

余科金, 张宁, 王胜男, 等. 大豆种皮纳米纤维素水凝胶制备工艺优化及性能分析 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(15): 203–212. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080316

YU Kejin, ZHANG Ning, WANG Shengnan, et al. Optimization of Preparation Process and Properties Analysis of Soy Hull Nanocellulose Hydrogel[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(15): 203–212. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080316

· 工艺技术 ·

大豆种皮纳米纤维素水凝胶制备工艺优化及性能分析

余科金, 张 宁, 王胜男, 刘 贺, 杨立娜*
(渤海大学 食品科学与工程学院, 辽宁锦州 121013)

摘 要: 采用 Box-Behnken 响应面法优化大豆种皮纳米纤维素水凝胶的最佳制备工艺, 并表征其结构和性能。在单因素实验基础上, 以纳米纤维素水凝胶的最大应力为考察指标, 选取 3 因素 3 水平的响应面法优化制备工艺; 采用傅里叶红外变换光谱、X 射线衍射、扫描电子显微镜、紫外分光光度计等对其结构和性能进行表征。最佳纳米纤维素水凝胶的制备工艺为: 凝胶温度 191 °C、冷冻时间 102 h、无水 CaCl_2 浓度 7%, 在此条件下纳米纤维素水凝胶的最大应力的实际值为 84.11 kPa, 与预测值 83.7 kPa 相近。大豆种皮纳米纤维素/海藻酸钠/无水氯化钙 (SCNFs/SA/ CaCl_2) 水凝胶内部呈现均匀的三维网状结构, 并且表现出良好的拉伸性 (断裂伸长率 220%)、良好的机械强度 (83.97 kPa)、透光率 (82%) 和导电性 (1.58 S/cm), 并且水凝胶经过 5 次循环拉伸仍具有良好的机械强度, 表现出良好的抗疲劳性, 增加了水凝胶的使用寿命。本文为制备一种强韧、透明、导电和抗疲劳的纳米纤维素水凝胶提供了一种新的方法。

关键词: 纳米纤维素水凝胶, 大豆种皮, 海藻酸钠, 抗疲劳性

中图分类号: TS214.2

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2024)15-0203-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023080316

本文网刊:



Optimization of Preparation Process and Properties Analysis of Soy Hull Nanocellulose Hydrogel

YU Kejin, ZHANG Ning, WANG Shengnan, LIU He, YANG Lina*

(College of Food Science and Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: The preparation process of soy hull nanocellulose hydrogel was optimized by Box-Behnken response surface. The structure and properties of soy hull nanocellulose hydrogel were studied. On the basis of single factor experiment, the preparation process of soy hull nanocellulose hydrogel was optimized through response surface with three factors and three levels when the maximum stress was used as the index. The structure and properties of soy hull nanocellulose hydrogel were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X ray polycrystalline diffractometer, scanning electron microscopy, UV spectrophotometer, etc. The optimal process parameters were as follows: gelling temperature 191 °C, freezing time 102 h, CaCl_2 concentration 7%. Under this condition, the actual maximum stress of soy hull nanocellulose hydrogel was 84.11 kPa, which was close to the predicted value of 83.7 kPa. The nanocellulose of soy hull/sodium alginate/ CaCl_2 (SCNFs/SA/ CaCl_2) hydrogel showed uniform 3D network structure, excellent tensile performance (elongation at break was 220%), mechanical strength (83.97 kPa), transmittance (82%), and electrical conductivity (1.58 S/cm). The SCNFs/SA/ CaCl_2 hydrogel also had excellent mechanical strength and fatigue resistance after five cycles of stretching, so the service life of hydrogel was increased. This study provides a new method for preparing a tough, transparent, conductive and fatigue-resistant nanocellulose hydrogel.

收稿日期: 2023-09-04

基金项目: 辽宁省教育厅基金项目 (LJKMZ20221489); 辽宁省科技特派团项目 (2023JH5/10400023)。

作者简介: 余科金 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 粮油副产物综合利用与保鲜, E-mail: 2894382871@qq.com。

* 通信作者: 杨立娜 (1987-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 粮油精深加工与副产物综合利用, E-mail: 398510872@qq.com。

Key words: nanocellulose hydrogel; soy hull; sodium alginate; fatigue resistance

纤维素是地球上最丰富的天然高分子。它是由D-吡喃葡萄糖环通过 β -1,4-糖苷键以C1椅式连接而成的线型高分子聚合物^[1],具有超细纤维形状、显著的晶体结构、生物降解性、生物相容性和高聚合度等优良特性^[2]。随着科学技术的迅速发展,纤维素作为一种工业的原材料,已经不再局限于纸浆、纸及纺织品,功能化改性的纤维素及其应用越来越受到人们的重视。

大豆种皮纳米纤维素(Nanocellulose of soy hull, SCNFs)是一种从廉价可再生的纤维素中通过酸水解或酶解去除纤维素中无定形区而得到的直径为1~100 nm、长度为几十至几百纳米的刚性棒状聚合物^[3]。它不但具备纤维素的基本结构和良好性能,并且还具备纳米颗粒的特性,例如大的比表面积、天然的网状结构、特殊的透光性、高弹性模量、热稳定性好和高反应活性等。SCNFs的表面存在大量羟基,能形成很强的氢键,而氢键又决定了纤维素的各种特性^[4-5]。纤维素的纳米尺寸效应使其拥有了优越的机械性能,可以作为高分子材料的增强剂,显著提高聚合物的热稳定性、力学强度、硬度、刚性和柔韧性^[6-7],从而制得高强度、高热稳定性和高力学性能的高分子复合材料。Millon等^[8]将SCNFs悬浊液与聚乙烯醇(PVA)溶液混合,制备了SCNFs/PVA复合水凝胶,其循环6次的拉伸性能测试结果表明,SCNFs的加入可以明显提高PVA水凝胶的模量和刚度。Wang等^[9]使用阳离子大豆种皮纳米纤维素(CCNC)分散/稳定石墨相氮化碳($g-C_3N_4$),形成CCNC- $g-C_3N_4$ 配合物,采用原位自由基聚合工艺制备了一种高韧性和高度拉伸性的导电水凝胶,该水凝胶显示出高灵敏度,能够检测人体关节运动和呼气。Wei等^[10]采用溶液退火和双交联相结合的方法制备了坚韧的大豆种皮纳米纤维素水凝胶(SADC)。该水凝胶在宏观尺度上具有优异的力学性能,压缩和拉伸条件下的机械应力分别为(21.0 $\pm$ 3.1) MPa和(7.2 $\pm$ 0.5) MPa,而相同条件下的断裂功分别为(2.6 $\pm$ 0.4) MJ/m³和(5.7 $\pm$ 0.3) MJ/m³。Zhang等^[11]用纤维素纳米原纤维(CNF)表面的羟基和PVA链上羟基通过氢键相互作用制备了CNF/丙烯酸甲酯(MA)-PVA水凝胶。试验结果表明:当CNF和MA-PVA的添加量分别为5 mg和500 mg时,该水凝胶具有最好的断裂应力(490 kPa)和断裂应变(73%),并且在50%的应变下通过连续的加载-卸载循环压缩300次后依然能保持完整的状态。Spoljaric等^[12]通过氢键交联法混合纳米纤维素(NFC)、聚乙烯醇(PVA)和硼砂制备了水凝胶,采用NFC来改变PVA和硼砂交联系统的非牛顿行为和流动特性,该水凝胶在低应力下保持其形状,并且具有良好的自愈合能力。研究表明,通过添加约40%的NFC

和增加硼砂浓度,可以提高水凝胶的压缩性能,PVA、硼砂配合物(交联)和氢键都有助于提升水凝胶的机械性能。由于纳米纤维阻止了水凝胶的有效交联和破坏了水凝胶的网络结构,因此,当NFC浓度高于40%时,水凝胶的结构性能将降低。

海藻酸钠(Sodium alginate, SA)是由 β -D-甘露糖醛酸(β -D-mannuronic, M)和 α -L-古洛糖醛酸(α -L-guluronic, G)按(1 $\rightarrow$ 4)键连接而成的天然多糖,其分子中含有大量的-COO⁻,当有Ca²⁺等阳离子存在时,G单元上的Na⁺与二价阳离子发生离子交换,G单元堆积形成交联网络结构,从而形成水凝胶。SA和SCNFs形成的水凝胶广泛应用于生物工程支架、生物可降解材料、食品包装和柔性电子材料等领域,特别是生物可降解材料^[13-14]。采用SA作为水凝胶基底材料的凝胶方法因其制作成本低、并且可生物降解而广泛受到研究者的关注^[15]。但由于纳米纤维素水凝胶较低的力学强度、低韧性和易破碎,无法满足水凝胶的综合应用,达不到所需的力学强度。因此,本文先通过单因素实验,再通过Box-Behnken Design法建立模型,确定了纳米纤维素水凝胶最佳制备工艺,之后再对NCNFs/SA/CaCl₂水凝胶进行结构表征和力学性能、透光率和导电率分析,以期制备出优异性能的纳米纤维素水凝胶。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

大豆种皮 山东禹王实业有限公司;海藻酸钠 青岛明月集团有限公司;无水氯化钙、盐酸 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠 分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;普通透析袋(截留分子量4000~12000 Da) 上海源叶生物有限公司;试验所用水全部为去离子水。

Hei-PLATE 磁力搅拌器 海道尔夫仪器设备(上海)有限公司;DW-60W151EU1超低温冰箱 青岛海尔股份有限公司;TA-XT Plus型质构仪 美国TA公司;UV-2700紫外-分光光度计 岛津(上海)试验器材有限公司;TD-3700 X射线粉末衍射仪 丹东通达科技有限公司;KEITHLEY 2400型四极杆电阻测定仪 泰克科技(中国)有限公司;WIGGENS UA03超声仪 维根技术(北京)有限公司;S-4800扫描电子显微镜 日本Hitachi公司;VERTEX 80傅里叶红外变换光谱仪 美国Bruker公司;Leica DM2700 M正置金相显微镜 德国Leica公司。

1.2 实验方法

1.2.1 大豆种皮纳米纤维素水凝胶的制备方法 参考王占红^[16]研究方法并改进。称取5 g大豆种皮于烧杯中并向烧杯中添加10 mL的去离子水(大豆种皮:水=1:2),浸泡24 h,再向烧杯中倒入5 mL 10%

HCl 进行酸解,酸解时放入恒温水浴锅(温度为 60 ℃、时间为 1.5 h)中,并不断进行搅拌。酸解完成后加入 5 倍的去离子水以终止反应,待温度冷却为室温时放入超声仪中超声 40 min(4 ℃、300 W),超声后离心(4000 r/min、15 min),取上清液,加入 10% NaOH 溶液调节溶液至 pH7,后将溶液放入透析袋(截留分子量 4000~12000 Da)中透析 1 d,透析完成后的溶液即为提取的大豆种皮纳米纤维素胶体溶液。

称取一定量的 SA 于烧杯中,向烧杯中倒入一定量的纳米纤维素胶体溶液和去离子水。把烧杯置于恒温磁力搅拌器上搅拌 1 h,搅拌结束后倒入模具静置成型,并将模具放入-80 ℃冰箱中循环冷冻-解冻 3 次,循环冷冻-解冻结束后取出置于室温解冻 4 h,待水凝胶完全解冻后向其中添加 3% CaCl₂ 溶液浸泡 24 h,即可得到纳米纤维素水凝胶。

1.2.2 纳米纤维素水凝胶的单因素实验 考察海藻酸钠添加量(1、2、3、4、5 g)、纳米纤维素添加量(5%、10%、15%、20%、25%)、凝胶温度(100、130、160、190、220 ℃)、冷冻时间(24、48、72、96、120 h)、无水 CaCl₂ 浓度(1%、3%、5%、7%、9%)对纳米纤维素水凝胶最大应力的影响。在研究某一因素时,以海藻酸钠添加量 4 g、纳米纤维素添加量 20%、凝胶温度 190 ℃、冷冻时间 96 h 和无水 CaCl₂ 浓度 7% 为固定凝胶参数,每批次以 60 mL 溶液为基准,不足部分以去离子水调整,每组实验重复三次。

1.2.3 纳米纤维素水凝胶的响应曲面试验 基于单因素实验结果,根据 Box-Behnken Design(BBD)试验原理,综合考虑了凝胶温度(A)、冷冻时间(B)和无水 CaCl₂ 浓度(C)对纳米纤维素水凝胶最大应力的影响,利用质构分析仪测定纳米纤维素水凝胶的应力,采用三因素三水平进行工艺优化,设计因素和水平见表 1。

表 1 试验设计因素水平
Table 1 Factors and levels of experimental design

因素	编码值		
	-1	0	+1
A凝胶温度(℃)	160	190	220
B冷冻时间(h)	72	96	120
C无水CaCl ₂ 浓度(%)	5	7	9

1.2.4 结构表征 采用光学显微镜观察水凝胶内部结构。用手术刀切片,用镊子平铺在载玻片上,静置 30 min,使用光学显微镜对水凝胶横截面进行观察。

参考 Zhao 等^[17]研究方法并改进。采用扫描电子显微镜(SEM)观察水凝胶的内部结构。取少量冻干样品,用导电胶将其粘贴固定在载物台上,涂上一层金,使用 SEM 对水凝胶横截面进行观察。

参考 Liu 等^[18]研究方法并改进。采用傅立叶红外变换光谱仪(FT-IR)对水凝胶的化学结构进行表

征。称取 1 mg 冻干样品与 0.1 g KBr 充分研磨、压片。使用 FT-IR 在 4000~400 cm⁻¹ 范围内对样品进行扫描。利用 Peak Fit 4.12 进行数据处理。

参考 Zhang 等^[19]研究方法并改进。采用 X 射线衍射仪(XRD)对水凝胶内部结晶度进行表征。取少量冻干样品,倒入样品架凹槽,用滑块压片,使用 XRD 在 10°~60°范围内对样品进行扫描。

1.2.5 性能测试 参考 Xiao 等^[20]研究方法并改进。采用质构分析仪对水凝胶的机械性能进行表征。将水凝胶切成 30 mm×5 mm×1 mm 长方体,在室温下用拉伸探针对样品进行抗拉强度和循环拉伸测试。测试参数设置为:测试前速度:2 mm/s;测试中速度:2 mm/s;测试后速度:10 mm/s;位移:100 mm;触发力:10 g;破裂灵敏度:10 g,每个样品测试三次。

参考 Pirayesh 等^[21]研究方法并改进。将样品切割成 25 mm×5 mm×52 mm 的长方形,用滤纸吸干样品表面水分,贴壁放入石英比色皿中,空白比色皿作为对照。使用紫外分光光度计测定水凝胶样品在不同波长下的透光率。测试参数设置为:扫描间隔 1 nm,扫描速度 20 nm/s,扫描波长范围 200~1000 nm。

将样品切割成 30 mm×10 mm×5 mm 长方形,接入铂板电路,使用四探针电阻测定仪测定样品电阻,利用线性伏安法计算样品导电率。导电率公式为:

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{式 (1)}$$

$$\delta = \frac{L}{R \times S} \quad \text{式 (2)}$$

式中,R 为样品电阻(Ω);U 为测试电路的电源电压(V);I 为测试电路的电流(A);L 为样品长度(cm);S 为样品横截面积(cm²);δ 的导电率单位为 S/cm。

1.3 数据处理

数据均以均值±标准差(SD)的形式表示,使用 Origin 2021 软件绘制曲线和柱状图,使用 Design-Expert 8 软件进行响应面分析,使用 IBM SPSS 17.0 软件处理数据,并采用邓肯多重比较检验法进行显著性分析(P<0.05)。每个实验样品测试三次。

2 结果与分析

2.1 单因素实验

2.1.1 海藻酸钠添加量 海藻酸钠添加量对纳米纤维素水凝胶的最大应力的影响如图 1 所示。由图 1 可知,随着海藻酸钠添加量的增加,纳米纤维素水凝胶的最大应力呈现先增大后减小的趋势。这是因为海藻酸钠添加量少,加入 CaCl₂ 形成蛋壳结构较少,水凝胶内部骨架结构少,导致水凝胶容易断裂^[22]。但是当海藻酸钠添加量过多,多余的海藻酸钠会堆积在水凝胶内部,破坏水凝胶内部的支撑骨架,导致水凝胶断裂^[23]。因此,制备 60 mL 水凝胶溶液最佳海藻酸钠添加量为 4 g。

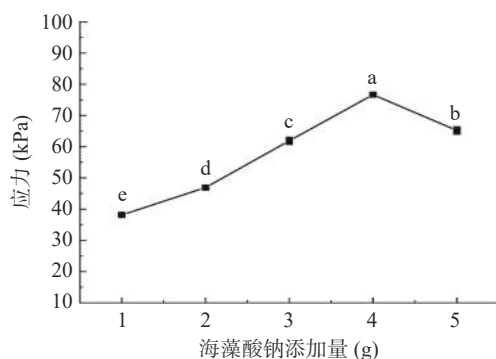


图1 海藻酸钠添加量对纳米纤维素水凝胶最大应力的影响

Fig.1 Effect of sodium alginate addition on the maximum stress of nanocellulose hydrogel

注: 不同字母表示具有显著性差异, $P < 0.05$; 图2~图5、图11同。

2.1.2 纳米纤维素添加量 纳米纤维素添加量对纳米纤维素水凝胶的最大应力的影响如图2所示。由图2可知, 随着纳米纤维素添加量的增加, 纳米纤维素水凝胶的最大应力呈现先增大后减小的趋势。这是由于纳米纤维素添加量少, 其与海藻酸钙形成的三维网络结构较弱, 致使水凝胶的抗拉强度弱^[24]。但是纳米纤维素添加量过多, 纳米纤维素就会堆积在三维网络结构中, 也会使水凝胶的抗拉强度减弱^[25]。因此, 制备 60 mL 水凝胶溶液最佳纳米纤维素添加量为 20%。

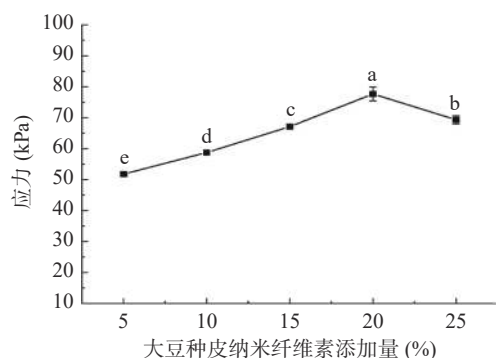


图2 纳米纤维素添加量对纳米纤维素水凝胶最大应力的影响

Fig.2 Effect of nanocellulose addition on the maximum stress of nanocellulose hydrogel

2.1.3 凝胶温度 凝胶温度对纳米纤维素水凝胶的最大应力的影响如图3所示。由图3可知, 随着凝胶温度的增加, 纳米纤维素水凝胶的最大应力呈现先增大后减小的趋势。这可能是由于凝胶温度低, 海藻酸钠不能充分溶解, 导致部分堆积在凝胶内部, 致使水凝胶抗拉强度减弱^[26]。但是凝胶温度过高也会使水凝胶的抗拉强度减弱, 这可能是由于温度过高会使海藻酸钠内部结构发生断裂, 导致水凝胶内部蛋壳结构受到破坏^[27]。因此, 制备 60 mL 水凝胶溶液最佳凝胶温度为 190 ℃。

2.1.4 冷冻时间 冷冻时间对纳米纤维素水凝胶的最大应力的影响如图4所示。由图4可知, 随着冷

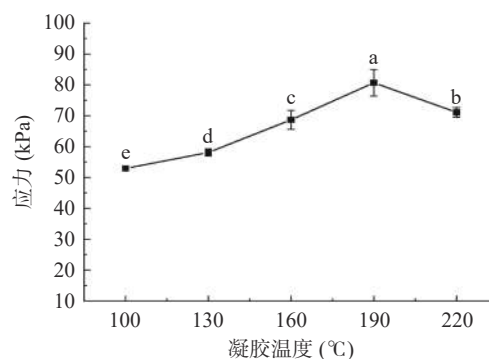


图3 凝胶温度对纳米纤维素水凝胶最大应力的影响

Fig.3 Effect of gelling temperature on the maximum stress of nanocellulose hydrogel

冻时间的增加, 纳米纤维素水凝胶的最大应力呈现先增大后减小的趋势。这可能是由于冷冻时间短, SCNFs 和 SA 形成的氢键少且弱, 它们之间的链纠缠也较弱, 因此水凝胶的抗拉强度弱^[28]。但是随着冷冻时间的延长, 水凝胶的抗拉强度也开始减弱, 这可能是由于长时间在 -80 ℃ 条件下冷冻, 导致部分形成的聚合物链条发生断裂, 致使水凝胶内部结构不稳定^[29]。因此, 制备 60 mL 水凝胶溶液最佳的冷冻时间为 96 h。

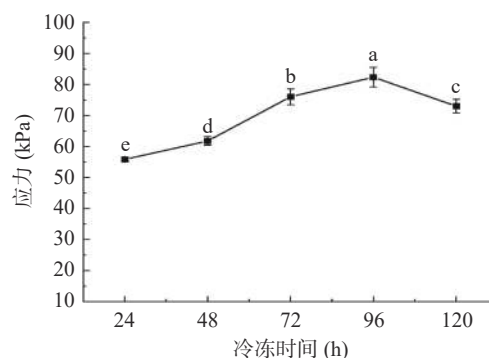


图4 冷冻时间对纳米纤维素水凝胶最大应力的影响

Fig.4 Effect of freezing time on the maximum stress of nanocellulose hydrogel

2.1.5 无水 CaCl_2 浓度 无水 CaCl_2 浓度对纳米纤维素水凝胶的最大应力的影响如图5所示。由图5可知, 随着无水 CaCl_2 浓度的增加, 纳米纤维素水凝

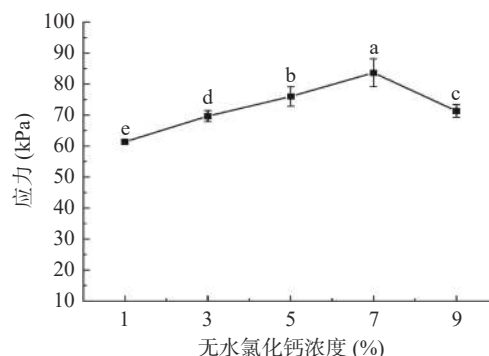
图5 无水 CaCl_2 浓度对纳米纤维素水凝胶最大应力的影响

Fig.5 Effect of CaCl_2 concentration on the maximum stress of nanocellulose hydrogel

胶的最大应力呈现先增大后减小的趋势。这可能是由于无水 CaCl_2 的浓度较低, Ca^{2+} 置换 Na^+ 少, 形成的海藻酸钙蛋壳结构少, 水凝胶内部形成的骨架少, 致使水凝胶抗拉强度弱^[30]。但是当无水 CaCl_2 浓度较高, 水凝胶的抗拉强度也较弱, 这可能是由于 Ca^{2+} 过多, 致使 SA 中的羧基交联紊乱, 内部结构受到破坏^[31]。因此, 制备 60 mL 水凝胶溶液最佳无水 CaCl_2 浓度为 7%。

由不同因素对纳米纤维素水凝胶最大应力结果可知, 凝胶温度、冷冻时间和无水 CaCl_2 浓度对纳米纤维素水凝胶最大应力影响较大。因此, 后续响应面试验选择凝胶温度、冷冻时间和无水 CaCl_2 浓度作为探究因素。同时, 在后续试验中, 将海藻酸钠和大豆种皮纳米纤维素的添加量分别固定为 4 g 和 20%。

2.2 Box-Behnken 试验

2.2.1 Box-Behnken 试验结果 基于单因素实验结果, 以凝胶温度、冷冻时间和无水 CaCl_2 浓度为因素, 以纳米纤维素水凝胶最大应力为响应值, 进行响应面试验, 结果见表 2。利用 Design Expert 8 软件对数据进行二次回归拟合^[32], 得到纳米纤维素水凝胶最大应力与自变量之间的二次多项式回归方程。

表 2 纳米纤维素水凝胶制备工艺响应面试验设计与结果
Table 2 Response surface design and results of nanocellulose hydrogel preparation process

试验号	A	B	C	纳米纤维素水凝胶最大应力(kPa)
1	0	0	0	83.87±2.13
2	+1	0	-1	81.43±1.46
3	-1	0	+1	79.71±2.51
4	+1	-1	0	79.25±1.84
5	0	-1	-1	80.54±2.81
6	-1	+1	0	81.38±1.36
7	0	0	0	83.54±2.21
8	0	0	0	83.25±2.78
9	0	-1	+1	78.46±3.15
10	+1	0	+1	78.23±1.36
11	-1	-1	0	81.49±1.42
12	0	+1	+1	80.06±2.93
13	-1	0	-1	79.17±3.38
14	0	0	0	82.91±2.49
15	0	+1	-1	81.36±1.63
16	+1	+1	0	81.42±2.61
17	0	0	0	84.31±3.55

2.2.2 回归模型建立及显著性检验 BBD 试验设计中, 若均包含三个重复的中心点, 三因素试验对应的试验次数为 17 次。对试验数据进行多元线性回归和二项式拟合, 得到纳米纤维素水凝胶最大应力的多元二次回归响应曲面模型, 结果见表 3。试验结果表明自变量与响应值之间最符合的是二次方程模型, $R^2=0.9591$, 调整决定系数 $R^2_{\text{adj}}=0.9065$, $R^2-R^2_{\text{adj}}=0.0526<0.21$, 说明该模型可信度和精密度较高, 因此本研究用该模型进行分析和预测。

回归模型进行方差分析得出的结果见表 4。 $P=0.0005$ 远小于 0.01 表明该模型极显著, 回归效果良

表 3 模型汇总统计
Table 3 Model summary statistics

来源	标准差	R^2	调整 R^2	预测 R^2	预测残差平方和	类型
线性模型	1.97	0.1265	-0.0750	-0.3378	77.40	
2F ₁ 模型	2.14	0.2121	-0.2607	-1.0088	116.22	
二次方程模型	0.58	0.9591	0.9065	0.6388	20.89	推荐类型
三次方程模型	0.54	0.9797	0.9187			混淆模型

表 4 纳米纤维素水凝胶制备工艺响应面方差分析
Table 4 Response surface variance analysis of nanocellulose hydrogel preparation process

来源	离均差平方和	自由度	均方	F	P	显著性
模型	55.49	9	6.17	18.23	0.0005	**
A-凝胶温度	0.25	1	0.25	0.75	0.4166	-
B-冷冻时间	2.51	1	2.51	7.42	0.0296	*
C-无水CaCl ₂ 浓度	4.56	1	4.56	13.48	0.0079	**
AB	1.30	1	1.30	3.84	0.0908	-
AC	3.50	1	3.50	10.34	0.0147	*
BC	0.15	1	0.15	0.45	0.5240	-
A ²	10.52	1	10.52	31.30	0.0008	**
B ²	5.19	1	5.19	15.35	0.0058	**
C ²	23.46	1	23.46	69.37	0.0001	**
残差	2.37	7	0.34			
失拟项	1.19	3	0.40	1.35	0.3772	-
纯误差	1.18	4	0.29			
总和	57.85	16				

注: **为差异极显著, $P<0.01$; *为差异显著, $P<0.05$; -为差异不显著, $P>0.05$ 。

好。回归模型方程为: $Y=83.58-0.18A+0.56B-0.76C+0.57AB-0.93AC+0.20BC-1.58A^2-1.11B^2-2.36C^2$, 相关系数为 0.9591, 说明回归方程拟合很好, 二次模型极显著($P<0.01$); 失拟检验 $F_1=1.35<F_{0.01}(3,14)=5.56$, $P=0.3772$ 大于 0.05 失拟项差异不显著。二次项因素(A^2 、 B^2 、 C^2)的 P 值远小于 0.01, 对纳米纤维素水凝胶最大应力影响极显著。由此可知, 二次回归模型在显著性水平 0.01 下拟合性很好, 能够反映凝胶温度、冷冻时间和无水 CaCl_2 浓度与纳米纤维素水凝胶的最大应力之间的关系, 可以用此模型来分析和预测纳米纤维素水凝胶的最大应力变化。通过对比各因素之间的 F 值大小, 判断各因素之间的主次性。由表 4 可知, $F_C=13.48$, $F_B=7.42$, $F_A=0.75$, 因此影响纳米纤维素水凝胶最大应力的三个因素的主次顺序为: $F_C>F_B>F_A$, 即无水 CaCl_2 浓度>冷冻时间>凝胶温度。

2.2.3 响应面分析 根据 Box-Behnken 响应面图(图 6)评价试验各因素之间的交互强度, 优选最佳纳米纤维素水凝胶制备工艺。在 Box-Behnken 响应面图中曲线越陡峭, 说明对纳米纤维素水凝胶的最大应力有显著影响, 交互作用显著。反之曲线越平滑则各因素之间交互作用不显著^[33]。由图 6 可知, 无水 CaCl_2 浓度曲线最为陡峭, 说明无水 CaCl_2 浓度对纳米纤维素水凝胶的最大应力有显著影响。冷冻时间次之, 而

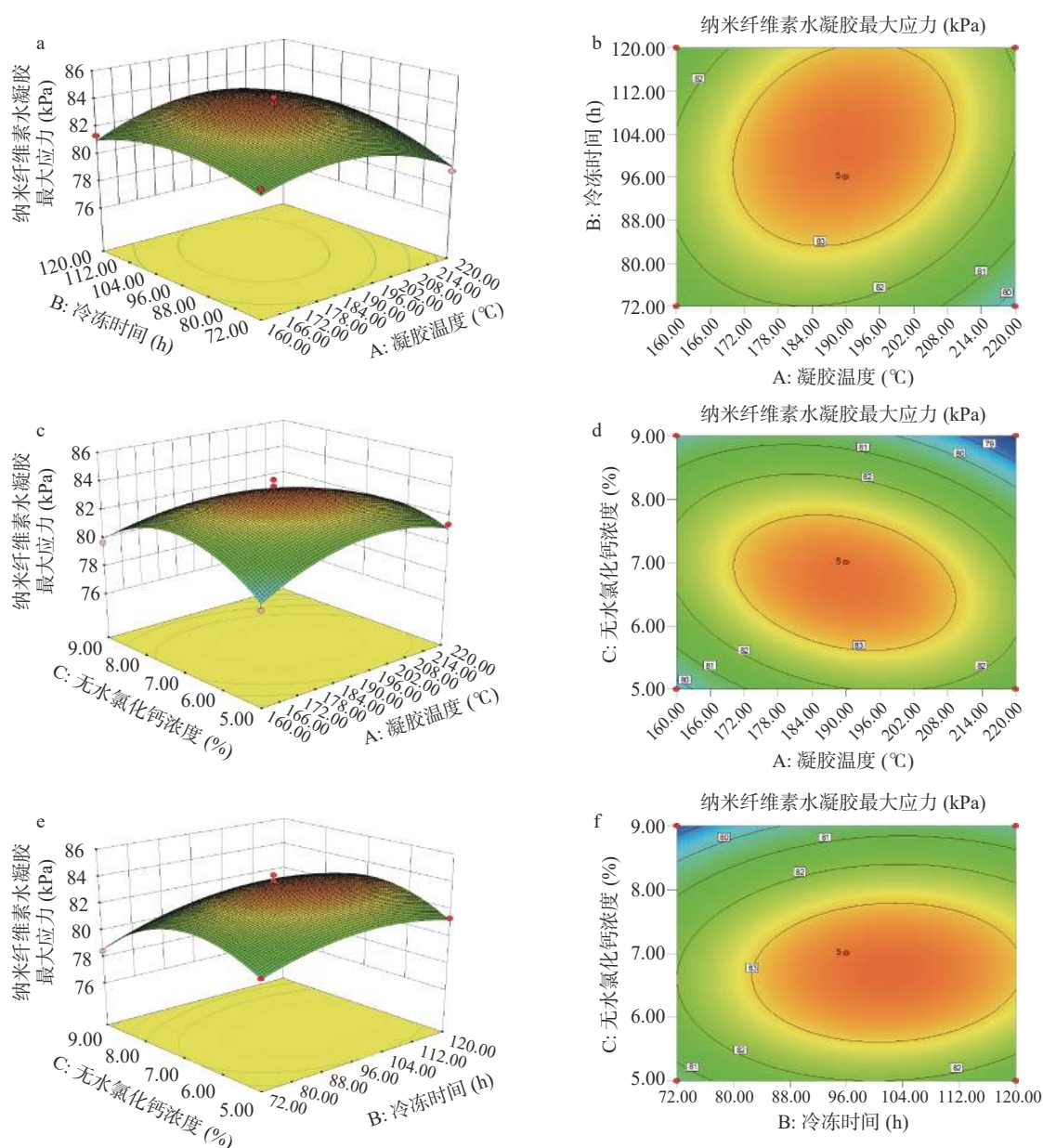


图 6 纳米纤维素水凝胶两两交互曲面图

Fig.6 Pairwise interaction surface diagram of nanocellulose hydrogel

凝胶温度对其影响并不明显。AC 的交互作用较强,说明凝胶温度与无水 CaCl_2 浓度的相互作用对纳米纤维素水凝胶的最大应力的影响显著;AB 和 BC 的交互作用较弱,说明凝胶温度与冷冻时间和冷冻时间与无水 CaCl_2 浓度的相互作用对纳米纤维素水凝胶的最大应力影响较小。

2.2.4 最佳制备方法的验证 通过本次试验纳米纤维素水凝胶制备的最佳条件为:凝胶温度 $191.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、冷冻时间 102.4 h 、无水 CaCl_2 浓度 7.5% ,此时预测的纳米纤维素水凝胶的最大应力为 83.7 kPa 。为了验证试验的可靠性,同时考虑到实际操作,按照凝胶温度 $191\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、冷冻时间 102 h 、无水 CaCl_2 浓度 7% 条件重复三次实验,得到平均纳米纤维素水凝胶的最大应力为 84.11 kPa ,与预测值相对误差为 0.58% ,说明该模型能够合理优化纳米纤维素水凝胶制备工艺条件。

2.3 结构表征

2.3.1 微观结构分析 为了探究 SCNFs 对水凝胶内部微观结构的影响,通过光学显微镜和扫描电镜观察对比 SA/ CaCl_2 和 SCNFs/SA/ CaCl_2 水凝胶内部结构(如图 7 所示),证明 SCNFs 与 SA 在水凝胶内部形成了三维网状结构。通过光学显微镜观察 SA/ CaCl_2 水凝胶横切面,发现水凝胶截面有部分突起条纹和网状结构(图 7a),而用扫描电镜观察 SA/ CaCl_2 水凝胶横切面发现截面较为平整(图 7c),并且呈现出片层结构,这可能是因为 SA 相互交联和 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温冷冻形成。通过光学显微镜观察 SCNFs/SA/ CaCl_2 水凝胶横切面,发现水凝胶截面有分布均匀的网状结构(图 7b),之后用扫描电镜观察 SCNFs/SA/ CaCl_2 水凝胶横切面发现截面内部也有网状结构和片层结构,并且凝胶内部网状分布均匀,这可能是添加的

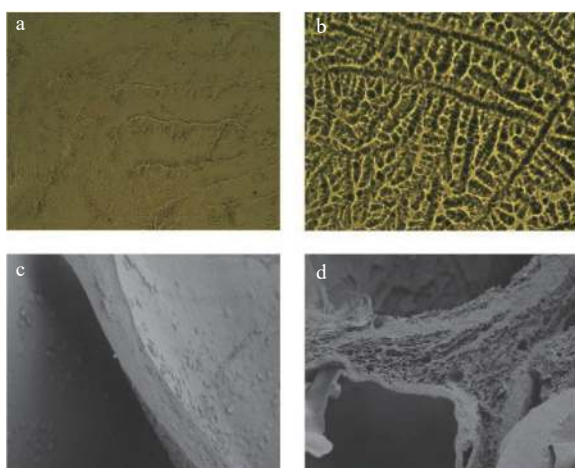


图 7 纳米纤维素水凝胶的微观结构分析

Fig.7 Analysis of microstructure of nanocellulose hydrogel

注: (a)SA/CaCl₂ 水凝胶光学显微镜图(10×倍); (b)SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶光学显微镜图(10×倍); (c)SA/CaCl₂ 水凝胶扫描电镜图(500×倍); (d)SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶扫描电镜图(500×倍)。

SCNFs 和 SA、SA 和 CaCl₂ 相互交联形成的三维网络结构,各单体在-80℃低温循环冷冻-解冻过程中结合更为紧密,并且凝胶内部出现片层结构。水凝胶内部网状结构与 Wang 等^[34]与 Ramamoorthy 等^[35]报道的研究结果相似。

2.3.2 傅里叶红外光谱分析 为了验证上述形成机理,通过 FTIR 分析水凝胶的化学结构,如图 8a 所示。SA/CaCl₂ 在 3450 cm⁻¹ 和 SCNFs/SA/CaCl₂ 在 3230 cm⁻¹ 处的峰是由于碳环上-OH 的拉伸振动^[36];

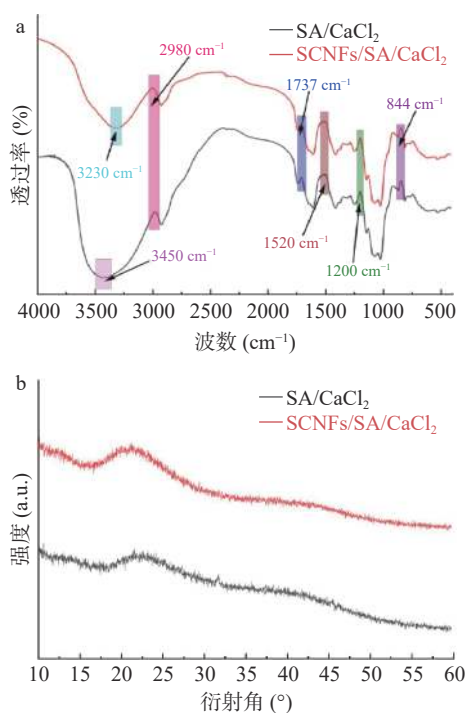


图 8 纳米纤维素水凝胶的化学结构分析

Fig.8 Analysis of chemical structure of nanocellulose hydrogel

注: (a)SA/CaCl₂ 和 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶 FT-IR 图; (b)SA/CaCl₂ 和 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶 XRD 图。

两者都在 2980 cm⁻¹ 和 1520 cm⁻¹ 处的峰是由于羧基中的 O-H 和 C-O 的伸缩振动;两者在 1737 cm⁻¹ 处的峰是由于 Ca²⁺与 SA 形成新的化学键, Ca²⁺置换 SA 中羧基上的 Na⁺, 并且形成离子键, 使水凝胶内部交联更为紧密^[37];而它们在 1200 cm⁻¹ 处的峰是由于 C-C 键的伸缩振动和 C-O-C 吸收振动;其在 844 cm⁻¹ 处的峰是由于多个相连的亚甲基的弯曲振动^[38-39]。SA/CaCl₂ 和 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶的结构基本相似, 只是 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶中-OH 振动更少, 说明 SA 中的羟基和 SCNFs 发生了氢键交联形成了网络结构, 这与扫描电镜观察到的结构相吻合。

2.3.3 X 射线粉末衍射分析 通过 X 射线衍射仪分析水凝胶中结晶度的变化, 结果如图 8b 所示。Zhu 等^[40] 先前研究表明 NCFs 和 SA 形成互穿纠缠网络, 而不是互穿微晶结构。由图中可知, SA/CaCl₂ 和 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶的衍射峰的位置基本保持一致, 主要在 2θ=22°左右有较强的衍射峰, 这是由于 Ca²⁺和 SA 发生交联, 形成更稳定的晶体结构。并且 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶的峰强度更大, 这主要是由于 SCNFs 和 SA 发生交联, 导致水凝胶内部的结晶度增加。

2.4 性能测试

2.4.1 力学性能分析 最优条件下制备的水凝胶力学性能结果如图 9 所示。图 9a 是 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶的拉伸应力-应变曲线, SA/CaCl₂ 水凝胶的拉伸强度为 53.43 kPa, 断裂伸长率约为 170%, 小于添加 SCNFs 水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率。SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶的拉伸强度为 83.97 kPa, 是 SA/CaCl₂ 水凝胶拉伸强度的 1.57 倍, 表明 SCNFs 可以显著增强 SA 基质, 从而增强了 SA/CaCl₂ 水凝胶的拉伸强度。为了测试水凝胶的抗疲劳性, 对水凝胶进行五次循环拉伸测试, 结果如图 9b 和 9c 所示。在 80% 的应力条件下对水凝胶进行五次循环拉伸测试, 第一个循环具有较大的迟滞回线, 表明水凝胶具有良好的抗疲劳性。随着循环次数的逐渐增加, 水凝胶的迟滞回线基本不变, 并且随着循环次数的增加, 水凝胶的应力也在逐渐增加。而添加 SCNFs 后, 水凝胶的应力增加且迟滞回线更陡峭, 表明 SCNFs 可以增强水凝胶抗拉伸强度, 提升水凝胶抗疲劳性。这可能是 SCNFs 与 SA 在水凝胶内部形成三维网状结构, 使水凝胶内部相互牵扯, 降低水凝胶的平均受力, 从而增强凝胶的抗拉伸强度和抗疲劳性^[41]。Chen 等^[42] 通过聚乙二醇和聚丙烯酸制备了可拉伸 (47 kPa)、耐低温水凝胶, 经过多次循环拉伸, 具有较好的稳定性, 但抗疲劳性较差。因此, SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶表现出良好的可拉伸性和抗疲劳性。

2.4.2 透光率分析 最优条件下制备的 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶透光率结果如图 10 所示。随着波长不断增加, 水凝胶的透光率也不断增加, 最高透光率可

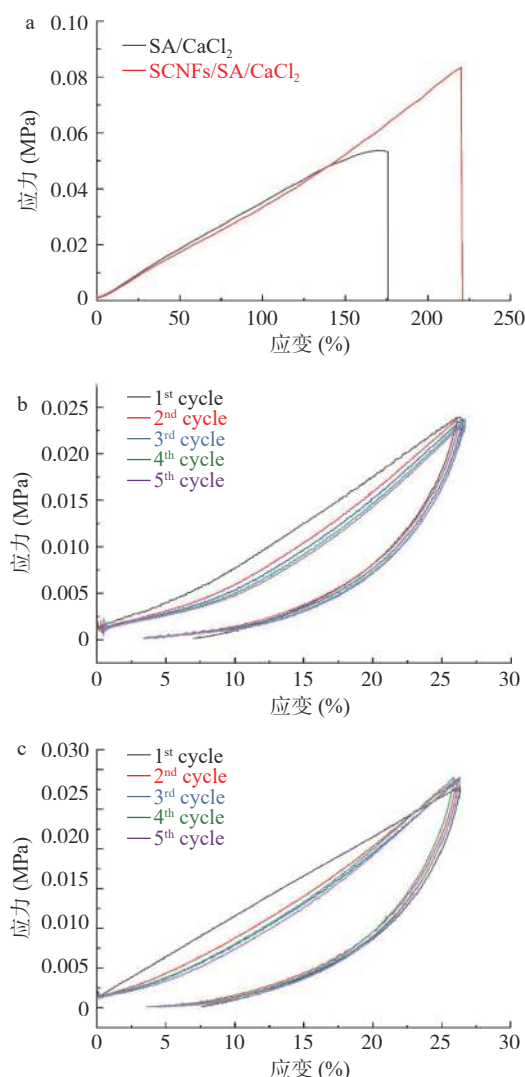


图9 纳米纤维素水凝胶机械性能分析

Fig.9 Analysis of mechanical properties of nanocellulose hydrogel

注: (a) SA/CaCl₂ 和 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶拉伸应力-应变图; (b) SA/CaCl₂ 水凝胶循环拉伸应力-应变图; (c) SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶循环拉伸应力-应变图。

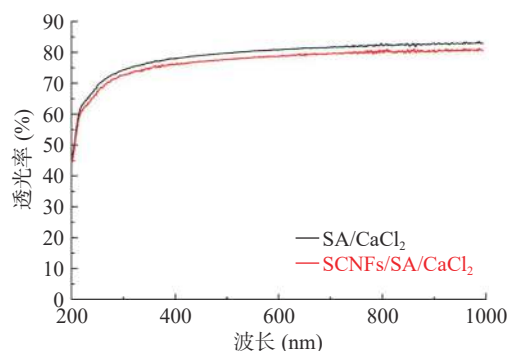


图10 纳米纤维素水凝胶透光率分析

Fig.10 Analysis of transmittance of nanocellulose hydrogel

达到 82%。但是 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶透光率小于 SA/CaCl₂ 水凝胶透光率, 这可能是 SCNFs 与 SA 发生交联反应, 使水凝胶内部交联程度更为紧密^[43], 导致 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶的透光率减小。Zhou 等^[44] 制备了一种耐酸碱性的透明水凝胶, 此水

凝胶的透光率为 65%, 透光率低于 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶。因此, SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶具有良好的透明度。

2.4.3 导电率分析 最优条件下制备的 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶导电率结果如图 11 所示。SA/CaCl₂ 水凝胶的导电率为 0.7 S/cm, 而 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶的导电率为 1.58 S/cm。SA/CaCl₂ 水凝胶导电是因为在凝胶内部存在 Na⁺ 和 Cl⁻ 在电场的作用下迁移^[45], 而 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶导电是 Ca²⁺ 和 SA 发生交联并形成离子键, 并且凝胶内部的空隙中存在 Na⁺ 和 Cl⁻, 它们增强了水凝胶的导电性。此水凝胶与 Han 等^[46] 制备的柔性导电水凝胶 (0.26 S/cm) 相比, SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶的导电率是它的 6 倍。因此, SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶具有良好的导电性。

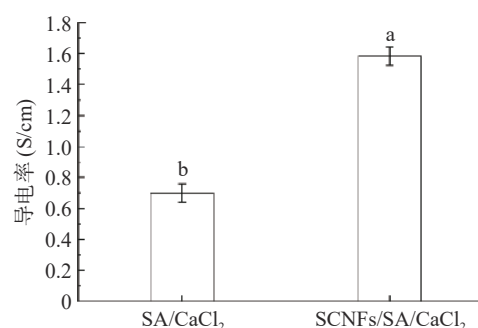


图11 纳米纤维素水凝胶的导电率分析

Fig.11 Analysis of conductivity of nanocellulose hydrogel

3 结论

通过考察海藻酸钠添加量、纳米纤维素添加量、凝胶温度、冷冻时间和无水 CaCl₂ 浓度这五个单因素对纳米纤维素水凝胶最大应力的影响, 选取了其中对纳米纤维素水凝胶最大应力影响大的单因素凝胶温度、冷冻时间和无水 CaCl₂ 浓度进行响应面优化试验, 优化后的纳米纤维素水凝胶制备工艺为: 凝胶温度 191 ℃、冷冻时间 102 h、无水 CaCl₂ 浓度 7%, 在此条件下纳米纤维素水凝胶的最大应力实际值为 84.11 kPa, 与预测值 83.7 kPa 相近。实验结果说明该工艺稳定、可行、预测性好, 可用于纳米纤维素水凝胶的制备。通过光学显微镜和扫描电镜发现 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶内部有致密的三维网状结构。在 80% 的应变条件下, SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶机械强度可达到 83.97 kPa, 断裂伸长率为 220%, 透光率高达 82%, 导电率为 1.58 S/cm, 并且 SCNFs/SA/CaCl₂ 水凝胶经过 5 次循环拉伸仍具有良好的机械强度。本研究为纳米纤维素水凝胶制备提供了一条新的工艺, 并且所制备的水凝胶具有良好的机械强度、导电性、透明度和抗疲劳性, 这为未来制备优异性能的传感器材料的研究提供了一条新的思路。

参考文献

- [1] SHEN D, XIAO R, GU S, et al. The pyrolytic behavior of cellulose in lignocellulosic biomass: A review[J]. *RSC Advances*, 2011, 1(9): 1641–1660.
- [2] LI D, AO K, WANG Q, et al. Preparation of Pd/bacterial cellulose hybrid nanofibers for dopamine detection[J]. *Molecules*, 2016, 21(5): 618.
- [3] de SOUZA LIMA M M, BORSALI R. Rodlike cellulose microcrystals: Structure, properties, and applications[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25(7): 771–787.
- [4] YE D, MONTANE D, FARRIOL X. Preparation and characterisation of methylcellulose from annual cardoon and juvenile eucalyptus[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 61(4): 446–454.
- [5] 叶代勇, 黄洪, 傅和青, 等. 纤维素化学研究进展[J]. *化工学报*, 2006, 57(8): 1782–1791. [YE Daiyong, HUANG Hong, FU Heqing, et al. Advances in cellulose chemistry[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2006, 57(8): 1782–1791.]
- [6] ŠTURCOVA A, DAVIES G R, EICHHORN S J. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers[J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(2): 1055–1061.
- [7] ORTS W J, SHEY J, IMAM S H, et al. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2005, 13: 301–306.
- [8] MILLON L E, WAN W K. The polyvinyl alcohol-bacterial cellulose system as a new nanocomposite for biomedical applications[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of the Society for Biomaterials, the Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 2006, 79(2): 245–253.
- [9] WANG B, DAI L, HUNTER L A, et al. A multifunctional nanocellulose-based hydrogel for strain sensing and self-powering applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 268: 118210.
- [10] WEI P, YU X, FANG Y, et al. Strong and tough cellulose hydrogels via solution annealing and dual cross-linking[J]. *Small*, 2023: 2301204.
- [11] ZHANG J, LIU T, LIU Z, et al. Facile fabrication of tough photocrosslinked polyvinyl alcohol hydrogels with cellulose nanofibrils reinforcement[J]. *Polymer*, 2019, 173: 103–109.
- [12] SPOLJARIC S, SALMINEN A, LUONG N D, et al. Stable, self-healing hydrogels from nanofibrillated cellulose, poly(vinyl alcohol) and borax via reversible crosslinking[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 56: 105–117.
- [13] LEE K Y, MOONEY D J. Alginate: Properties and biomedical applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(1): 106–126.
- [14] NO Y J, CASTILHO M, RAMASWAMY Y, et al. Role of biomaterials and controlled architecture on tendon/ligament repair and regeneration[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(18): 1904511.
- [15] SUN F, LIN M, DONG Z, et al. Nanosilica-induced high mechanical strength of nanocomposite hydrogel for killing fluids[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 458: 45–52.
- [16] 王占红. 纳米纤维素/聚乳酸复合材料的制备、结构及性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2020. [WANG Zhanhong. Preparation, structure and properties of cellulose nanocrystals/poly-lactic acid composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2020.]
- [17] ZHAO Y, ZHOU S, XIA X, 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.
- [18] LIU Y, WANG R, WANG D, et al. Development of a food packaging antibacterial hydrogel based on gelatin, chitosan, and 3-phenyllactic acid for the shelf-life extension of chilled chicken[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 127: 107546.
- [19] ZHANG Y, PU Y, JIANG H, et al. Improved sustained-release properties of ginger essential oil in a Pickering emulsion system incorporated in sodium alginate film and delayed postharvest senescence of mango fruits[J]. *Food Chemistry*, 2024, 435: 137534.
- [20] XIAO Z, HAN L, GU M, et al. Performance comparison of anthocyanin-based smart indicator films[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 40: 101187.
- [21] PIRAYESH H, PARK B D, KHANJANZADEH H, et al. Nanocellulose-based ammonia sensitive smart colorimetric hydrogels integrated with anthocyanins to monitor pork freshness[J]. *Food Control*, 2023, 147: 109595.
- [22] 高春梅, 柳明珠, 吕少瑜, 等. 海藻酸钠水凝胶的制备及其在药物释放中的应用[J]. *化学进展*, 2013, 25(6): 1012. [GAO Chunmei, LIU Mingzhu, LÜ Shaoyu, et al. Preparation of sodium alginate hydrogel and its application in drug release[J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(6): 1012.]
- [23] 刘袖洞, 于炜婷, 王为, 等. 海藻酸钠和壳聚糖聚电解质微胶囊及其生物医学应用[J]. *化学进展*, 2008, 20(1): 126. [LIU Xiudong, YU Weiting, WANG Wei, et al. Polyelectrolyte microcapsules prepared by alginate and chitosan for biomedical application[J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(1): 126.]
- [24] 刘欣, 金明远, 翟江丽. 超声复凝聚法制备海藻酸钠-明胶-维生素 B₁ 纳米胶囊[J]. *化学研究与应用*, 2023, 35(4): 943–947. [LIU Xin, JIN Mingyuan, ZHAI Jiangli. Preparation of sodium alginate gelatin vitamin B₁ nanocapsules by ultrasonic coacervation[J]. *Chemical Research and Application*, 2023, 35(4): 943–947.]
- [25] 马领兄. pH 值对润滑分子缓释影响及壳聚糖-海藻酸钠多孔膜摩擦性能研究[J]. *江西化工*, 2023, 39(2): 58–65. [MA Lingxiong. Effect of pH value on slow release of lubricating molecules and tribological properties of chitosan-sodium alginate porous membrane[J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2023, 39(2): 58–65.]
- [26] 钟启明, 张佳雨, 郭城, 等. 海藻酸钠水凝胶 3D 打印效果和流变特征及其相关性分析[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(23): 21–28. [ZHONG Qiming, ZHANG Jiayu, GUO Cheng, et al. Correlation analysis of 3D printability and rheological properties of sodium alginate hydrogels[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(23): 21–28.]
- [27] 杨青峰. 聚乙烯醇/海藻酸钠基复合水凝胶的制备及吸附性能研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2022. [YANG Qingfeng. Preparation and adsorption performance of polyvinyl alcohol/sodium alginate based composite hydrogels[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2022.]
- [28] 杨继建, 和法莲, 张婷, 等. 纳米活性炭/海藻酸钠复合纤维的制备与性能[J]. *材料导报*, 2022, 36(S2): 523–527. [YANG Jijian, HE Falian, ZHANG Ting, et al. Preparation and characterization of activated carbon nanoparticles/sodium alginate composite fiber[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(S2): 523–527.]
- [29] 王雨生, 赵敬松, 栾菡玉, 等. 钙源及海藻酸钠/多孔玉米淀粉配比对凝胶特性的影响[J]. *粮油食品科技*, 2022, 30(5): 139–148. [WANG Yusheng, ZHAO Jingsong, LUAN Qianyu, et al. Effects of calcium source and sodium alginate to porous corn starch ratio on the characteristics of sodium alginate-porous starch

- complex gel[J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2022, 30(5): 139–148.]
- [30] KUO C K, MA P X. Ionically crosslinked alginate hydrogels as scaffolds for tissue engineering: Part 1. Structure, gelation rate and mechanical properties[J]. *Biomaterials*, 2001, 22(6): 511–521.
- [31] DRURY J L, DENNIS R G, MOONEY D J. The tensile properties of alginate hydrogels[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(16): 3187–3199.
- [32] 于秋菊, 耿凤英, 张梦蝶. Box-Behnken 响应面法优化银杏酚酸提取工艺及其抗肿瘤活性的研究[J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(4): 842–849. [YU Qiuju, GENG Fengying, ZHANG Mengdie. Box-Behnken response surface methodology for optimization of extraction technology of ginkgolic acid and antitumor activities[J]. *Chemical Research and Application*, 2022, 34(4): 842–849.]
- [33] 杨萍, 岳天义, 张萍, 等. 黑苦荞壳烘烤工艺条件优化与品质分析[J]. *西华大学学报(自然科学版)*, 2022, 41(4): 72–81. [YANG Ping, YUE Tianyi, ZHANG Ping, et al. Optimization research and quality analysis of black tartary buckwheat husk roasting process conditions[J]. *Journal of Xihua University(Natural Science Edition)*, 2022, 41(4): 72–81.]
- [34] WANG L, ZHANG X, XIA Y, et al. Cooking-inspired versatile design of an ultrastrong and tough polysaccharide hydrogel through programmed supramolecular interactions[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(41): 1902381.
- [35] RAMAMOORTHY M, RAJIV S. *In-vitro* release of fragrant l-carvone from electrospun poly (ϵ -caprolactone)/wheat cellulose scaffold[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 133: 328–336.
- [36] CHEN L, HUANG W, HAO M, et al. Rapid and ultrasensitive activity detection of α -amylase based on γ -cyclodextrin crosslinked metal-organic framework nanozyme[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242: 124881.
- [37] WANG S, YU L, WANG S, et al. Strong, tough, ionic conductive, and freezing-tolerant all-natural hydrogel enabled by cellulose-bentonite coordination interactions[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 3408.
- [38] OHM Y, PAN C, FORD M J, et al. An electrically conductive silver-polyacrylamide-alginate hydrogel composite for soft electronics[J]. *Nature Electronics*, 2021, 4(3): 185–192.
- [39] YUE L, ZHANG X, WANG Y, et al. Cellulose nanocomposite modified conductive self-healing hydrogel with enhanced mechanical property[J]. *European Polymer Journal*, 2021, 146: 110258.
- [40] ZHU Y, GUO Y, CAO K, et al. A general strategy for synthesizing biomacromolecular ionogel membranes via solvent-induced self-assembly[J]. *Nature Synthesis*, 2023, 2(9): 864–872.
- [41] 杨金艳. 壳聚糖水凝胶的制备及其对重金属的吸附研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2016. [YANG Jinyan. Preparation of novel chitosan hydrogel and its adsorption properties for heavy metals[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2016.]
- [42] CHEN Y, REN H, RONG D, et al. Stretchable all-in-one supercapacitor enabled by poly (ethylene glycol)-based hydrogel electrolyte with low-temperature tolerance[J]. *Polymer*, 2023, 270: 125796.
- [43] KWEON O Y, SAMANTA S K, WON Y, et al. Stretchable and self-healable conductive hydrogels for wearable multimodal touch sensors with thermoresponsive behavior[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(29): 26134–26143.
- [44] ZHOU L N, SONG W Z, SUN D J, et al. Transparent, stretchable, and recyclable triboelectric nanogenerator based on an acid-and alkali-resistant hydrogel[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 5(1): 216–226.
- [45] JIANG X, XIANG N, ZHANG H, et al. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/sodium alginate hydrogel with high toughness and electric conductivity[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 186: 377–383.
- [46] HAN Y, SUN L, WEN C, et al. Flexible conductive silk-PPy hydrogel toward wearable electronic strain sensors[J]. *Biomedical Materials*, 2022, 17(2): 024107.