

纤维素基刺激响应高分子材料研究进展

许如梦^{1,2}, 张金明^{2*}, 张 军^{2*}

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院化学研究所 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

摘要:作为地球上储量最为丰富的天然高分子, 纤维素具有可再生、可生物降解、生物相容性好等诸多优点。纤维素基材料的研究与应用对环境与能源的可持续发展具有重要影响。近年来, 关于纤维素基功能材料研究受到广泛关注, 特别是纤维素新溶剂体系和活性可控聚合的发展, 极大地促进了纤维素的功能化研究。刺激响应高分子材料能对外界刺激产生快速响应, 在生物传感、检测、载药等领域具有很好的应用前景。本文简要综述了近年来基于纤维素的刺激响应性功能材料的研究进展, 根据响应类型的不同进行了分类、总结与归纳, 并对其发展趋势进行展望。

关键词:纤维素; 刺激响应; 功能高分子

引言

刺激响应性高分子材料是一类能对外界刺激产生快速响应的功能高分子材料。按外界刺激的不同分为物理刺激(温度、湿度、光照、电场、磁场、机械力等)、化学刺激(离子、pH、特定分析物等)和生物刺激(生物活性分子等)。其对外界刺激的响应表现为材料本身的物理性质或化学结构或二者兼而有之的可逆或不可逆变化^[1]。

纤维素是一种由D-葡萄糖吡喃糖基以1,4-β-糖苷键连接而成的线性均聚物, 在其骨架上具有大量规则排列的可反应性羟基, 易于进行化学修饰。近年来, 新型纤维素溶剂(如离子液体、NaOH/尿素体系等)、活性可控聚合、纤维素纳米晶体等的发展为纤维素基材料的功能化设计提供了新的手段和发展契机^[2]。纤维素基刺激响应性功能材料是环境友好功能材料发展的前沿之一^[3]。本文按刺激响应的类型(如pH、温度、湿度、光照等)对纤维素基刺激响应高分子材料研究进展进行了分类总结。

1 pH 响应型纤维素基功能材料

pH 响应纤维素基功能材料是研究最为普遍的一类刺激响应纤维素基功能材料, 材料的pH响应性源于pH敏感的基团, 这些基团本质上是一些弱有机酸或有机碱, 对pH的响应本质即是弱有机酸或有机碱的解离平衡发生改变。弱有机酸类聚合物在碱性条件下呈现带负电性的聚电解质状态, 如带有羧基官能团的聚合物; 弱有机碱类聚合物在酸性条件下质子化, 由原来的疏水变为亲水, 链间排斥伸展, 如含胺基、吡啶类官能团的聚合物。

羧基是很常见的pH响应基团, 羧甲基纤维素(CMC)作为最常见的含羧基的纤维素衍生物, 可用作构建pH响应体系。Tan等利用CMC在水体系中组装得到金纳米颗粒-巯基乙胺盐酸盐/羧甲基纤维素(Au-CA/CMC)组装体。在pH=6.4时, 金纳米颗粒能够在水体系中均匀分散; 随着pH减小, 金纳米颗粒趋于聚集, pH<2.6时, 金纳米颗粒发生明显聚集。随pH的转变, 金纳米颗粒可逆地分散和聚集^[4]。Malik等采用自由基聚合法合成了β-环糊精/羧甲基纤维素-聚丙烯酸的交联网络水凝胶, 聚丙烯酸赋予了水凝胶pH敏感的溶胀行为, 因此该水凝胶成功运用于抗病毒药物阿昔洛韦的可控释放^[5]。

在纤维素链上引入胺基、吡啶基团也可用作构建pH响应体系。Wang等通过原子转移自由基聚合

(ATRP)合成乙基纤维素接枝聚(甲基丙烯酸 2-(二乙基氨基)乙酯)(EC-*g*-PDEAEMA)共聚物,共聚物可以在酸性水介质中形成 pH 敏感性胶束^[6]。Kevin 等将 4-乙烯基吡啶接枝聚合在纤维素纳米晶体(CNCs)表面,获得具有 pH 响应性的聚 4-乙烯基吡啶-接枝-纤维素纳米晶体(P4VP-*g*-CNCs),pH=2.5 时,P4VP-*g*-CNCs 在水中形成稳定的悬浮液(胶体);pH>5 时,悬浮液产生絮凝;pH<5 时,可恢复到稳定的悬浮液状态^[7]。

Way 等将 CNCs 表面部分官能化(羧酸(CNC-COOH)或胺(CNC-NH₂)),可使 CNCs 获得 pH 响应性^[8]:低 pH 值时,CNC-NH₂ 在水中形成均匀分散体系;较高 pH 值时,CNC-NH₂ 水分散液转变为水凝胶;对于 CNC-COOH 则观察到相反的 pH 响应行为。将这些 pH 响应型 CNCs 掺入到聚(乙酸乙烯酯)基质中,可产生具有良好机械性能的 pH 响应纳米复合膜。

Wang 等合成了高取代度的含羧基/胺基的离子型纤维素衍生物,随后通过纳米沉淀法得到尺寸可调的 pH 响应纳米颗粒(NPs)^[9]。该 NPs 在 pH=4 的水溶液中膨胀,当 pH 增加到 7 时收缩。

2 温度响应型纤维素基功能材料

温度响应型聚合物通常具有临界共溶温度,在临界共溶温度上下表现出热敏相变行为,对应的官能团主要有酰胺、羟基、醚键等。研究人员对羟丙基纤维素(HPC)的热敏相变行为进行了广泛的研究。研究表明:HPC-水体系最低临界共溶温度(LCST)约为 41℃^[10],可通过接枝聚合物^[11]、盐^[12]、表面活性剂^[13]、聚丙烯酸^[14]的方法调节该体系 LCST,在 LCST 上下表现出热敏相变行为。

通过 ATRP 方法在纤维素中引入温度响应侧链,即可得到温度响应型纤维素基材料。Li 等在具有自组装功能的两亲性共聚物中引入温度响应性基团,即可获得温度响应性胶束。通过 ATRP 方法合成了一系列乙基纤维素接枝聚(聚乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯(EC-*g*-P(PEGMA)),该接枝共聚物可以在水中自组装,形成球形胶束,体系 LCST 约为 65℃^[16]。Jin 等提供了通过接枝共聚调节 LCST 至体温区域的方法^[15];通过单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)在水和 THF 混合溶剂中合成了羟丙基纤维素接枝聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(HPC-*g*-PNIPAm)共聚物。HPC-*g*-PNIPAm 在水溶液中的热响应性质取决于接枝链的长度,较短的 PNIPAm 侧链(<150 个重复单元)可以有效地调节 HPC-*g*-PNIPAm 共聚物在水溶液中的 LCST。羟丙基纤维素接枝聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基磷酸胆碱)(HPC-*g*-PMPC)表现出相似的规律^[11]。

将温度响应性基团引入特殊结构的材料中可获得多功能材料。Geissler 等使用取代度为 2.99 纤维素硬脂酸酯(CSE)纳米颗粒作为纸表面的超疏水涂层,CSE 表现出温度响应性,即在 70℃的热处理后,由超疏水变为疏水^[17]。Wang 等发现表面硬脂酰化纤维素纳米粒子(SS-CNP)在四氢呋喃中形成可逆温度响应的有机凝胶,且 SS-CNP 透明自支撑膜具有温度响应形状记忆性^[18]。

3 湿度或水响应型纤维素基功能材料

纤维素本身具有湿度敏感性,其介电常数对水分十分敏感,醋酸纤维素及其衍生物是早期应用于湿度传感器的电容型湿敏材料之一。人们就纤维素衍生物的感湿性能参数、感湿机理、在传感器中的应用等开展研究^[19];另外,纤维素纳米晶体(CNCs)纳米复合材料的水响应特性也受到了人们的关注。

Zhang 等报道了没有任何其它组分的本体纤维素衍生物湿度响应自支撑膜^[20],通过两种途径合成了具有不同取代度(DS)的纤维素硬脂酰酯(CSE)。具有低取代度(DS=0.3)的 CSE 薄膜(CSE0.3)显示出对湿度的快速、可逆响应,而高取代度(DS=1.3)的 CSE1.3 和(DS=3)的 CSE3 薄膜无明显的湿度响应性。由于水分子在膜表面的吸附和解吸,CSE0.3 膜可以在水分梯度内局部可逆地折叠和展开。通过将 CSE3 纳米粒子喷涂到 CSE0.3 薄膜上,获得了具有非润湿表面的湿度响应薄膜,该薄膜可以进行快速可逆的弯曲运动和连续的形状转变。此外,一侧为 CSE0.3,另一侧为 CSE3 的双层膜显示出对湿度和

温度的双响应,通过改变 CSE0.3 薄膜的厚度可改变机械阻力,调节最小弯曲程度。

Tan 等通过水解醋酸纤维素电纺纳米纤维获得纤维素纳米纤维垫,并将其作为填料引入到热塑性聚氨酯基体中,获得快速水响应形状记忆复合材料^[21]。Dagnon 等将从生物质中提取的磺化 CNCs 添加到环氧乙烷-表氯醇共聚物、聚(乙烯基)乙酸酯、聚丙烯酸酯、聚丁二烯、聚氨酯等各种基体中,获得了一系列水响应的可实现软-硬机械切换的纳米复合材料^[22],进一步通过调控聚合物基质的极性和 CNCs 表面电荷密度控制其水诱导机械响应性能:(1)疏水聚合物基体达到平衡软态的时间(以天计)较亲水性基体(分钟计)要长很多;(2)复合材料的膨胀程度和机械软化速率与 CNCs 电荷密度有关;(3)通过共价交联 CNCs 可以降低软化程度^[23]。

4 光响应型纤维素基功能材料

光响应属于非接触式响应方法,应用前景广阔。螺吡喃类衍生物、肉桂酸类衍生物、偶氮苯类衍生物以及香豆素类衍生物等均可作为光响应性功能基团^[24]。Biyani 等利用香豆素光二聚机理,制备了光响应性 CNCs(Cou-CNCs)。将 Cou-CNCs 作为纳米填料与环氧乙烷-表氯醇共聚物(EO-EPI)复合,制备了光诱导机械强度可变换的纳米复合材料。该复合材料在 365nm 的紫外光照射下,Cou-CNCs 间产生共价交联,形成共价交联的 Cou-CNCs 网络,拉伸储能模量增加,同时减小了 EO-EPI/Cou-CNCs 在水中的溶胀程度以及水诱导的软化度^[25]。类似地,利用二苯甲酮(Bp)的紫外光激活特性开发光响应纤维素纳米晶体(Bp-CNCs)填料,Bp-CNCs 掺入到聚合物基体中时,Bp-CNCs 之间和 Bp-CNCs 与基体之间会形成共价键^[26]。

结合 β -环糊精(β -CD)和偶氮苯(Azo)的主客体相互作用,简春梅等构筑了紫外/可见光响应的基于乙基纤维素的超分子体系,在水溶液中自组装成胶束(平均粒径 250nm,低临界聚集浓度 0.01mg/mL)。该组装体系有较好的光响应性,当对组装体系进行紫外光辐射时,组装体的尺寸明显减小^[27]。Yang 等设计合成 CNCs 与遥爪聚(乙烯-共聚-丁烯)的超分子聚合物纳米复合材料,具有光响应自愈合性质^[28]。

5 其它响应类型纤维素基功能材料

5.1 二氧化碳响应型纤维素基功能材料

咪唑官能团在含水环境中与 CO_2 形成碳酸氢盐, N_2 可使此反应逆转,因此咪唑官能团能够可逆地响应 CO_2/N_2 刺激。Eyley 采用简单的一步偶联反应,将咪唑官能团 1-(3-氨基丙基)咪唑(APIm)固定在 CNCs 表面,CNCs-APIm 显示出快速和可逆的 CO_2 诱导的分散-絮凝行为,而更高浓度(5.5~10mg/mL)的 CNCs-APIm 分散体可以在分散体和凝胶之间切换^[29]。

5.2 氧化还原响应型纤维素基功能材料

氧化还原敏感材料通常基于二硫键或二硒键、超分子结构、聚苯胺、聚(3-己基噻吩)、聚吡咯和二茂铁基团^[30]。Li 等使用 ATRP 合成了含有二茂铁结构的纤维素接枝共聚物,即羟丙基纤维素接枝聚(2-丙烯酸酰氧基乙基二茂铁甲酸酯)(HPC-g-PAEFC)。HPC-g-PAEFC 胶束具有二茂铁的独特氧化还原反应性,使用 H_2O_2 和抗坏血酸钠作为氧化剂和还原剂分别研究 HPC-g-PAEFC 的氧化还原反应性质。结果表明:当胶束用 H_2O_2 氧化时,侧链之间的静电排斥导致核的溶胀,胶束尺寸变大;当用抗坏血酸钠还原时,胶束尺寸有一定程度的恢复。随着接枝链的链长增加,侧链变得更难被氧化,HPC-g-PAEFC 氧化还原的可逆性变弱。

5.3 机械应力响应型纤维素基功能材料

机械应力引起的化学反应由于其独特的性质而引起了极大的关注。Imato 等基于二芳基二苯并咪喃酮(DABBF)间力诱导的可逆共价键,用 DABBF 对 CNCs 进行表面官能化,可用于增强具有相似动态共价键结构的自愈合聚合物^[31]。

6 双重/多重响应型纤维素基功能材料

pH/温度双重响应材料对 pH 值和温度均表现出响应行为,如羟丙基纤维素接枝聚(*N,N*-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯)(HPC-*g*-PDMAEMA)^[32]和羟丙基纤维素接枝聚(4-乙烯基吡啶)(HPC-*g*-P4VP)^[33]。Haqani 等设计合成 CNCs 交联 2-羟乙基甲基丙烯酸酯形成壳核结构,进一步在其表面接枝 *N*-异丙基丙烯酸酰胺和丙烯酸,形成双重敏感嵌段共聚物,显示出对温度和 pH 的敏感性^[34]。Amin 等将丙烯酸与细菌纤维素复合,制备出具备纳米纤维网络结构的 pH 与温度双重响应智能型药物缓释体系^[35]。

史湘宁等采用共混复合和离子交联的方法制备具有半互穿网络结构的细菌纤维素/海藻酸钠复合水凝胶,具有良好的 pH 和电刺激响应吸水性^[36]。彭新文等通过自由基接枝共聚制备具有多重响应性的半纤维素-接枝丙烯酸水凝胶,该水凝胶对离子、pH 和有机溶剂均表现出快速响应行为,在水-丙酮(或水-乙醇)溶液中具有智能开关行为^[37]。Tan 等通过将半胱胺引入到羟丙基纤维素(HPC)得到了巯基化纤维素衍生物(HPC-SH),HPC-SH 保持了 HPC 的热敏性,同时巯基可以被氧化成二硫键,通过加入还原剂二硫苏糖醇可以发生解离过程,显示热和氧化还原双响应性^[38]。

Geissler 等将含有 Fe_3O_4 -NPs 和硬脂酰基氨基乙基罗丹明 B(C18-RhB)的纤维素硬脂酰酯(CSE)溶液进行简单的纳米沉淀后,获得平均直径在 80~250nm 之间的多响应性(磁场、光和温度)纳米粒子 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C18-RhB}@ \text{CSE}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C18-RhB}@ \text{CSE}$ 纳米粒子荧光发射强度受紫外光照射时间和温度双重影响,荧光强度显示出可逆的变化^[39]。Zhao 等将罗丹明螺酰胺基团固定在 CNCs 的表面,所得 CNC-RhB 显示出对 pH、水分、温度以及紫外光响应,表现出可逆的褐色-红色颜色变化以及荧光强度变化^[40]。Li 等通过“巯基-烯”反应合成了接枝罗丹明 B 的纤维素衍生物(cellulose-RhBMA),其荧光强度对 pH、紫外光和温度响应,并且巯基的存在使得可以通过氧化还原反应来调控 cellulose-RhBMA 在水中的溶解性^[41]。

7 总结与展望

本文简述了对温度、pH、湿度、光、 CO_2 、氧化还原、力、电以及多重外界刺激响应的纤维素基刺激响应性功能材料。湿度响应是纤维素基刺激响应性功能材料最早的响应类型,纤维素纳米晶体的引入拓展了纤维素基水响应材料的应用范围,并且在水响应纳米材料方面显示出诸多“智能”特性,例如机械强度可控切换、响应性形状记忆等。光响应类型纤维素基功能材料目前研究较少,基于光二聚反应的响应类型可逆性差以及弱相互作用的光响应类型稳定性有待增强。多重刺激响应是响应性纤维素基材料的发展方向,现有多重响应体系的构成、功能较单一,有待进一步发展。

目前纤维素基刺激响应性功能材料为兼顾稳定性和可逆性,其响应机理多是基于弱相互作用,可尝试引入动态共价键,发展新型刺激响应性功能材料。发展新的响应性,拓展响应性功能基团,加快响应速率,提高响应灵敏度和可控性,兼顾体系稳定性和可逆性,构建多重刺激响应体系、结构功能一体化,是刺激响应性聚合物同时也是纤维素基刺激响应材料的发展方向。

致谢 感谢中国科学院大学开设的“先进功能高分子材料”课程给了我一个锻炼自己的平台,感谢徐坚老师和赵宁老师在课程中的悉心指导,感谢张军老师和张金明老师对文章的指导和建议,感谢评审专家对本文的评议和修正,使我受益良多。

参考文献:

- [1] Hu J, Liu S. *Macromolecules*, 2010, 43(20): 8315~8330.
- [2] 张俐娜. 纤维素科学与材料. 北京:北京化学工业出版社, 2015.

- [3] Kang H, Liu R, Huang Y. *Polymer*, 2015,70: A1~A16.
- [4] Tan J J, Liu R G, Wang W, Liu W Y, Tian Y, Wu M, Huang Y. *Langmuir*, 2010, 26(3): 2093~2098.
- [5] Malik N S, Ahmad M, Minhas M U. *Plos One*, 2017, 12(2).
- [6] Wang D Q, Tan J, Kang H L, Ma L, Jin X, Liu R G, Huang Y. *Carbohydr Polym*, 2011, 84(1): 195~202.
- [7] Kan K H M, Li J, Wijesekera K, Cranston E D. *Biomacromolecules*, 2013, 14(9): 3130~3139.
- [8] Way A E, Hsu L, Shanmuganathan K, Weder C, Rowan S J. *ACS Macro Lett*, 2012, 1(8): 1001~1006.
- [9] Wang Y, Heinze T, Zhang K. *Nanoscale*, 2016, 8(1): 648~657.
- [10] Gao J, Haidar G, Lu X H, Hu Z B. *Macromolecules*, 2001,34 (7): 2242~2247.
- [11] Ci J L, Kang H L, Liu C G, He A H, Liu R G. *Carbohydr Polym*, 2017, 157: 757~765.
- [12] Giacomelli F C, Stepanek P, Schmidt V, Jager E, Jager A, Giacomelli C. *Nanoscale*, 2012, 4(15): 4504~4514.
- [13] Goda T, Konno T, Takai M, Moro T, Ishihara K. *Biomaterials*, 2006, 27(30): 5151~5160.
- [14] Gupta N R, Ghute P P, Badiger M V. *Carbohydr Polym*, 2011, 83(1): 74~80.
- [15] Jin X, Kang H L, Liu R G, Huang Y. *Carbohydr Polym*, 2013, 95(1): 155~160.
- [16] Li Y X, Liu R G, Liu W Y, Kang H L, Wu M, Huang Y. *J Polym Sci Pol Chem*, 2008, 46(20): 6907~6915.
- [17] Geissler A, Bonaccorso E, Heim L O, Heinze T, Zhang K. *J Phys Chem C*, 2014, 118(5): 2408~2417.
- [18] Wang Y G, Heim L O, Xu Y P, Buntkowsky G, Zhang K. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(9): 1434~1441.
- [19] 陈友汜. 高分子及其复合混敏、气敏材料的设计、制备和敏感特性. 浙江: 浙江大学博士学位论文, 2007.
- [20] Zhang K, Geissler A, Standhardt M, Mehlhase S, Gallei M, Chen L Q, Thiele C M. *Sci Rep*, 2015, 6: 1~11.
- [21] Tan L, Hu J L, Rena K Y, Zhu Y, Liu P Q. *J Polym Sci Pol Chem*, 2017, 55(4): 767~775.
- [22] Dagnon K L, Way A E, Carson S O, Silva J, Maia J, Rowan S J. *Macromolecules*, 2013, 46(20): 8203~8212.
- [23] Annamalai P K, Dagnon K L, Monemian S, Foster E J, Rowan S J, Weder C. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(2): 967~976.
- [24] 方亮晶. 新型光响应性偶氮苯功能高分子材料的合成及其性能研究. 天津: 南开大学博士学位论文, 2014.
- [25] Biyani M V, Weder C, Foster E J. *Polym Chem*, 2014, 5(18): 5501~5508.
- [26] Biyani M V, Weder C, Foster E J. *Polym Chem*, 2014, 5(19): 5716~5724.
- [27] 简春梅. 基于乙基纤维素/壳聚糖的刺激响应性超分子体系的构筑. 北京: 清华大学博士学位论文, 2014.
- [28] Yang Y, Ding X, Urban M W. *Prog Polym Sci*, 2015: 60~78.
- [29] Eyley S, Vandamme D, Lama S, Vander M G, Muylaert K, Thielemans W. *Nanoscale*, 2015, 7(34): 14413~14421.
- [30] Li P P, Kang H L, Che N, Liu Z, Zhang C, Cao C, Li W, Liu R G, Huang Y. *Polym Int*, 2015, 64: 1015~1022.
- [31] Imato K, Natterodt J C, Sapkota J, Goseki R, Weder C, Takahara A, Otsuka H. *Polym Chem*, 2017, 8(13): 2115~2122.
- [32] Ma L, Kang H L, Liu R G, Huang Y. *Langmuir*, 2010, 26(11): 8697~8703.
- [33] Ma L, Kang H L, Liu R G, Huang Y. *Langmuir*. *Langmuir*, 2010, 26(23): 18519~18525.
- [34] Haqani M, Roghani-Mamaqani H, Salami-Kalajahi M. *Cellulose*, 2017, 24(5): 2241~2254.
- [35] Nadia H, Mohd C I, Mohd A, Ishak A. *Carbohydr Polym*, 2012, 88(2): 465~473.
- [36] 史湘宁. 功能化改性复合纳米纤维素载药体系的构建及多重刺激响应控制释放研究. 北京: 北京科技大学博士学位论文, 2014.
- [37] 彭新文. 功能化半纤维素高效合成及其材料应用研究. 广东: 华南理工大学博士学位论文, 2012.
- [38] Tan J J, Liu R G, Wang W, Liu W Y, Tian Y, Wu M, Huang Y. *Polym Chem*, 2011, 2(3): 672~678.
- [39] Geissler A, Scheid D, Li W, Gallei M, Zhang K. *Cellulose*, 2014, 21(6): 4181~4194.
- [40] Zhao L, Li W, Plog A, Xu Y P, Buntkowsky G, Gutmann T, Zhang K. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16(47): 26322~26329.
- [41] Li W, Wang W, Yang YB, Zhang K. *J Mater Chem A*, 2014, 2(33): 13675~13681.

Research Progress of Cellulose-based Stimuli-responsive Materials

XU Ru-meng^{1,2}, ZHANG Jin-ming^{2*}, ZHANG Jun^{2*}

(1. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

2. *Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract: As the most abundant natural polymer on the earth, cellulose has many advantages, such as renewability, biodegradability and biocompatibility. The research and application of cellulose-based materials is important to protect environment and save energy. Recently, cellulose-based functional materials has received extensive attentions. Meanwhile, the functionalization of cellulose has been greatly promoted by the development of new solvents of cellulose and active controlled polymerization. The stimuli-responsive polymer materials can produce rapid and sensitive reactions to external stimuli, thus they have a huge potential in bio-sensing, detecting, and drug loading. In this short review, we summarize the recent research progress of cellulose-based stimuli-responsive functional materials according to the types of responses, and present the challenges and prospects in this field.

Key words: Cellulose; Stimuli Response; Functional polymer