

·综述·

纤维素基水凝胶研究进展

宁良允¹ 蒋军^{1*} 张代晖^{2*}

(1. 南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037; 2. 中国林业科学研究院, 林产化学工业研究所, 国家林业和草原局林产化学工程重点实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042)

摘要: 纤维素基水凝胶是一种基于天然高分子纤维素的三维网络亲水性聚合物, 具有良好的生物相容性、高保水性、生物可降解性等特性。随着绿色低碳化发展理念的提出, 可持续的天然聚合物材料已成为研究热点。纤维素基水凝胶作为天然聚合物的代表, 在软材料领域备受关注。本文总结了纤维素基水凝胶的交联制备方法, 主要有物理交联和化学交联。据此, 介绍了纤维素基复合水凝胶在生物医药、柔性电子、食品工业、环境保护和生物工程等5个领域的功能化应用。随着研究不断深入, 纤维素基水凝胶将在未来更多领域具备广阔的应用前景。

关键词: 纤维素; 水凝胶; 物理交联; 化学交联; 功能化应用

Research Progress of Cellulose-based Hydrogels

NING Liang-yun¹, JIANG Jun^{1*}, ZHANG Dai-hui^{2*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;
2. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Key Lab. of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration, Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Chinese Academy of Forestry, Nanjing 210042, China)

Abstract: Cellulose-based hydrogels are three-dimensional hydrophilic polymers derived from the natural polymer cellulose. They exhibit excellent biocompatibility, high water retention, and biodegradability. With the growing emphasis on green and low-carbon development, sustainable natural polymer materials have become a research hotspot. As a representative of natural polymers, cellulose-based hydrogels have garnered significant attention in the field of soft materials. This paper summarizes the preparation methods of cellulose-based hydrogels, which mainly include physical and chemical crosslinking. Also, we introduce the functional applications of cellulose-based composite hydrogels in five areas, including biomedicine, flexible electronics, food industry, environmental protection, and bioengineering. With the further development of the study, cellulose-based hydrogels are expected to possess broader applications in many fields in the future.

Keywords: Cellulose; Hydrogel; Physical crosslinking; Chemical crosslinking; Functional applications

引用: 宁良允, 蒋军, 张代晖. 纤维素基水凝胶研究进展. 高分子通报, 2025, 38(1), 41–57.

Citation: Ning, L. Y.; Jiang, J. Zhang, D. H. Research progress of cellulose-based hydrogels. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(1), 41–57.

2024-10-06 收稿, 2024-11-10 录用, 2024-12-03 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 31901248)和山东省科学院教育部重点实验室基金(基金号 KF202211).

* 通信联系人: 蒋军, E-mail: jiangjun@njfu.edu.cn; 张代晖, E-mail: dhzhang@icifp.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.296

纤维素是地球上具有代表性的生物可再生材料,存在于各种植物、动物和一些细菌中,具有丰富的资源储备^[1]。在分子尺度上,纤维素是一种线性的高分子多糖物质。纤维素的种类主要包括天然纤维素、纳米纤维素^[2,3]、纤维素衍生物^[4-6]。目前,商品化的纤维素主要来源于木材,其中也包括一些林业废弃物和农业废弃物(如甘蔗、稻草等)。此外,棉花等高纯度植物纤维也是重要的纤维来源,广泛应用于纤维素的工业生产。作为一种天然产物,纤维素在生物降解性、绿色环保性和可再生性方面表现出引人瞩目的综合性能,使其在生物工程、柔性电子等诸多领域有着广泛的应用^[7-9]。纤维素及其衍生物含有丰富的亲水官能团(包括羟基、羧基)。这些基团具有较强的反应活性,可通过化学修饰或改性,促进相互交联,是合成水凝胶的理想原料^[10]。图1展示了纤维素及其衍生物的结构以及提取方法。

水凝胶是具有三维网络结构的凝胶材料,通常由长链亲水性聚合物通过物理或化学交联的方式形成^[11]。水凝胶的高度交联使其具有吸水却不溶水的独特性质,因而具备良好的亲水性、黏弹性、生物相容性等特点。根据原料的来源,水凝胶分为天然聚合物水凝胶和合成聚合物水凝胶。天然聚合物水凝胶由天然聚合物制成(如纤维素、壳聚糖等),具有良好的生物相容性和生物降解性,但其机械性能不稳定且容易降解。合成聚合物水凝胶由人工合成的聚合物,如聚乙二醇、聚丙烯酰胺等石油基聚合物制成。其组成、结构和性能稳定可控,但生物相容性和降解性差^[12]。

水凝胶的性能会受到多种因素的影响,包括交联密度、溶胀性、pH值、温度、离子强度以及所使用的基质材料。这些因素共同塑造了水凝胶的微观结构,而这种结构主要取决于聚合物链之间的相互作用及其交联方式^[13]。如图2所示,分别展示了纤维素基水凝胶在物理交联和化学交联两种不同方式下内部的连接情况。物理交联依赖于分子间的非共价作用,包括链缠结、氢键和离子键等物理相互作用,而化学交联则是通过共聚或缩合形成新的共价键连接聚合物链^[14]。原料和制备方法的差异,赋予水凝胶不同的结构和性能,以满足不同领域应用的需求。因此,纤维素基水凝胶可通过化学改性或交联等手段改善其机械性能,使其在组织工程^[15]、伤口敷料^[16]、柔性电子^[17]、

工业吸附^[18]、农业^[19]等领域展现出广阔的应用前景。本文综述了纤维素基水凝胶常见制备方法,包括物理交联和化学交联,并探讨了其在多个领域中的应用前景。

1 纤维素基水凝胶的制备

1.1 物理交联方法

物理交联是通过物理相互作用将水凝胶的聚合物链连接在一起形成稳定的凝胶网络结构的过程,包括冻融交联、离子交联、氢键交联等交联方法。这类交联方式通常受温度、pH值、离子强度以及溶剂种类的影响,不涉及共价键的形成,主要依赖于分子间的非共价相互作用。该合成方法相对简单、条件温和,无需化学交联剂(一般有毒性)。通过调节温度、离子浓度等可实现对凝胶结构和性能的调控。因此,利用物理交联法制备的水凝胶在生物医学或食品相关领域的应用是有一定优势的,但与化学交联的水凝胶相比,存在机械性能上的劣势。

1.1.1 冻融交联

冻融交联法是通过将含有聚合物的溶液在低温下冷冻,使溶液中的自由水结晶,从而促使聚合物链相互靠近并发生缠结。随后在室温下解冻,结晶的水分融化后形成水凝胶。这种方法通常依赖氢键、范德华力以及聚合物链之间的物理缠结等非共价相互作用来维持网络的稳定。低温冷冻使聚合物链聚集,链间距离减小,这有助于聚合物链相互作用和交联,形成稳定的水凝胶网络结构。冻融交联法适用于纤维素等多种生物聚合物,凝胶化程度及所制备凝胶的稳定性受pH值、冷冻温度、冷冻时间以及冻融周期等因素的影响,可由此调控水凝胶的结构及性能。因此,通过冻融交联法制备水凝胶操作简单、条件温和,避免了使用有毒的化学交联物质可能带来的不利影响,可满足对安全要求较高的生物医学领域的应用^[20,21]。

在利用冻融法开发新型水凝胶材料方面,Sekine等^[22]通过简单的循环冻融,成功合成了羧甲基纤维素纳米纤维(CMCF)水凝胶。冷冻的CMCF水溶液在添加柠檬酸(CA)后逐渐形成凝胶结构。在分子尺度上,冷冻使溶液产生冰晶,CMCF分子链被排除在冰晶之外,并在冰晶周围形成浓缩的CMCF,CMCF链之间或者CMCF与交联剂CA之间含有大量羟基,很容易形成氢键,

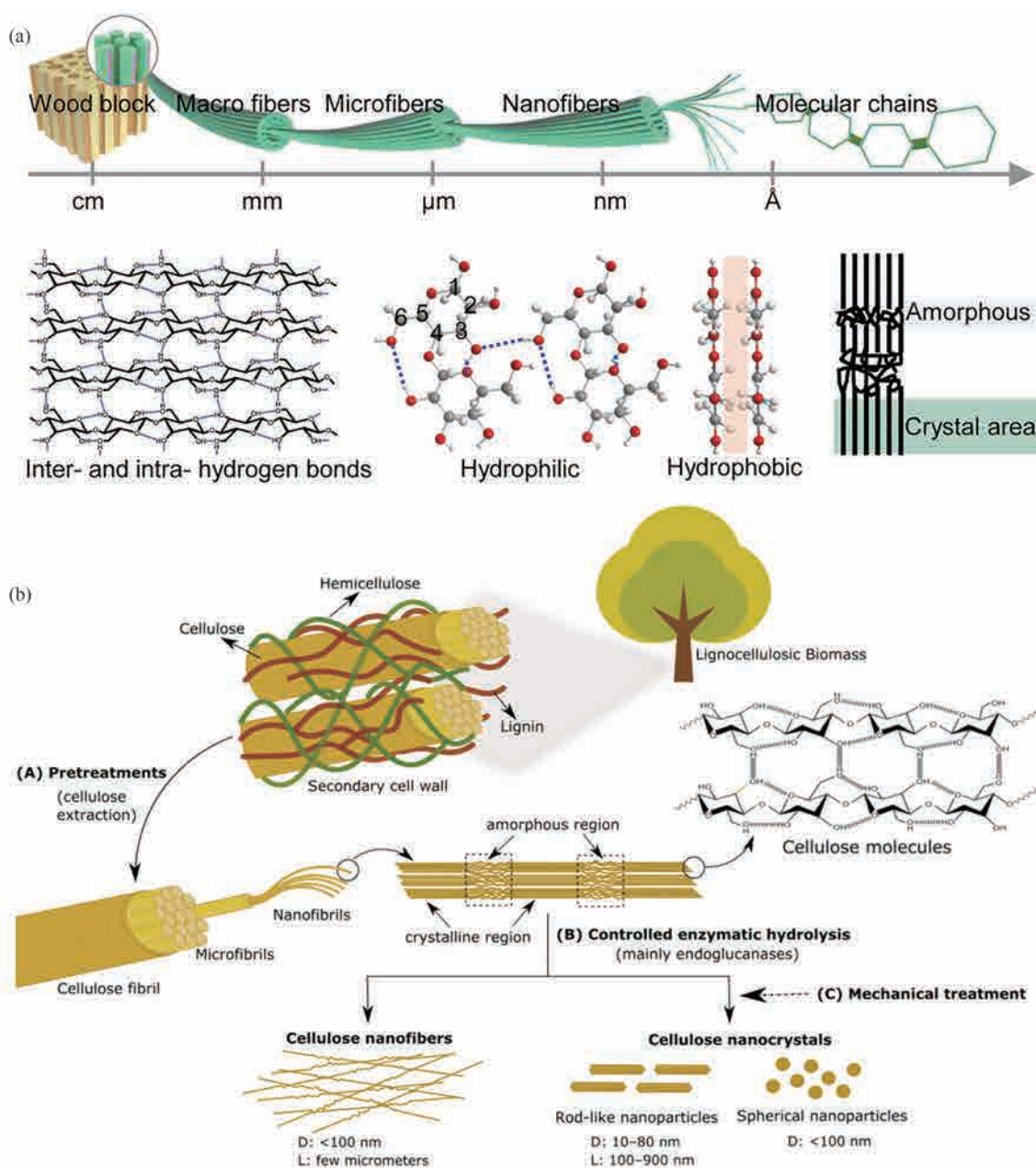


图1 (a)纤维素的层次结构和化学结构示意图,包括氢键网络、两亲性以及纤维素中的无定形区和结晶区^[1] (2022 Wiley-VCH GmbH 版权许可); (b)纳米纤维素的纤维状结构及其提取过程^[2] (开放获取)

Figure 1 (a) Schematic representation of the hierarchical structure and chemical structure of cellulose, including the hydrogen-bonding network, amphiphilic nature, and the amorphous and crystalline regions within cellulose (Reprinted with permission from Ref.[1]; Copyright 2022 Wiley-VCH GmbH); (b) The fibrillar structure of nanocellulose and its extraction process^[2] (Open Access)

从而构成水凝胶所具备的三维网络结构。并且在冰晶融化后,这样结构仍能保持(图3a)。该水凝胶的特点包括类似冰晶的多孔结构、高含水量(>94%)、良好的抗压强度和可压缩恢复性等。他们还发现,在NaOH的存在下使用冷冻的方法,可以诱导未化学改性的纳米纤维素(NC)从纤维素I型转化到纤维素II型的纤维素结晶,这种结晶转

化有助于形成更强的NC网络结构^[23],从而显著增强了所得NC水凝胶的机械强度。这些研究初步表明了冻融交联法在合成纤维素基水凝胶中的应用前景,尤其是在增强未改性纳米纤维素网络结构和机械强度方面具有潜力。

1.1.2 离子交联

离子交联通过调节离子官能团的电离或质子

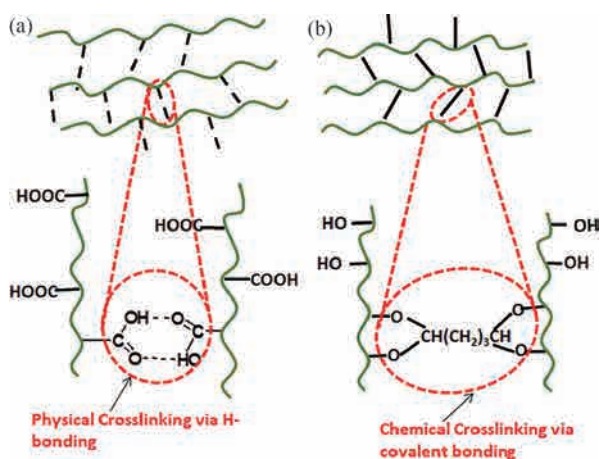


图2 (a)物理交联水凝胶基质;(b)化学交联水凝胶基质^[13]
Figure 2 (a) Physically crosslinked hydrogel matrix;
(b) Chemically crosslinked hydrogel matrix^[13]

化,实现水凝胶内部聚合物链之间的相互吸引,从而形成交联结构。在交联过程中,多价离子(如 Al^{3+} 、 Ca^{2+})可以与聚合物中的带电基团相互作用,也可以在带相反电荷的聚合物之间形成交联点,显著增强水凝胶的稳定性和机械强度^[24]。此外,不同的金属离子能为水凝胶带来不一样的特性,例如 Cu^{2+} 的导电性最好, Ag^+ 能提供抑菌性等,这在合成具有特殊性水凝胶材料方面具有优势,因为通过离子交联可以同时提供良好的机械强度和功能性,简化合成。许多纤维素衍生物具有带电的官能团,这有利于纤维素基水凝胶的离子交联。离子交联法直接由分子或离子间的静电作用形成交联网络结构,不需要外加交联剂,交联程度可通过调控离子浓度来实现,体现了反应条件温和、无害的交联特点。

Li等^[25]报道了一种基于沙蒿多糖(ASKP)和纤维素纳米晶体(CNC)与铁离子交联的半互穿网络水凝胶。棒状CNC可以与ASKP纠缠并容易诱导更多的羟基和羧基暴露出来,以促进与三价铁离子的交联。受生物光伏(BPV)电池的启发, Lee和Hyun^[26]成功设计出一种将光合微藻封装在水凝胶基质中的生物光伏系统。他们利用海藻酸盐(ALG)和羧甲基纤维素纳米纤维(CM-CNF)与多价阳离子(Ca^{2+} 、 Fe^{3+})交联形成导电水凝胶。该水凝胶具备的高生物相容性,这使封装在生物光伏系统中的微藻细胞能够保持较高的活力和增值速率,与多价阳离子交联,提高了导电性能,这些都是BPV电池能够长期发电的关键。此外,离子交联法在生物传感器也展现出巨大的应用潜力。

如图3(b)所示,Chen课题组^[27]以羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、蒙脱石(MMT)和亚氯酸钠(NaClO_2)为原料, Al^{3+} 为交联剂,合成了一种可用于杨梅保鲜的抗菌抗紫外线的水凝胶材料。其中,CMC与金属离子之间的相互作用是构建水凝胶三维网络结构的关键,阴离子羧酸基团($-\text{COOH}$)与阳离子 Al^{3+} 形成离子交联,不同的CMC分子链之间产生新的交联点,形成牢固稳定的水凝胶。在此例中, Al^{3+} 离子在水凝胶中水解产生 H^+ ,导致附着在MMT上的 NaClO_2 反应并缓慢生成 ClO_2 ,这使得在杨梅的储存过程中有良好的抑菌表现。此外,部分天然聚合物也可直接用于离子交联。Tang等^[28]直接由壳聚糖(CS)、纤维素硫酸钠(NaCS)和银纳米颗粒(AgNPs)混合,制备了一种可用于药物释放的水凝胶复合薄膜。NaCS是一种纤维素衍生物,有出色的水溶性、无毒性 and 生物相容性,同时也是一种天然的聚阴离子多糖,能够与其他阳离子化合物产生离子络合,形成性能出色的电解质络合物。CS是天然的聚阳离子多糖,同样具有良好的生物学特性,因此与NaCS的静电结合赋予了该复合薄膜稳定的机械性能。通过调节CS和NaCS的含量与比例,可以调控复合薄膜的孔隙率及机械强度(图3c)。如前所述,即使没有使用化学交联剂的情况下,使用离子交联的方法同样可以形成稳定的水凝胶结构。

1.1.3 氢键交联

氢键是一种重要的分子间或分子内相互作用力,在构建和稳定生物体系结构中发挥关键作用。氢键交联法利用氢键的特性,将水分子引入聚合物网络中,导致网络的溶胀并形成水凝胶。氢键的可逆的动态特性使其能够在材料受到应力时断裂并重新形成,从而有效地耗散能量,赋予水凝胶独特的韧性、回弹性和自修复能力。纤维素中含有大量的分子间或分子内氢键,这使其在水凝胶的构建和性能提升中具有重要优势。氢键的存在有助于纤维素基水凝胶形成稳定的三维网络结构,赋予良好的机械强度和韧性。此外,氢键的动态特性提高了纤维素基水凝胶的耐久性和自修复能力。同时,通过调节纤维素链上的氢键数量和强度,还能够控制水凝胶的溶胀行为、吸水能力等性能。因此,理解和控制氢键的作用机制,可以设计出性能优异的纤维素基水凝胶,以满足各种实际应用需求。

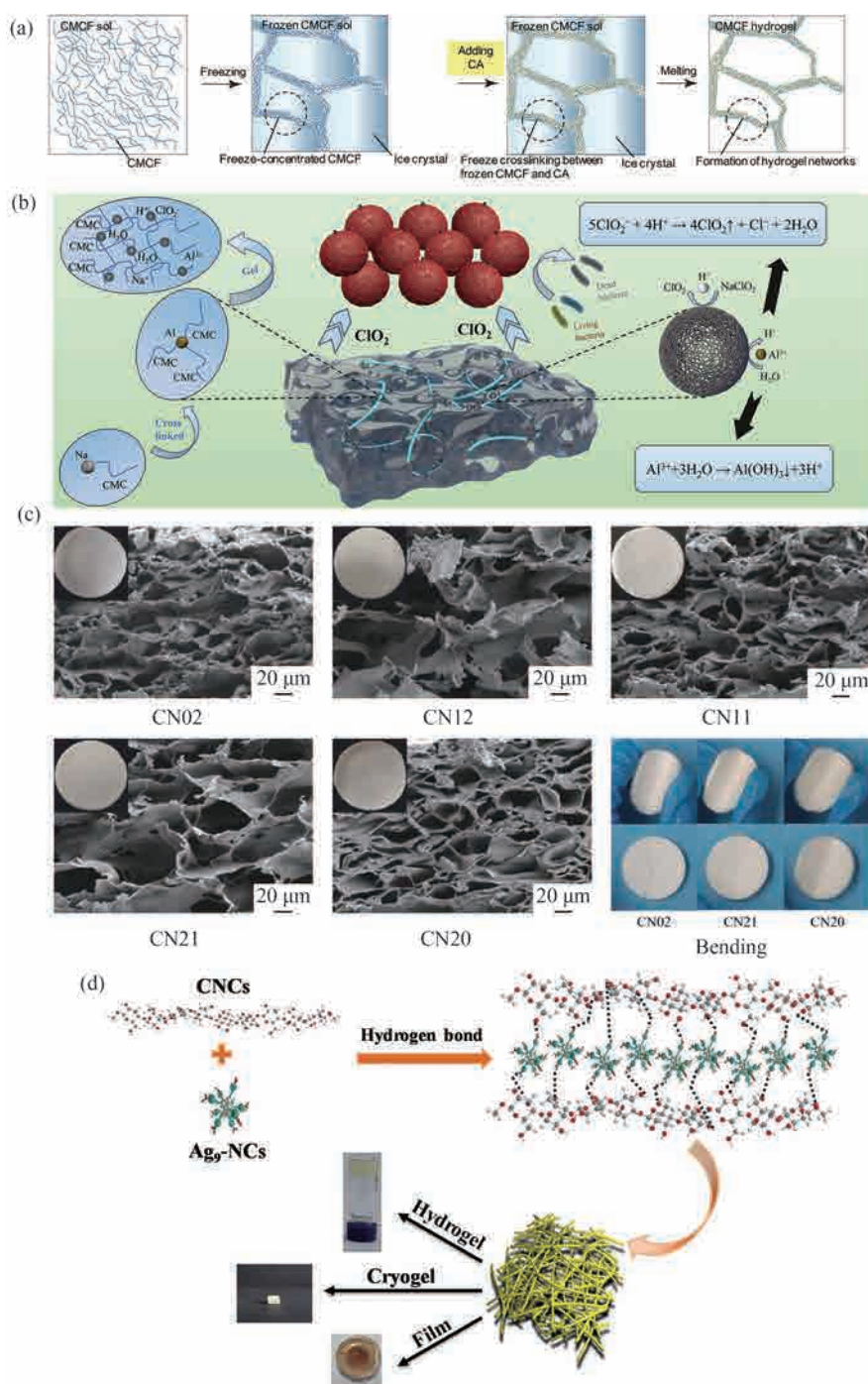


图3 (a) CMCF-F水凝胶制备的示意图^[22] (2020 American Chemical Society 版权许可); (b) CMC-Na/AlCl₃·6H₂O/MMT-NaClO₂水凝胶示意图^[27] (2024 Elsevier 版权许可); (c) CS与NaCS不同质量比的复合薄膜的SEM照片和弯曲前后对比照片(CN02表示CS与NaCS的质量比为0:2)^[28] (2022 Elsevier 版权许可); (d) Ag₉-NCs和CNCs自组装成各种形式的银纳米簇/纳米纤维素复合材料的示意图^[30] (2020 Elsevier 版权许可)

Figure 3 (a) Schematic diagram of CMCF-F hydrogel preparation (Reprinted with permission from Ref.[22]; Copyright 2020 American Chemical Society); (b) Schematic diagram of CMC-Na/AlCl₃·6H₂O/MMT-NaClO₂ hydrogel preparation (Reprinted with permission from Ref.[27]; Copyright 2024 Elsevier); (c) SEM photographs of composite films with different mass ratios of CS to NaCS and comparison photographs before and after bending (CN02 indicates that the mass ratio of CS to NaCS is 0:2)(Reprinted with permission from Ref.[28]; Copyright 2022 Elsevier); (d) Schematic representation of Ag₉-NCs and CNCs self-assembled into various forms of silver nanocluster/nanocellulose composites (Reprinted with permission from Ref.[30]; Copyright 2020 Elsevier)

Chen等^[29]通过直接混合烯丙基纤维素(AC)和丙烯酸(AAc)溶液,构建了一种氢键交联的聚丙烯酸(PAAc)水凝胶。该水凝胶中表现出共价相互作用和氢键的均匀分布,可以通过调节AC和PAAc的含量来调节交联网络中的氢键数量,进而调控水凝胶的机械性能和溶胀性。Zhao等^[30]利用 $\text{AgNCs}(\text{NH}_4)_9[\text{Ag}_9(\text{C}_7\text{H}_4\text{SO}_2)_9]$ 和纤维素纳米晶体(CNCs)通过自组装制备了超分子水凝胶。如图3(d)所示,展示了该纳米纤维素复合水凝胶的合成示意图。 $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ 和CNCs之间形成较强的氢键,在强氢键的相互作用下形成稳定的三维网络结构,增强了水凝胶的力学性能、热稳定性和自愈能力。该水凝胶可以自组装形成各种形式的银纳米团簇/纳米纤维素复合材料。Lin等^[31]受到生物蛋白基材料中多重氢键自组装的启发,利用单宁酸作为分子偶联桥,将纳米纤维素与聚乙烯醇连接,从而引发了多重氢键相互作用,设计出了先进的生物基物理水凝胶。研究表明,这种水凝胶中的氢键能够通过分子尺度上的动态破裂和重整有效地耗散能量,赋予水凝胶优良的韧性、较高的伸长率和自恢复性。

1.2 化学交联方法

化学交联是一种通过在聚合物链之间引入化学键来增强水凝胶结构的方法,其制品也称为“化学”或“永久”凝胶^[13]。这种方法通过活性基团与多功能交联剂反应形成共价键,将聚合物链连接在一起,包括自由基交联、高能辐照交联和酶促交联等。与物理交联相比,化学交联形成的凝胶网络更稳定、坚固,显著提升了水凝胶的机械性能和耐久性,在电子器件和工业制造等领域具有潜在优势。然而,化学交联存在水凝胶难以重塑,制备过程相对复杂,可能残留化学物质的劣势。

1.2.1 自由基共聚交联

自由基共聚是一种通过光、热或引发剂激活低分子量单体形成自由基,然后与单体聚合形成聚合物链,最终用交联剂将这些链交联成网络结构的方法。纤维素及其衍生物与功能性单体的接枝共聚被认为是合成纤维素基水凝胶的有效方法。纤维素基团与聚合物链上的官能团直接反应或通过光、热照射产生活性位点,为聚合物链接枝提供契机。例如,羧甲基纤维素钠(CMC)作为天然纤维素的羧甲基化衍生物,已广泛应用于新型工程水凝胶的制备。

Varaprasad等^[32]以丙烯酰胺(AM)和氧化石墨烯(GO)为原料, N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂,在CMC的水溶液中进行自由基共聚,合成了可去除染料的羧甲基纤维素-丙烯酰胺-氧化石墨烯(CMC-AM-GO)水凝胶。如图4(a)所示,AM和CMC通过自由基聚合在具有紧密六边形结构的GO上。MBA、AM在引发剂的作用下都产生了活性自由基,MBA和AM自由基共聚形成交联共聚物。CMC和GO中都含有大量的羧基($-\text{COO}^-$)和羟基($-\text{OH}$)极性官能团,它们与共聚物中的自由基相互交联,形成三维网络结构。纳米吸附材料GO均匀分布在凝胶基质中,能够显著去除污染水中的染料,可用于水净化领域。Mendoza^[33]采用自由基聚合法,开发了一种新型多功能接枝互穿聚合物网络(Graft-IPN)水凝胶,其由聚(异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)接枝到纤维素纳米纤维(CNF)上(图4b)。银纳米颗粒(AgNPs)也在水凝胶基质中原位形成,Ag具有既可以作为聚合中的催化剂,又可为水凝胶提供抗菌性的双重功能。这种由Ag促进的接枝聚合和PNIPAM在CNF网络中的交联,形成互穿聚合网络和接枝共聚物水凝胶的混合体。与传统的PNIPAM-CNF交联网络不同,接枝互穿聚合物网络水凝胶中的CNF和PNIPAM之间通过相邻接枝交联形成稳定的C—C键互连网络。因此,具有可靠的热响应性、机械性和溶胀性。

1.2.2 高能辐照交联

辐射交联是一种通过 γ 射线、电子束等高能辐射引发亲水性聚合物产生自由基,进而形成三维网络结构的方法^[34]。例如,聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚乙二醇和聚丙烯酰胺等水溶性聚合物可以通过紫外线、伽马射线或热辐射进行有效交联。高能辐射在合成过程中具有杀菌作用,这使得所制得的水凝胶具备优良的无菌性,特别适合用于制药和生物医学领域。

Masry等^[35]使用 γ 辐照聚合方法,由三异丁基硫化物(CX3)、羟乙基纤维素(HEC)和丙烯酸(AAc)制备了可持续的纤维素水凝胶(HEC/AAc/CX3),并用于从硝酸盐酸性介质中吸附 Ag(I) 离子。如图4(c)所示,HEC链与AAc链由 γ 辐照诱导形产生凝胶网络结构的交联点,同时也将CX3固定在凝胶基质内,获得对银离子的吸附能力。研究发现, γ 辐照增加了水凝胶的交联密度。当辐

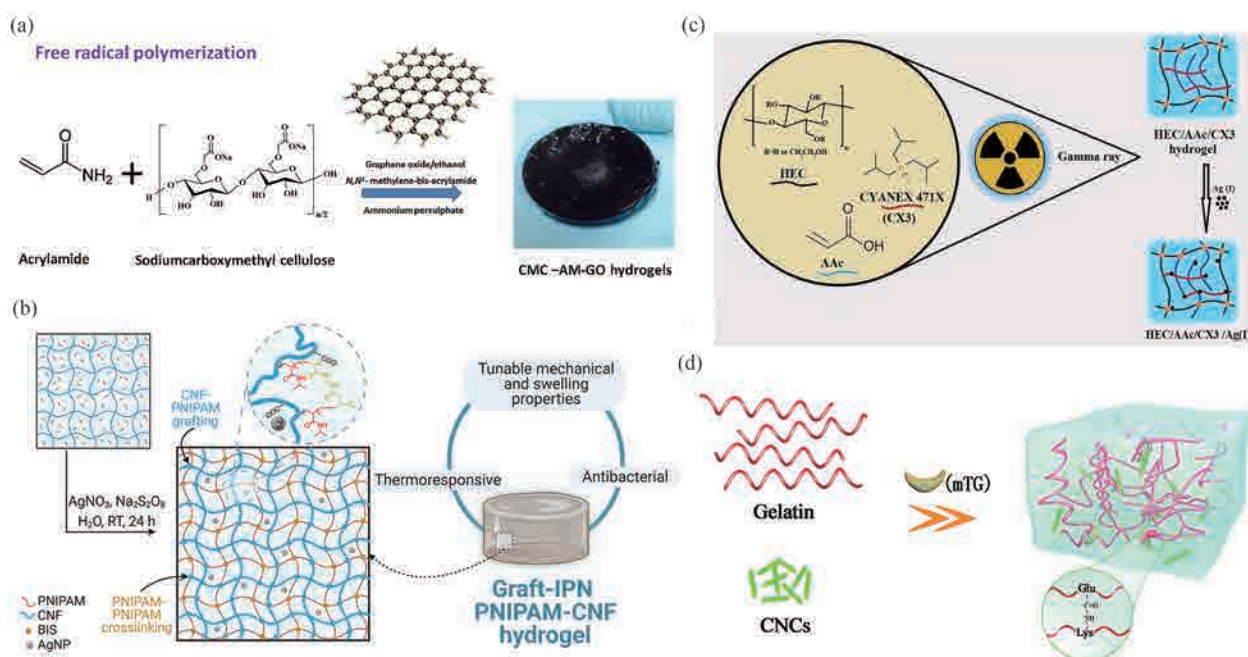


图4 (a) 羧甲基纤维素-丙烯酰胺-氧化石墨烯水凝胶的自由基聚合示意图^[32] (2017 Elsevier 版权许可); (b) 通过 Ag 促进的接枝聚合制备 Graft-IPN PNIPAM-CNF 水凝胶合成示意图^[33] (开放获取); (c) HEC/AAc/CX3 水凝胶的制备示意图^[35] (开放获取); (d) 明胶/CNC 水凝胶的制备示意图^[39] (开放获取)

Figure 4 (a) Schematic diagram of free radical polymerization of carboxymethyl cellulose-acrylamide-graphene oxide hydrogels (Reprinted with permission from Ref.[32]; Copyright 2017 Elsevier); (b) Schematic synthesis of Graft-IPN PNIPAM-CNF hydrogels prepared by Ag-promoted graft polymerization^[33] (Open Access); (c) Schematic diagram of the preparation of HEC/AAc/CX3 hydrogel^[35] (Open Access); (d) Schematic of gelatin/CNC hydrogel preparation^[39] (Open Access)

照量从 10 kGy 增加到 20 kGy 时, 凝胶含量从 83% 增加到 91%, 甚至在辐照量为 30 kGy 时, 凝胶含量高达 99.3%。Chen 等^[36]在设计高强度人工关节软骨水凝胶时, 首先利用 γ 辐照技术诱导聚乙烯醇(PVA)和纤维素纳米纤维(CNF)形成稳定了共价交联, 这是后续制备超高力学性能关节软骨是所需的必要条件。在 γ 射线的照射下, 水凝胶中 CNF 含量越高, 凝胶分数的比例就越大, 这表明 CNF 充当了交联促进剂。在照射下, 羟基和亚甲基基团产生自由基, 促进 PVA 分子链的交联。

1.2.3 酶促交联

酶交联因其反应条件温和、无毒性 and 优良的生物相容性, 成为一种有吸引力的交联方法。它同样避免了化学交联剂的毒性, 还能显著提升水凝胶的机械强度。近年来, 酶交联在生物医学领域的应用越来越受到关注, 显示了其在制备生物兼容材料方面的巨大潜力^[37]。

Babaluci 等^[38]开发了基于丝素蛋白(SF)、羧甲基纤维素(CMC)和琼脂糖(AG)的酶促交联可注射水凝胶, 这是一种用于治疗烧伤抗菌伤口敷

料。CMC 被认为是一种适用于伤口敷料的材料。无毒、化学稳定性高和高吸水性是其天然的优势。此外, 研究中使用过氧化氢酶/过氧化氢(HRP/ H_2O_2)将 SF 的酪氨酸酚基团转变为共价二酪氨酸, 在温和的条件下与 CMC 和 AG 交联形成水凝胶。同时植入由聚多巴胺修饰的氧化石墨烯(GO@PDA), 增强了水凝胶的导电性、机械强度和稳定性。该水凝胶在大鼠烧伤创面实验中展现出优异的治疗效果。传统明胶基水凝胶具有优异的生物相容性和细胞无毒性, 但其机械性能有限。为此, Dong 等^[39]引入了纤维素纳米晶体(CNCs)作为增强剂, 并使用微生物转谷氨酰胺酶(mTG)进行介导的酶促交联, 成功制备了一种机械性能显著提升的明胶/纤维素纳米晶复合水凝胶。如图 4(d) 所示, mTG 催化了明胶中的赖氨酸和谷氨酰胺之间的酰基转移反应, 促进了凝胶化过程, 而 CNCs 与明胶之间也可以形成化学交联点进一步改善水凝胶的机械和热性能。这些研究表明, 酶交联技术在提升水凝胶性能和拓展应用领域方面具有广阔前景。

2 纤维素基水凝胶的应用

纤维素基水凝胶凭借其优异的可降解性、生物相容性、亲水性、刺激响应性能、吸附性等被应用于许多领域中。以下是对纤维素基水凝胶在不同领域中应用的综述。

2.1 生物医用

纤维素分子中的丰富氢键网络赋予了其优异的力学性能,使得高强度和高韧性的纤维素基水凝胶适合作为增强材料,用于修复缺陷骨组织,尤其是软骨等承重软组织。纤维素基水凝胶的独特物理、化学性质在生物医学领域展现出广阔的应用前景,主要应用包括药物递送、组织工程和伤口敷料等。

2024 年, Lee 等^[40]把纤维素纳米晶体(CNC)引入聚乙烯醇基水凝胶用于增强其强度、韧性等物理力学性能,并观测该水凝胶的药物释放行为。研究发现,在高 CNC 含量和低 pH 值的条件下增强了水凝胶的缩醛反应,使其具有高储存模量和黏度。CNC 的加入使网络结构更致密,缩小了孔径和增大比表面积,从而使水凝胶具有更高的载药能力并通过纳米阻塞效应阻碍药物分子运动来延长药物释放时间。这表现出纤维素基水凝胶在药物递送系统的强大竞争潜力。心肌组织损伤是全球常见的心血管疾病之一,心脏在损伤后自我再生能力有限。因此, Hou 等^[41]开发了一种用于心脏组织工程的纤维素基水凝胶支架。该水凝胶以 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)氧化纤维素纳米纤维(TOCN)作为原料,与 Fe^{3+} 交联形成 TOCN 水凝胶,再与气相形式的吡咯单体(PPY)原位聚合而成(图 5a)。其中, TOCN 具备高纵横比、高比表面积和优异的机械强度,而 PPY 则具有良好的导电性和生物相容性。所制得的水凝胶在力学性能和导电性方面与天然心脏组织非常相似。图 5(b)是培养 H_9C_2 心肌细胞的荧光染色图像,可以明显看出心肌细胞在 TOCN-PPY 复合水凝胶上生长良好并表现出显著的增殖能力。同时,在机械性能测试中, TOCN-PPY 3 的压应力可以达到 139 kPa, 导电率可达 $5.01 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 表现出与天然心肌组织相当的性能(图 5c)。ORC 是一种具有显著止血和抗菌特性的氧化再生纤维素^[42], Sun 等^[43]基于氧化再生纤维素(ORC)开发了一种多功能伤口敷料水凝胶。该

水凝胶不仅具有良好的抗菌性能,还能促进伤口愈合。研究团队采用了原位还原的方法将银纳米颗粒(AgNPs)引入水凝胶中作为无机抗菌剂。同时,通过 Schiff 反应将促进伤口愈合、组织生长和修复的生物小分子 Lys 嵌入复合水凝胶中,赋予其生物修复功能。结果表明,该水凝胶伤口敷料在促进小鼠伤口愈合方面表现出显著效果,展示了纤维素基水凝胶在伤口敷料领域应用潜力。

2.2 柔性电子

由于纤维素基水凝胶良好的柔韧性、热稳定性和生物相容性,它们作为功能性材料在传感器领域显示出广阔的应用前景。通过将生物质资源,如半纤维素^[44]或木质素^[45],作为添加剂引入水凝胶中,可进一步调控其性能,使其更适用于柔性应变传感器等应用。此外,已经开发出多种具有刺激响应性的纤维素基水凝胶,这些智能材料在光电传感、可穿戴设备、等领域展现了重要的应用潜力。因此,纤维素基水凝胶在柔性电子领域的应用前景十分广阔。

Gao 等^[46]通过自由基共聚交联法,利用丙烯酸胺和单宁酸改性的纳米纤维素晶体(TA@CNCs),并引入甲基纤维素(MC)和 LiCl,合成了一种具有双网络结构的离子导电水凝胶,与传统纤维素基水凝胶相比,该水凝胶具有更高的强度、韧性、粘附性和抗冻性。MC 的引入有效防止了 Li 离子的团聚和沉淀,确保其均匀分布在凝胶网络中,实现了 2.89 S/m 的高导电率。该水凝胶的灵敏度高达 2.27,能够实时检测手指、手腕、关节的弯曲,以及吞咽和说话等各种身体运动,显示出其在传感器领域的应用潜力。Ma 等^[47]制备的具有刺激相应性的氧化纤维素纳米纤维/聚丙烯酰胺(PNIPAM/TOCN/PAM)双层水凝胶,具备优异的机械强度、温度响应和形状记忆特性,在热响应传感器领域展现出广泛的应用潜力。PNIPAM 是一种典型的热敏聚合物,与羧化改性的纳米纤维素晶体(TOCNs)结合,形成具有温度刺激响应的致动层(图 6a)。该致动层通过氢键与非响应层(TOCN/PAM)连接,构成双层热敏水凝胶致动器(图 6b)。该致动器适用于温度揭示及控制(图 6c),并能通过调控温度实现图像的显示与屏蔽(图 6d),不仅可用于包装、千斤顶、温控流体阀以及温控机械手等领域,实现物体的捕获和输送。同时,纤维素基水凝胶作为柔性固体电解质在储

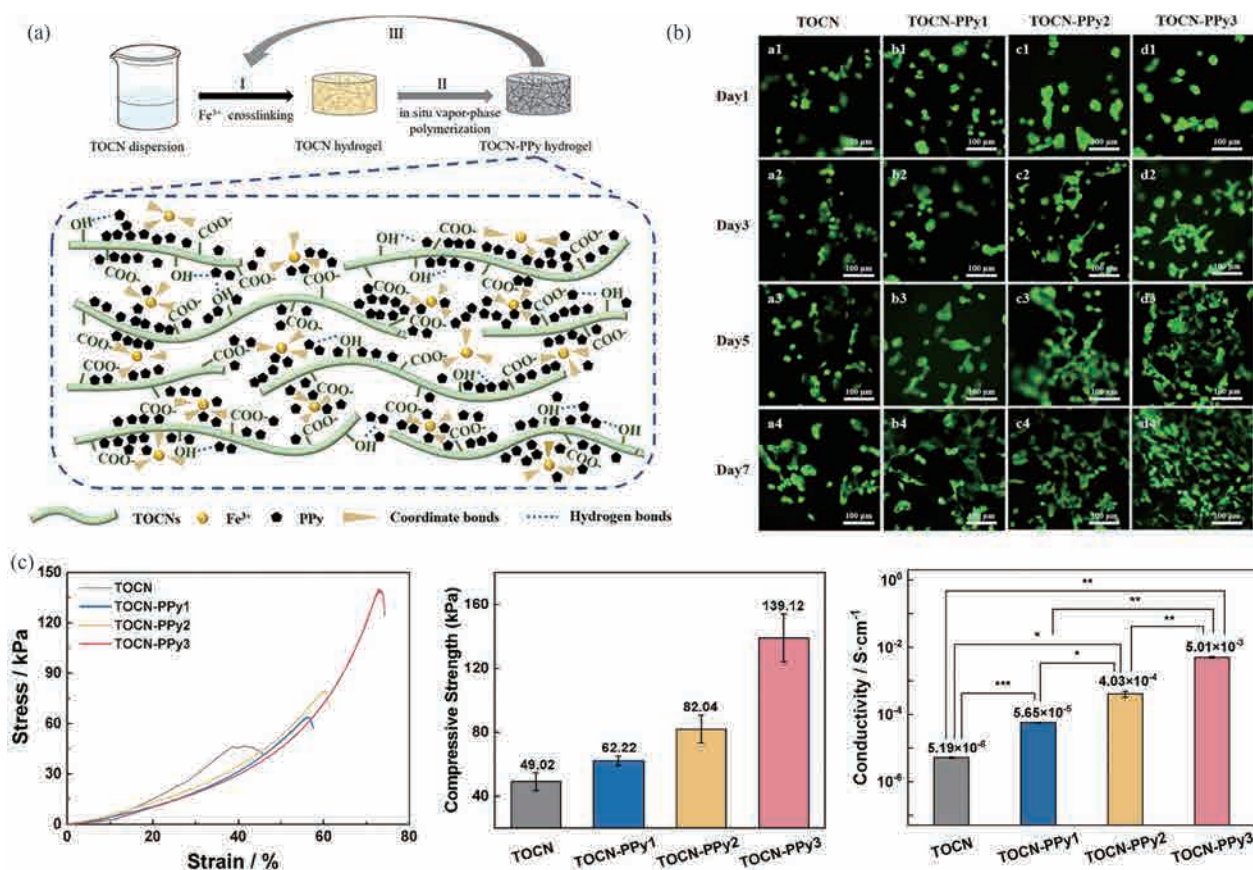


图5 (a)纳米纤维素/聚吡咯导电水凝胶的制备过程;(b)分别在 TOCN、TOCN-PPy1、TOCN-PPy2 和 TOCN-PPy3 水凝胶支架上培养 1、3、5 和 7 天的心肌细胞 H₉C₂ 的荧光染色图像;(c)不同成分的 TOCN-PPy 复合水凝胶的压缩应力-应变曲线、压缩强度和导电率。误差条代表标准偏差,样本数 $n = 3$,星号(*)表示差异在 0.05 水平上有统计学意义, $p < 0.05$, $p < 0.01$, $***p < 0.001$ (2024 Springer Nature 版权许可)

Figure 5 (a) Preparation process of nano-cellulose/polypyrrole conductive hydrogel; (b) Fluorescence staining image of cardiomyocyte H₉C₂ cultured on TOCN, TOCN-PPy1, TOCN-PPy2, and TOCN-PPy3 hydrogel scaffolds for 1, 3, 5, and 7 days, respectively; (c) Compressive stress-strain curves, compressive strength and electrical conductivity of TOCN-PPy composite hydrogels with different compositions. The error bars represent standard deviation; sample size $n = 3$. The asterisk (*) indicates a statistically significant different at the 0.05 level, $p < 0.05$, $p < 0.01$, $***p < 0.001$ (Reprinted with permission from Ref.[41]; Copyright 2024 Springer Nature)

能器件的发展中也引起了广泛关注。Li 等^[48]设计了双网结构的纤维素-聚丙烯酰胺互穿网络水凝胶,并将其与活性炭电极直接组装,制备出具有稳定电化学性能的固体柔性超级电容器。该超级电容器展示出高比电容和优异的离子导电率,其电化学行为与传统水电解质超级电容器相当。此外,这种纤维素基水凝胶赋予了电容器出色的柔韧性和附着力,使其能够适应各种变形。Lee 等^[49]将基于镓的液态金属颗粒(LMPs)引入纤维素水凝胶基质(LMCs)中,LMPs 以镓离子的形式大量释放到水凝胶里,与纤维素形成额外的离子交联。这种增强的交联机制使水凝胶具有更坚固的结构框架,模量提高 18 倍,表面硬度提高了 21 倍,在

执行 20 次压缩循环后仍能承受高达 80% 的压缩并保持其结构完整性,机械强度显著增强。同时,金属颗粒可以促进电化学性能,这使纤维素水凝胶也能成为检测葡萄糖和麦芽糖的生物传感器。

2.3 食品工业

食品包装材料需确保质量和安全,同时具备足够的强度和韧性以防止运输损坏。传统塑料包装材料在环境污染和资源浪费方面的问题促使人们寻找可持续的替代品。纤维素基水凝胶因其可再生性和环境友好性,成为关注的替代材料。纤维素基水凝胶有望在满足包装需求的同时,解决环境问题,推动包装材料的绿色转型。

针对肉类保鲜,Shan 等^[50]采用大豆壳纳米

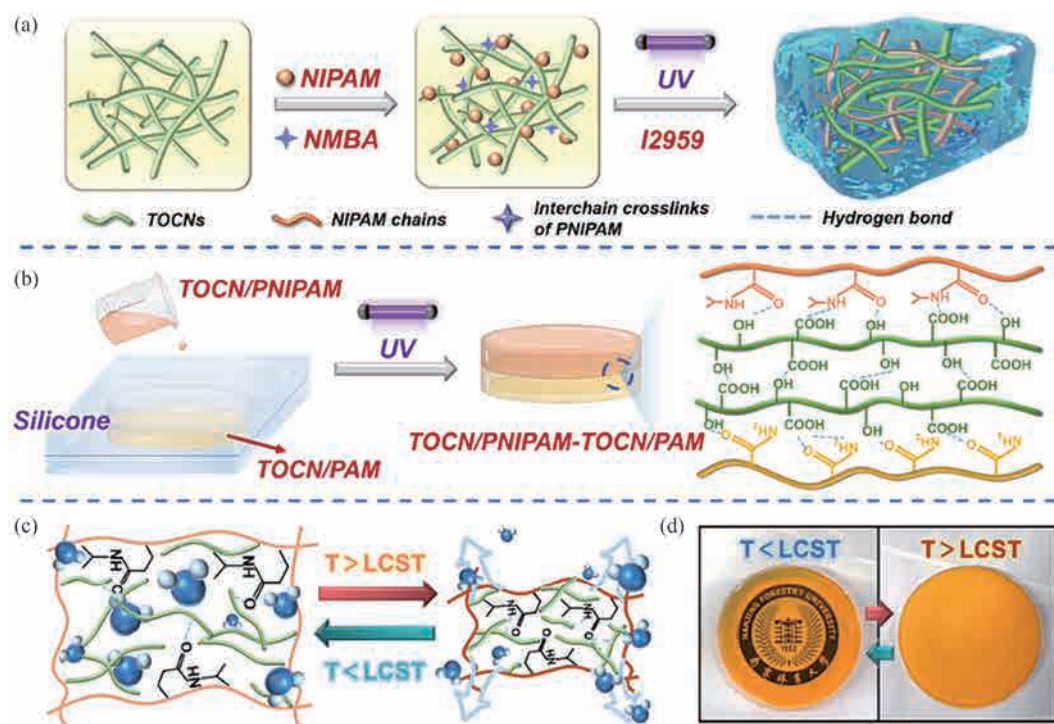


图6 (a) TOCN/PNIPAM 水凝胶的合成机理和温度响应示意图; (b) PNIPAM/TOCN/PAM 双层水凝胶的制备过程和合成机理; (c) PNIPAM/TOCN/PAM 双层水凝胶的温度响应机理示意图; (d) PNIPAM/TOCN/PAM 双层水凝胶中遮蔽图像信息的功能作用^[47] (2024 Elsevier 版权许可)

Figure 6 (a) Schematic illustration of the synthesis mechanism and temperature response of TOCN/PNIPAM hydrogels; (b) Preparation process and synthesis mechanism of PNIPAM/TOCN/PAM bilayer hydrogels; (c) Schematic illustration of the temperature-responsive mechanism of PNIPAM/TOCN/PAM bilayer hydrogels; (d) Functional role of the masking image information in PNIPAM/TOCN/PAM bilayer hydrogels (Reprinted with permission from Ref.[47]; Copyright 2024 Elsevier)

纤维素(SHNC)和单宁酸(TA)通过超低温循环冷冻合成了天然抗菌水凝胶。SHNC表面含羟基,赋予水凝胶柔韧性、强度和稳定性,而TA则提供了良好的天然抗菌活性。研究显示,该水凝胶不仅延长了冷藏肉类的保质期,还展现出优异的机械性能,表明纤维素基水凝胶在天然抗菌食品包装中的潜力。Yu等^[51]通过氢键和酯键交联与离子交联法,将海藻酸钠(SA)、大豆壳纳米纤维素(NCFs)和氯化钙(CaCl_2)制备成复合水凝胶(NCFs/SA/ CaCl_2 -5),用于牛肉保鲜食品包装,同时该水凝胶展现出高拉伸性和高透明度。如图7(a)所示,使用NCFs/SA/ CaCl_2 -5水凝胶包装的牛肉保质期延长了5天,与未处理的牛肉相比更具光泽,其水分流失较少。经进一步的评估,使用水凝胶包装的牛肉在pH值(图7b)、肉制品新鲜度指标(TVB-N)(图7c)和总活菌计数(TCV)(图7d)都是最低的,可见其在肉类保鲜具有极大的优势。果蔬的变质多由微生物引起,高糖环境促进微生物生长,使用无菌包装材料密封处理可进一步延长

果蔬的保质期。2024年,Yang等^[52]研制了一种用于水果包装的抗菌水凝胶薄膜(CPTE)。该薄膜以羧甲基纤维素(CMC)和聚乙烯醇(PVA)为主要交联单体,加入单宁酸(TA)和银杏提取物(EGBL),赋予其抗菌性和抗紫外线能力,表现出优异的食品保鲜效果。其中,EGBL中的黄酮类化合物具有抗紫外线特性,可以减缓包装食品的氧化速率,并减少光引发的各种降解(图7e)。EGBL的掺杂通常会导致黏附强度的轻微降低,但由于TA同样富含亲水基团($-\text{OH}$),不仅能形成氢键提高水凝胶机械强度,还能抵消EGBL带来的粘附性下降,并在对不同基材(木材、玻璃、铁板、陶瓷)的粘附性测试中表现出优异的黏附能力(图7f)。此外,CPTE水凝胶膜在空气中放置一个月后,含水量仍能保持97%以上(图7g)。所制备的水凝胶具有良好的水果保鲜能力,为水凝胶膜在水果贮藏和食品安全领域的发展提供了一种新策略。

2.4 环境保护

环境污染已引起全球广泛关注,尤其是农业

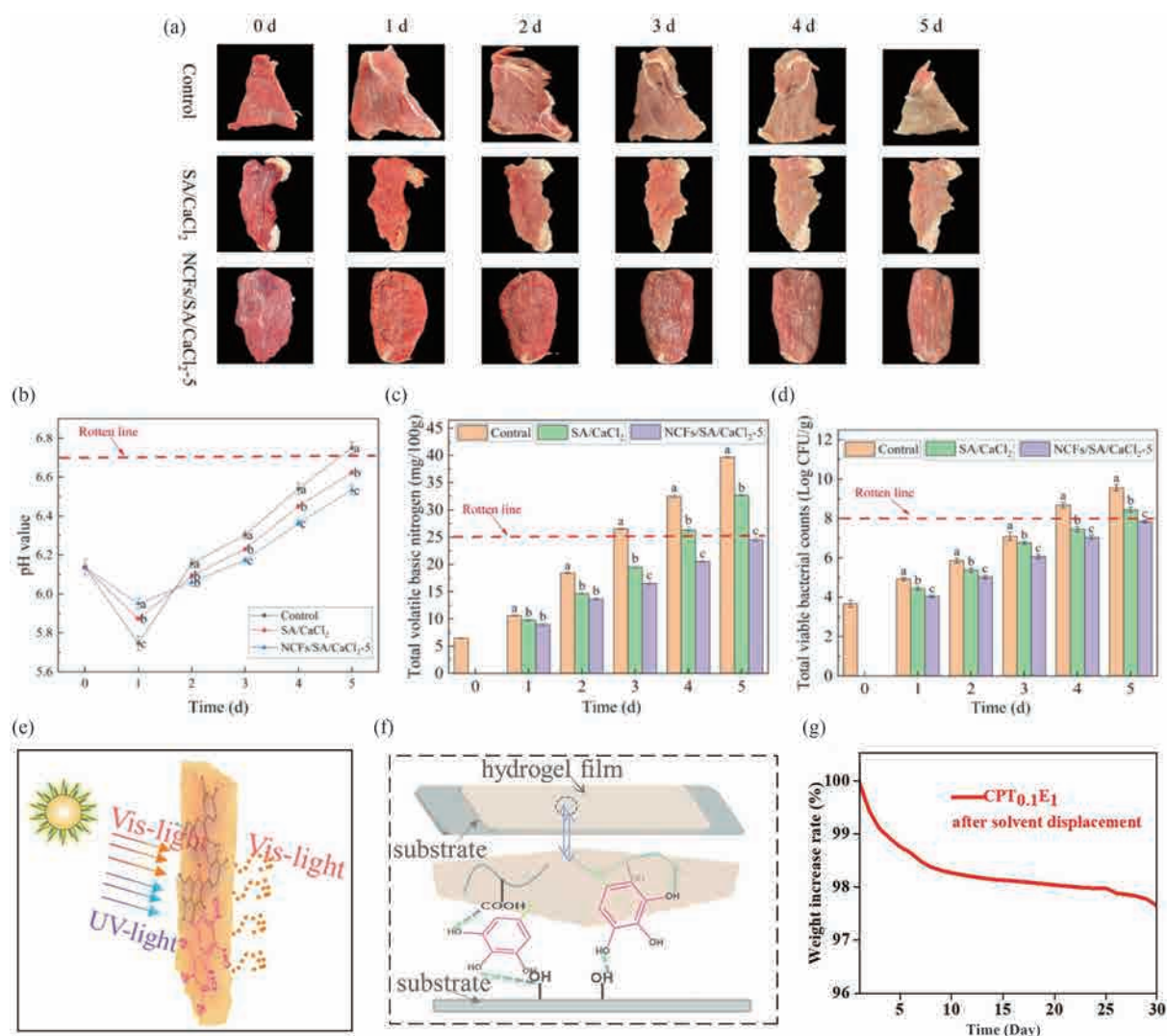


图7 NCFs/SA/CaCl₂-5 复合水凝胶的牛肉新鲜度:(a)牛肉的保存时间(0~5天);(b)复合水凝胶牛肉的 pH 值;(c)复合水凝胶牛肉的 TVB-N;(d)复合水凝胶牛肉的 TVC (数据以平均值 $\pm$ SD 表示,不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$),每个实验重复 3 次)^[51] (2024 Elsevier 版权许可);(e)紫外线屏蔽性能示意图;(f)单宁酸黏附机制示意图;(g)抗脱水性能比较^[52] (2024 Elsevier 版权许可)

Figure 7 The beef freshness of NCFs/SA/CaCl₂-5 composite hydrogels. (a) The beef preservation (0–5 days); (b) The pH value of beef of composite hydrogels; (c) The TVB-N of beef of composite hydrogels; (d) The TVC of beef of composite hydrogels. The data were expressed as mean $\pm$ SD. The different letters mean significant differences ($P < 0.05$). Each experiment was repeated 3 times (Reprinted with permission from Ref.[51]; Copyright 2024 Elsevier); (e) Schematic representation of UV shielding properties; (f) Schematic representation of tannic acid adhesion mechanism; (g) Comparison of anti-dehydration properties (Reprinted with permission from Ref.[52]; Copyright 2024 Elsevier)

和工业中释放的农药、染料和重金属离子对水体污染构成了严重威胁。生物吸附是生物体及其衍生物从水溶液中吸附重金属离子等有害物质的过程,与传统的吸附方法(如化学沉淀、离子沉淀等)相比,生物吸附具有高吸附能力和良好的环境适应性等优点^[53,54]。纤维素基水凝胶作为一种生物吸附材料,具备出色的溶胀能力,且其聚合物网络中含有大量的酰胺和羧酸基团,能够与金属离

子形成螯合物,因此广泛应用于水污染净化中^[55]。纤维素的化学组成以及水凝胶的网络结构是影响纤维素基水凝胶吸附能力的关键因素,能够有效吸附 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 等重金属离子^[56]。

Hu 等^[57] 开发了一种新型的荧光纤维素-聚丙烯酰胺水凝胶(FCPH)。如图 8(a)所示,FCPH 水凝胶引入了硼/氮碳点(BN-CD),与羟丙基纤维素(HPC)在交联过程中形成了更多的 Ag⁺ 吸附位点,

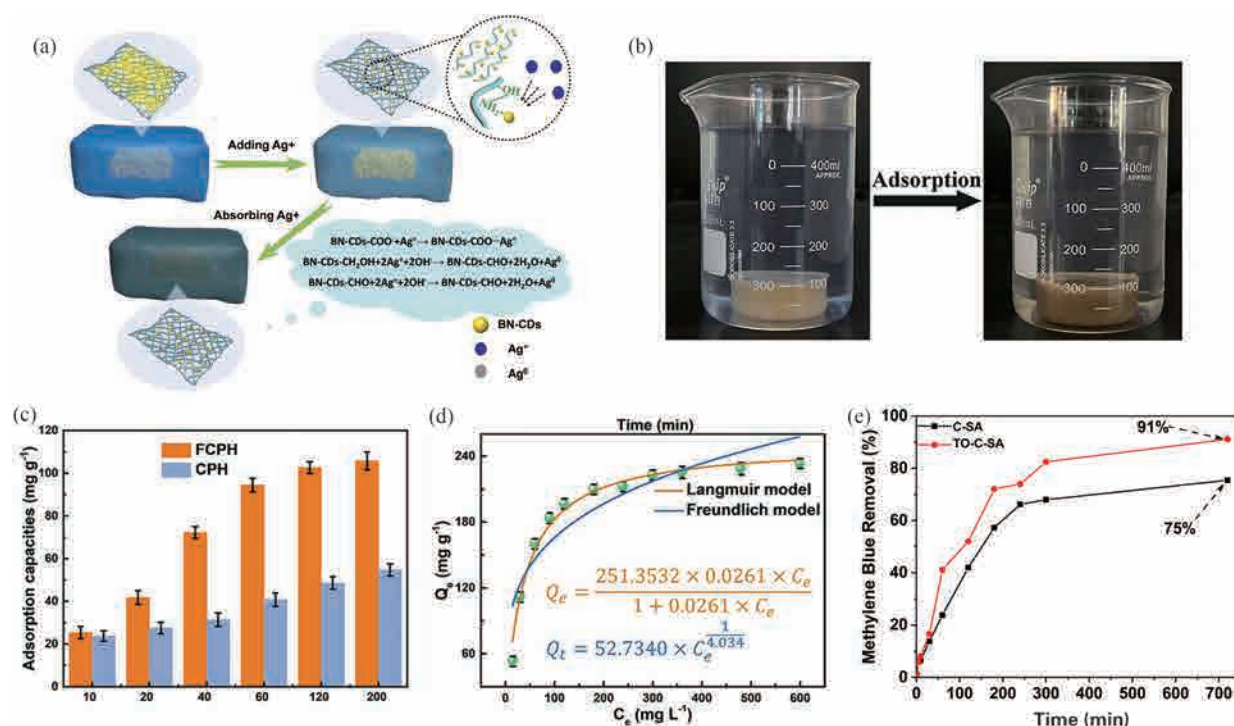


图8 (a) 新型FCPH水凝胶的 Ag^+ 吸附与检测机理; (b) FCPH 吸附 Ag^+ 前后的比较; (c) CPH和FCPH 在 10~200 min 内对 Ag^+ 的吸附能力比较; (d) 使用 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型对不同初始浓度的 Ag^+ 吸附拟合结果(2024 Elsevier 版权许可); (e) C-SA 和 TO-C-SA 微珠的 MB 去除效率^[59] (开放获取)

Figure 8 (a) Mechanism of Ag^+ adsorption and detection in novel FCPH hydrogels; (b) Comparison of FCPH before and after Ag^+ adsorption; (c) Comparison of the adsorption capacity of Ag^+ by CPH and FCPH in 10–200 min; (d) Results of Ag^+ adsorption fitting for different initial concentrations using Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models (Reprinted with permission from Ref.[57]; Copyright 2024 Elsevier); (e) MB removal efficiency of C-SA and TO-C-SA beads^[59] (Open Access)

此策略不仅保留了水凝胶的优异溶胀性, 还提高了对 Ag^+ 的结合能力。在 Ag^+ 吸附能力测试中, FCPH 展现出显著的效果 (图 8b)。将 FCPH 与普通的羟丙基纤维素水凝胶 (CPH) 对 Ag^+ 的吸附性能进行比较, 随着时间的增加, 前者明显具备更高的吸附容量, 并且由 Langmuir 模型计算的最大吸附容量可达 251.4 mg/g (图 8c 和 8d)。新型 FCPH 水凝胶在 Ag^+ 的检测及吸附中表现出显著效果, 为银回收、环境修复及水处理等领域提供了一种有效的策略。稻壳废弃物是一种重要的纤维素生物质资源, Lunardi 等^[58] 利用稻壳提取纤维素, 结合沸石, 制备了一种环保且低成本的纤维素基水凝胶, 用于吸附金属铜离子。沸石的引入增加了水凝胶三维网络的孔隙率和比表面积, 加快了对 Cu^{2+} 的吸附速率。这项研究为农业废弃物的升级再造提供了一种新方法, 同时为减轻水中金属污染提供了可持续的解决方案。Georgouvelas 及其团队^[59] 成功制备了孔隙率高达 99% 的纳米纤维素/海藻酸盐复合水凝胶微珠 (TO-C-SA), 能够有效

去除阳离子染料亚甲蓝 (MB) 和工业采矿废水中的 Cd^{2+} 。研究发现, 海藻酸盐在与离子交联剂相互作用时可以形成球形水凝胶, 并赋予海藻酸盐/纤维素复合微珠去除金属离子的能力。他们通过 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (TEMPO) 进行氧化改性, 将纤维素中的大量羟基氧化成羧基, 进一步提高微珠水凝胶的离子吸附能力。如图 8(e) 所示, 未经 TEMPO 氧化改性的水凝胶微珠 (C-SA) 在 12 h 后对 MB 仅有 75% 的去除率, 而 TO-C-SA 微珠则有 91%, 对 MB 的去除效率提升明显。此外, 将 TO-C-SA 放置在一定浓度的 Cd^{2+} 金属离子溶液中 1 h, 由 EDS 元素分析得知, 微珠的 Cd^{2+} 原子百分比从 2.53 增加到 6.98, 几乎提升了 3 倍。因此, 这一策略显著提升了水凝胶复合微珠对阳离子染料亚甲蓝 (MB) 和 Cd^{2+} 金属离子的去除效率, 使其适用于制造水净化的柱过滤器。综上所述, 纤维素水凝胶不仅在去除水中离子污染物方面表现出色, 还为水处理技术的优化和环保材料的开发提供了有力支持。

2.5 生物工程

在生物工程领域, 固定化技术作为提升生物催化和传感器性能的重要手段, 日益受到关注。有效的固定化不仅能提高酶和细胞的稳定性和活性, 还能显著延长其使用寿命。为了满足这些需求, 研究人员不断探索新型生物材料。其中, 纤维素因其卓越的生物相容性和环境友好性而备受青睐。纤维素基水凝胶以其独特的生物相容性和可调节性, 为固定化领域提供了新的解决方案。以下探讨了纤维素基水凝胶在酶固定化、生物传感器开发中的研究策略及应用潜力。

Fu 等^[60]利用分子印迹和酶固定化的联合技术设计了一种多功能生物反应器(LDH-E-MIPs)。其中, 以改性的微晶纤维素(CM)结合分子印迹聚合物(MIP)制备的纤维素基分子印迹水凝胶(CM-MIPs)作为基底材料, 对于构建稳定的生物反应器具有重要作用。他们将 β -葡萄糖苷酶固定在

的层状双氢氧化物(LDH-E)并通过阴离子交换嵌入CM-MIPs水凝胶(图9a), 可有效为酶提供合适的微环境。基于这一策略, 他们开发的生物反应器对根皮苷具有良好的靶向识别特性和转化率(图9b和图9c)。此外, Hedaiaitnia 等^[61]将双功能纤维素酶/木聚糖酶(PersiCelXyn1)固定在纳米纤维素(NC)增强的壳聚糖-海藻酸盐(SA-CH)水凝胶中。NC为酶固定化提供了一种改性的杂化纳米载体, 在提高乳酸产量方面显示出优异性能(图9d), 并且与普通的SA-CH水凝胶相比, 展现出更高的固定率和相对活性(图9e和图9f)。Zhang 等^[62]通过自由基聚合将丙烯酸(AA)接枝到玉米秸秆羧甲基纤维素(CMC)上, 并嵌入介孔二氧化硅(SBA-15)作为填充剂, 制备了环保型的水凝胶复合材料。该水凝胶本身的多孔结构和SBA-15带来的大量介孔, 有助于假单胞菌脂肪酶(PSL)的有效吸附及固定化。此外, 在催化性能方面,

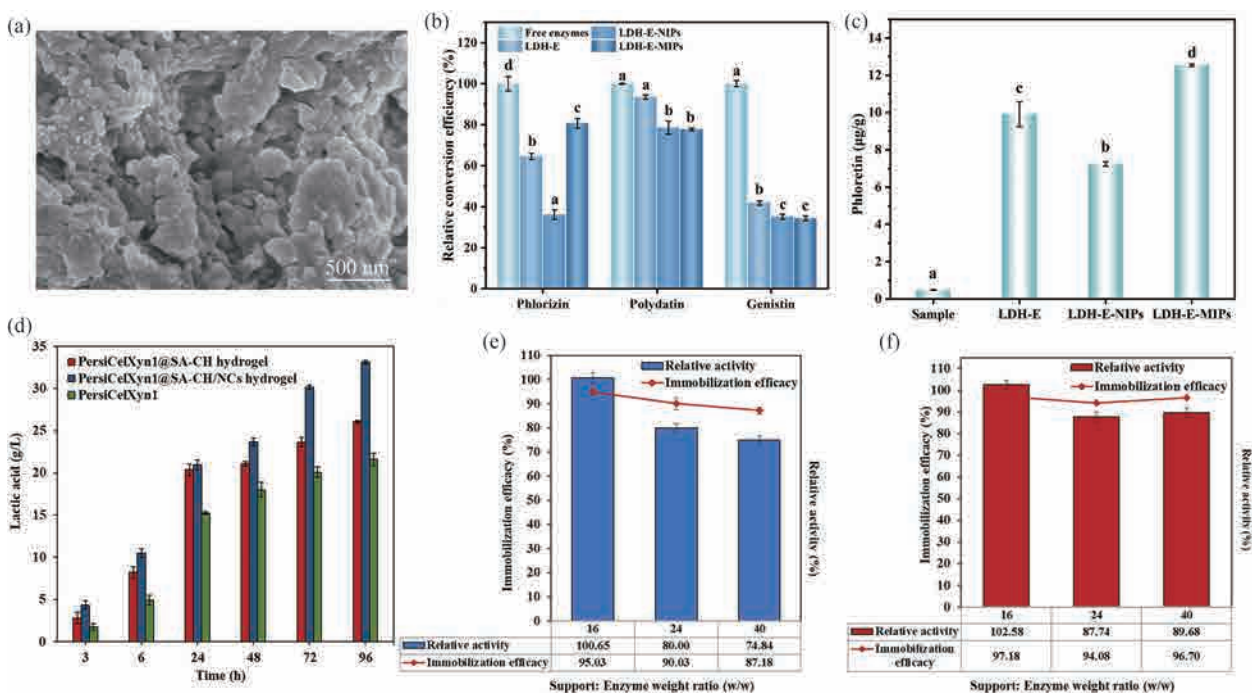


图9 (a) LDH-E-MIPs 的 SEM 图像; (b) 游离酶、LDH-E、LDH-E-MIPs 和 LDH-E-NIPs 对根皮苷、染料单蛋白和聚达素的转化效率比较; (c) 根皮苷 *lithocarpus litseifolius* 叶提取物溶液的转化效率^[60] (2024 Elsevier 版权许可); (d) 评估 SBP 酶解和乳酸发酵过程中乳酸的浓度; 固定化的 PersiCelXyn1 在 (e) SA-CH 水凝胶和 (f) SA-CH/NCs 水凝胶载体上的固定效率 (%) 和相对活性 (%)^[61] (2024 Elsevier 版权许可)

Figure 9 (a) SEM image of LDH-E-MIPs; (b) Comparison of transformation efficiency of free enzymes, LDH-E, LDH-E-MIPs, and LDH-E-NIPs on phlorizin, genistin, and polydatin; (c) Transformation efficiency of phlorizin *lithocarpus litseifolius* leaves extract solution (Reprinted with permission from Ref.[60]; Copyright 2024 Elsevier); (d) Assessment of lactic acid concentration during enzymatic digestion of SBP and lactic acid fermentation; Immobilization efficiency (%) and relative activity (%) of immobilized PersiCelXyn1 on (e) SA-CH hydrogels and (f) SA-CH/NCs hydrogel carriers (Reprinted with permission from Ref.[61]; Copyright 2024 Elsevier)

固定化的PSL对外消旋布洛芬乙酯进行酶解制备(S)-布洛芬时表现出较高的对映选择性(88.2)和酶活性(316.8 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{min})$)。这将是一种可持续且有前途的生物催化剂。

3 总结与展望

纤维素基水凝胶凭借其来源广泛、可再生和无毒性等显著优点,已成为研究和应用中的重要材料。通过对不同交联方法的选择,包括物理交联(如冻融、离子交联、氢键交联)和化学交联(如自由基共聚、高能辐照、酶促交联),纤维素基水凝胶在结构设计和功能化方面具备多样性和灵活性。这些方法不仅优化了水凝胶的性能,还拓宽了其在生物医用材料、柔性电子材料、食品工业、环境保护和酶固定化等多个领域的应用前景。近年来在纤维素基水凝胶的研究中取得了显著进展,但在实际应用中仍面临诸多挑战。

目前,大多数纤维素基水凝胶的产业化制备尚未成熟,很多技术仍处于研究性阶段。研发过程中的大规模制造与成本控制,仍然是亟待解决的关键问题。此外,纤维素基水凝胶在力学性能、耐久性以及在不同环境条件下的性能稳定性等问题有待进一步提高,以满足不同的功能性需求和应用特点。尤其是在高强度、自愈合、智能响应等多功能水凝胶材料的研发上,需要更多的创新性和前瞻性的探索性工作。随着研究的不断深入,继续探索和优化纤维素基水凝胶的制备方法和功能化策略,不仅可以促进绿色可再生材料的应用,对生物质资源的合理高效利用和经济绿色低碳化发展也具有重要意义。

参考文献

- 1 Qiao, H. Y.; Li, M. Y.; Wang, C. Y.; Zhang, Y.; Zhou, H. M. Progress, challenge, and perspective of fabricating cellulose. *Macromol. Rapid Commun.*, **2022**, 43(18), 2200208.
- 2 Michelin, M.; Gomes, D. G.; Romani, A.; de Lourdes T M Polizeli, M.; Teixeira, J. A. Nanocellulose production: exploring the enzymatic route and residues of pulp and paper industry. *Molecules*, **2020**, 25(15), 3411.
- 3 Hallac, B. B.; Ragauskas, A. J. Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol. *Biofuels Bioprod. Biorefin.*, **2011**, 5(2), 215–225.
- 4 Qi, Y. G.; Guo, Y. Z.; Liza, A. A.; Yang, G. H.; Sipponen, M. H.; Guo, J. Q.; Li, H. M. Nanocellulose: a review on preparation routes and applications in functional materials. *Cellulose*, **2023**, 30(7), 4115–4147.
- 5 Szulc-Musioł, B.; Siemiradzka, W.; Dolińska, B. Formulation and evaluation of hydrogels based on sodium alginate and cellulose derivatives with quercetin for topical application. *Appl. Sci.*, **2023**, 13(13), 7826.
- 6 Zainal, S. H.; Mohd, N. H.; Suhaili, N.; Anuar, F. H.; Lazim, A. M.; Othaman, R. Preparation of cellulose-based hydrogel: a review. *J. Mater. Res. Technol.*, **2021**, 10, 935–952.
- 7 Nicu, R.; Ciolacu, F.; Ciolacu, D. E. Advanced functional materials based on nanocellulose for pharmaceutical/medical applications. *Pharmaceutics*, **2021**, 13(8), 1125.
- 8 Divya, Chandra, P. Bioengineered cellulosic paper micro-device for serum albumin detection in clinical range. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 258, 128921.
- 9 Liu, Y. L.; Zhang, S. F.; Li, L.; Li, N. High-performance cellulose nanofibers/carbon nanotubes composite for constructing multifunctional sensors and wearable electronics. *Adv. Fiber Mater.*, **2024**, 6(3), 758–771.
- 10 Bao, Y. H.; He, J.; Song, K.; Guo, J.; Zhou, X. W.; Liu, S. M. Functionalization and antibacterial applications of cellulose-based composite hydrogels. *Polymers*, **2022**, 14(4), 769.
- 11 Xu, Y.; Liu, K.; Yang, Y. F.; Kim, M. S.; Lee, C. H.; Zhang, R.; Xu, T.; Choi, S. E.; Si, C. L. Hemicellulose-based hydrogels for advanced applications. *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **2023**, 10, 1110004.
- 12 Mehta, P.; Sharma, M.; Devi, M. Hydrogels: an overview of its classifications, properties, and applications. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **2023**, 147, 106145.
- 13 Bremer-Sai, E. C.; Yang, J.; McGhee, A.; Franck, C. Ballistic and blast-relevant, high-rate material properties of physically and chemically crosslinked hydrogels. *Exp. Mech.*, **2024**, 64(4), 587–592.
- 14 Hennink, W. E.; van Nostrum, C. F. Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2012**, 64, 223–236.
- 15 Patel, D. K.; Ganguly, K.; Jin, H. X.; Dutta, S. D.; Patil, T. V.; Lim, K. T. Functionalized chitosan/spherical nanocellulose-based hydrogel with superior antibacterial efficiency for wound healing. *Carbohydr. Polym.*, **2022**, 284, 119202.
- 16 Alven, S.; Aderibigbe, B. A. Chitosan and cellulose-based hydrogels for wound management. *Int. J. Mol. Sci.*, **2020**, 21(24), 9656.
- 17 Li, Q. C.; Tian, B.; Tang, G. L.; Zhan, H. Y.; Liang, J.; Guo, P. W.; Liu, Q.; Wu, W. Multifunctional conductive

- hydrogels for wearable sensors and supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(6), 3589–3600.
- 18 Su, T.; Zhang, X. X.; Wang, Z. R.; Guo, Y.; Wei, X. Y.; Xu, B.; Xia, H. T.; Yang, W. Z.; Xu, H. Cellulose nanocrystal-based polymer hydrogel embedded with iron oxide nanorods for efficient arsenic removal. *Carbohydr. Polym.*, **2024**, 331, 121855.
 - 19 Saberi Riseh, R.; Vatankhah, M.; Hassanisaadi, M.; Kennedy, J. F. Increasing the efficiency of agricultural fertilizers using cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydr. Polym.*, **2023**, 321, 121313.
 - 20 Li, P.; Ling, Z. Y.; Liu, X. Q.; Bai, L. J.; Wang, W. X.; Chen, H.; Yang, H. W.; Yang, L. X.; Wei, D. L. Nanocomposite hydrogels flexible sensors with functional cellulose nanocrystals for monitoring human motion and lactate in sweat. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 466, 143306.
 - 21 Fu, L. H.; Qi, C.; Ma, M. G.; Wan, P. B. Multifunctional cellulose-based hydrogels for biomedical applications. *J. Mater. Chem. B*, **2019**, 7, 1541–1562.
 - 22 Sekine, Y.; Nankawa, T.; Yunoki, S.; Sugita, T.; Nakagawa, H.; Yamada, T. Eco-friendly carboxymethyl cellulose nanofiber hydrogels prepared via freeze cross-linking and their applications. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(12), 5482–5491.
 - 23 Sekine, Y.; Nankawa, T.; Hiroi, K.; Oba, Y.; Nagakawa, Y.; Sugita, T.; Shibayama, Y.; Ikeda-Fukazawa, T. Nanocellulose hydrogels formed via crystalline transformation from cellulose I to II and subsequent freeze cross-linking reaction. *Carbohydr. Polym.*, **2024**, 327, 121538.
 - 24 Bustamante-Torres, M.; Romero-Fierro, D.; Arcentales-Vera, B.; Palomino, K.; Magaña, H.; Bucio, E. Hydrogels classification according to the physical or chemical interactions and as stimuli-sensitive materials. *Gels*, **2021**, 7(4), 182.
 - 25 Li, D.; Liu, N.; Yao, X. L.; Gou, Q. X.; Yue, J. X.; Yang, D.; Chen, X. Y.; Xiao, M. Characterization of semi-interpenetrating hydrogel based on Artemisia sphaerocephala Krasch Polysaccharide and cellulose nanocrystals crosslinked by ferric ions. *Food Hydrocoll.*, **2023**, 139, 108596.
 - 26 Lee, H.; Hyun, J. Biophotovoltaic living hydrogel of an ion-crosslinked carboxymethylated cellulose nanofiber/alginate. *Carbohydr. Polym.*, **2023**, 321, 121299.
 - 27 Chen, Z. P.; Wei, Y. T.; Liu, R.; Hu, C.; Sun, Y. Q.; Yao, C. G.; Wu, Z. L.; Li, B. Z.; Luo, Z. S.; Huang, C. X. Sodium carboxymethyl cellulose hydrogels containing montmorillonite- NaClO_2 for postharvest preservation of Chinese bayberries. *Food Chem.*, **2024**, 454, 139799.
 - 28 Tang, C.; Zhao, B.; Zhu, J. J.; Lu, X.; Jiang, G. Preparation and characterization of chitosan/sodium cellulose sulfate/silver nanoparticles composite films for wound dressing. *Mater. Today Commun.*, **2022**, 33, 104192.
 - 29 Chen, Z. H.; Zhao, X.; Yu, Y. R.; Zhou, J. P. Structure and properties of cellulose strengthened poly(acrylic acid) hydrogels. *Macromol. Mater. Eng.*, **2024**, 309(9), 2300454.
 - 30 Zhao, T.; Zhang, S. S.; Bi, Y. T.; Sun, D.; Kong, F. G.; Yuan, Z. W.; Xin, X. Development and characterisation of multi-form composite materials based on silver nanoclusters and cellulose nanocrystals. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2020**, 603, 125257.
 - 31 Lin, F. C.; Wang, Z.; Chen, J. S.; Lu, B. L.; Tang, L. R.; Chen, X. R.; Lin, C. S.; Huang, B.; Zeng, H. B.; Chen, Y. D. A bioinspired hydrogen bond crosslink strategy toward toughening ultrastrong and multifunctional nanocomposite hydrogels. *J. Mater. Chem. B*, **2020**, 8(18), 4002–4015.
 - 32 Varaprasad, K.; Jayaramudu, T.; Sadiku, E. R. Removal of dye by carboxymethyl cellulose, acrylamide and graphene oxide via a free radical polymerization process. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 164, 186–194.
 - 33 Mendoza, D. J.; Nasiri, N.; Duffin, R. N.; Raghuwanshi, V. S.; Mata, J.; Simon, G. P.; Hooper, J. F.; Garnier, G. Multifunctional graft-IPN hydrogels of cellulose nanofibers and poly(*N*-isopropyl acrylamide) via silver-promoted decarboxylative radical polymerization. *Mater. Today Chem.*, **2024**, 37, 102014.
 - 34 More, A. P.; Chapekar, S. Irradiation assisted synthesis of hydrogel: a review. *Polym. Bull.*, **2024**, 81(7), 5839–5908.
 - 35 Masry, B. A.; Gayed, H. M.; Daoud, J. A. Gamma radiation synthesis of hydroxyethyl cellulose/acrylic acid/CYANEX 471X hydrogel for silver ions capture from acidic nitrate medium. *Cellulose*, **2024**, 31(7), 4329–4346.
 - 36 Chen, Y.; Yang, M. C.; Zhang, W. W.; Guo, W. H.; Zhang, X. Q.; Zhang, B. S. Facile preparation of irradiated poly(vinyl alcohol)/cellulose nanofiber hydrogels with ultrahigh mechanical properties for artificial joint cartilage. *Materials*, **2024**, 17(16), 4125.
 - 37 Wang, R.; Huang, X. B.; Zoetebier, B.; Dijkstra, P. J.; Karperien, M. Enzymatic co-crosslinking of star-shaped poly(ethylene glycol) tyramine and hyaluronic acid tyramine conjugates provides elastic biocompatible and biodegradable hydrogels. *Bioact. Mater.*, **2023**, 20, 53–63.
 - 38 Babaluei, M.; Mojarab, Y.; Mottaghitlab, F.; Farokhi, M. Injectable hydrogel based on silk fibroin/carboxymethyl

- cellulose/agarose containing polydopamine functionalized graphene oxide with conductivity, hemostasis, antibacterial, and anti-oxidant properties for full-thickness burn healing. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 249, 126051.
- 39 Dong, Y. Q.; Zhao, S. W.; Lu, W. H.; Chen, N.; Zhu, D. Y.; Li, Y. C. Preparation and characterization of enzymatically cross-linked gelatin/cellulose nanocrystal composite hydrogels. *RSC Adv.*, **2021**, 11(18), 10794–10803.
 - 40 Lee, D.; Park, J.; Hwang, K.; Chun, S. J.; Kim, J. H.; Lee, T. J.; Lee, B. T.; Cho, H. J.; Kim, B. J.; Wu, Q. L.; Gwon, J. Poly(vinyl alcohol) hydrogels reinforced with cellulose nanocrystals for sustained delivery of salicylic acid. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2024**, 7(4), 3918–3930.
 - 41 Hou, R. Q.; Xie, Y. Y.; Song, R.; Bao, J. K.; Shi, Z. Q.; Xiong, C. X.; Yang, Q. L. Nanocellulose/polypyrrole hydrogel scaffolds with mechanical strength and electrical activity matching native cardiac tissue for myocardial tissue engineering. *Cellulose*, **2024**, 31(7), 4247–4262.
 - 42 Nypelö, T.; Berke, B.; Spirk, S.; Sirviö, J. A. Review: periodate oxidation of wood polysaccharides-modulation of hierarchies. *Carbohydr. Polym.*, **2021**, 252, 117105.
 - 43 Sun, Q.; Dong, X. L.; Xu, J.; Wang, T. Silver-infused lysine crosslinked hydrogel with oxidized regenerated cellulose for prospective advanced wound dressings. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 264, 130675.
 - 44 Li, Y.; Yao, M. Z.; Luo, Y. D.; Li, J.; Wang, Z. L.; Liang, C.; Qin, C. R.; Huang, C. X.; Yao, S. Q. Polydopamine-reinforced hemicellulose-based multifunctional flexible hydrogels for human movement sensing and self-powered transdermal drug delivery. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(4), 5883–5896.
 - 45 Lin, J. Y.; Zhang, Z.; Lin, X. M.; Cai, X. J.; Fu, S. Y.; Fang, X.; Ding, Y. G.; Wang, X. L.; Sèbe, G.; Zhou, G. F. All wood-based water evaporation-induced electricity generator. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(30), 2314231.
 - 46 Gao, J. L.; Li, X. M.; Xu, L. N.; Yan, M. Q.; Bi, H.; Wang, Q. Y. Transparent multifunctional cellulose-based conductive hydrogel for wearable strain sensors and arrays. *Carbohydr. Polym.*, **2024**, 329, 121784.
 - 47 Ma, Y. Y.; Lu, Y.; Yue, Y. Y.; He, S. J.; Jiang, S. H.; Mei, C. T.; Xu, X. W.; Wu, Q. L.; Xiao, H. N.; Han, J. Q. Nanocellulose-mediated bilayer hydrogel actuators with thermo-responsive, shape memory and self-sensing performances. *Carbohydr. Polym.*, **2024**, 335, 122067.
 - 48 Li, X. J.; Zhang, Y.; Chen, J. F.; Wang, Y. N.; Cheng, Z. Y.; Chen, X. Q.; Guo, M. H. A cellulose-based interpenetrating network hydrogel electrolyte for flexible solid-state supercapacitors. *Cellulose*, **2023**, 30(4), 2399–2412.
 - 49 Lee, J. H.; Nam, I. W.; Hyun, J. E.; Ahn, H.; Yeo, S. Y.; Lim, T. Conductive and robust cellulose hydrogel generated by liquid metal for biomedical applications. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(1), 49–58.
 - 50 Shan, P.; Wang, K.; Sun, F. F.; Li, Y. S.; Sun, L. P.; Li, H.; Peng, L. C. Humidity-adjustable functional gelatin hydrogel/ethyl cellulose bilayer films for active food packaging application. *Food Chem.*, **2024**, 439, 138202.
 - 51 Yu, K. J.; Yang, L. N.; Zhang, S. Y.; Zhang, N.; Wang, S. N.; He, Y. T.; Liu, H. Soy hull nanocellulose enhances the stretchability, transparency and ionic conductance of sodium alginate hydrogels and application in beef preservation. *Food Hydrocoll.*, **2024**, 152, 109938.
 - 52 Yang, H. J.; Li, L. P.; Li, C.; Xu, Z. H.; Tao, Y. H.; Lu, J.; Xia, X. D.; Tan, M. Q.; Du, J.; Wang, H. S. Multifunctional and antimicrobial carboxymethyl cellulose-based active hydrogel film for fruits packaging and preservation. *Food Biosci.*, **2024**, 59, 104005.
 - 53 Chojnacka, K.; Mikulewicz, M. Green analytical methods of metals determination in biosorption studies. *Trac Trends Anal. Chem.*, **2019**, 116, 254–265.
 - 54 Zhang, H. M.; Xue, K.; Wang, B.; Ren, W. F.; Sun, D.; Shao, C. Y.; Sun, R. C. Advances in lignin-based biosorbents for sustainable wastewater treatment. *Bioresour. Technol.*, **2024**, 395, 130347.
 - 55 Demirbilek, C.; Dinç, C. Ö. Synthesis of diethylaminoethyl dextran hydrogel and its heavy metal ion adsorption characteristics. *Carbohydr. Polym.*, **2012**, 90(2), 1159–1167.
 - 56 Zhao, B. C.; Jiang, H. B.; Lin, Z. K.; Xu, S. F.; Xie, J.; Zhang, A. P. Preparation of acrylamide/acrylic acid cellulose hydrogels for the adsorption of heavy metal ions. *Carbohydr. Polym.*, **2019**, 224, 115022.
 - 57 Hu, H. W.; Chen, Z. W.; Wang, C. X.; Wang, L. F.; Wang, X.; Shi, Y.; Chen, D. Two birds with one stone: An innovative fluorescent cellulose polyacrylamide-hydrogel modified by born/nitrogen-doped carbon dots with sensitive visual sensing and superior extraction capacity toward Ag⁺. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2024**, 684, 133163.
 - 58 Lunardi, V. B.; Santoso, S. P.; Angkawijaya, A. E.; Cheng, K. C.; Tran-Nguyen, P. L.; Go, A. W.; Nakamura, Y.; Lin, S. P.; Hsu, H. Y.; Yuliana, M.; Soetaredjo, F. E.; Ismadji, S. Synthesis of cellulose hydrogel by utilizing agricultural waste and zeolite for adsorption of copper metal ions. *Ind. Crops Prod.*, **2024**, 210, 118179.
 - 59 Georgouvelas, D.; Abdelhamid, H. N.; Edlund, U.

- Mathew, A. P. *In situ* modified nanocellulose/alginate hydrogel composite beads for purifying mining effluents. *Nanoscale Adv.*, **2023**, 5(21), 5892–5899.
- 60 Fu, L. N.; Li, Y.; Zhang, X. L.; Cui, J. H.; Zhao, X. T.; Wang, J. D.; Zhou, Q.; Wang, L. T.; Fu, Y. J. Targeted recognition and enhanced biotransformation of phytochemicals by a dual-functional cellulose-based hydrogel bioreactor. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 281, 136271.
- 61 Hedaiatnia, S.; Ariaeenejad, S.; Kumleh, H. H.; Mirzaei, H. H.; Shakeri, F.; Motamedi, E. Lactic acid production enhancement using metagenome-derived bifunctional enzyme immobilized on chitosan-alginate/nanocellulose hydrogel. *Bioresour. Technol. Rep.*, **2024**, 25, 101749.
- 62 Zhang, H.; Liu, W. B.; Wang, L.; Zhang, X.; Wang, B.; Zeng, X.; Zhang, B. Functionalized corn stalk carboxymethyl cellulose and mesoporous silica SBA-15 composite hydrogel-immobilized lipase for the resolution of racemic ibuprofen ethyl ester. *Green Chem. Lett. Rev.*, **2024**, 17(1), 2338241.