



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

生物基聚多糖纳米晶 ——化学及应用

黄进 林宁 [加] 彼得·张荣贵 [法] 阿兰·迪弗雷纳 著

Bio-Based Polysaccharide Nanocrystals
Chemistry and Application



化学工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

生物基聚多糖纳米晶 ——化学及应用

Bio-Based Polysaccharide Nanocrystals
Chemistry and Application

黄进 林宁 [加] 彼得·张荣贵 [法] 阿兰·迪弗雷纳 著



化学工业出版社

·北京·

本书系统地凝炼了聚多糖纳米晶及其材料的相关基础研究成果、应用技术与最新进展。全书重点介绍了聚多糖纳米晶的来源、结构、性质、应用、表征以及相关技术和机理,覆盖了聚多糖纳米晶从提取制备、表面化学到纳米复合改性、功能材料发展等内容。尤其是对于聚多糖纳米晶基复合材料和功能材料,通过深入分析聚多糖纳米晶在材料体系中的作用甚至功能,初步构建了贯穿结构—性能—表征三者的理论体系。

本书可供生物物质化学及相关高分子材料领域的科技人员、研究生和教师阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

生物基聚多糖纳米晶——化学及应用/黄进等著. —
北京:化学工业出版社, 2015. 3
ISBN 978-7-122-22391-3

I. ①生… II. ①黄… III. ①聚多糖-纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 274562 号

责任编辑:仇志刚 卢萌萌

文字编辑:刘志茹

责任校对:王 静

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 15 $\frac{3}{4}$ 彩插 2 字数 325 千字 2015 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

进入新世纪以来,可再生的生物质资源利用与开发已成为重要的国际前沿领域,我国《国家中长期科学和技术发展规划纲要》(2006~2020年)也将农林生物质的综合利用列为重要课题之一。尤其在最近五年内,国内外非常重视生物质基聚多糖纳米晶新材料的基础科学研究和实际应用探索。

聚多糖纳米晶是指从动物、植物、微生物等生物质中提取的具有高度结晶性的刚性纳米粒子,主要包括棒状的纤维素纳米晶和甲壳素纳米晶以及片层状的淀粉纳米晶。与无机纳米粒子相比,这些来自生物质资源的聚多糖纳米晶具有生物可降解、生物相容、无毒或低毒性、高比表面积、高强高模、可控结构和形貌、易于规模提取制备、易于表面修饰等特点和优势。正是上述物理、化学和生物学特性,吸引了国内外众多研究团队致力于发展聚多糖纳米晶增强聚合物材料并且拓展其在先进功能材料中的应用,并伴随着其相关表面化学研究的迅速发展。据初步统计,近二十年间基于聚多糖纳米晶(尤其是纤维素纳米晶)的学术论文已经超过数千篇,并且每年以几何级数的速度递增。特别是近五年,随着纤维素纳米晶工业化制备技术的突破,极大地吸引了这类生物质纳米粒子在新材料和精细化工等领域的应用探索,涉及聚合物纳米复合材料、包装材料、涂料、洗涤剂、黏合剂、流体添加剂、絮凝剂、分散稳定剂、建筑材料、造纸、油墨与印刷、过滤材料、吸附材料、药物载体、生物标记探针、生物材料(包括组织工程支架材料、人造皮肤和软骨、伤口愈合、血管代替品等)、光学材料(可应用于保密纸的反射特性以及紫外和红外的反射障碍等)、电子工业的柔性电路、能源领域的柔性电池用材料(如锂离子电池的聚电解质、太阳能电池板等)等众多方向。

聚多糖纳米晶化学及其材料的研究涉及物理、化学、材料科学、纳米科学与技术、生物学等多个科学领域,成为天然高分子研究领域当前最具活力的研究方向之一。本书《生物基聚多糖纳米晶——化学及应用》,系统地凝练了聚多糖纳米晶及其材料的相关基础研究成果、应用技术与最新进展。全书重点介绍了聚多糖纳米晶的来源、结构、性质、应用、表征以及相关技术和机理,覆盖了聚多糖纳米晶从提取制备、表面化学到纳米复合改性、功能材料发展等内容。尤其是对于聚多糖纳米晶基复合材料和功能材料,通过深入分析聚多糖纳米晶在材料体系中的作用甚至功能,初步构建了贯穿结构—性能—表征三者的理论体系,可望为未来这一研究方向的发展提供指导。

全书共分为七章内容。第1章“聚多糖纳米晶在材料领域的研究现状及展望”,由武汉理工大学黄进教授、加拿大Saskatoon国家研究中心Peter R. Chang教授和法国Grenoble国立理工学院Alain Dufresne教授共同编写;第2章“聚多糖纳米

晶的结构与性质”，由武汉理工大学胡飞研究生和黄进教授、华南理工大学付时雨教授、加拿大 Saskatoon 国家研究中心 Peter R. Chang 教授和 Debbie P. Anderson 助理研究员、武汉大学刘星研究生共同编写；第 3 章“聚多糖纳米晶的表面修饰”，由武汉理工大学林宁副教授和法国 Grenoble 国立理工学院 Alain Dufresne 教授共同编写；第 4 章“聚多糖纳米晶改性材料的制备方法”，由浙江理工大学余厚咏博士、武汉理工大学黄进教授和陈佑立研究生、加拿大 Saskatoon 国家研究中心 Peter R. Chang 教授共同编写；第 5 章“聚多糖纳米晶增强纳米复合材料”，由马来西亚国民大学 Hanieh Kargarzadeh 博士和 Ishak Ahmad 教授共同编写，由浙江理工大学余厚咏博士负责翻译；第 6 章“聚多糖纳米晶的功能材料”，由武汉理工大学林宁副教授和 Alain Dufresne 教授、武汉理工大学黄进教授共同编写；第 7 章“聚多糖纳米晶的材料表征”，由法国 Grenoble 国立理工学院 Alain Dufresne 教授和武汉理工大学林宁副教授共同编写。在本书的编写过程中，法国 Grenoble 国立理工学院得到国内外众多同行的关心、支持和帮助，编者在此表示深深的谢意！诚挚感谢化学工业出版社和支持本书英文版《Polysaccharide-Based Nanocrystals: Chemistry and Applications》出版的 Wiley-VCH 出版社的支持以及各位老师的帮助！特别感谢国家科学技术学术著作出版基金、国家自然科学基金（51373131 和 31170549）、教育部新世纪优秀人才支持计划（NCET-11-0686）的支持！

本书适合生物质化学及相关高分子材料领域的科技人员、研究生和教师阅读、参考。

作者们始终秉承认真、严谨的态度编写此书。但是，由于时间紧迫及知识水平所限，书中难免存在一些疏漏，敬请广大读者批评指正，以便我们进一步改进和修订。

编者

2014 年 10 月

第1章 聚多糖纳米晶在材料领域的研究现状及展望**1**

1.1 聚多糖纳米晶概述	1
1.2 聚多糖纳米晶在材料领域的应用现状	2
1.3 聚多糖纳米晶基材料的展望	7
参考文献	8

第2章 聚多糖纳米晶的结构与性质**12**

2.1 纤维素纳米晶	12
2.1.1 纤维素纳米晶的制备	12
2.1.2 纤维素纳米晶的结构与性质	21
2.2 甲壳素纳米晶	31
2.2.1 甲壳素纳米晶的制备	31
2.2.2 甲壳素纳米晶的结构与性质	33
2.3 淀粉纳米晶	36
2.3.1 淀粉纳米晶的制备	36
2.3.2 淀粉纳米晶的结构与性质	38
2.4 结论和展望	40
参考文献	40

第3章 聚多糖纳米晶的表面修饰**49**

3.1 聚多糖纳米晶表面化学	49
3.1.1 表面活性羟基	49
3.1.2 来源于不同提取方法的各种表面基团	51
3.2 聚多糖纳米晶表面修饰的方法和策略	52
3.2.1 表面修饰的目的和挑战	52
3.2.2 各种表面修饰策略的对比	53
3.3 表面活性剂的吸附	55
3.3.1 阴离子表面活性剂	55
3.3.2 阳离子表面活性剂	56
3.3.3 非离子型表面活性剂	56
3.4 化学衍生化引入表面疏水性基团	56

3.4.1	乙酰基和酯基	57
3.4.2	羧基	60
3.4.3	异氰酸酯基	62
3.4.4	硅烷基	62
3.4.5	阳离子基团	63
3.5	物理吸附或化学接枝表面引入聚合物链	64
3.5.1	亲水性聚合物-PEG 或聚合物-PEO	64
3.5.2	聚酯-PCL 和聚酯-PLA	66
3.5.3	聚烯烃	68
3.5.4	嵌段共聚物	72
3.5.5	聚氨酯和水性聚氨酯	72
3.5.6	疏水性聚合物	73
3.6	聚多糖纳米晶的功能化修饰	73
3.6.1	荧光分子和染料分子	75
3.6.2	氨基酸和 DNA	76
3.6.3	纤维素纳米晶的自交联	76
3.6.4	光杀菌卟啉分子	77
3.6.5	咪唑分子	77
3.6.6	环糊精分子和 Pluronic 聚合物	78
3.7	结论与展望	78
	参考文献	78

第4章 聚多糖纳米晶改性材料的制备方法

86

4.1	引言	86
4.2	溶液共混法	87
4.2.1	溶液共混及流延成型的过程	87
4.2.2	水性溶剂作为介质的共混体系	88
4.2.3	有机溶剂作为介质的共混体系	93
4.3	热加工成型方法	97
4.3.1	聚多糖纳米晶改性热塑性材料	97
4.3.2	表面修饰对聚多糖纳米晶改性材料热加工成型的影响	97
4.4	静电纺丝技术制备纳米纤维	102
4.4.1	静电纺丝技术	102
4.4.2	聚多糖纳米晶复合改性纳米纤维	106
4.5	溶胶-凝胶法	110
4.5.1	溶胶-凝胶法在聚多糖纳米晶改性材料中的应用	110
4.5.2	溶胶-凝胶法制备的聚多糖纳米晶凝胶的改性材料	111

4.5.3 纤维素纳米晶作模板制备手性纳米材料	111
4.6 自组装策略	117
4.6.1 自组装的概述	117
4.6.2 自组装构建的聚多糖纳米晶改性材料	118
4.6.3 层层自组装 (LBL) 构建的聚多糖纳米晶改性材料	121
4.7 其他制备方法及展望	124
参考文献	125

第5章 聚多糖纳米晶增强纳米复合材料

134

5.1 引言	134
5.2 橡胶基纳米复合材料	135
5.3 聚烯烃基纳米复合材料	142
5.4 聚氨酯和水性聚氨酯基纳米复合材料	144
5.5 聚酯基纳米复合材料	156
5.6 淀粉基纳米复合材料	161
5.7 蛋白质基纳米复合材料	165
5.8 结论	169
参考文献	169

第6章 聚多糖纳米晶的功能材料

176

6.1 背景和简介	176
6.2 来源于表面性质的功能材料	177
6.2.1 表面活性基团	177
6.2.2 表面电荷和亲水性	181
6.2.3 高比表面积和纳米尺度	183
6.3 来源于纳米增强效应的功能材料	184
6.3.1 软物质材料	185
6.3.2 特殊力学性能材料	189
6.3.3 自愈合材料和形状记忆材料	191
6.3.4 聚合物电解液和电池	192
6.3.5 半导体材料	193
6.4 来源于液晶性的特殊光学材料	194
6.5 来源于阻隔性的特殊膜和药物缓释体系	196
6.5.1 药物传递——阻隔药物分子的释放	196
6.5.2 纳米阻隔复合材料——阻隔水和氧分子	198
6.6 其他功能应用	198
6.7 结论与展望	199

参考文献 199

第 7 章 聚多糖纳米晶的材料表征

208

7.1 聚多糖纳米晶的力学性质 209

7.1.1 聚多糖纳米晶的本征力学性质 209

7.1.2 聚多糖纳米晶膜的力学性质 211

7.2 聚多糖纳米晶的分散性 213

7.2.1 聚多糖纳米晶分散于基质材料 215

7.2.2 聚多糖纳米晶形成的三维网络结构 217

7.3 聚多糖纳米晶基材料的力学性质 219

7.3.1 聚多糖纳米晶形貌和尺寸对复合材料性质的影响 222

7.3.2 制备处理方法对复合材料性质的影响 223

7.4 聚多糖纳米晶/基质材料的界面相互作用 225

7.5 聚多糖纳米晶基材料的热学性质 229

7.5.1 聚多糖纳米晶的热学性质 229

7.5.2 聚多糖纳米晶复合材料的玻璃化转变温度 230

7.5.3 聚多糖纳米晶复合材料的熔融/结晶温度 231

7.5.4 聚多糖纳米晶复合材料的热稳定性 231

7.6 聚多糖纳米晶基材料的阻隔性质 232

7.6.1 聚多糖纳米晶膜的阻隔性质 233

7.6.2 聚多糖纳米晶复合材料的溶胀和吸水性 233

7.6.3 聚多糖纳米晶复合材料的水汽渗透性 234

7.6.4 聚多糖纳米晶复合材料的其他气体渗透性 235

7.7 结论与展望 236

参考文献 236



第1章

聚多糖纳米晶在材料领域的研究 现状及展望



本章主要介绍的聚多糖纳米晶包括棒状的纤维素纳米晶和甲壳素纳米晶以及片状的淀粉纳米晶。概述了不同的提取方法对聚多糖纳米晶的表面性质、产率和热稳定性的影响。而对于具有较高长径比的聚多糖纳米晶，其悬浮液表现出胆甾型液晶和双折射的性质。同时，介绍了聚多糖纳米晶的表面化学修饰方法；此外，还可利用化学修饰、熔融复合、自组装、溶胶-凝胶和电纺等方法来开发和研究基于聚多糖纳米晶的纳米复合材料，甚至先进材料。最后展望了聚多糖纳米晶在材料领域的应用，包括纳米复合材料的结构设计和先进材料的开发等。

1.1 聚多糖纳米晶概述

天然聚多糖通常是由结晶区和无定形区组成的，通过酸水解可除去无定形组成，得到高度结晶的聚多糖纳米晶。不同的生物质资源和提取方法对聚多糖纳米晶的形态和尺寸有很大影响^[1]。图 1.1 所示为棒状纤维素纳米晶和甲壳素纳米晶以及片状的淀粉纳米晶的透射电镜（TEM）照片。此外，值得注意的是，聚多糖纳米晶的提取方式能影响其表面性质。硫酸水解提取的聚多糖纳米晶表面会引入磺酸基团，这导致了聚多糖纳米晶在水中的分散性提高，但降低了其热稳定性^[2,3]，相比较而言，盐酸提取的聚多糖纳米晶的热稳定性有较大的提高，但是得到的悬浮液很容易聚集并且分散性较差^[4,5]。此外，利用盐酸和有机酸（例如，乙酸或者丁酸）组成的混合酸成功地制备出了在水中分散性较好、热稳定性高的聚多糖纳米晶^[6]。然而，在提取聚多糖纳米晶时，为了提高聚多糖纳米晶的产出效率和产率，通常辅以预处理^[7]、水热条件^[5]、微波和超声^[8,9]等辅助技术。

高长径比是棒状纤维素纳米晶和甲壳素纳米晶的主要特征，这也使得它们的悬浮液表现出许多独一无二的性质。例如，胆甾型液晶和流体双折射性质。这些性质

与悬浮液中聚多糖纳米晶的浓度有关,并且电解质的存在可影响悬浮液的分相行为^[10~14]。当悬浮液达到临界浓度时,棒状的纳米晶呈现有序相,表现出流体双折射特征和向列或者是手性向列结构。除了在水性悬浮液中具有双折射现象外,纤维素纳米晶在二甲基亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、环己烷和甲苯等有机溶剂中也具有这种性质^[15,16]。同时,还发现表面修饰的纤维素纳米晶,例如,羧甲基化、TEMPO 氧化^[17]或者硅烷化^[18]纤维素纳米晶在四氢呋喃中同样表现出双折射性质。此外,纤维素纳米晶还具有独特的流变性质^[19],例如,当悬浮液中纤维素纳米晶的浓度低于 3% (质量分数),在 70℃ 时从纤维素纳米晶的水-甘油悬浮液中缓慢地蒸发水分,则可形成一种纤维素纳米晶凝胶^[20]。而片状结构的淀粉纳米晶在悬浮液中通常是一种聚集的状态^[21],但是通过调节悬浮液的 pH 可得到稳定的淀粉纳米晶的悬浮液^[22]。有关聚多糖纳米晶的结构与性质将于第 2 章作进一步介绍阐述。

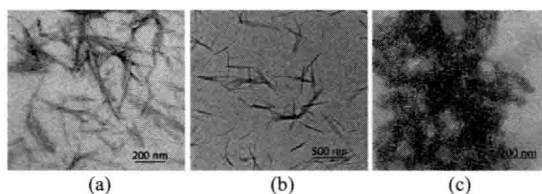


图 1.1 棒状纤维素纳米晶、甲壳素纳米晶及淀粉纳米晶的 TEM 照片

- (a) 棉短绒来源的纤维素纳米晶:长 200~300nm 和宽 10~15nm;
- (b) 蟹壳来源的甲壳素纳米晶:长 200~600nm 和宽 10~20nm;
- (c) 豌豆淀粉纳米晶:厚度 6~8nm,长 40~60nm 和宽 15~30nm

聚多糖纳米晶的极性表面存在大量的羟基,利用其反应活性进行化学改性是一种改变其表面结构、调控其表面性质和开发功能材料的重要途径。聚多糖纳米晶常用的化学改性的方法如图 1.2 所示,一般分为三类:小分子修饰、“Graft onto”和“Graft from”方法接枝聚合物。小分子修饰主要存在三种机理,包括异氰酸酯化^[23]、硅烷化^[18,24]和酯化反应^[25],主要依靠聚多糖纳米晶表面羟基的活性。此外,炔基化和叠氮化可在聚多糖纳米晶表面引入炔基或叠氮化合物,使其通过 Huisgen 反应用于点击化学^[26]。“Graft onto”方法接枝聚合物的机理遵循小分子接枝的机理,但是相比较于小分子接枝,由于聚合物大分子链空间位阻的影响,使得其接枝效率比较低^[27~29]。此外,基于“Graft from”方法,聚多糖纳米晶表面的羟基可以直接引发内酯的开环聚合反应^[30]和烯烃的自由基聚合^[31]接枝聚合物链。同时,利用小分子接枝引入自由基,达到可控的自由基聚合。例如,通过原子转移自由基聚合可实现利用功能化的溴原子作为引发剂^[32]。聚多糖纳米晶的表面化学修饰将在第 3 章详细介绍。

1.2 聚多糖纳米晶在材料领域的应用现状

聚多糖纳米晶作为生物基填料被广泛应用于改性聚合物基质,例如橡胶、聚烯

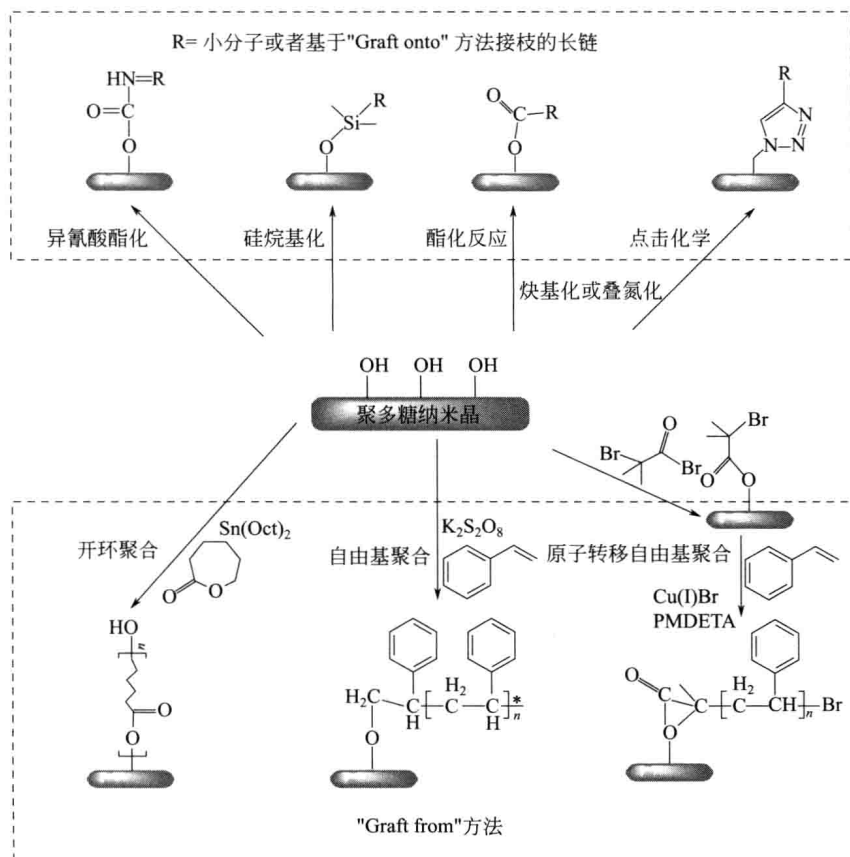


图 1.2 聚多糖纳米晶的化学修饰方法和表面修饰的经典实例

烃、聚氨酯和水性聚氨酯、聚酯以及淀粉和蛋白质等天然高分子材料。聚多糖纳米晶的增强机理主要取决于聚多糖纳米晶能形成三维网络结构以及基质与聚多糖纳米晶表面的界面相容性这两个因素。前者遵守渗流模型，并且要求聚多糖纳米晶的含量高于能形成三维网络结构的临界浓度；后者可通过聚多糖纳米晶的表面修饰在其表面接枝聚合物链，改变其表面化学结构，从而形成强的界面相互作用或者共连续结构^[33~37]。流延成型方法是聚多糖纳米晶能形成三维网络结构最适合的方法，因为纳米复合材料在固化前和固化时，它可提供足够的自由空间使聚多糖纳米晶之间形成氢键^[37~41]；然而，在共混和溶剂蒸发过程中，对于聚多糖纳米晶在水性或者有机溶剂中要求具有较高的分散性。相反地，熔融共混和热成型加工方法，例如密炼、挤出、热压和注射成型，可能会抑制氢键的形成，主要是因为相对较高的熔体黏度和较强的剪切力，因此聚多糖纳米晶不能构建三维网络结构。此外，通常硫酸水解提取的纤维素和淀粉纳米晶的热稳定性比较低，不能满足热加工的要求。幸运的是聚多糖纳米晶的表面物理和化学改性可有效地提高它们的热稳定性，从而使得它们能用于聚多糖纳米晶改性纳米复合材料的工业化热加工生产。正如前面介绍的

那样,聚多糖纳米晶的表面物理和化学改性是改善其在溶剂中的分散性和调控其与聚合物基质间相容性的关键因素^[37],并且热稳定性的提高不仅能增强聚多糖纳米晶改性的纳米复合材料的性能,而且也可以拓宽纳米复合材料的加工方法和应用^[42]。新的加工技术也常被用于开发结构和功能化的聚多糖纳米晶基材料,例如利用电纺技术成功制备出了聚多糖纳米晶增强的电纺膜和纳米纤维材料^[43~46],同时可尝试利用层层自组装技术制备出了较为精细的多层膜^[47~49]。此外溶胶-凝胶法能保留聚多糖纳米晶悬浮液的手性向列结构,进一步开发出功能材料。本书第4章和第5章将分别详细地介绍聚多糖纳米晶改性的纳米复合材料及其相关的制备方法。另外,聚多糖纳米晶改性材料的表征是理解其结构与性质之间关系的关键,将在第7章详细叙述。

聚多糖纳米晶在先进材料领域中的应用情况主要取决于聚多糖纳米晶的表面改性和共混技术,图1.3所示为聚多糖纳米晶基功能材料的主要成果^[36]。棒状和片状结构的聚多糖纳米晶能作为模板调控无机纳米粒子的制备。例如,利用棒状结构的纤维素纳米晶(CN)作为模板成功合成出了高度结晶的和具有均匀尺寸的 TiO_2 纳米管^[50]。此外,通过溶胶-凝胶法保留纤维素纳米晶和甲壳素纳米晶在悬浮液中的手性向列结构制备出了可调的光学仿生纳米材料^[51]。同时,纳米复合材料中的纤维素纳米晶组分的手性向列结构也可作为模板来制备各种硅^[52]、碳^[53]和钛^[54]的介孔材料。除了这些基于手性向列结构制备出的具有可调光学功能的智能材料之外,三维聚多糖纳米晶网络结构的水敏感性质是研究、制备力学适应的仿生纳米材料的思路^[36,55],这种材料类似于海参在干燥和潮湿的条件下伴随着三维纤维素纳米晶网络结构的形成和去耦,快速并且可逆地改变它们的结缔组织的硬度。此外,还成功地开发出了具有自我修复^[56]或者形状记忆功能^[57]的智能纳米复合材料。例如,具有超分子结构的纤维素纳米晶填充的纳米复合材料显示出高硬度、高强度以及快速和有效的光学修复的能力,同时填充纤维素纳米晶的纳米复合材料由于能形成渗透网络结构,提供了一种可调控其形成与断裂的可逆性的暂时形态的固定应力^[57]。在生物医药领域,将荧光分子接枝到纤维素纳米晶上制备出了一种无细胞毒性并且不会妨碍细胞膜的完整性的生物成像探针^[58]。除此之外还可利用聚多糖纳米晶的增强效果制备药物载体和细胞支架纳米复合材料。对于微球^[59]和水凝胶^[60]药物载体,聚多糖纳米晶的引入能提高药物载体的包埋率和缓释效果以及增强其力学稳定性。另外,有两种方法可制备聚多糖纳米晶基支架:甲壳素纳米晶直接一步法脱乙酰化制备聚多糖纳米支架^[61]和静电纺丝法制备聚多糖纳米晶增强的纤维素纳米支架^[62]。能源领域中,聚多糖纳米晶可用作太阳能电池的基板,该太阳能电池在黑暗中具有良好的整流效果,并且能量转换率达到2.7%^[63]。同时,填充了聚多糖纳米晶的聚合物电解质具有较高的离子电导性以及电化学、热学、力学稳定性^[36],然而选择性渗透膜可为疏水性阴离子的运输和聚集提供可选择的结合位点^[64]。聚多糖纳米晶在环境领域的应用主要是用于污染物的净化。例如,化学改性的淀粉纳米晶提高了纳米尺度基质的吸附能力,因此可作为吸附剂除去水中

的芳香族的有机化合物^[65]；并且基于纤维素纳米晶的多层纳米纤维状微孔滤膜显示出高通量、低压降和高滞留容量，而且该薄膜具有良好的力学性质以及较高的表面电荷密度^[66]。对于其他领域的应用，由于聚多糖纳米晶的亲水性表面和纳米尺度的特征，其可作为一种乳液稳定剂，如使用纤维素纳米晶稳定油/水界面^[67]；此外，利用纤维素纳米晶渗透网络结构作为模板诱导形成导电的聚合物网络结构来制备新型半导体材料，而且这对于降低必要的导电聚合物含量和增加易于处理的电渗流是比较重要的^[68]。此外，本书第6章将针对聚多糖纳米晶基功能材料作更深入的介绍与阐述。

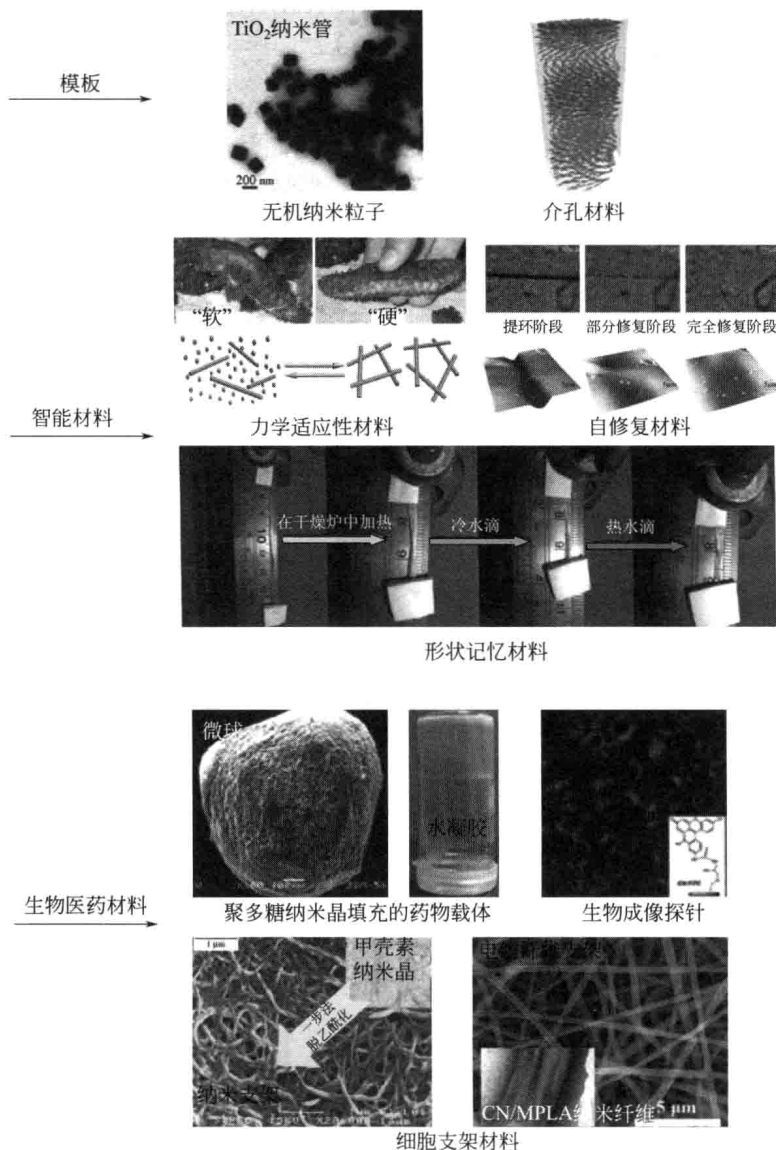


图 1.3

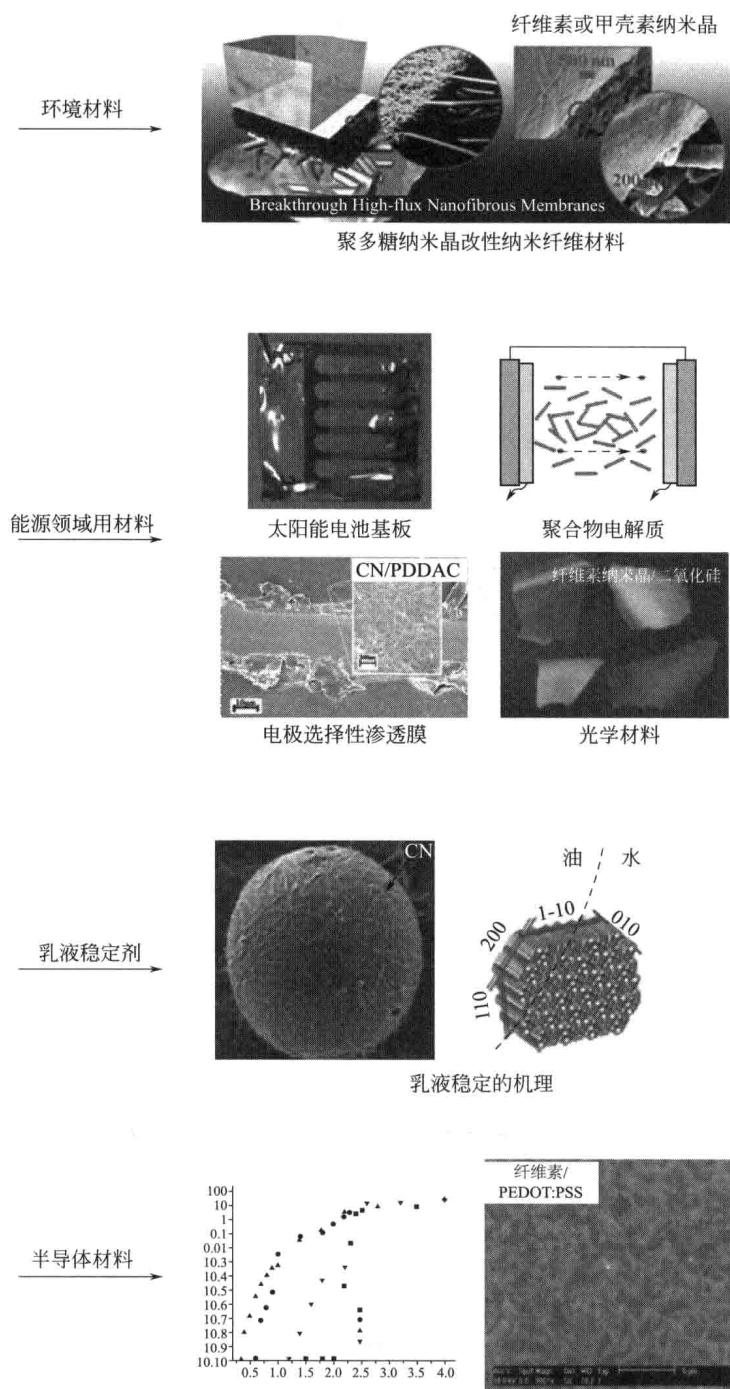


图 1.3 聚多糖纳米晶在材料科学领域的先进应用^[36, 50~52, 55~64, 66~68]

1.3 聚多糖纳米晶基材料的展望

相比于无机纳米粒子,聚多糖纳米晶不仅显示出多种性质和结构,而且还具有许多优点,例如可再生性、低密度、生物相容性和可降解性^[69]。聚多糖纳米晶在新型和功能设计材料领域中的应用潜力是无限的,聚多糖纳米晶在基质中的结构包括定向、三维网络结构和界面结构,也就是界面相互作用,它是实现纳米复合材料高性能和功能的关键因素。尽管可利用溶胶-凝胶法使得基质能继承纤维素纳米晶在悬浮液中的手性向列结构^[70],但是为了发展更多的纳米复合材料体系和拓宽其应用范围,还是要创新聚多糖纳米晶在材料领域的应用技术。由聚多糖纳米晶之间强的氢键作用形成的刚性的三维网络结构有利于增强得到的纳米复合材料,然而通常在溶液共混体系中能够形成这种网络结构,在熔融共混体系和填充表面改性的聚多糖纳米晶的纳米复合材料的体系中未能形成该网络结构。正如前面所提到的,聚多糖纳米晶在悬浮液中能排列成手性向列结构。聚多糖纳米晶/溶剂、聚多糖纳米晶/聚合物、聚合物/溶剂间的相互作用和在蒸发过程中聚多糖纳米晶之间相互作用以及当聚合物基质在悬浮液中与聚多糖纳米晶共混时聚多糖纳米晶形成的三维网络结构均是值得研究的方向。这可能有助于研究调控聚多糖纳米晶在基质中的分散与分布方法的发展。在熔融复合过程中聚多糖纳米晶不能形成三维网络结构主要是因为剪切力作用下聚多糖纳米晶之间相互作用的减弱和在相对较高的熔体黏度下聚多糖纳米晶的自由度较低。依靠相似的亲水/疏水特性和聚多糖纳米晶表面与基质间形成的物理相互作用/共价键接形成强的界面相互作用,预计在纳米复合材料中会充分发挥出聚多糖纳米晶的增强功能。在聚多糖纳米晶表面接枝长链形成的共连续结构有助于其与基质充分缠结和形成多位点的相互作用,从而极大地促进聚多糖纳米晶与基质间的相容性。此外,分散的聚多糖纳米晶可充当交联中心与基质形成多共价键接,从而可得到一种星型网络结构。这种结构有利于应力传递,增强了纳米复合材料的力学性能。在这种情况下,聚多糖纳米晶的表面改性变得必不可少,尤其是其化学改性丰富了聚多糖纳米晶表面羟基的作用。另一方面,众多改性方法表明聚多糖纳米晶表面化学改性导致了三维网络结构的缺失,这主要是由于改性的组分抑制了聚多糖纳米晶之间氢键的形成。因此,在实现聚多糖纳米晶三维网络结构构造的同时通过设计一种改性的分子结构和调控聚多糖纳米晶表面的修饰程度,从而提供能形成氢键的官能基团以及表现出类似于基质的亲水/疏水性质来提高聚多糖纳米晶与基质的界面相容性。到目前为止,聚多糖纳米晶纳米复合材料的基础研究产生了深远影响,并且聚多糖纳米晶在功能材料方面应用的探索也取得了巨大的进展。然而,还存在两个因素限制了聚多糖纳米晶基复合材料的大规模应用:一是聚多糖纳米晶高产率、高效率的“绿色”提取技术;二是聚多糖纳米晶基材料的工业化生产。随着许多物理和生物技术的应用,聚多糖纳米晶的提取时间相对缩

短, 产率有了极大的提高。而且, 聚多糖纳米晶的表面改性提高了其热稳定性, 从而对其满足热加工的要求和促进与更多聚合物基质的相容性方面具有重要的积极效果。此外, 原位增容的方法进一步简化了纳米复合材料的制备过程。总而言之, 聚多糖纳米晶基材料应用的发展和拓展很大程度上取决于突破下面的科学理论和关键技术: ①聚多糖纳米晶表面的结构设计和改性方法; ②具有较高性能和新的功能, 对聚多糖纳米晶填充改性的纳米复合材料进行结构设计和调控; ③与规模化聚多糖纳米晶和其材料相匹配的工业技术。

参 考 文 献

- [1] Angellier H, Molina-Boisseau S, Lebrun L, Dufresne A. Processing and structural properties of waxy maize starch nanocrystals reinforced natural rubber. *Macromolecules*, 2005, 38 (9): 3783-3792.
- [2] Roman M, Winter W T. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, 2004, 5 (5): 1671-1677.
- [3] Wang N, Ding E, Cheng R. Thermal degradation behaviors of spherical cellulose nanocrystals with sulfate groups. *Polymer*, 2007, 48 (12): 3486-3493.
- [4] Winter H T, Cerclier C, Delorme N, Bizot H, Quemener B, Cathala B. Improved colloidal stability of bacterial cellulose nanocrystal suspensions for the elaboration of spin-coated cellulose-based model surfaces. *Biomacromolecules*, 2010, 11 (11): 3144-3151.
- [5] Yu H, Qin Z, Liang B, Liu N, Zhou Z, Chen L. Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1 (12): 3938-3944.
- [6] Braun B, Dorgan J R. Single-step method for the isolation and surface functionalization of cellulosic nanowhiskers. *Biomacromolecules*, 2008, 10 (2): 334-341.
- [7] Yang D, Peng X W, Zhong L X, Cao X F, Chen W, Sun R C. Effects of pretreatments on crystalline properties and morphology of cellulose nanocrystals. *Cellulose*, 2013, 20 (5): 2427-2437.
- [8] Tang L, Huang B, Lu Q, Wang S, Ou W, Lin W, Chen X. Ultrasonication-assisted manufacture of cellulose nanocrystals esterified with acetic acid. *Bioresource technol.*, 2013, 127: 100-105.
- [9] Lu Z, Fan L, Zheng H, Lu Q, Liao Y, Huang B. Preparation, characterization and optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted. *Bioresource technol.*, 2013, 146: 82-88.
- [10] Liu D, Chen X, Yue Y, Chen M, Wu Q. Structure and rheology of nanocrystalline cellulose. *Carbohydr. Polym.*, 2011, 84 (1), 316-322.
- [11] Araki J, Kuga S. Effect of trace electrolyte on liquid crystal type of cellulose microcrystals. *Langmuir*, 2001, 17 (15): 4493-4496.
- [12] Gopalan Nair K, Dufresne A. Crab shell chitin whisker reinforced natural rubber nanocomposites. 1. Processing and swelling behavior. *Biomacromolecules*, 2003, 4 (3): 657-665.
- [13] Nge T T, Hori N, Takemura A, Ono H, Kimura T. Phase behavior of liquid crystalline chitin/acrylic acid liquid mixture. *Langmuir*, 2003, 19 (4): 1390-1395.
- [14] Tzoumaki M V, Moschakis T, Biliaderis C G. Metastability of nematic gels made of aqueous chitin nanocrystal dispersions. *Biomacromolecules*, 2009, 11 (1): 175-181.
- [15] Elazzouzi-Hafraoui S, Putaux J L, Heux L. Self-assembling and chiral nematic properties of organophilic cellulose nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113 (32): 11069-11075.