



国家出版基金资助项目
“十三五”国家重点图书
材料研究与应用著作

壳聚糖生物材料

CHITOSAN
BIOMATERIALS

李保强 著

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



国家出版基金资助项目
“十三五”国家重点图书
材料研究与应用著作

壳聚糖生物材料

CHITOSAN
BIOMATERIALS

李保强 著

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内容简介

壳聚糖是源于海洋生物的含有氨基的弱碱性多糖。壳聚糖分子内含有氨基,赋予壳聚糖具有 pH 响应性、螯合金属离子能力和较强的化学反应活性。由于壳聚糖具有优异的生物相容性、生物可降解性、止血与抗菌能力等优点,因此在生物传感器、药物释放和组织工程等生物医学领域有广泛应用。本书叙述了壳聚糖生物材料的新进展,重点介绍壳聚糖及纳米材料、可控层状结构壳聚糖生物材料、壳聚糖中四氧化三铁的矿化、紫外光交联壳聚糖和壳聚糖/羟基磷灰石仿生骨材料等方面的研究进展与成果。

本书不仅可以作为高分子、材料科学、生物医药、生命科学和化工与化学等专业师生学习和研究的参考书,还可以作为从事壳聚糖相关产品的研究与开发人员的科技图书。

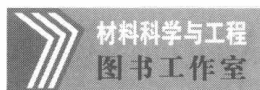
图书在版编目(CIP)数据

壳聚糖生物材料/李保强著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2017.6

ISBN 978-7-5603-6218-2

I. ①壳… II. ①李… III. ①甲壳质-生物材料
IV. ①R318.08

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 318261 号



策划编辑 杨 桦 许雅莹

责任编辑 郭 然 何波玲

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江艺德印刷有限责任公司

开 本 660mm×980mm 1/16 印张 21.5 字数 370 千字

版 次 2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-6218-2

定 价 98.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

《材料研究与应用著作》

编 写 委 员 会

(按姓氏音序排列)

毕见强	曹传宝	程伟东	傅恒志
胡巧玲	黄龙男	贾宏葛	姜 越
兰天宇	李保强	刘爱国	刘仲武
钱春香	强亮生	单丽岩	苏彦庆
谭忆秋	王 铀	王超会	王雅珍
王振廷	王忠金	徐亦冬	杨玉林
叶 枫	于德湖	藏 雨	湛永钟
张东兴	张金升	赵九蓬	郑文忠
周 玉	朱 晶	祝英杰	

前言

因疾病(骨坏死、骨结核、骨肿瘤或骨质疏松)、运动或交通等意外事故和地震、火灾或建筑物倒塌等突发性公共事件导致的健康问题折磨着患者及其家属。随着人们对高品质生活的追求,老龄化人口和机动车保有量不断增加,社会对生物材料的需求也越来越大。为了满足人们日益增长的健康需求,“健康中国 2030”规划纲要指出要突出解决人口老龄化相关的重大疾病,同时生物材料是国家战略性新兴产业之一,未来生物材料产业产值年均增速要达到 20%,因此生物材料是解决健康问题的金钥匙和促进创新经济发展的驱动力。*Science*, *Nature Materials* 和 *Advanced Materials* 等相继刊登了生物材料或组织工程的专辑。生物材料的期刊被相继推出,如 Wiley 数据库推出了 *Advanced Healthcare Materials*; ACS 数据库与 RSC 数据库分别推出了 *ACS Biomaterials Science and Engineering* 和 *Biomaterials Science*, 这说明生物材料已经成为科学研究领域的热点。

壳聚糖是源于海洋生物的含有氨基的弱碱性多糖。壳聚糖分子内含有氨基,赋予壳聚糖具有 pH 响应性、螯合金属离子能力和较强的化学反应活性。由于壳聚糖具有优异的生物相容性、生物可降解性、可被体内的溶菌酶降解且降解产物可被吸收、止血与抗菌能力等优点,美国食品药品监督管理局(FDA)和国家食品药品监督管理总局(CFDA)均批准壳聚糖属于公认安全的医用材料,因此在生物传感器、药物释放和组织工程等生物医学领域有广泛应用。在壳聚糖基础研究领域,壳聚糖作为研究对象在生物材料、智能材料和仿生材料领域吸引研究者的目光,如类洋葱有序结构的层状壳聚糖水凝胶(*Nature*, 2008)、自修复功能壳聚糖/聚氨酯复合材料(*Science*, 2009)、壳聚糖神经导管(*Science*, 2012)、壳聚糖介导仿生矿化合成的人工贝壳(*Science*, 2016)和荧光标记壳聚糖原位研究碱-尿素溶液凝胶过程(*Nature Communications*, 2016)。在壳聚糖产品应用领域,快速止血材料、术后防粘连膜、神经导管、人工皮肤、医用敷料和抗菌凝胶均已经上市或正在进行临床试验,

壳聚糖保健品和护肤品也逐步进入大众视野,因此壳聚糖生物材料在基础研究和产品应用化方面进展迅速。

为了反映国内外壳聚糖生物材料领域的科技成果与进展和推动壳聚糖生物材料研究,作者编著《壳聚糖生物材料》一书,重点介绍壳聚糖及其复合材料的制备(程序化反应扩散、仿生矿化、可控化学改性和原位杂化等),表征(定量表征仿生层状结构、壳聚糖/金属离子前驱体演化、UV 交联壳聚糖可注射性和壳聚糖仿骨材料力学及微结构)和潜在应用(药物控制释放和组织工程)。全书围绕壳聚糖及纳米材料、可控层状结构壳聚糖生物材料、壳聚糖中四氧化三铁的矿化、紫外光交联壳聚糖和壳聚糖/羟基磷灰石仿生骨材料展开,共分 5 章。第 1 章介绍壳聚糖及纳米材料在生物传感器、高强度水凝胶、仿生层状和光交联高分子等领域的研究进展。第 2 章为了模仿骨的多尺度结构,围绕壳聚糖多层水凝胶构建策略提出采用程序化反应扩散调控水凝胶同心层状结构的设计思想和方法,揭示了程序化反应扩散对仿骨结构的调控规律,突破了水凝胶有序微结构难以调控的问题,还利用可控层状结构实现了调控药物释放行为。第 3 章基于壳聚糖水凝胶螯合金属离子的能力,提出以壳聚糖/铁离子螯合物为前驱体,系统研究了纳米四氧化三铁在水凝胶诱导下的反应途径与转化机制。揭示了壳聚糖的螯合作用及其水凝胶中微环境(pH)对生物矿物的调控作用,研究矿化合成磁性纳米粒子与细胞的相互作用和磁性水凝胶的磁场调控药物释放行为。第 4 章为了获得可溶于水、可 UV 交联和可注射的壳聚糖,基于壳聚糖氨基酰化反应,一步合成了水溶、可 UV 交联且可注射的壳聚糖;采用 UV 光刻和透皮固化技术获得了可负载细胞的图案化壳聚糖微凝胶和局部药物释放皮下原位固化壳聚糖水凝胶,解决了化学交联壳聚糖水凝胶无法原位包裹细胞的难题。第 5 章为了模仿骨组成和结构,提出采用原位杂化方法合成壳聚糖/羟基磷灰石纳米复合材料,该方法不但实现了纳米生物矿物的原位合成与均匀分散,而且还可以适用于合成磁性壳聚糖(壳聚糖/四氧化三铁纳米复合材料)和磁性壳聚糖/羟基磷灰石(壳聚糖/羟基磷灰石/四氧化三铁纳米复合材料);揭示了原位沉析法合成壳聚糖水凝胶中的多级结构(同心层状结构和辐条结构),发现了壳聚糖凝胶反应中类无机沉淀反应的 Liesegang Ring 现象。

本书由李保强编著。在编著过程中,研究团队的博士生程银锋、厉世能和王磊(参与撰写第 1 章)、耿晓梅硕士(参与撰写第 2 章)、哈尔滨理工大学王永亮副教授(参与撰写第 3 章)和王磊(参与撰写第 4 章)参与了文献资料收集和部分章节

的编写工作,在此深表感谢。此外,特别感谢哈尔滨工业大学周玉院士和贾德昌教授对壳聚糖生物材料的研究和本书撰写给予的指导和建议。感谢浙江大学胡巧玲教授和汪茫教授在壳聚糖/羟基磷灰石复合材料方面的指导与建议。本书所涉及研究工作受到国家自然科学基金(51372051, 51621091)、国家重大科学研究计划(2012CB339300)、城市水资源与水环境国家重点实验室资助课题(2016TS03)和哈尔滨工业大学环境生态创新专项基金(HSCJ201623)等项目的资助。

书中文献资料收集和写作过程中难免存在疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者
2017 年 1 月

目 录

第 1 章 壳聚糖及纳米材料	1
1.1 基于壳聚糖纳米复合材料的生物传感器	1
1.2 壳聚糖高强复合材料	6
1.3 层状壳聚糖水凝胶	15
1.4 UV 交联壳聚糖可注射水凝胶	25
参考文献	29
第 2 章 可控层状结构壳聚糖生物材料	38
2.1 骨材料需求	38
2.2 骨的结构与组成	38
2.3 壳聚糖仿骨材料	40
2.4 水凝胶仿骨结构材料的制备方法	44
2.5 可控层状壳聚糖水凝胶的构建方法	51
2.6 仿环骨板结构壳聚糖骨材料的程序化设计	52
2.7 仿松质骨结构的壳聚糖/磷灰石骨材料	74
2.8 仿环骨板载药支架的体外药物释放行为	77
参考文献	84
第 3 章 壳聚糖中四氧化三铁的矿化	90
3.1 壳聚糖中 MNP 矿化的特点	90
3.2 壳聚糖中四氧化三铁的矿化规律	99
3.3 壳聚糖中 MNP 的矿化原理	127
3.4 矿化法构建壳聚糖/MNP 层状复合材料	152
3.5 壳聚糖中矿化 MNP 及其复合材料的应用	173
3.6 壳聚糖中 MNP 的矿化	197
参考文献	198
第 4 章 紫外光交联壳聚糖	209
4.1 UV 交联壳聚糖水凝胶构建方法	210

4.2	面向组织工程与药物释放的 UV 交联水凝胶	217
4.3	功能化 UV 交联纳米复合水凝胶	225
4.4	UV 交联且可注射壳聚糖水凝胶	229
	参考文献	236
第 5 章	壳聚糖/羟基磷灰石仿生骨材料	243
5.1	骨与壳聚糖/羟基磷灰石骨材料	243
5.2	原位沉析法制备壳聚糖/磷酸三钙仿生骨材料	268
5.3	原位沉析法制备壳聚糖/羟基磷灰石仿生骨材料	273
5.4	原位杂化制备壳聚糖/羟基磷灰石纳米仿生骨材料	279
5.5	原位杂化法制备壳聚糖/四氧化三铁纳米复合材料	288
5.6	原位杂化法制备四氧化三铁/羟基磷灰石/壳聚糖纳米仿生骨材料	294
5.7	原位沉析法制备的壳聚糖水凝胶结构的机制	302
	参考文献	317
	名词索引	332

第 1 章 壳聚糖及纳米材料

1.1 基于壳聚糖纳米复合材料的生物传感器

生物传感器由换能器和生物活性分子组成,它能够将目标物的浓度信号转换为可检测的电信号或光信号,从而实现对特定目标物的定性和定量检测。与传统的检测方法(色谱分析法、原子吸收光谱法和酶联免疫分析法)相比,生物传感器具有高灵敏度、短响应时间和低成本的优点^[1]。因此,生物传感器被广泛应用于临床诊断、工业控制、食品和药物分析、环境保护以及生物技术、生物芯片等诸多领域^[2]。然而,在生物传感器的应用中仍然存在一些问题,例如生物活性材料的固定和生物传感器的再生^[3]。纳米材料具有尺寸效应和表面效应等许多神奇的性质,能够有效地改善生物传感器的性能^[4]。壳聚糖是一种具有生物相容性、生物可降解性和无毒性的天然多糖,其来源于丰富的可再生资源。基于壳聚糖的生物传感器成功地解决了上述传感器应用中存在的问题,从而受到了人们的极大关注^[5-8]。由于具有 pH 响应的溶解性、反应活性和可化学交联的性质,用于生物传感器的壳聚糖纳米复合材料可通过直接混合、原位杂化和化学交联的方法制备。

壳聚糖与不同纳米材料复合构建壳聚糖纳米复合材料,其中纳米材料包括碳纳米材料、金属与金属氧化物纳米材料、量子点和离子液体。壳聚糖纳米复合材料能够提高壳聚糖的导电性,并有利于生物活性物质的有效固定,从而改善 DNA 传感器、酶传感器的适应性灵敏度和选择性。下面介绍基于壳聚糖纳米复合材料的新型生物传感器(生物可降解的植入型传感器、智能响应性传感器和无线及可穿戴传感器)。

1.1.1 壳聚糖纳米复合材料及其在生物传感器中的应用

在众多的天然聚合物高分子中,壳聚糖具有独特的优势^[7]。壳聚糖是一种从甲壳类动物的外骨骼中得到的低成本的生物材料,其分子中含有大量的氨基和羟基。壳聚糖能溶于酸性溶液,分子中的氨基和羟基为螯合反

应、化学修饰及生物分子和纳米粒子的连接提供了丰富的活性位点^[9]。因此,壳聚糖及其衍生物被广泛应用于组织工程、药物释放和生物传感器中活性分子的固定和连接^[10]。较差的导电性阻碍了生物活性分子和传感界面的直接电子传递,从而限制了壳聚糖在生物传感器中的应用^[11]。纳米材料具有大的比表面积、良好的导电性和催化活性,将纳米材料与壳聚糖复合构建壳聚糖纳米复合材料能够有效提高壳聚糖的导电性^[12-15]。通常用于构建壳聚糖纳米复合材料的纳米材料包括碳纳米材料(碳纳米管、石墨烯和碳量子点)^[16-18]、氧化还原媒介^[19]、金属纳米粒子^[20]、量子点^[21]和离子液体^[22]等。壳聚糖纳米复合材料的制备方法包括直接混合法、原位杂化法和化学交联法3种。

生物传感器能够对目标分析物的浓度产生成比例的响应,并且将这种响应转换为可以检测的信号,例如光信号、电化学信号和热信号等^[23]。因此,根据检测信号的类型可以将生物传感器分为光学生物传感器、电化学生物传感器和热敏生物传感器。本节中提到的生物传感器主要为电化学生物传感器。生物传感器被广泛应用于细胞培养分析、人类血液分析、食品分析和环境污染物分析等。电化学生物传感器主要由两部分组成,包括换能器(固定在电化学界面上的生物活性物质)和电子系统(图1.1)。生物活性物质通常包括核酸、细胞、抗体和酶等,而电化学界面包括生物芯片、电极和丝网印刷电极等。基于不同的生物活性物质,可以将生物传感器分为DNA传感器、全细胞传感器、免疫传感器和酶传感器^[24]。电子系统包括用于产生信号的电化学工作站和用于加工与处理信号的计算机。与传统的分析方法相比,生物传感器具有许多优点,例如响应快、微型化、便携化和低成本等。

生物活性物质在电化学界面上的有效固定仍然是生物传感器研究领域存在的一个主要挑战^[25]。生物传感器中生物活性物质的固定要求保持生物系统具有最大的活性^[26]。因此,生物活性物质的固定方式是影响生物传感器的选择性、灵敏度和稳定性的主要因素^[27]。壳聚糖纳米复合材料具有诸多优势,例如良好的生物相容性、导电性、大的比表面积和成膜性。此外,壳聚糖分子中的氨基和正电荷可通过共价连接和静电吸附实现生物活性物质的固定。

在生物传感器的结构中,壳聚糖纳米复合材料主要包括碳纳米材料/壳聚糖纳米复合材料、金属和金属氧化物/壳聚糖纳米复合材料、量子点/壳聚糖纳米复合材料和离子液体/壳聚糖纳米复合材料。壳聚糖纳米复合材料在生物传感器中主要起到固定生物活性物质和生物标记物的作用。

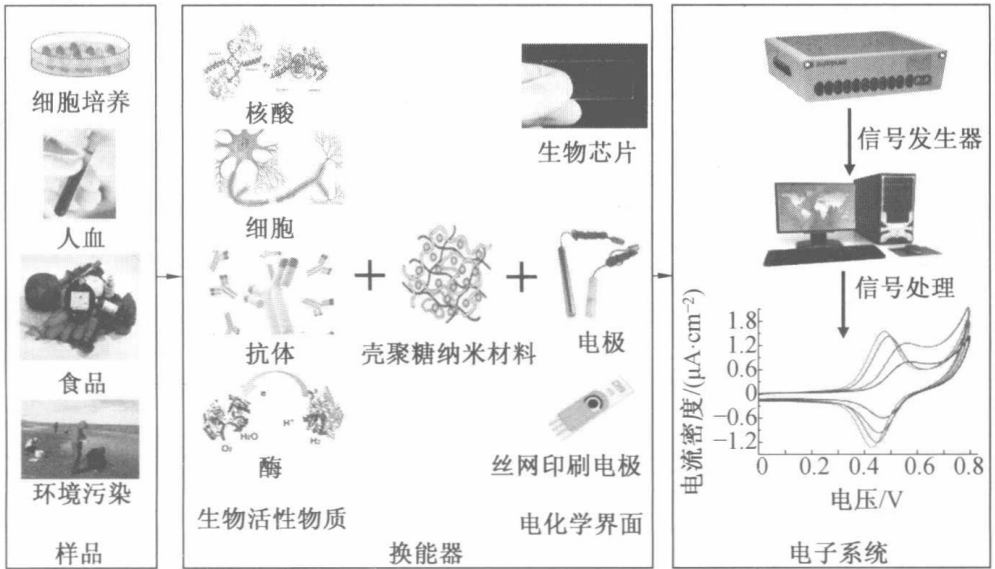


图 1.1 生物传感器的结构及壳聚糖纳米复合材料在生物传感器构建中的应用

1.1.2 基于碳纳米材料/壳聚糖纳米复合材料的生物传感器

碳纳米材料通常包括碳纳米管、石墨烯和碳量子点。与单一的碳纳米材料相比,碳纳米材料/壳聚糖纳米复合材料将壳聚糖分子中的官能团和电荷引入复合材料,更适合于生物传感器的构建。

通常碳纳米管表面只有很少的羧基基团,这些基团不足以用于生物活性物质的固定。碳纳米管/壳聚糖纳米复合材料的出现成功地解决了这一问题。Zhang 等^[28]基于碳纳米管/壳聚糖纳米复合材料构建了用于前列腺蛋白抗原(PSA)检测的超灵敏电致化学发光生物传感器。如图 1.2 (a)所示,碳纳米管/壳聚糖纳米复合材料在传感器的构建中起到固定 PSA 抗体的作用,通过双重放大技术,传感器的分析性能有了很大的提高。碳纳米管/壳聚糖纳米复合材料与单一的碳纳米管相比,能吸附更多的 PSA 抗体。而 PSA 的二抗通过铂和金包裹的碳量子点(PtAg@ CDs)标记,与单一的碳量子点标记的二抗相比,极大地提高了电致化学发光的强度(超过 6 倍)。传感器用于 PSA 的检测,检测的质量浓度范围为 1 pg/mL ~ 50 ng/mL,检出限低至 0.6 pg/mL,为肿瘤标志物的检测和诊断提供了一种高灵敏度的方法。

石墨烯层虽然具有良好的电子传输性能,但是由于其表面没有足够的官能团用于生物活性物质的固定,因此并不适用于传感器的构建。将壳聚糖分子中的官能团引入石墨烯构建石墨烯/壳聚糖纳米复合材料,能够将

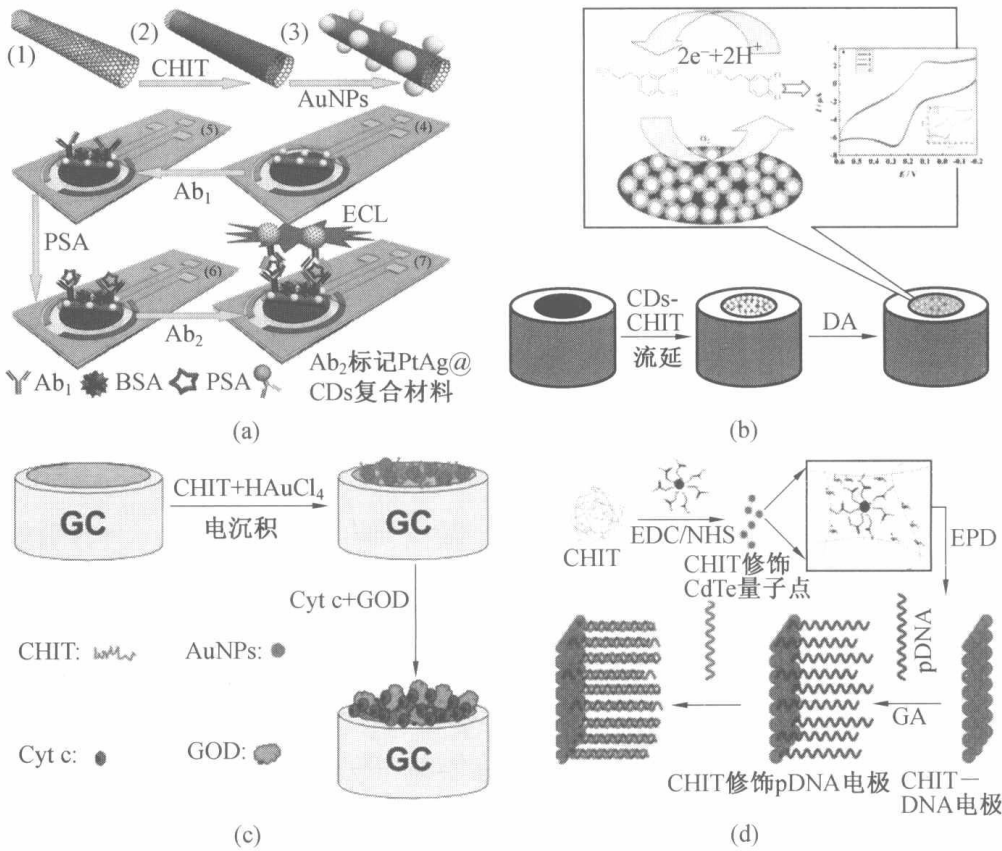


图 1.2 基于壳聚糖纳米复合材料构建的生物传感器

(a) 基于碳纳米管/壳聚糖纳米复合材料构建的用于 PSA 检测的免疫传感器; (b) 基于碳量子点/壳聚糖纳米复合材料构建的用于检测多巴胺的生物传感器; (c) 基于纳米金/壳聚糖纳米复合材料构建的用于葡萄糖检测的生物传感器; (d) 基于量子点/壳聚糖纳米复合材料构建的 DNA 生物传感器

两种材料的优势相结合成为可用于生物传感器构建的新型复合材料。Wen 等^[29] 基于石墨烯/壳聚糖纳米复合材料固定血红蛋白, 构建了用于检测一氧化氮的气体传感器^[29]。具有多空结构的石墨烯/壳聚糖纳米复合材料为血红蛋白的固定提供了一个良好的平台, 血红蛋白被有效地固定在互相连通的三维多孔结构中。因此, 传感器的灵敏度有了很大的提高。在传感器的构建中, 血红蛋白通过化学交联固定在石墨烯/壳聚糖纳米复合材料上, 为保持血红蛋白生物活性提供微环境。

作为一种零维的碳纳米材料, 碳量子点具有良好的水溶性、生物相容性和光学稳定性, 受到了研究者的广泛关注^[30]。与其他的电极修饰材料相比, 碳量子点应用于生物传感器能够提高生物传感器的选择性和灵敏

度。Huang 等^[31]基于碳量子点/壳聚糖纳米复合材料构建了可快速、简单和灵敏检测多巴胺的电化学生物传感器。传感器的构建过程如图 1.2(b)所示,碳量子点/壳聚糖纳米复合膜能够显著提高多巴胺电化学氧化还原响应信号。因此,与裸玻碳电极相比,制备的生物传感器对多巴胺的检测体现出更好的电化学响应,氧化峰的电流与多巴胺的浓度在很宽的范围内呈线性关系。

1.1.3 基于金属和金属氧化物/壳聚糖纳米复合材料的生物传感器

金属和金属氧化物纳米材料具有良好的导电性和催化活性,能够与生物活性物质通过物理吸附或者微弱的化学键结合^[32]。由于这种结合作用的不稳定性,限制了金属和金属氧化物纳米材料在生物传感器中的应用,而金属和金属氧化物/壳聚糖纳米复合材料成功地解决了上述问题。

金纳米粒子是最稳定的金属纳米粒子,它对许多电化学反应具有良好的催化活性^[33]。因此,金纳米粒子被广泛应用于生物传感器的构建。Song 等^[34]基于纳米金/壳聚糖纳米复合材料构建了可同时用于葡萄糖检测的生物传感器。如图 1.2(c)所示,纳米金/壳聚糖纳米复合材料通过一步电沉积修饰在玻碳电极表面,为葡萄糖氧化酶的固定提供了一个相对粗糙的表面。环绕葡萄糖氧化酶的胞嘧啶为葡萄糖氧化酶提供了一个具有生物相容性的微环境,有助于保持葡萄糖氧化酶的生物活性。同时,纳米结构有利于葡萄糖氧化酶和电极表面的直接电子转移。基于以上优势,所构建的生物传感器在葡萄糖检测中,表现出超高的灵敏度、很低的检出限和非常宽的线性范围。

1.1.4 基于量子点/壳聚糖纳米复合材料的生物传感器

量子点具有良好的光学性质、很高的催化活性、强的吸附能力和高的表面活性,在很多领域得到了广泛应用^[35]。壳聚糖作为一种天然的聚阴离子多糖,分子中丰富的氨基基团为量子点和生物活性物质的结合提供了大量的活性位点。因此,量子点/壳聚糖纳米复合材料被广泛应用于生物传感器。通过壳聚糖能够实现 DNA 探针和量子点的有效结合,Sharma 等^[36]构建了基于壳聚糖包覆量子点的 DNA 传感器,用于白血病的诊断。如图 1.2(d)所示,壳聚糖与巯基乙酸修饰的 CdTe 量子点通过氨基、羧基之间的反应实现结合。然后,壳聚糖包覆的 CdTe 量子点纳米复合材料通过电泳沉积覆盖在氧化铟锡电极表面,再通过戊二醛交联将具有氨基终端的 DNA 探针共建键合在纳米复合材料的表面。所构建的纳米复合材料修

饰的电极在白血病的诊断中,体现出宽的线形范围、高的灵敏度和良好的稳定性。

1.1.5 基于离子液体/壳聚糖纳米复合材料的生物传感器

离子液体是一种在 100 ℃ 下的液体电解质,由有机阴离子和各种阳离子组成,例如咪唑 鎓盐和吡啶。离子液体具有高的离子电导率、电化学稳定性和宽的电化学窗口,非常适用于电化学传感器的构建。Ruan 等^[37]设计了基于石墨烯/离子液体/壳聚糖纳米复合材料固定肌红蛋白,用于三氯乙酸检测的电化学传感器。壳聚糖纳米复合材料为肌红蛋白与电极之间的直接电子传递提供了一个适宜的微环境。因此,所构建的电化学传感器用于三氯乙酸的检测得到了非常令人满意的效果。

1.1.6 壳聚糖生物传感器的展望

传感化学、信号转换系统、传感器构建技术和数据管理技术的进步,将推动生物传感器向生物可降解、可植入、可穿戴和无线控制的方向发展。未来的生物传感器将是能够实现多组分同时检测的、整合不同功能单元的微型装置。首先,能够实现多组分同时检测的生物传感器将成为生物医学和环境检测领域的有力工具。基于大规模传感阵列构建的生物传感器,其不同的检测区域可检测不同的目标物,有助于揭示与不同组分相关的生物功能之间的关系,缩短检测时间,减少所需样品的体积。其次,分析系统的小型化,有利于实现所需样品体积和试剂消耗的减少,从而提高样品的检测效率。使用小型化的样品池和微型的传感器是实现上述目的的关键。此外,传感器的智能化和整合程度将持续提高。未来的生物传感器将集合生物纳米材料用于生物活性物质的固定,实现具有可控降解性的可植入型生物传感器、具有无线传输的便携式生物传感器及集合数据收集和处理的智能型生物传感器。微电子机械系统化和微流控芯片的出现使生物传感器能够植入具有样品收集、检测和数据处理单元的微系统中。基于低成本的壳聚糖纳米复合材料的生物传感器和自动控制技术将推动具有更加可靠性能的生物传感器在医疗保健、食品安全和环境保护领域的应用。

1.2 壳聚糖高强复合材料

壳聚糖由于良好的生物相容性和抗菌性等性能已经在水凝胶方面取

得进展^[38]。利用化学改性和纳米复合技术制备高强壳聚糖复合材料成为生物材料领域的研究热点。为了提高聚合物材料的力学性能,通常采用物理和化学改性的方法来改善复合材料组分之间的相互作用。同样地,为了提高壳聚糖复合材料的综合性能,特别是机械性能,可以通过烷基化、季铵盐化、接枝和交联反应^[39, 40]等方式来实现。

1.2.1 基于壳聚糖-纳米碳的高强复合材料

近些年,超强壳聚糖-纳米碳复合材料(包括碳纳米管^[41]与石墨烯^[42])受到越来越多的关注。特别是石墨烯,由于其具有导电性能好、比表面积大、化学稳定性高等特性,并且表面含有羟基、环氧基、羰基、羧基等多种官能团,能够很好地与壳聚糖作用,改善复合材料的综合性能。因此成为目前壳聚糖/纳米碳复合材料研究的热点。Pan 等^[43]利用酰胺化反应和化学还原的方法成功地制备了接枝壳聚糖的水溶性石墨烯(CS-rGO)。该材料不仅具备出众的石墨特性,而且具有优异的水溶性,能充分地将多壁碳纳米管分散在酸性溶液中。值得注意的是,在添加了质量分数为1%由CS-rGO分散的多壁纳米碳管MWCNTs(CS-rGO-MWCNTs)后,壳聚糖纳米复合材料的拉伸模量、拉伸强度和韧性则分别提高了49%,114%和193%。而单一组分(MWCNTs, GO 和 CS-rGO)的增强效果均不及CS-rGO-MWCNTs。分析发现,石墨烯与纳米管之间的 π - π 共轭作用以及石墨烯接枝的壳聚糖与壳聚糖基体之间的氢键作用能够有效地将所承受的载荷在CS-rGO-MWCNTs与壳聚糖基体之间进行转移和分散,从而达到增强和增韧的效果。Han 等^[44]在超分子壳聚糖水凝胶研究中发现,由于氧化石墨烯表面具有多种官能团,将其作为二维交联剂,通过非共价键作用制备得到具有特殊性能的超分子壳聚糖水凝胶。当氧化石墨烯含量较高(质量分数为0.3%)时,水凝胶在室温下即可成型且具有自愈合性;当氧化石墨烯含量较低(质量分数为0.2%)时,水凝胶需在95℃条件下才能成型且拥有热可逆溶胶/凝胶转变性质。因此,该材料作为智能软材料在生物材料与环境科学领域有着潜在应用。

Pandele 等^[45]在壳聚糖/聚乙烯醇(CS-PVA)复合材料的基础上引入氧化石墨烯(GO),制备得到不同GO含量的CS-PVA/GO复合材料。该复合材料不仅机械性能优异,而且其热稳定性也得到了增强。当GO质量分数为6.0%时,CS-PVA/GO的弹性模量提高程度超过了200%。Tang 等^[46]利用 π - π 共轭作用将光增白剂作为稳定剂对石墨烯进行修饰,所得

石墨烯与壳聚糖采用溶液涂膜法制备石墨烯/壳聚糖复合材料。研究发现,改性石墨烯能够均匀地分散在壳聚糖基体内,且两者之间存在很强的界面结合力。这是由于改性石墨烯与壳聚糖之间的官能团存在强烈的静电作用和氢键作用,最终使复合材料的拉伸强度和韧性得到大幅度提高。Wan 等^[47]的研究发现,利用氢键和共价键的协同作用制备得到具有类“贝壳”结构(图 1.3)的石墨烯-壳聚糖导电纳米复合材料。由于该材料优异的力学性能(拉伸强度和韧性分别达到 526.7 MPa 和 17.7 MJ/m³,是天然贝壳的 400% 和 1 000% 以上)和高导电性(155.3 S/cm),使得它在航空航天、仿生肌肉、组织工程特别是弹性超级电容器领域具有巨大的应用前景。而类似的协同作用也出现在 Yang 等^[48]的研究中。

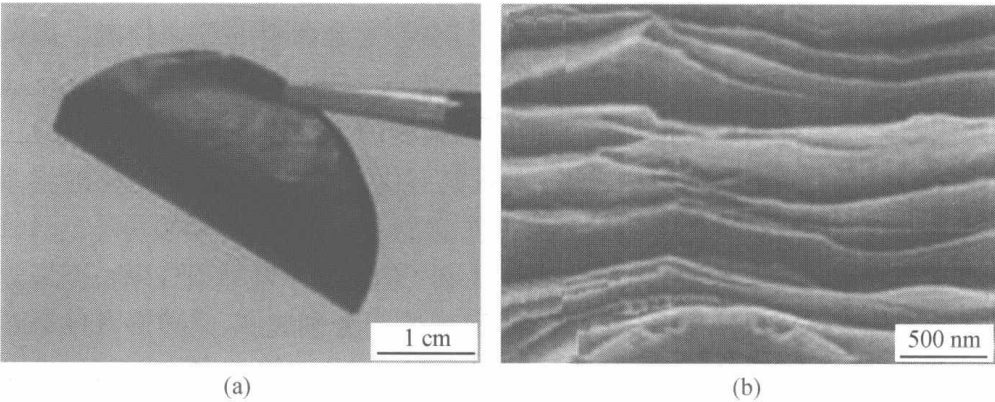


图 1.3 石墨烯/壳聚糖复合材料的数码照片和类“贝壳”结构 SEM 图

1.2.2 基于化学改性壳聚糖衍生物的高强复合材料

为了赋予壳聚糖材料具有自修复能力,Ghosh 等^[49]通过化学改性将氧杂环丁烷接枝到壳聚糖侧链上,然后与双组分的聚氨酯体系复合形成具有自修复性的壳聚糖/聚氨酯网络结构的复合材料(CHI-PUR)。研究发现,当网络结构发生力学损伤时,氧杂环丁烷会开环形成两个活性末端。经紫外光辐射后,壳聚糖链在发生断裂的同时能够与活性末端进行交联,从而达到修复网络结构的目的(图 1.4)。Kithva 等^[50]利用甲醛对壳聚糖/羟基磷灰石纳米复合材料进行化学改性,研究甲醛对壳聚糖和羟基磷灰石之间相互作用以及应力转移的影响。研究表明,与壳聚糖/羟基磷灰石复合材料相比,甲醛改性的复合材料拥有更高的弹性模量和极限拉伸强度。当羟基磷灰石的质量分数达到 66% 时,弹性模量和极限拉伸强度分别达到 17.3 GPa 和 222 MPa。