

GMA 改性纤维素气凝胶的应用进展



夏凉¹, 王路², 沈浩杰², 张丽娟^{2,*}

¹佳化化学科技发展(上海)有限公司, 上海 200120

²上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620

摘要: 纤维素气凝胶因其具有的密度低、孔隙率高、导热系数低等特点在众多改性复合材料中崭露头角, 备受人们的关注。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)作为近年来涌现的一种成本低、毒性小、生物相容性好、易化学改性的新型聚合单体, 广泛应用于橡胶、纤维及其他高分子材料的改性。以甲基丙烯酸缩水甘油作为桥梁连接其他材料构建的纤维素复合气凝胶具有丰富的功能性, 在生物医药、催化、吸附等领域展现了巨大的应用潜力。本文首先简要阐述气凝胶及纤维素的分类和性能, 随后介绍了纤维素气凝胶的合成方法, 并综述了近年来甲基丙烯酸缩水甘油酯改性纤维素合成复合气凝胶在各领域的使用。本文分别概述了 GMA 改性纤维素复合气凝胶在重金属和染料的吸附领域的应用, 以及作为生物组织、伤口敷料、药物载体、生物传感器、催化载体的应用。最后本文对 GMA 改性纤维素气凝胶未来的发展前景以及当前局限做了简要介绍。

关键词: 纤维素; 气凝胶; 甲基丙烯酸缩水甘油酯; 应用

DOI: [10.57237/j.se.2023.03.001](https://doi.org/10.57237/j.se.2023.03.001)

Application Progress of Cellulose Aerogel Modified by GMA

Liang Xia¹, Lu Wang², Haojie Shen², Lijuan Zhang^{2,*}

¹Jiahua Science & Technology Development (Shanghai) Ltd, Shanghai, 200120, China

²School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai, 201620, China

Abstract: Cellulosic aerogels have attracted much attention because of their low density, high porosity and low thermal conductivity in many modified composite materials. Glycidyl methacrylate (GMA) is a new type of polymeric monomer with low cost, low toxicity, good biocompatibility, and easy chemical modification that has emerged in recent years, and it was widely used in the modification of rubber, fiber and other polymer materials. Cellulose composite aerogel, which is constructed by using GMA as a bridge to connect other materials, has rich functionality and shows great application potential in biomedicine, catalysis, adsorption and other fields. In this paper, the classification and properties of aerogels and cellulose are briefly described at first, then the synthesis methods of cellulose aerogels are introduced, and the applications of composite aerogels synthesized from cellulose modified by GMA in various fields in recent years are reviewed. This paper reviews the application of GMA-modified cellulose composite aerogels about the heavy metal and dye adsorption, biological tissues, wound dressings, drug carriers, biosensor and catalytic carriers. Finally, the future development prospect and current limitations of GMA modified cellulose aerogel are briefly introduced.

Keywords: Cellulosic; Aerogels; Glyceride Methacrylate; Application

*通信作者: 张丽娟, Zhanglj0128@126.com

1 引言

气凝胶是由胶体粒子构成的多孔网络结构的固体, 具有高孔隙率、低密度、大比表面积、低导热率等物理性质, 如今已成为光电子、吸附催化、隔音、医疗材料、航空材料等领域[1-5]的热点材料。在过去的几十年里, 气凝胶的合成和干燥技术的不断发展进步, 诞生了众多类型的气凝胶, 如无机气凝胶(SiO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 V_2O_5 和 Al_2O_3)[6-9], 合成高分子气凝胶(间苯二酚甲醛、聚氯乙烯、聚丙烯和聚酰亚胺)[10-14], 天然高分子气凝胶(海藻酸盐、蛋白质、壳聚糖、以及半纤维素)[15-17]和碳气凝胶(即碳、碳纳米管和石墨烯)[18-23]。

纤维素作为一种可再生、储量丰富、易生物降解、无毒无害的天然材料, 特别是在当前化石能源的迅速消耗及环境保护意识增强的背景下, 纤维素成为当前众多科研人员研究的热点。纤维素经各类单体改性可得到甲基纤维素(MC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、羟乙基纤维素(HEC)、羧甲基纤维素(CMC)等[24-25], 纤维素得到更加广泛的应用。

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)含有高反应活性的丙烯酸酯双键和环氧基团, 能与众多官能团和单体发生反应, 能给产品带来功能性多样化。因此, GMA 广泛应用于有机合成、高分子合成、聚合物改性、复合材料、紫外光固化材料、涂料、粘合剂、皮革、化纤造纸、印染等领域。

当纤维素、气凝胶和 GMA 三者被放在一起讨论时, 就碰撞出夺目的火花。纤维素通过与 GMA 的接枝, 纤维素的化学改性范围得以提升, 能够与更多的功能性材料发生交联。GMA 改性的纤维素气凝胶在医学材料、隔绝音/热材料、催化剂负载、航天航空、过滤材料等领域表现出了巨大应用潜力。

2 纤维素气凝胶的合成方法

纤维素气凝胶的制备一般分为三个常规步骤: 首先, 将纤维素及其衍生物溶解、分散于溶剂中; 然后, 在化学交联或物理交联的作用下形成液凝胶; 最后, 干燥去除液凝胶中的溶剂, 保持其特有的三维多孔网状结构。

纤维素的溶解一般有物理、化学、生物等多种方法。纤维素可通过将天然纤维预处理(碱处理、离子液体处理和机械处理等)去除掉纤维内的木质素、半纤维素等得到, 再通过酸水解法、TEMPO 氧化法、低共熔

溶剂法、机械法、酶解法等将纤维素细化处理, 得到小尺寸的纤维素如纳米纤维素(NC)等, 最后在溶剂作用下溶解、分散。

纤维素的凝胶过程一般分为化学交联及物理交联两大类, 化学交联的速度一般比物理成胶快, 可以形成更稳定的凝胶结构。

化学交联是将纤维素分子链间通过共价键的方式连接在一起, 在纤维素溶液中投入引发剂、交联剂使得纤维素链间形成自由基聚合、醚化、酯化等反应, 最终使得凝胶形成三维网状结构。一般使用到的引发剂有过硫酸钾等, 交联剂有环氧氯丙烷(ECH)、乙二醇二缩水甘油酯(EGDE)、柠檬酸(CA)等。[26-27]

纤维素的物理交联是纤维素链间以非共价键的形式连接在一起, 包含分子间的氢键作用、离子键作用、链纠缠、范德华力等。纤维素分子链上含有大量的羟基, 很容易形成分子间氢键, 在氢键作用下构建成三维网状结构。带电荷的纤维素与反离子间通过离子键作用形成凝胶, 如 CMC 与阳离子发生配位作用, 形成交联网状结构。通过调整溶胶体系内纤维素的浓度, 可以增加纤维素链间的纠缠, 形成更多的氢键, 也可形成三维网状凝胶。

凝胶的干燥过程是气凝胶制备过程中最关键的一步。纤维素气凝胶的形态在很大程度上取决于干燥的方法。采用常规干燥方法时, 气液界面弯曲引起的毛细压力会导致凝胶孔隙结构坍塌开裂。因此, 目前纤维素气凝胶的制备方法通常有真空冷冻干燥法和超临界干燥法。

真空冷冻干燥是生产纤维素气凝胶的一种简单、环保的干燥方法。在真空冻干燥过程中, 凝胶首先在低于液体介质冰点下冻结, 之后通过升华来消除液体, 这是防止结构坍塌和限制收缩的关键因素。液相结晶和生长行为对多孔气凝胶的孔结构(形态和孔分布)起着重要的作用, 而液相结晶和生长行为依赖于冷却速度和温度。使用液氮或液态丙烷提高导热系数时, 纤维素凝胶可以迅速冷却, 这一步抑制了纤维素的团聚和冰晶的生长, 从而增加气凝胶的孔隙率。

超临界干燥方法, 是在高于临界温度和压力的条件下, 凝胶中的溶剂被超临界流体所替换, 再通过先降压再降温的方式将凝胶孔径中的超临界流体转化为气体, 得到干燥后的气凝胶。 CO_2 的临界点 304K、

7.4Mpa 相较于其他流体更易达到,且价廉易得、无毒等特点常被用作干燥流体。超临界 CO_2 干燥可以有效的在不破坏凝胶三维网状结构的基础上,取代凝胶中的溶剂,避免由于表面张力的原因,导致凝胶骨架坍塌。[10]

3 甲基丙烯酸缩水甘油酯改性纤维素气凝胶的应用

甲基丙烯酸缩水甘油酯改性纤维素气凝胶由于其具有气凝胶及纤维素共同的特性,具有三维互穿的多孔网络结构、密度极低、高孔隙率、生物可降解性、易于化学改性、高比表面积等特点,使得其在众多领域上有着广泛的应用,如吸附领域中的油水分离、重金属吸附、染料吸附等;医药领域的组织工程、伤口敷料、药物载体等;以及生物传感器领域和催化领域等。

3.1 吸附领域

随海上石油产量和运输量的不断增加,海上石油泄漏越来越频繁。清理石油溢油已成为环境保护的一项重要举措,其中吸附法具有成本低、能耗低和操作简单等优点。使用气凝胶进行吸附是目前清理溢油、漏油的有效方法。通过化学改性提高纤维素-GMA 气凝胶的疏水性和亲油性,可提高对油的吸附能力,在处理海水油水分离问题上应用潜力巨大。Rina Wu [28]等人将甲基丙烯酸缩水甘油酯通过自由基共聚的方式接枝到纤维素上,并通过接枝的环氧基团与氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)反应,制得了硅基化纤维素接枝共聚物(C-PGMA-S),获得了可持续疏水的表面。利用 C-PGMA-S,通过浸渍固化,构建了滤纸基板的疏水表面。改性后的滤纸透气性下降,粗糙度增加。低表面能物质覆盖在表面,又加上粗糙度的增加和凹凸结构,赋予了纸表面疏水性,水接触角达到 126° 。改性滤纸具有良好的油/水分离性能,分离效率达到 96.8%。

在含重金属离子废水处理中, Cd(II) 、 Hg(II) 的去除是目前的一个重要问题。Yanmei Zhou [29]等人使用硝酸铈铵作为引发剂,将纤维素与甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝,并用氨基硫脲进一步官能化,得到化学修饰纤维素(CMC)。通过对吸收剂进行表征表明,CMC 可有效吸附水溶液中 Cd(II) 、 Hg(II) ,吸附速率良好,在 120 min 内达到吸附平衡,吸附动力学数据符合准二

级动力学模型。当 Hg(II) 的初始浓度为 0.04 mol/L 时,对 Cd(II) 的最大吸附量分别达到 279.33 mg/g,对 Hg(II) 的最大吸附量达到 505.50 mg/g。Min Li [30]等人将 GMA 与纤维素微晶预接枝,再引入二乙基三胺五乙酸(DTPA),得到改性纤维素 G-DMC。试验结果表明,在 1 g/L、 $\text{pH} = 4$, Hg(II) 初始浓度为 100mg/g 的剂量下,G-DMC 的吸附率达到 78.6%; Hg(II) 初始浓度为 1000 mg/L, G-DMC 的吸附能力在 $\text{pH} = 4$ 下在 298 K 下达到 443.8 mg/g,并且吸附平衡时间缩短至 10min。

用于纺织品、纸张、皮革和食品染色的染料是一类具有发色基团的水溶性高分子有机化合物,对水生生物有很大影响,纤维素气凝胶对染料能进行有效的吸附。Kazım Kose [31]等人通过将 HEMA 与 GMA 聚合得到 HEMA-GMA 聚合物并构成冷冻凝胶,在与碱处理后 CNCs 发生开环聚合,最后与 Fe(II) 螯合,得到纳米纤维素修饰甲基丙烯酸缩水甘油酯凝胶。对该材料进行表征,结果显示:结果表明,455 mg/g 吸附剂对甲基橙的吸附效果最好,在初始浓度为 100 mg/L 时,甲基橙染料的吸附量约为 55.75 mg/g。

3.2 医药领域

纤维素-甲基丙烯酸缩水甘油酯的复合气凝胶在生物医学领域显示出了多样化的应用,在生物组织工程、抗菌伤口敷料、药物载体等领域都有应用。Minjie Pei [32]等人首先用 GMA 取代 PVA 羟基上的氢,得到低取代的 PVAGMA,然后采用光聚合法制备微晶纤维素(MCC)/PVAGMA 凝胶,并以单宁酸(TA)为交联剂进行物理交联。通过化学交联和物理交联,双交联 PVA 微复合凝胶表现出优异的拉伸/压缩强度。与纯 PVAGMA 水凝胶相比,该凝胶的断裂应力、弹性模量和韧性分别增加了 23 倍、20 倍和 25 倍。值得注意的是,具有最佳组成的水凝胶可以举起 3.775 kg 的重量,这是其自身重量的 2220 倍。此外,凝胶在相对较低的萃取浓度下具有细胞相容性,显示了它们在生物材料中的潜力。

凝胶医用敷料是一种新型的伤口敷料。纤维素基凝胶除了具有优异的生物相容性和降解性外,还具有高含水量和柔软性等特点。可用作创面敷料,可缓解患者伤口痛感,减少体液散失,保护皮肤,预防感染,呼吸伤口,防止结痂和疤痕的形成,是一种理想的伤口敷料。Xiaoxue Wang [33]等人开发了具有抗菌和抗氧化性能的新型可打印仿生凝胶,能有效地抑制炎症和加速伤口愈合。CMC/PL(CP)凝胶是用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)

改性羧甲基纤维素(CMC)和 ϵ -聚赖氨酸(ϵ -PL)通过3D打印机的紫外(UV)光聚合定制的。这些CP凝胶除具有高压模量(238 kPa)、稳定的流变学性质和有效的降解性外,对大肠埃希菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)均有良好的抑制作用(95%)。CP凝胶能清除细胞中过量的活性氧(ROS),保护成纤维细胞免受损伤。

凝胶作为一种新型的药物缓释载体,拥有交联密度和孔径可调控的多孔三维结构、开放的孔隙和高比表面积。药物分子可通过调节外部环境条件来装载和释放。它在药物控释领域具有巨大的应用潜力。Ming Zhao [34]等人以甲基丙烯酸甘油酯(GMA)为中间体,甘氨酸甲酯(GLY)为有机氮源对羧甲基纤维素(CMC)进行改性,合成农药纳米载体 CMC-pgma-GLY。通过对甲维菌素苯甲酸酯(EB)的疏水和静电作用,制备出具有良好水分散性的纳米农药 EB@CMC-PGMA-GLY (EB@CPG)。复合材料对叶片的良好亲和性导致农药对叶片表面的有效湿润,并通过 pH 控制农药的释放。生物实验表明,纳米农药能保持较高的杀虫活性,且对种子萌发无毒性。盆栽试验结果表明,纳米载体作为有机氮肥可使植株鲜重提高 39.77%。Anirudhan [35]等人研究对一种新型药物传递系统进行了开发和评价,即胺基-甲基丙烯酸甘油酯接枝纤维素-接枝聚甲基丙烯酸-琥珀酰环糊精(Cell-g-(GMA/en)-PMA-SCD),用于抗癌药物 5-氟尿嘧啶的控释。在 37℃ 的条件下,该载体的最大结合能力为 149.09 mg/g,对 MCF-7(人乳腺癌)细胞的细胞毒性分析表明,该药物载体可向靶点持续控释药物。研究表明 Cell-g-(GMA/en)-PMA-SCD 可能是一个很有前途的 5-FU 载体。

3.3 生物传感器

Valentina Trovat [36]等人研制了一种基于氮嗪黄的可穿戴式 pH 传感器。他们将硝嗪黄(NY)通过 GMA 的开环反应对 GMA 进行官能化得到 GMA-NY,再以过硫酸钾为引发剂发生自由基聚合接枝在棉花纤维素上。经过紫外-可见光谱和 CIELAB 测试表明,固定化 NY 染料在 pH 值 6.0~7.0 范围内仍具有典型的卤素颜色,固定 NY 在棉花上的卤致变色特性的具有可逆性以及可重复性,从而证明了所设计的可穿戴 pH 传感器的非一次性性质。此研究为新型功能性织物为智能纺织品中的非一次性和可逆可穿戴 pH 传感器铺平了道路。

Mugo Samuel M [37]等人制得一种用于汗液皮质醇监测的柔性分子印迹电化学传感器。他们将 GMA 和

乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)在偶氮二氰基戊酸(ACVA)引发下自由基共聚得到聚(GMA-co-EGDMA),CNCs 与银纳米颗粒悬浮液沉积在 PDMS 柔性贴上,最后采用逐层组装的方法制备了非酶仿生柔性汗液传感器。测试得到皮质醇 MIP 传感器分析物反应迅速(3 min),表现出优异的性能。该传感器的检出限(LOD)为 2 ng/mL \pm 0.4 ng/mL,动态范围为 10-66 ng/mL,传感器重现性相对标准偏差(RSD)为 2.6%。MIP 传感器也具有高的皮质醇特异性,并且天生对选定的干扰物质(包括葡萄糖、肾上腺素、雌二醇和甲氧孕酮)是抗干扰的。MIP 的灵敏度比 NIP 的同类高 4 个数量级。MIP 传感器随着时间的推移保持稳定,与人体汗液中的皮质醇剂量成比例地反应。

3.4 催化

Yingzhan Li [38]等人制备了一种热响应的催化系统的柔性多孔材料。他们将 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和 GMA 自由基共聚得到的共聚产物 PNIPAM-CO-PGM 接枝到聚多巴胺(PDA)和氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)增强的金纳米粒子纤维素凝胶载体上,凝胶最后冷冻干燥固化得到目标产物。XRD、XPS 和 HRTEM 结果表明,原位形成的金纳米粒子以小尺寸(<10 nm)分布在凝胶表面。金 NPs@PNGCS 通过呈现不同的热响应效应表现出不同的催化在不同温度下的活动。这种方法为开发可回收物提供了一种便捷的方式,刺激-响应多相过渡金属催化剂系统包含金属氮化物。

3.5 其他

Xinhua Liu [39]等人制备了新型的用于固定过氧化氢酶的纤维素气凝胶。他们通过以细菌纤维素凝胶为载体,通过原子转移自由基聚合的方式将 GMA 接枝在纤维素上形成 PGMA 薄膜。最后用 PGMA 上的环氧基与过氧化氢酶的氨基反应实现对过氧化氢酶的固定。经表征得到 BC@PGMA 气凝胶上固定化过氧化氢酶的量高达 116 mg/g。BC@PGMA 上的固定的过氧化氢酶与游离过氧化氢酶相比,其热稳定性及储存稳定性显著提高,且表现出优异的可重复使用性。这表面 BC-PGMA 气凝胶是生物分子固定的新型生物相容性载体。

4 结语和展望

GMA 改性纤维素气凝胶在环保可再生性、生物相

容性和生物可降解性方面有得天独厚的优势,此外,还具有气凝胶的低密度、高孔隙率、高比表面积等优异性能。纤维素与 GMA 构建的复合材料进一步增加了纤维素的化学改性范围,使得其具有更多的可能性应用在生物医学、吸附等领域。

然而,在纤维素气凝胶的制备和改性方面仍存在一些不可忽略的挑战。首先,纤维素成本很高是在实际生产中没法回避的一个话题;再者,干燥的纤维素容易团成一团,也是一直以来存在的弊端;此外,关于再生纤维素气凝胶制备过程中溶剂难回收这个问题,一直以来也很少有文献的相关报道;最后,从目前的一些研究成果来看,纤维素气凝胶的强度和稳定性是有局限性的,并不能完全满足所有实际应用的要求。

因此,未来甲基丙烯酸缩水甘油酯改性纤维素气凝胶的研究和开发,这几个问题必须得考虑:第一,高效、廉价、环保、无毒的纤维素溶剂体系是提高纤维素溶解效率的必要条件。第二,必须加快溶胶凝胶及溶剂交换过程,以收缩生产周期。第三,应该探索低成本设备的干燥方法。第四,应评估通过物化结合的方式来改性纤维素气凝胶的潜力。

参考文献

- [1] Leventis N., Sotiriou-Leventis C., Zhang G., et al. Nanoengineering Strong Silica Aerogels [J]. *Nano Lett.* 2002, 2: 957–960.
- [2] Masson O., Rieux V., Guinebreière R., et al. Size and shape characterization of TiO₂ aerogel nanocrystals [J]. *Nanostruct. Mater.* 1996, 7, 725–731.
- [3] Baumann T.F., Kucheyev S.O., Gash A.E., et al. Facile synthesis of a crystalline, high-surface-area SnO₂ aerogel [J]. *Adv. Mater.* 2005, 17: 1546–1548.
- [4] Le D.B. High Surface Area V₂O₅ Aerogel Intercalation Electrodes [J]. *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143: 2099–2104.
- [5] Corrias A., Casula M. F., Falqui A., et al. Preparation and Characterization of FeCo-Al₂O₃ and Al₂O₃ Aerogels [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2004, 31: 83–86.
- [6] Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels [J]. *Adv. Mater.* 2003, 15: 101–114.
- [7] Yamashita J., Ojima T., Shioya M., et al. Organic and carbon aerogels derived from poly(vinyl chloride) [J]. *Carbon N. Y.* 2003, 41: 285–294.
- [8] Daniel C., Sannino D., Guerra G. Syndiotactic polystyrene aerogels: Adsorption in amorphous pores and absorption in crystalline nanocavities [J]. *Chem. Mater.* 2008, 20: 577–582.
- [9] Guo H., Meador M. A. B., McCorkle L., et al. Tailoring properties of cross-linked polyimide aerogels for better moisture resistance, flexibility, and strength [J]. *ACS. Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4: 5422–5429.
- [10] García-González C.A., Alnaief M., Smirnova I. Polysaccharide-based aerogels-Promising biodegradable carriers for drug delivery systems [J]. *Carbohydr. Polym.* 2011, 86: 1425–1438.
- [11] Deze E. G., Papageorgiou S. K., Favvas E. P., et al. Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu²⁺ and Cd²⁺ ion sorption [J]. *Chem. Eng. J.* 2012, 209: 537–546.
- [12] Betz M., García-González C. A., Subrahmanyam R. P., et al. Preparation of novel whey protein-based aerogels as drug carriers for life science applications [J]. *J. Supercrit. Fluids* 2012, 72: 111–119.
- [13] Chang X., Chen D., Jiap X. Chitosan-based aerogels with high adsorption performance [J]. *J. Phys. Chem. B.* 2008, 112: 7721–7725.
- [14] Salam A., Venditti R. A., Pawlak J. J. et al. Crosslinked hemicellulose citrate-chitosan aerogel foams. *Carbohydr. Polym.* 2011, 84: 1221–1229.
- [15] Fairén-Jiménez D., Carrasco-Marín F., Moreno-Castilla C. Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts [J]. *Carbon N. Y.* 2006, 44: 2301–2307.
- [16] Aliev A. E., Oh J., Kozlov M.E., et al. Giant-Stroke, Superelastic Carbon Nanotube Aerogel Muscles [J]. *Science* 2009, 323: 1575–1578.
- [17] Worsley M.A., Pauzauskie P.J., Olson T.Y., et al. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132: 14067–14069.
- [18] Maleki H. Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review [J]. *Chem. Eng. J.* 2016, 300: 98–118.
- [19] Hrubesh L.W. Aerogel applications. *J. Non-Cryst. Solids* 1998, 225: 335–342.
- [20] Bheekhun N., Abu Talib A.R., Hassan M.R. Aerogels in aerospace: An overview [J]. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013: 2013.
- [21] Vareda J.P., Valente A. J. M., Durães L. Heavy metals in Iberian soils: Removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016, 237: 28–42.

- [22] Stergar J., Maver U. Review of aerogel-based materials in biomedical applications [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2016, 77: 738–752.
- [23] Maleki H., Durães L. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies [J]. *J. Non-Cryst. Solids* 2014, 385: 55–74.
- [24] Foresti M.L., Vázquez A., Boury B. Applications of bacterial cellulose as precursor of carbon and composites with metal oxide, metal sulfide and metal nanoparticles: A review of recent advances [J]. *Carbohydr. Polym.* 2017, 157: 447–467.
- [25] Kobayashi S., Sakamoto J., Kimura S. In vitro synthesis of cellulose and related polysaccharides [J]. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26: 1525–1560.
- [26] Sannino A., Demitri C., Madaghiele M. Biodegradable cellulose-based hydrogels: Design and applications [J]. *Materials* 2009, 2: 353–373.
- [27] Wang X., Zhang Y., Jiang H., et al. Fabrication and characterization of nano-cellulose aerogels via supercritical CO₂ drying technology [J]. *Mater. Lett.* 2016, 183: 179–182.
- [28] Wu, R., Li, Y., Shi, J. *et al.* Functionalization of cellulose via ATRP and “click” chemistry to construct hydrophobic filter paper for oil/water separation. *Cellulose* 28, 9413–9424 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04128-7>
- [29] Zhou, Yanmei & Hu, Xiaoyi & Zhang, Min & Zhuo, Xiaofeng & Niu, Jingyang. (2013). Preparation and Characterization of Modified Cellulose for Adsorption of Cd(II), Hg(II), and Acid Fuchsin from Aqueous Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52. 876–884. 10.1021/ie301742h.
- [30] Li M., Zhang S., Cui S., et al. Pre-grafting effect on improving adsorption efficiency of cellulose based biosorbent for Hg (II) removal from aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology* 2021: 277.
- [31] Köse K., Mavlan M., Nuruddin M., et al. Modification of glycidyl methacrylate based cryogels by cellulose nanocrystals and determination of dye adsorption performance [J]. *Cellulose* 2022, 29 (3): 1623-1636.
- [32] Pei M., Peng X., Wan T., et al. Double cross-linked poly(vinyl alcohol) microcomposite hydrogels with high strength and cell compatibility [J]. *European Polymer Journal* 2021: 160.
- [33] X. Wang, J. Qi, W. Zhang, et al. 3D-printed antioxidant antibacterial carboxymethyl cellulose/epsilon-polylysine hydrogel promoted skin wound repair [J]. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021, 187: 91-104.
- [34] Zhao M., Zhou H., Hao L., et al. A high-efficient nano pesticide-fertilizer combination fabricated by amino acid-modified cellulose based carriers [J]. *Pest. Manag. Sci.* 2022, 78 (2): 506-520.
- [35] Anirudhan T.S., Nima J., Divya P.L. Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity analysis of a novel cellulose based drug carrier for the controlled delivery of 5-fluorouracil, an anticancer drug [J]. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 355: 64-73.
- [36] Trovato V., Vitale A., Bongiovanni R., et al. Development of a Nitrazine Yellow-glycidyl methacrylate coating onto cotton fabric through thermal-induced radical polymerization reactions: a simple approach towards wearable pH sensors applications [J]. *Cellulose* 2021, 28 (6): 3847-3868.
- [37] Mugo S. M., Alberkant J. Flexible molecularly imprinted electrochemical sensor for cortisol monitoring in sweat [J]. *Analy. Bio. Chem.* 2022, 412 (8): 1825-1833.
- [38] Li Y., Zhu L., Wang B., et al. Fabrication of Thermoresponsive Polymer-Functionalized Cellulose Sponges: Flexible Porous Materials for Stimuli-Responsive Catalytic Systems [J]. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*. 2018, 10 (33): 27831-27839.
- [39] Liu X., Zheng H., Li Y., et al. A Novel Bacterial Cellulose Aerogel Modified with PGMA via ARGET ATRP Method for Catalase Immobilization [J]. *Fibers and Polymers* 2019, 20 (3): 520-526.