2)<sup>[20]</sup>。这种方法通过高能粒子轰击分子中活泼的基团产生自由基,从而实现自由基聚合<sup>[21]</sup>。与传统的物理交联法相比,辐照交联法更加快速、反应条件更加温和,其化学交联的特性展现出远优于传统物理交联法的溶胀能力。其与传统的化学交联法相比,无需额外的交联剂<sup>[22]</sup>,因此更加环保,由于其本身是通过物理方法进行交联,因此在一定条件下可以解交联。此法很好的平衡了化学交联法和物理交联法的优劣势。Chen 等<sup>[23]</sup>使用电子束将氧化石墨烯接枝到细菌纤维素/聚丙烯酸,在提高纳米纤维素机械性能的

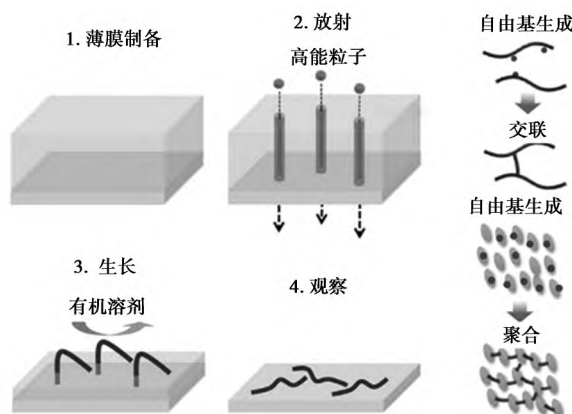
图 2 高能粒子辐照交联示意图<sup>[20]</sup>

Fig.2 Schematic representation of high-energy particle irradiation cross-linking method<sup>[20]</sup>

同时,保留了一定的溶胀能力,提高了生物相容性。辐照交联法往往在分子末端展现出晶格缺陷,这些晶格缺陷增强了水凝胶通过氢键连接与吸收水分的能力<sup>[24]</sup>。

### 1.1.3 相转换法

相转换法通过相位转换,将聚合物在没有化学交联剂的情况下从液态转化为固态<sup>[25]</sup>。此法已被广泛应用于含有无机盐的有机溶剂或离子试

剂中制备非木质生物的纤维素水凝胶。在制备过程中,将纤维素溶液浇铸在支撑层上,然后浸入含有反溶剂或非溶剂(例如乙醇、水和异丙醇)的凝固浴中(图 3)。由于纤维素的沉淀是通过溶剂和非溶剂的交换而发生的,因此聚合物的类型、浓度、浇注溶剂、添加剂、蒸发时间、温度、湿度、膜的厚度、凝固浴的成分和温度以及后处理等参数都可以显著影响水凝胶的性能和形态<sup>[26, 27]</sup>。

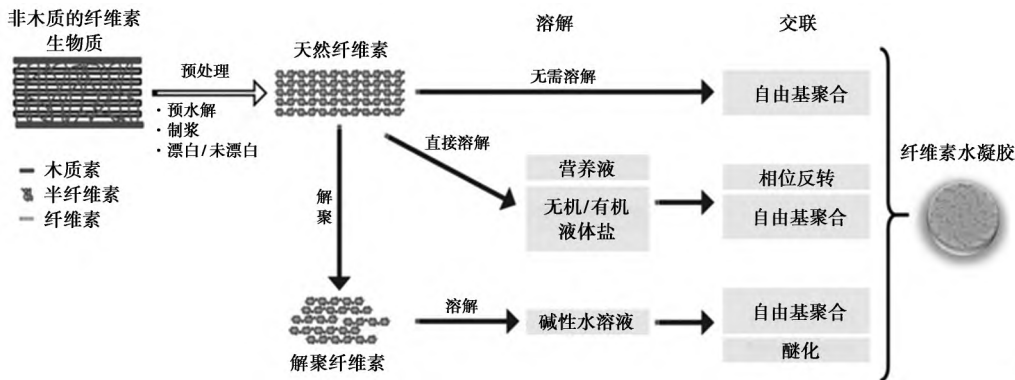


图 3 制备非木质纤维素基水凝胶的一般步骤<sup>[25]</sup>

Fig.3 Common steps for hydrogel development in non-wood biomass<sup>[25]</sup>

## 1.2 化学交联

### 1.2.1 水溶液聚合法

因为其简便、低成本、可用反应温度控制等优势,水溶液聚合法已经被广泛的用于聚合纳米纤维素纤维和纳米纤维素晶<sup>[28, 29]</sup>。基于不同的机理,链增长聚合可以分为三类,即自由基聚合、受控自由基与活性自由基聚合、阴阳离子聚合<sup>[22]</sup>。

自由基聚合是从基团被物理或化学方法等活化后产生自由基开始的,随后进行单体与自由基的交联(图 4)<sup>[28]</sup>。受控与活性自由基聚合可以延长几秒甚至几小时传播自由基的时间,这使得其可制备出符合预期结构、组成、功能的生物聚合物<sup>[30-32]</sup>。阴阳离子聚合因为其在水相敏感的特性,使其不经常应用于水溶液聚合<sup>[22]</sup>。

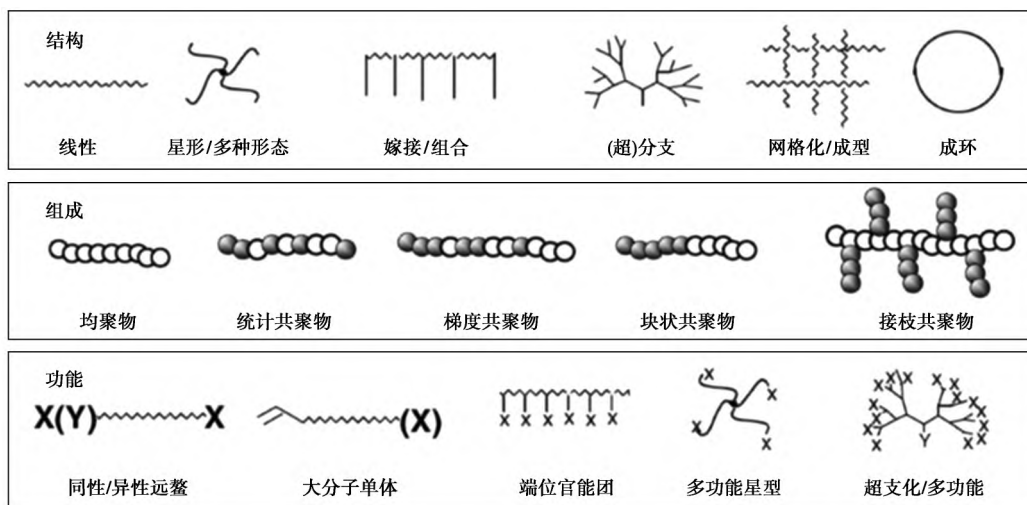


图 4 聚合物的预期结构、组成、功能示意图<sup>[28]</sup>

Fig.4 Schematic diagram of the expected structure, composition and function of the polymer<sup>[28]</sup>

### 1.2.2 反向悬浮聚合法

几乎所有亲水性单体都可以利用反向悬浮聚

合法进行聚合<sup>[29]</sup>。此法在聚合过程中会形成水相和有机相。水相含有聚合单体和交联剂,会被

均匀地分散在有机相中,形成所需直径的球形颗粒,与有机相充分接触从而交联。此法在缓释体系中十分受推崇,利用此法生产出的产品的形状和大小与缓释体系是否易被凝胶堵塞有很强的关联(图 5)<sup>[33]</sup>。Basu 等<sup>[34,35]</sup>使用  $\text{Ca}^{2+}$  与通过 TEMPO

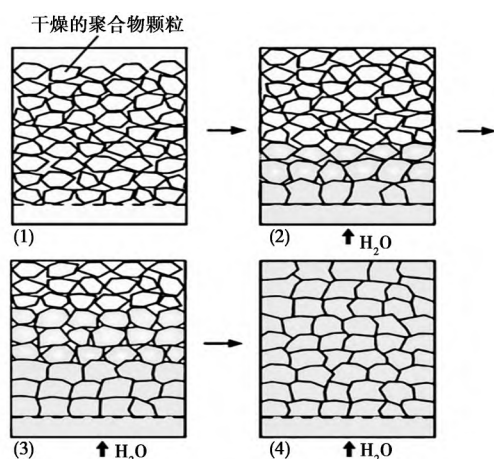


图 5 缓释体系被凝胶堵塞的示意<sup>[33]</sup>

Fig.5 Schematic diagram of slow release system blocked by gel<sup>[33]</sup>

氧化制备了高度负电荷的纳米纤维素交联,表明了其在生物缓释体系中应用的可能性。然而,此法生产过程中使用的有机溶剂通常不易被去除。因此与前者相比,反向悬浮聚合更加复杂,成本更高。

### 1.3 其他新兴交联法

利用化学方法进行轻度的表面预处理,利用物理方式进行交联,可极大地降低在生产过程中物理交联所需要的能耗,提高物理交联的效率,甚至可制备出有更好机械性能的双交联超强水凝胶<sup>[36]</sup>。王颖等<sup>[37]</sup>利用胶束-离子双物理交联法制备导电水凝胶,表现出有良好的力学性能、抗疲劳性能与导电性。利用生物技术,可对传统的物理或者化学交联进行优化,使得纳米纤维素基水凝胶在生产和使用的过程中表达出对生物的选择性<sup>[38-41]</sup>。利用新兴的表面改性技术、交联剂或溶剂,可生产改良理化性质的水凝胶,在生物降解的同时,也大幅降低了成本<sup>[42]</sup>。因为较低的能耗与较少环境污染,此类方法在生产纳米水凝胶方面是非常有使用前景的。各种不同交联方法制备纳米纤维素水凝胶的特点总结如表 2 所示。

表 2 不同交联方法制备纳米纤维素水凝胶的特点<sup>[43-45]</sup>

Tab.2 Characteristics of nanocellulose hydrogels prepared by different crosslinking methods<sup>[43-45]</sup>

交联机理	交联类型	交联剂种类	成本工艺	可能的优缺点	凝胶性能
物理交联	低温聚合	—	成本高 工艺复杂	可调节水凝胶性能 能耗较高	性能较差
	辐照交联法	—	成本较高 工艺较复杂	可控制交联程度 设备价格较高,工业化生产存在阻碍	性能较好
	相转换法	—	成本较高 工艺简单	可灵活调节水凝胶性能	性能较差
化学交联	水溶液聚合	环氧氯丙烷、戊二醛、二乙烯砜、(聚)乙二醇缩水甘油醚等	成本低 工艺简单	可以根据预期的需求更改化合物基团 交联剂一般会产生环境污染	性能好
	反相悬浮聚合	双丙烯酰胺、二甲基丙烯酸乙二醇酯、邻苯二甲酸二丙烯酸酯等	成本较低 工艺较简单	适合缓释体系 有机溶剂不易去除	性能好
其他交联法	—	—	成本高 工艺复杂	避免当前交联方式的缺点 研究较少、技术不成熟	—

## 2 纳米纤维素基水凝胶在传感器中的应用

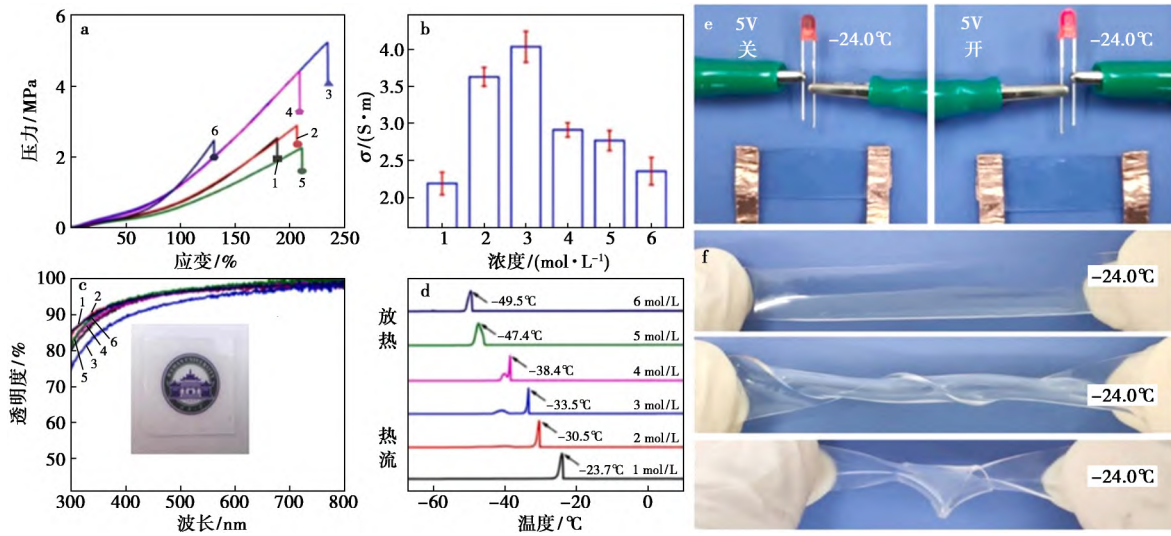
### 2.1 压力应变传感器

利用纳米纤维素基易变形、可恢复的特性可将其制作为压力传感器<sup>[9]</sup>。如图 6 所示,NaCl 浓度为 3.0 mol/L 时制备的高导电率纤维素/NaCl 水凝胶(CNH-3)使其在柔性和导电装置中具有巨大的应用前景。CNH-3 在低温下拥有极高的机械稳定性,抗拉强度为 5.2 MPa,断裂伸长率为 235%,电导率为 4.03 S/m,在 550 nm 的厚度下超过 94% 的透光率,温度下限为 -33.5 °C (图 6)。

研究表明,CNH-3 作为压力与应变传感器在低温下依然能够表现出快速、可靠、可逆、无滞后现象的稳定性和耐用性。

### 2.2 pH 与葡萄糖传感器

利用细菌纤维素(BC)/羧甲基纤维素(CMC)制作的水凝胶拥有高度的生物相容性,其所得的 BC/CMC 水凝胶的结晶度、热降解、抗拉强度、生物相容性与 BC 十分相似,因此加入溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)指示剂后,可用于人体体液的 pH 检测(图 7、8)<sup>[17]</sup>。BC/CMC 在用于



曲线 1~6 的 NaCl 浓度分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mol/L

图 6 (a) 具有不同 NaCl 浓度的 CNH 的拉伸应力-应变曲线; (b) 室温下具有不同 NaCl 浓度的 CNH 的离子电导率; (c) 具有不同 NaCl 浓度的 CNH 的透光率, 插图显示了室温下的 CNH-3; (d) 具有不同 NaCl 浓度的 CNH 的 DSC 曲线; (e) CNH-3 在 -24 °C 下有 (左) 和无 (右) 电压的导电性能; (f) CNH-3 在 -24 °C 的照片<sup>[9]</sup>

**Fig.6** (a) Tensile stress-strain curves of CNHs with various NaCl concentrations (b) Ionic conductivity of CNHs with various NaCl concentrations at room temperature (c) Light transmittance of CNHs with various NaCl concentrations. The inset photograph shows CNH-3 at room temperature (d) DSC curve of CNHs with various NaCl concentrations (e) Conductive performance of CNH-3 at -24 °C with (left) and without (right) voltage, (f) Photograph of CNH-3 at -24 °C<sup>[9]</sup>

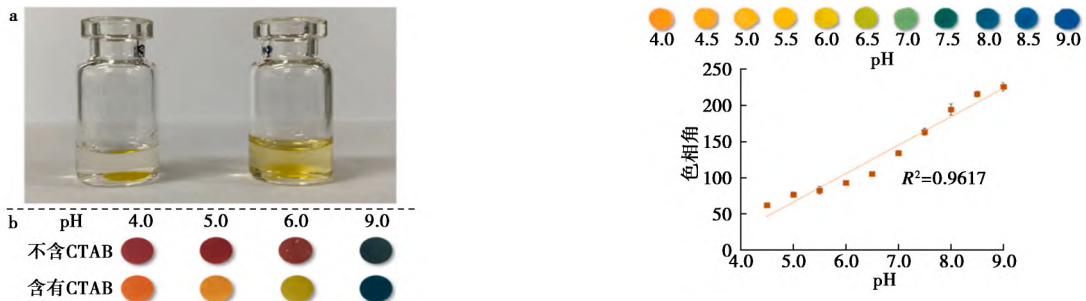


图 7 (a) 用 BC/CMC 基 pH 传感器有 (左) 无 (右) CTAB 人工汗液浸泡后的外观和 (b) BC/CMC 基 pH 传感器在有 CTAB 的情况下制备后的颜色变化使用不同的 pH 缓冲液<sup>[17]</sup>

**Fig.7** (a) Appearance of artificial sweat after soaking with a BC/CMC based pH sensor prepared (Left) with and (Right) without CTAB and (b) color changes of BC/CMC-based pH sensor prepared without and with CTAB after being tested with different pH buffers<sup>[17]</sup>

检测 pH 与葡萄糖时, 色彩角度在一定区间内呈线性关系。在检测 pH 上, BC/CMC 所需的样品量极少, 且能在 pH 4.0~9.0 的条件下变色, 其宽广的变色范围使得其能够检测汗水、尿液、眼泪、唾液等体液。在检测加标葡萄糖的人造汗液样品

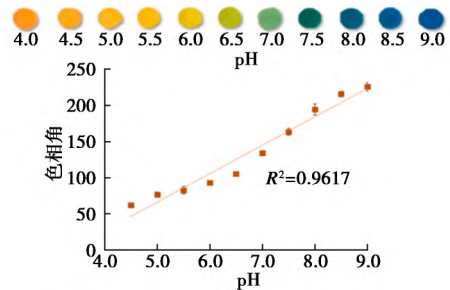


图 8 基于 BC/CMC 的 pH 传感器在 4.0~9.0 的 pH 范围内的标准色图和校准图<sup>[17]</sup>

**Fig.8** Standard color chart and a calibration plot of the BC/CMC-based pH sensor over a pH range of 4.0~9.0<sup>[17]</sup>

时, BC/CMC 水凝胶表现出的较高的可靠性、高回收率的特性, 展示了其应用于在可穿戴设备上的可能性。

### 2.3 湿度传感器

在单模光纤 (SMF) 表面覆盖水凝胶, 可制造光纤相对湿度传感器 (FORHS) 以检测环境湿度 (图 9)<sup>[18]</sup>。数据表明, 覆盖厚度约 60 μm 的水凝胶, 在相对湿度为 45%~80% 的环境中, FORHS 表现出远优于 PVA 薄膜和氧化石墨烯的高灵敏度 (4.7 dB) 以及高重复性 (置信因子 R=0.98)。

所生产出的 FORHS 还具有可远程在线测量、抗电磁干扰等特点。

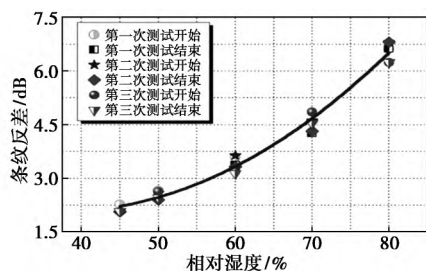
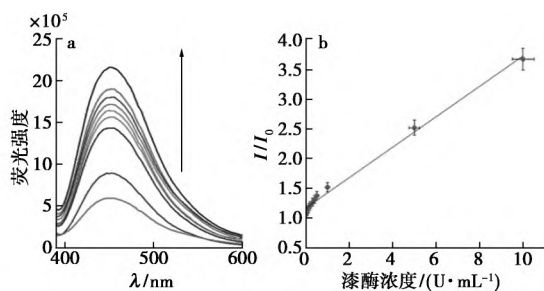


图 9 三项加湿除湿试验过程中条纹反差与相对湿度的关系<sup>[18]</sup>

Fig.9 Relationships between fringe contrast and relative humidity in the processes of humidification and dehumidification for three tests<sup>[18]</sup>

## 2.4 生物酶传感器

Ruiz-palomero 等<sup>[46]</sup> 提出使用含有石墨烯量子点(GQD)的纳米纤维素基(NC)水凝胶用于检测漆酶。该方法的原理是检测荧光信号,与传统的检测漆酶活性的方法相比,可以避免环境参数对检测结果的影响。同时,凝胶基质提高了石墨烯量子点的稳定性,表明其应用于储存和回收酶的可能性。该荧光传感器对检测漆酶有较低的检出限(0.048 U/mL),同时具有高回收率(86.2%~94.1%)。



a 中曲线由下到上依次为 10、5、1、0.5、0.4、0.3、0.2、0.15 U/mL 和 S<sub>N</sub>-GQDs@NC; b 中校准后的函数为  $y = 0.2506x + 1.2079$  ( $R^2 = 0.997$ )

图 10 (a) GQDs/NC 水凝胶在不同浓度酶的情况下的荧光光谱和 (b) 开发的检测漆酶浓度的校准图<sup>[46]</sup>

Fig.10 (a) Fluorescence spectra of the GQDs/NC hydrogels in absence and presence of different concentrations of the enzyme and (b) the calibration graph of the developed sensing methodology<sup>[46]</sup>

## 3 结论与展望

本文总结了纳米纤维素基水凝胶几种目前可行的制备方式及其在传感领域的应用。通过对水

凝胶的生产原理进行分析,从产品性能、绿色生产、成本工艺等角度比较了不同生产方式之间的优劣。通过将纳米纤维素基水凝胶传感器与其他传感器进行对比,显示出纳米纤维素基水凝胶传感器在压力与应变检测、pH 检测、湿度检测等领域的优势。

作为一种新型绿色材料,纳米纤维素基水凝胶近些年来受到了广泛的关注。随着越来越多研究与资金的投入,纳米纤维素基水凝胶正被开发出更多的功能,如:利用纳米纤维素易于表面改性的特性,对材料表面进行修饰,可开发出理想功能的材料;利用纳米纤维素分子量不同的特性,分子链较短、力学性能强的 CNC 适合用于加强水凝胶的力学性质,以增加韧性;分子链较长、有一定塑性的 CNF 可用于制备柔性凝胶,提升水凝胶的形变能力,以应用于可穿戴设备。

然而,由于天然纤维素自然生长的特性,其在批量生产时必然会存在批次间的差异。这个问题限制了纳米纤维素的规模化生产,导致了过于高昂的加工成本,进一步限制了其应用的范围。针对不同批次的木材或其他植物原料加工前进行不同程度的预处理,使得整体的原料在质量可控的范围,可减少规模化生产的阻力。因此可见,努力缩小甚至消除不同批次间的差异是提高工业化生产效率、降低生产成本的一种可行的解决方案。而这需要对木材甚至植物科学进行更加深入的研究,对天然纤维素原料生长到成品的全过程拥有更加深刻的理解。

## 参考文献:

- [1] BRINCHI L, COTANA F, FORTUNATI E, et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: Technology and applications [J]. *Carbohydr. Polym.* 2013, **94**(1): 154-169.
- [2] 陈礼辉,曹石林,黄六莲,等.竹纤维素的制备及其功能化材料研究进展[J]. *林业工程学报*, 2021, **6**(4): 1-13.
- [3] 王雷,楼雨寒,董志函,等.水合金属盐低共熔溶剂室温溶解纤维素的分子动力学机制[J]. *林业工程学报*, 2022, **7**(4): 64-71.
- [4] 余燕燕,李以琳,楼雨寒,等.低共熔溶剂解离木纤维时木质素缩合对纤维素酶解的影响[J]. *林业工程学报*, 2021, **6**(6): 101-108.
- [5] SANO K, ISHIDA Y, AIDA T. Synthesis of anisotropic hydrogels and their applications [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*,

- 2018 **57**( 10 ): 2 532-2 543.
- [6] KEPLINGER T ,CABANE E ,BERG J K ,et al. Smart hierarchical bio-based materials by formation of stimuli-responsive hydrogels inside the microporous structure of wood [J]. *Adv. Mater. Inter.* 2016 **3**( 16 ): 1 600-233.
- [7] HOFFMAN A S. Hydrogels for biomedical applications [J]. *Adv. Drug Deliver. Rev.* 2002 **54**( 1 ): 3-12.
- [8] WANG Q ,PAN X ,GUO J ,et al. Lignin and cellulose derivatives-induced hydrogel with asymmetrical adhesion , strength and electriferous properties for wearable bioelectrodes and self-powered sensors [J]. *Chem. Eng. J.* 2021 , **414**: 128-903.
- [9] HU Y ,ZHANG M ,QIN C ,et al. Transparent ,conductive cellulose hydrogel for flexible sensor and triboelectric nanogenerator at subzero temperature [ J ]. *Carbohydr. Polym.* 2021 **265**: 118-078.
- [10] ZHAO L ,REN Z ,LIU X ,et al. A multifunctional ,self-healing ,self-adhesive ,and conductive sodium alginate/ poly( vinyl alcohol) composite hydrogel as a flexible strain sensor [J]. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2021 **13**( 9 ): 11 344-11 355.
- [11] 李佩燚 ,雷镐哲 ,简博星 ,等. DES/TEMPO 法制备纳米纤维素及其性能研究 [J]. *陕西科技大学学报* , 2022 **40**( 1 ): 25-30; 64.
- [12] KLEMM D ,HEUBLEIN B ,FINK H P ,et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2005 **44**( 22 ): 3 358-3 393.
- [13] YANG X ,AN C ,LIU S ,et al. Soft artificial bladder detrusor [J]. *Adv. Healthc. Mater.* 2018 **7**( 6 ): e1 701-014.
- [14] ZAINAL S H ,MOHD N H ,SUHAILI N ,et al. Preparation of cellulose-based hydrogel: A review [J]. *J. Mater. Res. Technol.* 2021 **10**: 935-952.
- [15] 陈敏智 ,董玥 ,周晓燕. 各向异性纳米纤维素基水凝胶的制备及应用进展 [J]. *林业工程学报* ,2022 , **7**( 3 ): 20-30.
- [16] 黄彪 ,林凤采 ,唐丽荣 ,等. 功能性纤维素基水凝胶材料及其应用研究进展 [J]. *林业工程学报* ,2022 , **7**( 2 ): 1-13.
- [17] SIRIPONGPREDTA T ,SOMCHOB B ,RODTHONGKUM N ,et al. Bacterial cellulose-based re-swellaable hydrogel: Facile preparation and its potential application as colorimetric sensor of sweat pH and glucose [J]. *Carbohydr. Polym.* 2021 **256**: 117-506.
- [18] FU X ,JI H ,LIU X ,et al. Lignin-containing fibers extraction and hydrogel preparation for fiber-optic relative humidity sensor fabrication [J]. *Ind. Crops Prod.* ,2021 , **173**: 114-112.
- [19] BUTYLINA S ,GENG S ,OKSMAN K. Properties of as-prepared and freeze-dried hydrogels made from poly( vinyl alcohol) and cellulose nanocrystals using freeze-thaw technique [J]. *Eur. Polym. J.* 2016 **81**: 386-396.
- [20] HORIO A ,SAKURAI T ,KAYAMA K ,et al. Remarkable effect of halogenation of aromatic compounds on efficiency of nanowire formation through polymerization/ crosslinking by high-energy single particle irradiation [J]. *Radiat. Phys. Chem.* 2018 **142**: 100-106.
- [21] NI J ,TENG N ,CHEN H ,et al. Hydrolysis behavior of regenerated celluloses with different degree of polymerization under microwave radiation [J]. *Bioresour. Technol.* , 2015 **191**: 229-233.
- [22] MAITRA J ,SHUKLA V K. Cross-linking in hydrogels— A review [J]. *Am. J. Polym. Sci.* 2014 **4**( 2 ): 25-31.
- [23] CHEN X Y ,LOW H R ,LOI X Y ,et al. Fabrication and evaluation of bacterial nanocellulose/ poly ( acrylic acid) /graphene oxide composite hydrogel: Characterizations and biocompatibility studies for wound dressing [J]. *J. Biomed. Mater. Res. B* 2019 **107**( 6 ): 2 140-2 151.
- [24] THOMAS S P ,ALGHAMDI M N. Chitosan composites with nanohydroxyapatite prepared by wet chemical reaction along with microwave irradiation: Permeability and swelling aspects [J]. *Polym. Composite.* ,2018 **39**( 3 ): 718-729.
- [25] WONG L C ,LEH C P ,GOH C F. Designing cellulose hydrogels from non-woody biomass [J]. *Carbohydr. Polym.* 2021 **264**: 118-036.
- [26] HOLDA A K ,VANKELECOM I F J. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes [J]. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015 **132**( 27 ): 42-130.
- [27] ASTRINI N ,ANAH L ,HARYONO A. Crosslinking parameter on the preparation of cellulose based hydrogel with divinylsulfone [J]. *Procedia Chem.* ,2012 **4**: 275-281.
- [28] ZHOU C ,WU Q ,ZHANG Q. Dynamic rheology studies of in situ polymerization process of polyacrylamide-cellulose nanocrystal composite hydrogels [J]. *Colloid. Polym. Sci.* 2011 **289**( 3 ): 247-255.
- [29] MASCHERONI E ,RAMPAZZO R ,ORTENZI M A ,et al. Comparison of cellulose nanocrystals obtained by sulfuric acid hydrolysis and ammonium persulfate ,to be used as coating on flexible food-packaging materials [J]. *Cellulose* 2016 **23**( 1 ): 779-793.
- [30] BRAUNECKER W A ,MATYJASZEWSKI K. Controlled/ living radical polymerization: Features , developments , and perspectives [J]. *Prog. Polym. Sci.* 2007 **32**( 1 ): 93-146.

- [31] PYUN J ,MATYJASZEWSKI K. Synthesis of nanocomposite organic/inorganic hybrid materials using controlled/“living” radical polymerization [J]. *Chem. Mater.* 2001 **13**( 10) : 3 436-3 448.
- [32] 况培培,张一静,陈莹,等.木质素复合氧化石墨烯导电水凝胶制备及性能[J].林业工程学报,2022,7(4):93-99.
- [33] WACK H ,ULBRICHT M. Method and model for the analysis of gel-blocking effects during the swelling of polymeric hydrogels [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* ,2007 ,**46**( 1) : 359-364.
- [34] BASU A ,LINDH J ,ÅLANDER E ,et al. On the use of ion-crosslinked nanocellulose hydrogels for wound healing solutions: Physicochemical properties and application-oriented biocompatibility studies [J]. *Carbohydr. Polym.* 2017 **174**: 299-308.
- [35] BASU A ,STRØMME M ,FERRAZ N. Towards tunable protein-carrier wound dressings based on nanocellulose hydrogels crosslinked with calcium ions [J]. *Nanomaterials* 2018 **8**( 7) : 550.
- [36] ZHAO D ,HUANG J ,ZHONG Y ,et al. High-strength and high-toughness double-cross-linked cellulose hydrogels: A new strategy using sequential chemical and physical cross-linking [J]. *Adv. Funct. Mater.* , 2016 ,**26**( 34) : 6 279-6 287.
- [37] 王颖,刘璨,吴江渝.胶束、离子双物理交联导电水凝胶的性能研究[J].特种橡胶制品,2022,43(3):69-73.
- [38] SPERINDE J J ,GRIFFITH L G. Control and prediction of gelation kinetics in enzymatically cross-linked poly ( ethylene glycol) hydrogels [J]. *Macromolecules* ,2000 ,**33**( 15) : 5 476-5 480.
- [39] SPERINDE J J ,GRIFFITH L G. Synthesis and characterization of enzymatically-cross-linked poly ( ethylene glycol) hydrogels [J]. *Macromolecules* ,1997 ,**30**( 18) : 5 255-5 264.
- [40] MIYATA T. Preparation of an antigen-sensitive hydrogel using antigen-antibody bindings [J]. *Macromolecules* , 1999 **32**( 6) : 2 082-2 084.
- [41] MIYATA T ,ASAMI N ,URAGAMI T. A reversibly antigen-responsive hydrogel [J]. *Nature* ,1999 **399**( 6 738) : 766-769.
- [42] LI S ,CHEN G. Agricultural waste-derived superabsorbent hydrogels: Preparation ,performance ,and socio-economic impacts [J]. *J. Cleaner Prod.* 2020 **251**: 119 669.
- [43] MOHANA R K ,PADMANABHA R M. Synthesis of novel superabsorbing copolymers for agricultural and horticultural applications [J]. *Polym. Int.* ,2001 **50**( 8) : 946-951.
- [44] CHA G D ,LEE W H ,LIM C ,et al. Materials engineering ,processing ,and device application of hydrogel nanocomposites [J]. *Nanoscale* , 2020 ,**12**( 19) : 10 456-10 473.
- [45] AHMED E M. Hydrogel: Preparation ,characterization , and applications: A review [J]. *J. Adv. Res.* 2015 **6**( 2) : 105-121.
- [46] RUIZ-PALOMERO C ,BENÍTEZ-MARTÍNEZ S ,SORIANO M L ,et al. Fluorescent nanocellulosic hydrogels based on graphene quantum dots for sensing laccase [J]. *Anal. Chim. Acta* 2017 **974**: 93-99.