生物质基双层水凝胶的制备与应用研究进展

张倩倩，吴雨纯，王汉敏，侯庆喜

（生物基纤维材料全国重点实验室，天津市制浆造纸重点实验室，中国轻工业造纸与生物质精炼重点实验室，纺织行业高性能纤维湿法非织造材料重点实验室，天津科技大学轻工科学与工程学院，天津 300457）

摘要：生物质基水凝胶的环保性及低模量、柔韧性、导电性使其在柔性材料等领域具有广阔应用前景。然而，传统单层水凝胶存在机械强度差、刚度低、结构简单等问题，构筑双层水凝胶是一种有效策略，其更复杂的结构不仅可实现水凝胶功能多样化，还能提升韧性、传感等性能。本文分类介绍了生物质基双层水凝胶的制备方法，阐述了该类水凝胶在不同领域的应用现状和发展潜力，并总结了其在制备与应用中面临的挑战。未来，双层水凝胶材料将成为生物质基水凝胶的重要发展方向。通过创新设计与工艺可提升其力学性能；通过融合多种特性可实现多功能集成，在智能显示、组织工程等前沿领域具有广阔应用前景。但是，其在制备与应用中仍面临挑战：双层结构结合强度不稳定、制备工艺复杂，以及机械性能与内部结构稳定性的平衡机制尚待深入探究。

关键词：生物质；双层水凝胶；吸附性；传感性；抗菌性

水凝胶是一种极为亲水的三维网络结构凝胶，其有含水量高、具有一定的机械性能和可调控的柔韧性等特性[1-2]，在组织工程[3-4]、医用敷料[5-6]、柔性传感器[7-8]等领域具有广泛的应用。但是，传统水凝胶存在机械强度差、污染环境、结构简单等缺陷[9]，限制了其应用。例如，含银离子的水凝胶[10]如果进入水体或土壤中可能会造成重金属污染；在农业领域，部分水凝胶的使用也可能会造成土壤环境的变化，对生物生长和环境造成不利影响[11]。随着制备技术的发展和对水凝胶功能性需求的增加，单一的水凝胶体系难以满足多功能性的需求。因此，设计多功能、结构复杂、应用范围广泛的水凝胶来改善和拓宽其应用范围是目前水凝胶材料的发展方向和研究热点[12]。

生物质材料作为自然界中广泛存在的可再生资源，在石油等不可再生资源紧缺、环境污染严重的背景下，已逐渐被人们重视并进行加工利用，在生物燃料[13]、催化[14]等方面应用广泛。研究发现，生物质可以赋予水凝胶不同的优异性能。例如，木质素是一类芳香族高聚化合物，其含有的羟基、羰基、羧基和双键等官能团使之具备杀菌、抗氧化、抗紫外和吸附等功能[15-16]。木质素磺酸盐可以增加水凝胶的自黏附性[17]，而且木质素磺酸钠中的磺酸基可以结合重金属离子，用于制备具有良好Zn(Ⅱ)吸附能力的木质素水凝胶[18]。壳聚糖(CS)是一种阳离子多糖，其凝胶材料被应用于食品保鲜[19]、伤口敷料[20]、软骨修复[21]等领域。纯聚乙烯醇(PVA)水凝胶的力学性能不能满足临床上软骨修复的要求，利用冻融循环法制备的PVA/CS复合水凝胶具有适宜的含水率和溶胀性、优异的力学性能和生物相容性，可作为候选软骨修复材料[22]。此外，其他生物质基材料具有的不同结构和功能特性也为水凝胶的制备和应用提供重要潜力。

相比于单层水凝胶，双层水凝胶具有更优异的整体性能和普适性。其中，双层水凝胶结构具备的各向异性可提高水凝胶的灵敏性、机械强度等[17,23]；双层结构可负载更多种类的药品，具有更多的功能特性和应用价值。因此，生物质基双层水凝胶的制

基金项目：天津市级大学生创新创业训练计划项目(202410057027)
通信作者：王汉敏，副教授，wanghanmin@tust.edu.cn。

备可以有效改善并显著提升水凝胶的性能，开发生物质基双层水凝胶对于生物质基材料开发具有重要意义。基于此，本文总结了生物质基双层水凝胶的制备方法，并对其在多领域的应用现状和发展潜力进行了综述。

1　生物质基双层水凝胶的制备方法

水凝胶是一种由极亲水性的聚合物链交联而成的三维网络结构聚合物，交联网络可通过物理交联、化学交联、物理化学交联等方法制备得到。双层水凝胶通常是通过逐层聚合方式得到，即先合成第一层水凝胶，然后在此基础上使前驱体溶液与第一层水凝胶进行原位引发、聚合形成第二层水凝胶。近年来，生物质基双层水凝胶的合成策略也随着技术发展而升级更新，不再局限于简单的两步法。常用生物质基双层水凝胶的制备方法见图1。

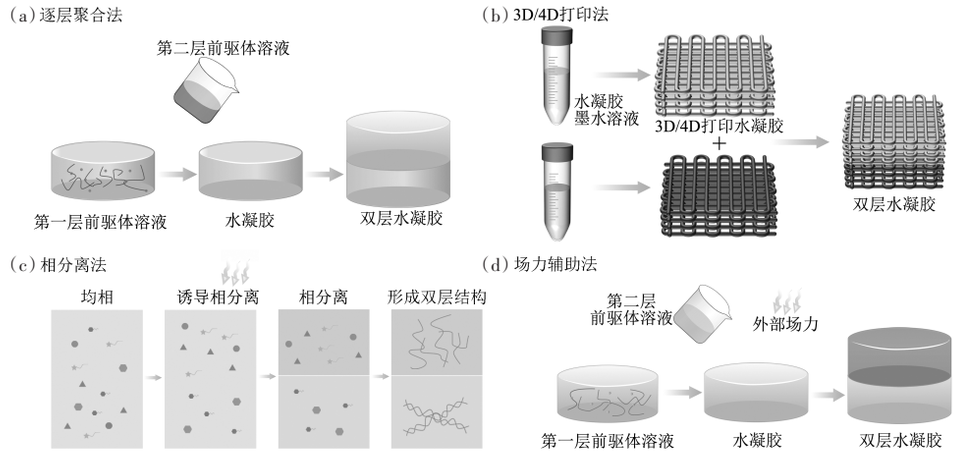


图1　常用生物质基双层水凝胶的制备方法

1.1　逐层聚合法

逐层聚合法是最常见的双层水凝胶制备方法。其具体过程是，在合成第一层水凝胶后，将第二层的前驱体溶液直接施加到第一层上，在此过程中第二层的反应物扩散到已经形成的第一层的界面区域。这种扩散至关重要，作为启动和锚定第二层的基础，这种界面相互作用确保两层紧密结合，形成稳定的双层水凝胶。例如，崔明瑞等[24]利用逐层聚合法构建了一体化的明胶/氧化透明质酸双层水凝胶，未使用外源交联剂或利用化学基团改性，该水凝胶中上下层的明胶和氧化透明质酸之间通过席夫碱反应自发形成动态交联，实现双层水凝胶界面间的稳定和无缝衔接。受皮肤启发，QU等[25]利用原位聚合法将水凝胶与黏合性水凝胶前驱体溶液原位聚合，形成双层结构的生物质基水凝胶。其中，下层水凝胶中存在的疏水缔合作用、氢键作用可以提高水凝胶的韧性；上层水凝胶中含有的邻苯二酚基团等官能团，使其表现出高度的黏附性能。两层之间由于氢键等协同作用形成牢固的互锁结构，不易发生位移与剥离。此外，CHEN等[26]制备了具有导电和热响应的羧甲基纤维素/聚丙烯酰胺双层水凝胶，在智能传感、驱动器、离子皮肤等领域具有良好的应用前景。

1.2　3D/4D打印法

目前，3D和4D打印技术日趋成熟，正逐步应用于如组织工程[27]、食品加工[28]、电化学传感[29]等领域。3D打印的可定制性、可连续生产等优点使3D打印水凝胶也逐步得到发展与应用。GLADMAN等[30]开发了一种复合水凝胶墨水，可用于仿生4D打印，该复合水凝胶墨水含有硬纤维素原纤维，可通过控制纤维的排列取向不同使得打印样品的横向和纵向膨胀应变相差4倍。通过调控打印参数，可以打印不同的双层形状，为组织工程、生物医学等设计仿生结构开辟了一条新的技术路径。HE等[31]利用甲基丙烯酸明胶（GelMA）和长链聚乙二醇二丙烯酸酯（PEGDA）混合形成双组分墨水，使用数字光处理（DLP）打印技术打印双层角膜支架。实验表明：打印的复合水凝胶支持细胞黏附、增殖和迁移，同时具有高透光率，适宜的溶胀程度、营养物质渗透性和降解速率，可以为角膜再生提供良好的生物微环境。

1.3　相分离法

相分离现象多发生在生物系统中。研究发现，相分离现象不仅可以实现水凝胶与固体表面的牢固结合[32-33]，还能赋予水凝胶高强度和韧性[34]等特性。基于此，以相分离策略为设计灵感，开发出了多种具有高性能的水凝胶产品。

ZHANG等[35-36]开发了一种用于构建双层水凝胶的一步法宏观相分离策略。这种宏观相分离主要源于两层聚合物不同的热诱导可逆相变：第一层通过典型的溶胶-凝胶转变实现凝胶化，第二层则通过自发的亲水-疏水分离完成凝胶化，从而首次实现了两种凝胶化过程的解耦。该双层水凝胶能实现完全自发的层分离，与大多数通过两步或多步制备的双层水凝胶相比，该水凝胶具有较强的界面韧性（500 J/m^2）。RONG等[37]报道了一种基于聚合诱导相分离机制、用于制备层状水凝胶管的策略。其将高纯度铁丝浸入海藻酸钠饱和的甲基丙烯酸2-羟乙酯单体溶液中，然后进行Ca^{2+}后交联，随后将铁丝模板移除，从而形成中空的双层层状水凝胶管。所制备的层状水凝胶管尺寸可调、拉伸强度良好、具有可灌注的3D复杂结构以及极低的细胞毒性，在组织工程等领域具有潜在的应用价值，为构建复杂的血管样细胞基质开辟了新的途径。

1.4　场力辅助法

利用外部场力（如重力场[38]、光[39]等）对水凝胶内部的聚合物链产生影响，可以优化或改变水凝胶的物理化学性质和性能，从而制备特定性能的水凝胶。反重力挤出技术则是一种通过改变材料挤出方向来克服重力影响的先进制造技术，其核心在于将材料的挤出方向从与重力方向一致改为与重力方向相反。

DUONG等[38]提出一种通过反重力挤出技术制备直径超过3 mm的长双层细胞化TEVGs的方法。其通过使用三通道共轴层流装置，使得海藻酸钠等原料从底部进入装置，改变水凝胶的挤出方向，进而使重力有助于层流的形成，从而合成管状水凝胶，可制备出直径超过3 mm的双层血管；此外，其还可用于合成其他大直径多层材料。但是，所制备的水凝胶也存在耐久性等问题。TANG等[39]以明胶/PHEAA（N-羟乙基丙烯酰胺）水凝胶作为下层功能层，N-异丙基丙烯酰胺（NIPAM）为温敏材料构建的温敏型P（NIPAM-co-HEAA）水凝胶作为上层驱动层，提出了一种同步紫外聚合策略，用于增强双层水凝胶驱动器的界面韧性。通过在水凝胶界面处形成强共价键和局部拓扑纠缠结构，使水凝胶表现出（508.11±45.62）J/m^{2}的最大界面韧性。该策略对实现双层水凝胶驱动器的稳定驱动有较大帮助。

1.5　其他方法

除上述方法外，研究人员还提出了其他制备高性能生物质基双层水凝胶的策略。LIN等[40]通过简单的浇注策略将木质纤维素水凝胶（LCG）与木质素衍生碳（LC）分别作为基底和光热材料，构建了全木质纤维素基双层水凝胶（LC@LCG）蒸发器。将衬底与光热器件分离，减少了热损失，强化了光热管理。MA等[41]受乐高启发，利用自组装策略研发了一种随pH值变化而发生不同可逆形状变换的水凝胶，为发展具有多功能性的响应材料提供新思路。YUK等[42]受钩头鱼的启发，设计了一种聚丙烯酰胺（PAAm）-海藻酸钠水凝胶，并用于水下驱动器。其将制备好的水凝胶驱动器各部件通过液压连接，并相互组装在一起，在紫外照射下形成共价交联的弹性聚丙烯酰胺网络，然后使组装好的水凝胶部件和液压连接形成坚固的界面，最终组装成水凝胶基水下驱动器。结果表明：该水凝胶良好的光学和声学伪装性、快速驱动性等优点，为水下侦查机器人、驱动器的开发及下一代响应性水凝胶的设计提供了思路。上述几类生物质基双层水凝胶制备方法的优缺点见表1。

表1　生物质基双层水凝胶制备方法对比

制备方法	形成原理	性能特点	优点	缺点/挑战	应用实例	文献
逐层聚合	通过界面聚合实现层间连接	各向异性，力学性能优良，适用多种单体和交联剂	能构筑异质结构，适用范围广泛	相界面易发生位移或剥离，步骤复杂	利用纳米纤维素与水凝胶界面间的氢键作用，增强水凝胶的界面结合力	[33,43]
3D/4D打印	墨水打印后经特定条件引发聚合	设计灵活，打印方式多样（立体光刻、数字光处理等）	可智能调控参数以控制水凝胶的结构与性能参数	技术要求高、成本高、精度不足	基于光固化技术制备含微米级孔隙结构的水凝胶，实现材料的快速降温功能	[44,46]

续表

制备方法	形成原理	性能特点	优点	缺点/挑战	应用实例	文献
相分离	混合溶剂置换、温度等诱导	界面结合力良好，具有可逆的驱动性能	界面结合牢固，制备效率较高	对溶剂有选择性	利用不同单体对溶剂的亲和力差异诱导体系相分离，赋予材料抗溶胀性与水下附着力	[33,35,36]
场力辅助	借助外部场力/光形成双层结构	在特定条件下形成水凝胶内部特定结构	可在水凝胶内部构建不对称及梯度分布	条件控制要求高	通过调控单体浓度与离心速度，制备双刺激响应型双层水凝胶	[39,47]

2 生物质基双层水凝胶的应用研究进展

近年来，生物质基双层水凝胶的发展研究迅速，目前在蒸发器[48]、柔性传感[8]、伤口敷料[20,24]、驱动器[49]、智能显示[50]等领域应用广泛，具有良好的发展前景。

2.1 在蒸发器领域的应用

淡水资源紧缺是人类所面临的严峻问题之一，在经济快速发展的现代社会，此问题更为突出。海水淡化是缓解淡水资源匮乏的措施之一，利用太阳能蒸发器获取淡水被视为缓解水资源紧缺的有效手段[51]。水凝胶作为一种亲水性三维网络状聚合物，具有丰富的多孔结构和较大的比表面积，有利于水分的吸收、保留以及输送[52]。基于水凝胶的太阳能蒸发器具有可漂浮、可回收和耐盐等特点[53]，使其成为生产新鲜饮用水的新型材料[54]。高性能蒸发器应当具备高效的光热转换能力、稳定的供水能力和高效的热能管理能力[55]；然而，单纯的生物质水凝胶大多无法同时满足这些需求。双层水凝胶太阳能蒸发器则巧妙地结合了高光热转换能力与低热损失的优势[56]；同时，其底层基材能够保障持续供水，有效应对因顶层持续蒸发而造成的水分流失。SHU等[48]以棉短绒为纤维素前驱体制备纤维素复合水凝胶，并将其作为底层结构，利用原位聚合法将聚苯胺作为光热剂整合至水凝胶上表面，构筑了具有优越光热转化能力的双层蒸发器。研究表明：在1个太阳辐照强度下的光热转换效率和水蒸发速率可分别达到89.09%和3.02 kg/(m²·h)；该系统具有优异的水质净化效果，为太阳能净水系统设计提供了新思路。LIN等[40]利用低成本和可再生的木质纤维素材料制备了全木质纤维素基双层水凝胶蒸发器(图2(a))，成功实现了光热转化以及水输送。研究发现：此水凝胶蒸发器的蒸发速率可高达1.84 kg/(m²·h)，这一结果显著高于目前所报道的生物质基水凝胶。同时，该蒸发器还具有优异的重金属去除率、耐盐性和稳定性，可用于利用海水连续生产淡水。SAHU等[54]首次将由半叶草(CG)煅烧制成的碳纤维负载于壳聚糖(CS)内组成顶部光热层，采用壳聚糖、羧甲基纤维素和氨基肟改性壳聚糖组成底部亲水层，设计了一种双层水凝胶蒸发器。蒸发器经过40 min光照，表面温度可从34.4 ℃迅速上升到52.6 ℃，并在照射60 min后达到最高温度55.4 ℃，同时，水温仅升高1 ℃，表明该蒸发器具有优异的光热转换能力。在太阳能驱动的蒸发系统中，随着淡水在光热界面上的蒸发，盐浓度增加，蒸发界面处富集的固体盐会对蒸发器性能产生不利影响[57]，盐分的降低对于蒸发器的可持续性使用至关重要。该水凝胶吸收的盐分可通过垂直排列的多孔亲水通道扩散到底部水中，从而获得良好的耐盐性，使得蒸发速率不会因盐度的改变而发生显著变化，蒸发器的使用寿命和性能得到极大改善。

HU等[58]设计了由纤维素基底层水凝胶层(CBH层)和纤维素基炭黑水凝胶层(CCH层)协同组成的双层纤维素基水凝胶(DCH)。其中，CCH层用于吸收太阳能并有效地将光能转化为热能；而CBH层富含多孔结构，有利于及时吸收和转移水至CCH层(图2(b))。研究发现：在1个太阳辐照强度下，该水凝胶的平均蒸发速率为1.582 kg/(m²·h)，蒸发效率高达91.4%。蒸发器的强太阳能吸收性、低导热性、优异的亲水性和多孔结构为纤维素基水凝胶应用于海水淡化奠定了重要基础。JIANG等[59]通过一种简单且可扩展的交联聚合策略制备出高耐盐性的双层木质素基水凝胶蒸发器。该复合凝胶富含各类亲水基团，使得其具有优异的吸水性，在快速蒸发过程中能够保证充足的水分供应。此外，该蒸发器在不同酸碱度的水溶液下能够保持稳定，在淡化海水资源的实际应用中显示出巨大的潜力。

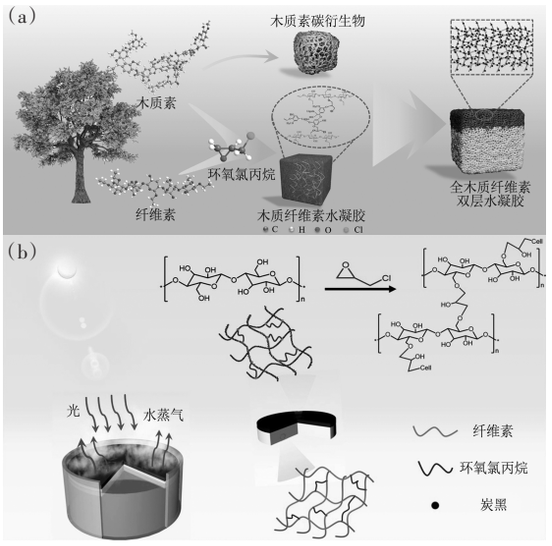


图2　生物质基双层水凝胶在蒸发器领域的应用

注：(a)木质纤维素生物质双层多孔水凝胶LC@LCG的合成示意图[40]；(b)DCH的制备示意图和太阳能蒸汽发生机制[58]。

2.2　在柔性传感领域的应用

与传统硬质传感器材料相比，柔性传感器因佩戴舒适、使用灵活、信号传输更灵敏等优势而备受关注，被广泛应用于人体健康监测、人机交互、环境监测等领域。水凝胶因其低模量、柔软性、可黏附性及可导电性等优点成为制备柔性传感器材料的新选择[60]。WANG等[8]将羟乙基纤维素季铵盐(QHEC)和木质素磺酸钠(LS)引入聚乙烯醇水凝胶中，设计并组装了一种新型双层水凝胶。LS(−)和QHEC(+)带有相反电荷，可以帮助水凝胶传感器实现自供电压力传感。该水凝胶还表现出优异的黏附力和强度不对称性(图3(a))：LS侧为黏性水凝胶，对猪皮的黏附强度可达18.7 kPa，约为QHEC侧对猪皮黏附强度的7.5倍；QHEC介导的水凝胶非黏附层，可以防止黏附到外部介质(如皮肤、灰尘等)，从而实现稳定的机械信号识别。非对称的双层凝胶为同时满足凝胶电子器件稳定性和佩戴舒适性提供了很好的解决方案。MA等[43]制备了具有形状记忆、自感应和热驱动能力的双层水凝胶(图3(b))。通过引入纳米纤维素提高了水凝胶的黏弹性、机械强度和拉伸性能，表现出高抗压强度(~89.2 kPa)、断裂伸长率(~170.7%)和拉伸强度(~24.0 kPa)。该水凝胶可组装成柔性应变传感器，在温度变化的驱动下产生传感信号，实现实时反馈，为智能柔性软机器人的设计和制造带来新的思路。ZENG等[61]采用阴离子型羧甲基纤维素、阳离子型壳聚糖和两性的羧甲基壳聚糖等三种多糖作为结构构筑单元和驱动控制单元，通过调节不同凝胶层中多糖的种类和浓度来调节水凝胶的空间异质性，制备了物理交联的聚乙烯醇双层水凝胶，能够实现pH和湿度驱动。该水凝胶可以用来实时监测外部刺激源(如pH、湿度等)的变化，在拉伸过程中的响应时间为220 ms，恢复响应时间为380 ms；其还具有良好的应变识别能力，可以应用于可穿戴电子设备，用来检测不同场景中的人体运动。

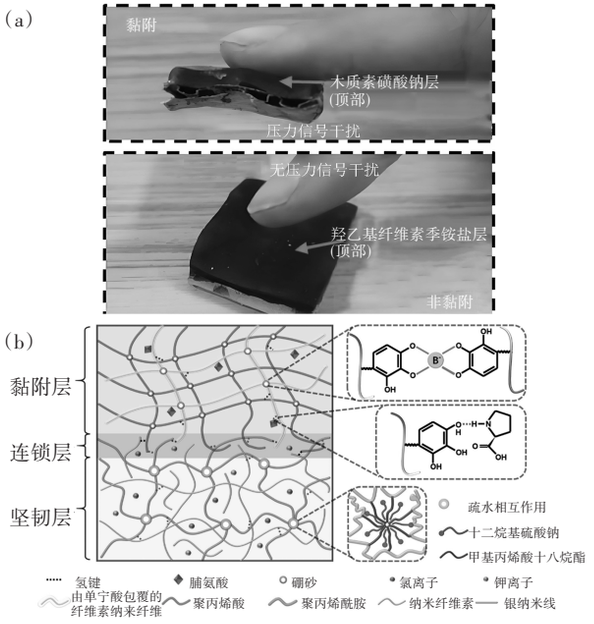


图3　生物质基双层水凝胶在柔性传感领域的应用

注：(a)传感器的压力检测时，LS层水凝胶会粘在人的手指上，导致记录的信号受到干扰，而QHEC水凝胶层则不会[8]；(b)双层复合水凝胶凝胶化机理示意图[25]。

QU等[25]利用逐层聚合法引入纤维素纳米纤维和单宁酸，制备了由上部坚韧层和下部黏附层组成的双层复合水凝胶。双层水凝胶显示出高拉伸性(高达3600%)、高韧性(高达200 kPa)和优异的传感性能。水凝胶坚韧层和黏附层的电导率分别为4.35 S/m和0.56 S/m，对外界刺激的响应时间可达134 ms，接近人体皮肤的响应时间，能够准确、快速、实时地检测人体运动。此外，该研究发现：将单宁和脯氨酸生物大分子引入水凝胶，可抑制细菌生长并促进伤口愈合，在健康监测和伤口治疗方面显示出巨大潜力。

2.3　在伤口敷料领域的应用

慢性皮肤创面常伴随炎症失调、伤口感染等问题，会造成很大的临床、社会和经济挑战[62]。经过几十年的发展，对慢性创面的治疗已取得显著进展，但要实现慢性创面的高效、精准修复，仍需进一步探索。创面敷料主要用于保护创面，隔绝细菌，加速伤口愈合以及作为活性物质的载体等[63]。水凝胶优良的生物相容性、生物降解性使其在伤口敷料领域有广阔的应用前景。双层伤口敷料的两层因具有不同结构和功能，使其成为目前极具吸引力且发展前景广阔的伤口敷料类型，该结构可以最大限度地减少水凝胶的缺点[6]。有研究表明，双层水凝胶敷料比单层敷料具有更好促进伤口愈合的效果[64-65]。WINTER教授提出，潮湿的伤口环境有助于促进伤口愈合和更快的再上皮化[66]。在目前的伤口敷料中，水凝胶具有为伤口提供额外水分的独特能力，可以用作各种伤口的永久性或临时性敷料。赵奇等[20]以壳聚糖和海藻酸钠为成膜基材，采用涂布法制备了双层水凝胶膜。其中，采用具有抑菌、止血性能的PVA/壳聚糖作为凝胶膜的上层，采用具有高透氧性、黏附性的PVA/海藻酸钠作为凝胶膜的下层（图4(a)）。研究发现：当PVA与壳聚糖质量比为2∶1时，水凝胶膜综合性能较好，具有最大的水蒸气透过率、溶胀率，以及最优的保水性能和凝血效果。同时，通过加入载碘交联环糊精金属有机骨架，进一步增强了伤口敷料的抑菌性能，制备得到了既能维持伤口润湿又能止血、抑菌的新型伤口敷料。崔明瑞等[24]以明胶和氧化透明质酸为基质材料，通过调节组分占比，构建了上层致密、下层具有较大孔径结构的水凝胶（图4(b)）。该独特的结构使得下层水凝胶负载的神肽P物质（SP）释放速率较快，上层水凝胶白细胞介素10（IL-10）释放速率较慢，达到优化药物释放的目的（图4(c)），同时还可以促进糖尿病创面愈合（图4(d)）。ESKANDARINI等[6]在水凝胶中引入壳聚糖和精氨酸，制备出一款双层导电伤口敷料，表现出有效的抗菌活性，其中对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性最高，抑菌圈直径分别为（21.7±1.3）mm和（24.1±1.5）mm。双层伤口敷料顶层的导电特性能够通过电刺激输送生物活性分子；顶层还具有电活性，使得电场能够施加到伤口区域，进一步加速伤口愈合。此外，该水凝胶传感器具有较高的应变敏感性，使得其在识别微表情方面显示出巨大的应用潜力。ZHA等[67]采用三步再生策略，制备了下层装载腐殖酸（HAs）和黄芪甲苷Ⅳ（AS）、上层装载维替泊芬（Vt）的双层明胶/丙烯酰β-环糊精（BGACD）水凝胶。使用HAs作为抗氧化剂来清除ROS（活性氧），可以保护细胞免受氧化应激损伤。该水凝胶细胞毒性较低，具有优异的剪切稀化和自愈合能力，能够抑制细菌生长，在根除细菌感染、促进组织再生和抑制疤痕形成方面显示出广阔的潜力。值得注意的是，该研究首次探究了HAs对巨噬细胞极化的影响，发现HAs

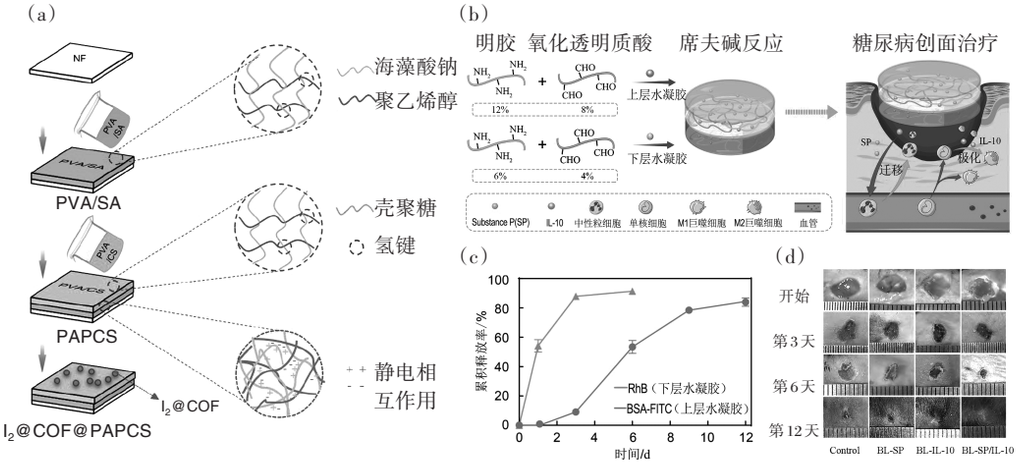


图4　生物质基双层水凝胶在伤口敷料领域的应用

注：(a)I_2@COF@PAPCS水凝胶膜的制备过程[20]；(b)负载SP和IL-10双层水凝胶的结构及作用机制[24]；(c)双层水凝胶的体外药物释放曲线[24]；(d)双层水凝胶对糖尿病创面的促愈合作用[24]。

可以促进M2巨噬细胞极化，抑制M1巨噬细胞极化。

2.4　在驱动器领域的应用

水凝胶良好的仿生性和易于调节性[61]，使得利用其构建不均匀结构用于制备驱动器成为可能。MA等[50]制备的双层水凝胶驱动器表现出可逆的热响应弯曲和恢复性能。其中，纳米纤维素的掺入使双层水凝胶界面处形成大量交联，增强了双层水凝胶驱动器的界面黏合强度，能满足水凝胶作为热敏驱动器应用的性能要求，可应用在千斤顶升降物体、秘密传输信息、温度响应开关等方面。XU等[49]利用原位聚合法合成了一种由水凝胶层和气流成网纸层组成的双层热敏水凝胶驱动器。这种驱动器可实现快速双向驱动（图5），在热水中表现出出色的弯曲速度（前5 s内140.6°/s）和弯曲幅度（30 s内850.0°），在冷水中具有强大的恢复能力；并且能实现可控的结构和可编程的变形，通过调节弯曲方向和弯曲幅度可以实现软驱动器在热水中的复杂可控运动，为软体机器人、水凝胶驱动器、人工肌肉、柔性电子和智能人机领域提供了设计思路。陈炼[68]通过两步聚合法引入竹和木材，制备了pH响应型水凝胶，构筑了受外界刺激（如温度、光和pH等）能发生动态形状变化的仿生双层活性复合水凝胶驱动器。由纤维素纤维和聚酯纤维组成的气流成网纸具有粗糙的条纹结构和优异的水中稳定性，对于改善水凝胶基驱动器在水环境中的驱动行为有很大帮助。

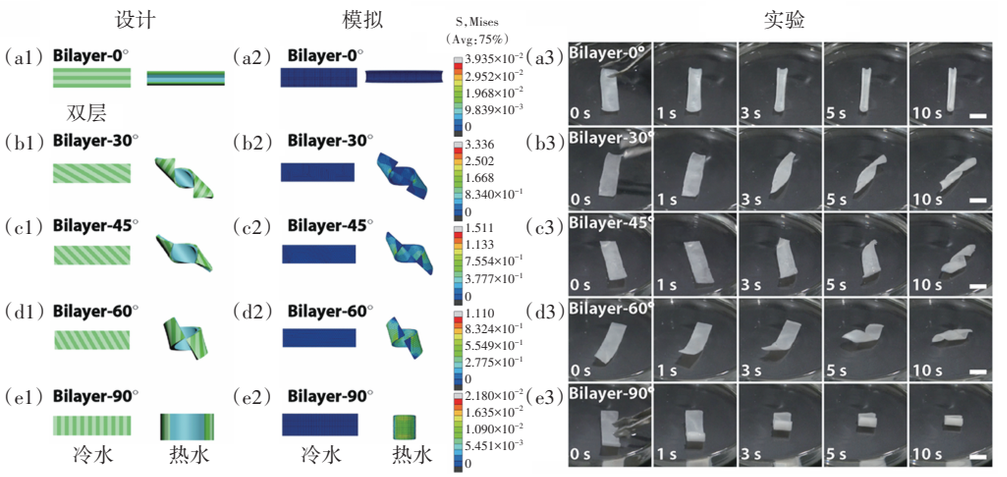


图5　气流成网纸层纹理取向对驱动性能的影响

注：(a1)—(e1)驱动器的设计；(a2)—(e2)应力分布模拟和(a3)—(e3)实验结果表明，对于气流成网纸取向角不同（0°、30°、45°、60°、90°）的双层水凝胶驱动器，在热水中的多模态变形理论模拟和实验结果具有较好的一致性。所有驱动器均采用纸层与水凝胶层的厚度比为1∶4的NC3水凝胶制备[49]。

2.5　在智能显示领域的应用

近年来，水凝胶在智能显示领域越发呈现出多样化和创新性，如信息加密[69]、荧光变色响应[70]等多种功能不断涌现。CHEN等[50]采用冻融法成功制备出一种独特的双层水凝胶。该水凝胶的顶层由聚丙烯酰胺-壳聚糖半互穿网络构成，属于非响应水凝胶；底部为响应功能层，具备温度敏感性以及可控变形-恢复形状特性。这种特性使该双层水凝胶能够作为智能温度报警元件，在智能控制器件领域具有潜在应用价值。MA等[43]制备的水凝胶不仅能够发挥驱动器的作用，还可通过控制温度来显示和掩盖图像信息，因而可用于信息加密。SHI等[70]利用海藻酸钠的界面间氢键结合作用合成了两种颜色不同的荧光水凝胶，具有良好的机械性能。将荧光图案置于底层时，在特定紫外线和拉伸应变作用下图案会显示出来，显示出在智能显示和信息加密等领域的应用价值。WU等[71]在热响应水凝胶基础上设计了多色荧光水凝胶驱动器。但是，其在正常情况或加热状态下无法被正确完整解密，只有在特定温度下由α-环糊精（α-CD）处理后才能够显示出正确信息。通过这种α-CD门控“热刺激-水凝胶驱动-荧光输出”机制构建具有单输入多输出、动态/静态双模式和空间控制显示能力的高安全性3D编码信息载体，可用于增强安全性的智能信息加密。

2.6 在其他领域的应用

凭借优异的生物相容性、高吸水性及可控多孔结构，双层水凝胶在生物医药[72]、环境治理（如金属回收）及农业工程等领域展现出广泛应用潜力。

周玲童[12]利用3D打印技术制备了一种口径小于6 mm的聚丙烯酰胺/N，N-亚甲基双丙烯酰胺/海藻酸钠水凝胶管。该水凝胶管兼具优异的拉伸性、抗压性、快速自修复性和可控渗透性，为快速构建人造血管提供了新思路，在组织工程领域展现出广阔的应用潜力。SAHU等[54]设计的浮动蒸发器以酰胺肟功能化壳聚糖为功能材料，不仅具备高效的海水淡化能力，还可实现海水中铀的选择性吸附，其铀吸附容量达325 mg/g。该蒸发器为海水资源的综合利用提供了可持续解决方案。

随着人口老龄化加剧及运动创伤发生率的上升，关节损伤患者数量呈显著增长趋势，组织工程支架已成为关节损伤治疗的有效手段。鉴于关节损伤常同时涉及关节软骨和软骨下骨损伤，双层组织工程支架因可分别满足软骨修复与软骨下骨成骨的需求，在关节损伤修复中展现出重要应用前景[73]。朱彦伦[73]设计了一种双层水凝胶，其上层为海藻酸钠/琼脂糖温敏性水凝胶，下层为海藻酸钠/生物活性玻璃水凝胶。该双层水凝胶不仅在结构上能仿生模拟关节软骨-软骨下骨的双层架构，而且在功能上可促进关节软骨与软骨下骨的修复，实现新生组织与宿主组织的无缝整合，展现出应用于关节软骨修复的潜力。

3 总结与展望

生物质具备可降解、生物兼容性好、绿色环保等优势，利用其制备的功能材料在生物医药、食品保鲜等诸多领域展现出广阔的应用前景。作为生物质资源高值化利用的核心载体，生物质基功能材料的发展与国家“碳达峰、碳中和”战略目标高度契合。其中，生物质基双层水凝胶作为新型多功能材料，依托“双层异质结构”的设计优势——既保留生物质本征的生物安全性，又通过层间性能互补实现物理化学性能的精准调控，使其在光热转化、柔性传感、生物医学、人机交互等领域展现出不可替代的应用潜力，本文综述了生物质基双层水凝胶的制备方法及在蒸发器、伤口修复、智能设备等领域的研究进展。

目前，生物质基双层水凝胶在结构设计与应用发展方面仍然存在一些挑战：（1）逐层制备时双层水凝胶之间的结合强度不稳定，易受环境等因素的影响导致界面脱落；（2）双层水凝胶的制备过程通常较复杂，需要进一步开发稳定且高效的制备技术；（3）双层水凝胶的机械性能与其内部结构稳定性之间的相对平衡是其制备过程中的重要问题，其相互影响机制需进一步探究。

因此，生物质基双层水凝胶的发展应聚焦材料创新与功能优化，以提升性能与实现多功能化。例如，在原材料方面，聚焦农业废弃物（秸秆、稻壳等）的高值化利用，通过羧基化、羟基化等分子改性技术，提升生物质原料的界面相容性与功能特性，在降低成本的同时实现废弃物资源化；在力学性能方面，创新型的结构设计能够大幅提升水凝胶的强度、韧性和耐久性，满足严苛工程需求，同时注重双层水凝胶界面间的结合强度，保证水凝胶的结构稳定性；在多功能集成方面，可以融合传感、储能、自修复等特性，推动水凝胶实现多功能集成与智能化应用，同时可借助先进技术实现低成本、大规模生产，实现水凝胶用途多样化。

参考文献：

[1] 路洁, 李明星, 周奕杨, 等. 纳米纤维素的制备及其在水凝胶领域的应用研究进展[J]. 中国造纸, 2021, 40(11): 107-117.

[2] LI P, WANG Z A, LIN X X, et al. Muscle-inspired ion-sensitive hydrogels with highly tunable mechanical performance for versatile industrial applications[J]. Science China materials, 2022, 65(1): 229-236.

[3] 王海洋, 陆子介, 方超, 等. 水凝胶材料在肾组织工程中的应用研究[J]. 华西医学, 2024, 39(7): 1010-1014.

[4] 马思远, 彭昊. 骨组织工程中常见水凝胶应用现状[J]. 医学研究杂志, 2024, 53(5): 162-165.

[5] 彭园园, 吕丹, 罗锋, 等. 天然及人工合成水凝胶在医用止血敷料上的研究进展[J]. 高分子通报, 2024, 37(6): 713-724.

[6] ESKANDARINIA A, GHARAKHLOO M, KERMANI P K, et al. Antibacterial self-healing bilayer dressing for epidermal sensors and accelerate wound repair[J]. Carbohydrate polymers, 2023, 319: 121171.

[7] 张姗姗, 张强, 马兴飞. 面向柔性可穿戴传感器的高韧性双网络离子导电水凝胶[J]. 高分子通报, 2024,37(11):

1636-1644.

[8] WANG Q H, PAN X F, GUO J J, et al. Lignin and cellulose derivatives-induced hydrogel with asymmetrical adhesion, strength, and electriferous properties for wearable bioelectrodes and self-powered sensors[J]. Chemical engineering journal, 2021, 414: 128903.

[9] 马星悦, 张媛媛, 孙福欣, 等. 基于聚乙烯醇/聚吡咯导电有机凝胶的合成及其在人体活动监测中的应用[J]. 分析化学, 2024, 52(7): 945-954.

[10] 余珍华, 魏彩虹, 徐惠珠. 负压创面疗法联合银离子水凝胶敷料治疗糖尿病足溃疡的效果分析[J]. 糖尿病新世界, 2023, 26(17): 16-19.

[11] PICCOLI I, CAMAROTTO C, SQUARTINI A, et al. Hydrogels for agronomical application: from soil characteristics to crop growth: a review[J]. Agronomy for sustainable development, 2024, 44(2): 22.

[12] 周玲童. 三种海藻酸盐基水凝胶的制备、性能及应用[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2023.

[13] 庄修政, 张兴华, 张琦, 等. "双碳"背景下中国生物质能利用技术的发展现状及挑战[J]. 太阳能, 2024(7): 40-49.

[14] 刘见辉, 王海伦, 尚铭, 等. 生物炭基光催化材料去除抗生素研究进展[J]. 现代化工, 2024, 44(9): 50-54.

[15] 欧金芬, 陈振东, 张涵, 等. 木质素结构对其纳米化的影响及木质素纳米颗粒的功能性应用[J]. 中国造纸学报, 2024, 39(2): 61-72.

[16] 王小怡, 王冠华, 薛政隆, 等. 木质素在土壤改良和修复中的研究及应用进展[J]. 中国造纸学报, 2024, 39(2): 140-153.

[17] WANG Q H, LAN J X, HUA Z F, et al. An oriented Fe^{3+}-regulated lignin-based hydrogel with desired softness, conductivity, stretchability, and asymmetric adhesiveness towards anti-interference pressure sensors[J]. International Journal of biological macromolecules, 2021, 184: 282-288.

[18] 郝一男, 李梦瑶, 王任飞, 等. 木质素水凝胶吸附Zn(II)的研究[J]. 应用化工, 2024, 53(8): 1859-1863, 1867.

[19] MANZOOR A, DAR A H, PANDEY V K, et al. Recent insights into polysaccharide-based hydrogels and their potential applications in food sector: a review[J]. International journal of biological macromolecules, 2022, 213: 987-1006.

[20] 赵奇, 赵祥宇, 刘岩, 等. 基于壳聚糖/海藻酸钠-聚乙烯醇的双层复合水凝胶膜伤口敷料研究[J]. 药物评价研究, 2023, 46(11): 2321-2329.

[21] 康董青, 王子凡, 李智颖. 壳聚糖抗菌复合骨修复材料的研究进展[J]. 生物化工, 2024, 10(3): 229-235.

[22] 董梦真, 王鹏鄴, 管洁, 等. 软骨修复用聚乙烯醇/壳聚糖复合水凝胶的制备及体外性能研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(6): 228-233.

[23] CHEN Q, ZHANG X Y, CHEN K, et al. Bilayer Hydrogels with low friction and high load-bearing capacity by mimicking the oriented hierarchical structure of cartilage[J]. ACS applied materials & interfaces, 2022, 14(46): 52347-52358.

[24] 崔明瑞, 杨光. 双层水凝胶的制备及其对糖尿病创面炎症调控行为的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2024, 50(6): 10-16.

[25] QU X Y, WANG S Y, ZHAO Y, et al. Skin-inspired highly stretchable, tough and adhesive hydrogels for tissue-attached sensor[J]. Chemical engineering journal, 2021, 425: 131523.

[26] CHEN Z, LIU J, CHEN Y J, et al. Multiple-stimuli-responsive and cellulose conductive ionic hydrogel for smart wearable devices and thermal actuators[J]. ACS applied materials & interfaces, 2021, 13(1): 1353-1366.

[27] 王仁智, 陈远汾, 李金玮. 3D打印中空管道双交联水凝胶组织工程支架[J]. 中国组织工程研究, 2025, 29(16): 3432-3439.

[28] 季圣阳. 3D打印用木薯淀粉复合凝胶体系的构建及其4D打印程序化变形研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023.

[29] 吴晗. 仿生结构高灵敏导电水凝胶低温3D打印制备及其导电-传感机理研究[D]. 长春: 吉林大学, 2023.

[30] GLADMAN A S, MATSUMOTO E A, NUZZO R G, et al. Biomimetic 4D printing[J]. Nature materials, 2016, 15(4): 413-418.

[31] HE B B, WANG J, XIE M T, et al. 3D printed biomimetic epithelium/stroma bilayer hydrogel implant for corneal regeneration[J]. Bioactive materials, 2022, 17: 234-247.

[32] CUI W, ZHU R J, ZHENG Y, et al. Transforming non-adhesive hydrogels to reversible tough adhesives via mixed-solvent-induced phase separation[J]. Journal of materials chemistry A, 2021, 9(15): 9706-9718.

[33] LI M, LU H L, PI M H, et al. Water-induced phase separation for anti-swelling hydrogel adhesives in underwater soft electronics[J]. Advanced science, 2023, 10(32): 2304780.

[34] 廉卫珍. 凝胶的相分离结构及其对力学性能和电学性能的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.

[35] ZHANG D, TANG Y J, ZHANG K H, et al. Multiscale bilayer hydrogels enabled by macrophase separation[J]. Matter, 2023, 6(5): 1484-1502.

[36] ZHANG D, CHEN Q, CHEN H, et al. Spontaneous macrophase separation strategy for bridging hydrogels from bilayer to double-network structure[J]. Accounts of materials

research, 2024, 5(11): 1415−1427.

[37] RONG M M, MA S H, LIN P, et al. Polymerization induced phase separation as a generalized methodology for multi-layered hydrogel tubes[J]. Journal of materials chemistry B, 2019, 7(22): 3505−3511.

[38] DUONG V T, NGUYEN C T, PHAN H L, et al. Double-layered blood vessels over 3 mm in diameter extruded by the inverse-gravity technique[J]. Biofabrication, 2023, 15 (4): 045022.

[39] TANG L, XU Y, LIU F, et al. Synchronous ultraviolet polymerization strategy to improve the interfacial toughness of bilayer hydrogel actuators[J]. Macromolecules, 2023, 56 (16): 6199−6207.

[40] LIN X L, WANG P, HONG R T, et al. Fully lignocellulosic biomass-based double-layered porous hydrogel for efficient solar steam generation[J]. Advanced functional materials, 2022, 32(51): 2209262.

[41] MA C X, LI T E, ZHAO Q, et al. Supramolecular lego assembly towards three-dimensional multi-responsive hydrogels[J]. Advanced materials, 2014, 26(32): 5665−5669.

[42] YUK H, LIN S T, MA C, et al. Hydraulic hydrogel actuators and robots optically and sonically camouflaged in water[J]. Nature communications, 2017, 8: 14230.

[43] MA Y Y, LU Y, YUE Y Y, et al. Nanocellulose-mediated bilayer hydrogel actuators with thermo-responsive, shape memory and self-sensing performances[J]. Carbohydrate polymers, 2024, 335: 122067.

[44] 毛宏理, 顾忠伟. 生物3D打印高分子材料发展现状与趋势[J]. 中国材料进展, 2018, 37(12): 949−969, 993.

[45] MISHRA A K, WALLIN T J, PAN W Y, et al. Autonomic perspiration in 3D-printed hydrogel actuators[J]. Science robotics, 2020, 5(38): eaaz3918.

[46] DHAND A P, DAVIDSON M D, BURDICK J A. Lithography-based 3D printing of hydrogels[J]. Nature reviews bioengineering, 2024, 3: 108−125.

[47] HE X M, SUN Y, WU J H, et al. Dual-stimulus bilayer hydrogel actuators with rapid, reversible, bidirectional bending behaviors[J]. Journal of materials chemistry C, 2019, 7 (17): 4970−4980.

[48] SHU L, ZHANG X F, WANG Z G, et al. Cellulose-based bi-layer hydrogel evaporator with a low evaporation enthalpy for efficient solar desalination[J]. Carbohydrate polymers, 2024, 327: 121695.

[49] XU W Z, DONG P L, LIN S P, et al. Bioinspired bilayer hydrogel-based actuator with rapidly bidirectional actuation, programmable deformation and devisable functionality[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2022, 359: 131547.

[50] CHEN Y, LIU T, WANG G Y, et al. Intelligent response bilayer hydrogel with controllable deformation-recovery and shape memory[J]. European polymer journal, 2021, 150: 110399.

[51] ZHU L L, GAO M M, PEH C K N, et al. Recent progress in solar-driven interfacial water evaporation: advanced designs and applications[J]. Nano energy, 2019, 57: 507−518.

[52] GOU K J, LI T X, ZHANG C Y, et al. Salting-out/sacrificial template strategy for the preparation of hydrogels as efficient solar evaporators[J]. Chemical engineering journal, 2024, 480: 148210.

[53] JING X Y, LIU F F, ABDIRYIM T, et al. Hydrogels as promising platforms for solar-driven water evaporators[J]. Chemical engineering journal, 2024, 479: 147519.

[54] SAHU B K, PATTNAYAK B C, MOHAPATRA S. Halfa grass assembled double-layered hydrogel evaporator for sunlight-driven steam generation and selective uranium extraction[J]. Desalination, 2024, 581: 117611.

[55] WU W Z, ZHAO M S, MIAO S W, et al. A solar-driven interfacial evaporator for seawater desalination based on mussel-inspired superhydrophobic composite coating[J]. Carbon, 2024, 217: 118593.

[56] SONG C Y, JIANG Z H, GU X Y, et al. A bilayer solar evaporator with all-in-one design for efficient seawater desalination[J]. Journal of colloid and interface science, 2022, 616: 709−719.

[57] ZHANG C Y, CHEN X L, CUI B Z, et al. Dual-layer multichannel hydrogel evaporator with high salt resistance and a hemispherical structure toward water desalination and purification[J]. ACS applied materials & interfaces, 2022, 14(22): 26303−26313.

[58] HU N, XU Y J, LIU Z T, et al. Double-layer cellulose hydrogel solar steam generation for high-efficiency desalination[J]. Carbohydrate polymers, 2020, 243: 116480.

[59] JIANG S, ZHANG Z Z, ZHOU T, et al. Lignin hydrogel-based solar-driven evaporator for cost-effective and highly efficient water purification[J]. Desalination, 2022, 531: 115706.

[60] TANG L, WU S J, QU J, et al. A review of conductive hydrogel used in flexible strain sensor[J]. Materials, 2020, 13 (18): 3947.

[61] ZENG W J, JIANG C G, WU D F. Heterogeneity regulation of bilayer polysaccharide hydrogels for integrating pH- and humidity-responsive actuators and sensors[J]. ACS applied materials & interfaces, 2023, 15(12): 16097−16108.

[62] LI Y, HAO D F, FENG G, et al. A hydrogel wound dressing ideally designed for chronic wound care[J]. Matter, 2023, 6(4): 1060-1062.
[63] 韩正哲, 李晓林. 水凝胶皮肤创面敷料研究进展[J]. 国际骨科学杂志, 2023, 44(4): 232-236.
[64] PRIYA S G, GUPTA A, JAIN E, et al. Bilayer cryogel wound dressing and skin regeneration grafts for the treatment of acute skin wounds[J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(24): 15145-15159.
[65] ZHANG M, WANG G H, WANG D, et al. Ag@MOF-loaded chitosan nanoparticle and polyvinyl alcohol/sodium alginate/chitosan bilayer dressing for wound healing applications[J]. International journal of biological macromolecules, 2021, 175: 481-494.
[66] WINTER G D. Formation of the scab and the rate of epithelization of superficial wounds in the skin of the young domestic pig[J]. Nature, 1962, 193: 293-294.
[67] ZHA K K, ZHANG W Q, HU W X, et al. Three-step regenerative strategy: multifunctional bilayer hydrogel for combined photothermal/photodynamic therapy to promote drug-resistant bacteria-infected wound healing[J]. Advanced functional materials, 2024, 34(2): 2308145.
[68] 陈炼. 仿生各向异性竹基复合水凝胶驱动器的构筑及其机制研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2023.
[69] SUN Y, LE X X, SHANG H, et al. Dual-mode hydrogels with structural and fluorescent colors toward multistage secure information encryption[J]. Advanced materials, 2024, 36(28): 2401589.
[70] SHI H H, WU S S, WANG R J, et al. Double-layer hydrogels with tunable mechanofluorochromic response for smart display[J]. Chinese journal of polymer science, 2023, 41(4): 547-555.
[71] WU B Y, SI M Q, HUA L Q, et al. Cephalopod-inspired chemical-gated hydrogel actuation systems for information 3D-encoding display[J]. Advanced materials, 2024, 36(25): 2401659.
[72] 王瑞环, 贾伟娜, 纪宽, 等. 可注射水凝胶在伤口敷料中的研究进展[J]. 化学通报, 2024, 87(2): 157-163.
[73] 朱彦伦. 双层可注射水凝胶支架用于关节软骨和软骨下骨缺损修复的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.

Research Progress in Preparation and Application of Biomass-based Double-layer Hydrogels

ZHANG Qianqian, WU Yuchun, HOU Qingxi, WANG Hanmin

(State Key Laboratory of Bio-based Fiber Materials, Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, China Light Industry Key Laboratory of Papermaking and Biorefinery, China Textile Industry Key Laboratory of High-performance Fibers Wet-laid Nonwoven Materials, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The environmental friendliness, low modulus, flexibility, and conductivity of biomass-based hydrogels endow them with broad application prospects in flexible materials and related fields. However, conventional single-layer hydrogels suffer from poor mechanical strength, low stiffness, and simplistic structures. Constructing double-layer hydrogels is an effective strategy, as their more complex structures can not only enable functional diversification of hydrogels but also enhance properties such as toughness and sensing. The preparation methods of biomass-based bilayer hydrogels are systematically classified and introduced in this paper. The application status and development potential of such hydrogels in various fields are expounded, and the challenges encountered in their preparation and application are summarized. In the future, double-layered hydrogel materials will emerge as an important development direction for biomass-based hydrogels. Their mechanical properties can be enhanced through innovative design and processes, while multifunctional integration can be achieved by fusing multiple characteristics, holding broad application prospects in cutting-edge fields such as intelligent display and tissue engineering. However, challenges still exist in its preparation and application: the bonding strength of the double-layer structure is unstable, the preparation process is complex, and the balance mechanism between mechanical properties and internal structural stability remains to be further explored.

Key words: biomass; double-layer hydrogel; adsorbability; sensing property; antibacterial property