

综 述

基于单宁酸的功能材料研究进展

李冬冬, 蔡 超, 杨 萌, 赵 宁*, 徐 坚*

(中国科学院化学研究所 高分子物理与化学实验室, 北京 100190)

摘要:单宁酸(Tannic acid, TA)是一种天然植物多元酚,广泛分布于各类植物的根、茎、叶及果实中,具有价格低廉、来源广泛、生物相容性好等特点。单宁酸分子内含有大量酚羟基和酯基活性官能团,具有高化学反应活性。由于其特殊的分子结构——大量疏水芳香环和亲水酚羟基的存在,单宁酸还易与各种分子或基团形成氢键、静电、疏水和 π - π 堆叠等多种相互作用,在功能材料领域应用广泛。本文总结了近年来单宁酸在功能材料领域应用的研究进展,其中主要包括贵金属纳米材料制备、表界面功能化改性、功能微胶囊构筑和自组装材料制备等,并对基于单宁酸功能材料的研究前景进行了展望。

关键词:单宁酸; 功能材料; 表界面改性; 金属纳米颗粒

单宁酸,又名单宁、鞣酸、丹宁酸,是一种天然植物多元酚,属于可水解单宁,经水解可得到没食子酸(又名鞣酸)和葡萄糖,其分子是由一个葡萄糖内核通过酯键连接多个没食子酸二聚体组成,结构如图 1 所示。单宁酸广泛存在于植物的皮、壳、根、叶及果肉中,例如五倍子、石榴皮、茶、咖啡和漆树叶等。常温下为淡黄色至棕黄色粉末,在空气中易被氧化而颜色加深,可溶于水和乙醇,不溶于乙醚和氯仿。味极涩,有微量特殊气味,吸湿性较强^[1]。单宁酸因其广泛的来源,特殊的理化性质、生理活性,在制革、食品、医药、日化等工业中广泛应用而被人们所熟知,具有很高的利用价值^[2]。

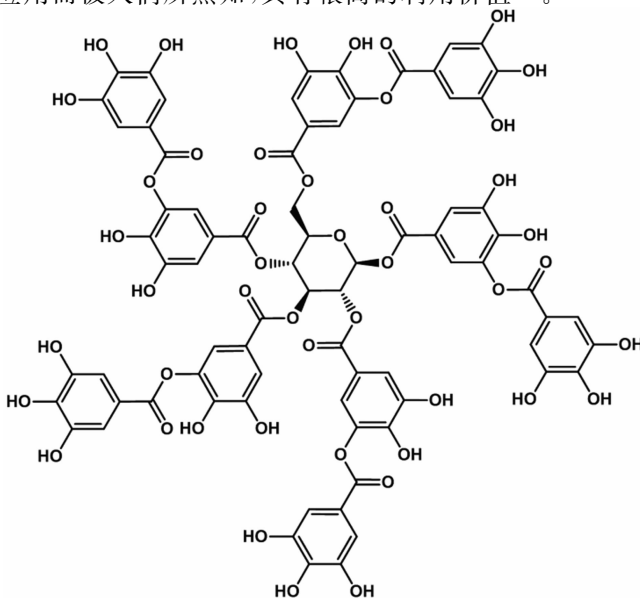


图 1 单宁酸的分子结构

Figure 1 Molecule structure of tannic acid

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.09.002

收稿:2017-06-12;修回:2017-07-05;

基金项目:国家自然科学基金(51522308,21421061);

作者简介:李冬冬(1990—),男,博士研究生,主要从事天然多酚功能材料的研究;

* 通讯联系人,E-mail: zhaoning@iccas.ac.cn;jxu@iccas.ac.cn.

单宁酸分子结构独特,生物相容性好,化学反应活性高,还可以和各种基团或分子形成不同形式的键合和相互作用,包括配位键、氢键、疏水相互作用、静电相互作用和 π - π 堆叠等。基于此,单宁酸在功能材料制备领域应用甚广。本文主要总结了单宁酸在贵金属纳米材料制备、表界面功能化改性、功能微胶囊构筑和自组装材料制备等方面的应用,并对单宁酸在功能材料制备方面的发展前景做了展望。

1 单宁酸的理化性质

苯酚结构(PhOH)为单宁酸分子的基础结构形式,如图 2 所示,因其诸多特殊的理化特性而赋予了单宁酸高反应活性。

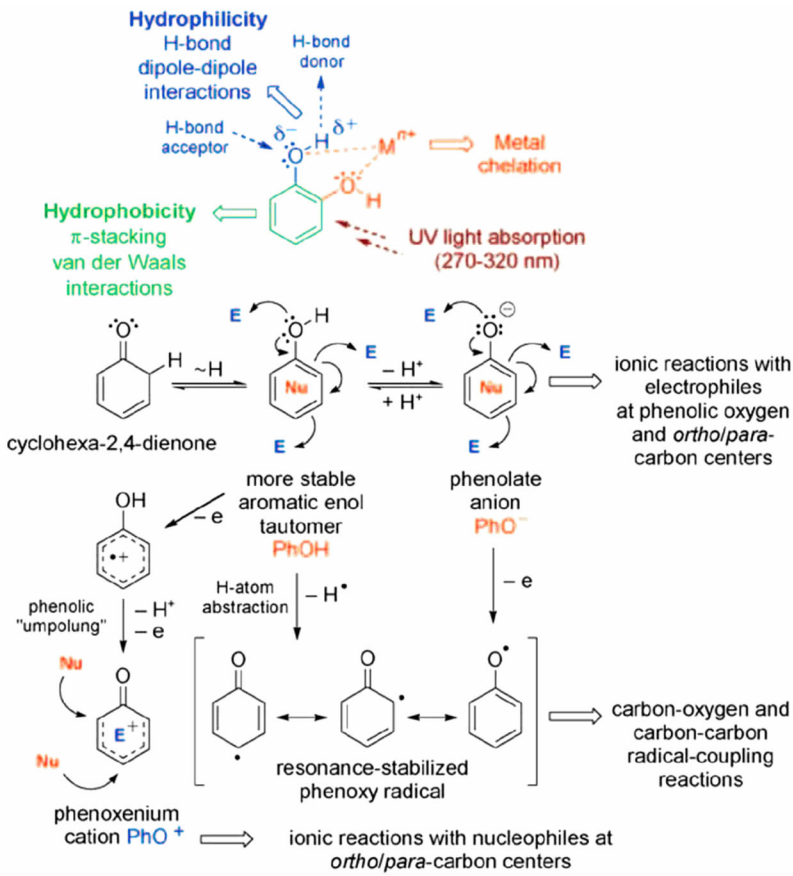


图 2 苯酚基础结构的化学反应活性

Nu 为亲核体,E 为亲电体^[3]。

Figure 2 Basic reactivities of the phenol functional group

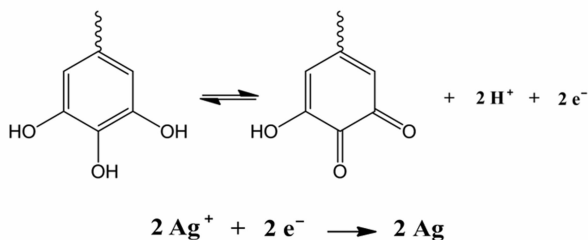
Nu=Nucleophile, E=Electrophile^[3].

单宁酸分子内的苯酚官能团既可作为氢供体,也可作为氢受体参与各种化学反应,使单宁酸具有相应的反应活性;由于苯酚上的酚羟基容易去质子化生成苯酚阴离子(PhO⁻),具有极大的亲核性,单宁酸可以作为氧或碳基亲核体参与各种离子反应^[3];苯酚结构内 O—H 键的离解能较低,只有 90kcal·mol⁻¹ 左右^[4],易均裂脱氢生成低活性的苯氧基自由基(PhO•),对环境其它活性自由基具有抑制作用,因此单宁酸还具有优异的抗氧化性;当苯环上存在两个及两个以上邻位酚羟基时,相邻的两个酚羟基能够以氧负离子的形式和金属离子配位,形成络合物沉淀,而单宁酸分子内含有大量的邻苯二酚和邻苯三酚结构,使其极易与金属离子发生螯合反应^[5];在中性或弱酸性条件下,苯酚结构还可以通过二电子转移脱氢偶联氧化过程生成(PhO⁺),这种离域稳定的阳离子中间体是一种很强的碳基亲电体,易与亲核体发生离

子反应。此外,由大量疏水芳香环和亲水多酚羟基组成的复合分子结构也使单宁酸易与各种分子或基团形成氢键相互作用、疏水相互作用和 π - π 堆叠(范德华作用力)等。值得一提的是,多酚结构在 270nm~320nm 波长处有很强的紫外吸收,并且在能量高、破坏力较大的远紫外区($\lambda_{\max}=263\text{nm}$, $\epsilon=8350$),吸收作用更为强烈^[6],从而赋予单宁酸紫外吸收性。

2 贵金属纳米材料调控制备

单宁酸分子内的邻位酚羟基对易失去两个电子氧化生成相应的醌,可作为还原剂还原金属离子生成纳米颗粒、纳米片等纳米材料。在酸性条件下,单宁酸还原性较弱,只能还原出银纳米线^[7],而在碱性条件下时,单宁酸的还原性会大大增强,可以迅速将硝酸银还原为银纳米颗粒^[8]。在还原过程中,酚羟基将电子提供给 Ag^+ ,使其还原成银原子,而氧化了的单宁酸分子会作为稳定剂包覆还原出来的银原子,之后银原子聚集成原子簇并最终生长成为银纳米片或纳米颗粒^[9]。具体的还原反应方程式如下所示:



单宁酸在水溶液中会部分水解为葡萄糖和没食子酸单元。其中,没食子酸在室温碱性条件下具有还原性,但是对所得纳米颗粒的稳定作用很弱,而葡萄糖在室温碱性条件下的还原性很弱,却是一种较好的纳米颗粒稳定剂,并且不同 pH 值对单宁酸的还原和稳定效果具有很大影响^[9]。

Yi 等^[10]用单宁酸同时作为还原剂和稳定剂,还原硝酸银溶液,制备了形貌各异、粒径为 50nm 到 500nm 不等的银纳米片(见图 3a)。该银纳米片的制备过程为无种子生长过程,在还原过程中,单宁酸可直接控制银纳米颗粒的各向异性生长,不需要加入任何其它表面活性剂或者封端剂,仅仅通过调整单宁酸浓度和反应液 pH 值就可轻易地调控所制备银纳米片的形貌和大小。Yang 等^[11]也用单宁酸还原硝酸银溶液,制备了不同大小银纳米颗粒(见图 3b)。在这一反应体系中,单宁酸同时作为还原剂和稳定剂,可有效调节纳米颗粒的成核和增长过程。同时,还研究了单宁酸与硝酸银的摩尔比、反应液的 pH 值和多次加料对所制备的银纳米颗粒大小的影响,发现所得银纳米颗粒粒径从 7nm 到 200nm 范围内可调,分布均匀。

单宁酸还可与还原剂联合使用,在反应体系中作为助还原剂和稳定剂,调控制备贵金属纳米材料。Fang 等^[12]用柠檬酸钠作为还原剂,单宁酸作为助还原剂,组合还原硝酸银溶液,制备了不同粒径和形貌的银纳米颗粒(见图 3c)。Puntes 等^[13]同样用柠檬酸钠作为主还原剂,少量的单宁酸作为助还原剂与稳定剂,通过动态控制纳米颗粒种子生长过程,制备了 3.5nm 到 10nm 大小、粒径均一、高度分散的金纳米颗粒(见图 3d)。这一系列金纳米颗粒材料粒径介于原子簇和纳米颗粒过渡态之间,有利于研究不同粒径对其光学性能的影响。

3 表界面功能化

3.1 基于螯合作用的表界面功能化

单宁酸的金属离子螯合性与其分子内存在的大量邻苯二酚(儿茶酚)基团和邻苯三酚(没食子酰基)基团有关,即只有存在至少两个邻位酚羟基,才会具有金属离子螯合性。植物体内单宁酸的金属离子螯合作用发生在生理 pH 值条件下,可形成不溶于水有色金属配位化合物、阻止金属氧化还原循环、阻碍金属之间相互反应等^[5],这对植物的颜色产生、金属离子养料(如钙、铁、铜、镁等离子)的循环和防金属毒害

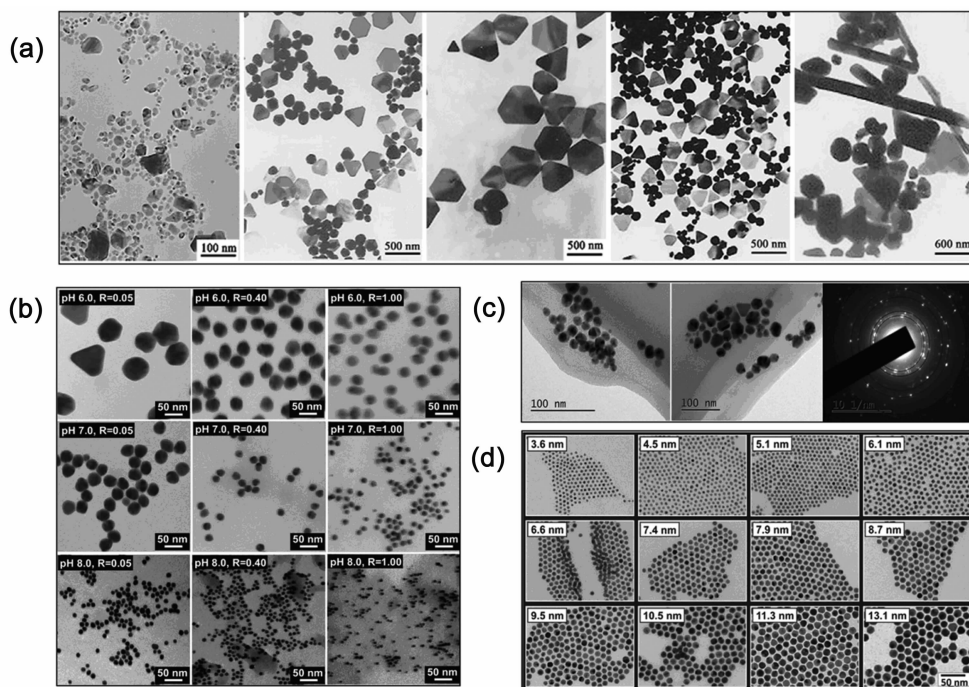


图 3 (a) 不同单宁酸浓度下还原的银纳米片^[10]; (b) 不同 pH 值下所制备的银纳米颗粒^[11]; (c) 柠檬酸钠和单宁酸组合还原体系所制备的银纳米颗粒^[12]; (d) 单宁酸作为助还原剂精确调控制备的粒径高度均一, 高度分散的金纳米颗粒^[13]。

Figure 3 (a) Ag nanosheet images with different concentration of TA^[10]; (b) Ag nanoparticles prepared under different pH and molar ratio of TA/AgNO₃^[11]; (c) Ag nanoparticles prepared by using the citrate and tannic acid as combined reducing agent^[12]; (d) Au nanoparticles prepared by using the TA as stabilizing agent^[13].

等都具有很重要的生理学意义^[3]。

Caruso 等^[14]用单宁酸作为有机配体, Fe³⁺作为无机交联剂, 首次提出了一种简单、快速的表界面改性方法, 即通过一步法在各种基底材料表面组装高强度配位化合物薄膜(见图 4a)。由于单宁酸分子内含有大量的邻苯二酚和邻苯三酚基团, 易于与各种材料表面发生氢键、疏水和 π - π 堆叠等相互作用, 对各种基底材料都具有强的粘附性。在配位化合物膜的形成过程中, 单宁酸首先粘附于基底表面, 而后 Fe³⁺引发配位反应, 进而交联成膜。由于多价配位键的形成会受 pH 值影响, TA-Fe 络合表面改性具有 pH 依赖性。将不同形貌的模板经 TA-Fe 络合包覆后, 再刻蚀掉基底模板, 则可制备出具有 pH 响应性且生物相容性好的微胶囊。这种表界面改性方法具有优异的普适性, 同时, 单宁酸分子高的化学反应活性可大大拓展表面的后续功能化空间。之后, Caruso 等^[15]又系统研究了单宁酸和各种金属离子的螯合作用(见图 4b), 大大拓展了这一表面功能化改性方法的应用前景。

作者课题组利用 TA-Fe 改性氮化硼纳米片, 然后再借助表面单宁酸的金属离子螯合作用和还原性, 在表面原位还原出致密均匀的银纳米颗粒, 制备出了氮化硼/银纳米杂化材料^[16](见图 5a)。整个过程在室温水溶液下进行, 简单高效, 绿色环保, 所制得的杂化材料在催化还原 4-硝基苯酚的反应中表现出优异的催化活性。Shi 等^[17]利用 TA-Fe 改性三聚氰胺海绵, 改性后的海绵表面含有大量酚羟基, 再接枝 1-十二硫醇后制备出超疏水三聚氰胺海绵(见图 5b), 能够吸附自身 69 倍~176 倍重量的油或有机溶剂。结合三聚氰胺海绵高强、防火的特性, 所制得的材料可广泛应用于油水分离、海洋防污等领域。

Su 等^[18]利用 TA-Fe 改性聚醚砜纳滤膜(见图 6a)。整个反应过程不需要有机溶剂, 简单、绿色、高效。由于改性后表面存在的单宁酸具有优异抗氧化性, 所制得的改性纳滤膜也表现出良好的抗氧化能力, 可以长时间浸泡在次氯酸钠溶液中而不影响膜的截留性能。Ozawa 等^[19]利用 TA-Fe 改性氧化石墨

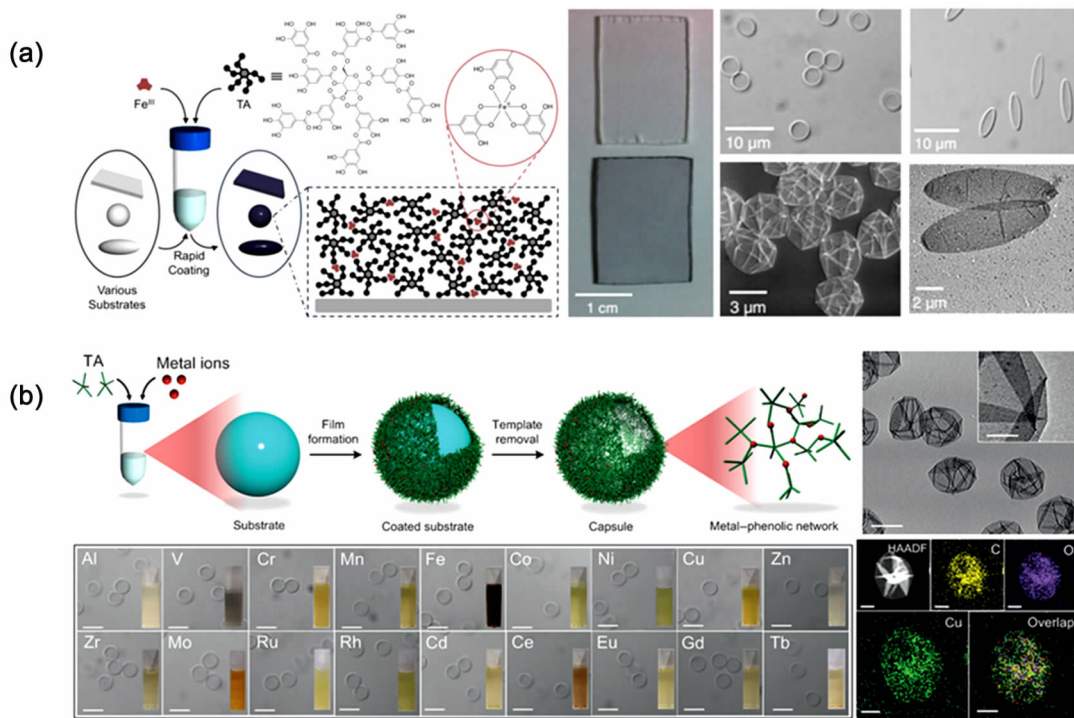


图 4 (a) 单宁酸和 Fe^{3+} 络合一步法制备配位化合物薄膜用于表面改性和胶囊制备^[14];

(b) 单宁酸和不同金属离子制备配位化合物薄膜胶囊^[15]

Figure 4 (a) Schematic illustration of the one-step assembly of coordination complexes on a range of substrates^[14];

(b) Complexation of tannic acid with different metal ions^[15]

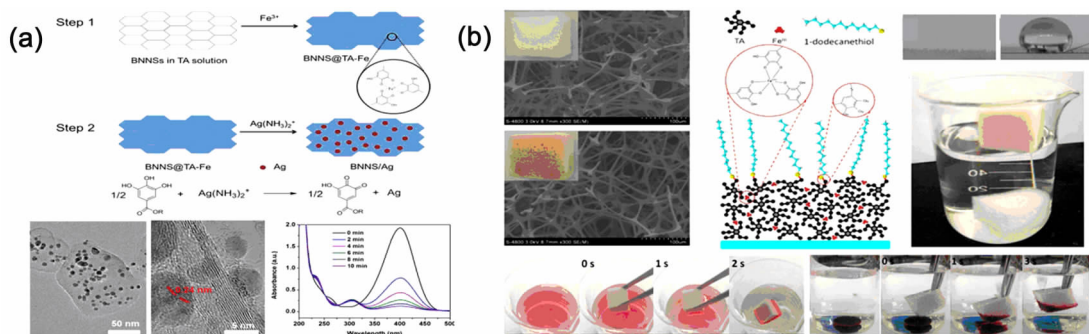


图 5 (a) 氮化硼/银纳米杂化材料^[16]; (b) 单宁酸和 Fe^{3+} 络合表面改性制备超疏水海绵^[17]

Figure 5 (a) Illustration of modification of BNNSs and in situ formation of Ag nanoparticles^[16];

(b) Fabrication of a superhydrophobic, fire-resistant, and mechanical robust sponge^[17]

烯,由于多重氢键的相互作用、铁离子和氧化石墨烯表面羟基与羧基的配位作用以及单宁酸和氧化石墨烯间弱的 $\pi-\pi$ 堆叠相互作用,大大增强了 TA-Fe 膜和氧化石墨烯表面的亲和性。改性后石墨烯纳米片易分散,表面活性高,利于后续的功能化处理(见图 6b)。

3.2 基于共价化学反应表面功能化

单宁酸分子内有大量的邻位酚羟基结构,经氧化后所形成的邻苯醌结构具有很高的化学反应活性,易与巯基、胺基等发生迈克尔加成或席夫碱反应形成共价键。Xu 等^[20]报道了利用单宁酸与二乙烯三胺反应改性微滤膜的方法(见图 7a)。单宁酸与二乙烯三胺分子内的胺基发生化学反应,沉积于膜表面形成共价键交联的改性涂层,大大提高了微滤膜对水的浸润性和水通量。由于单宁酸对各种基底都具有较

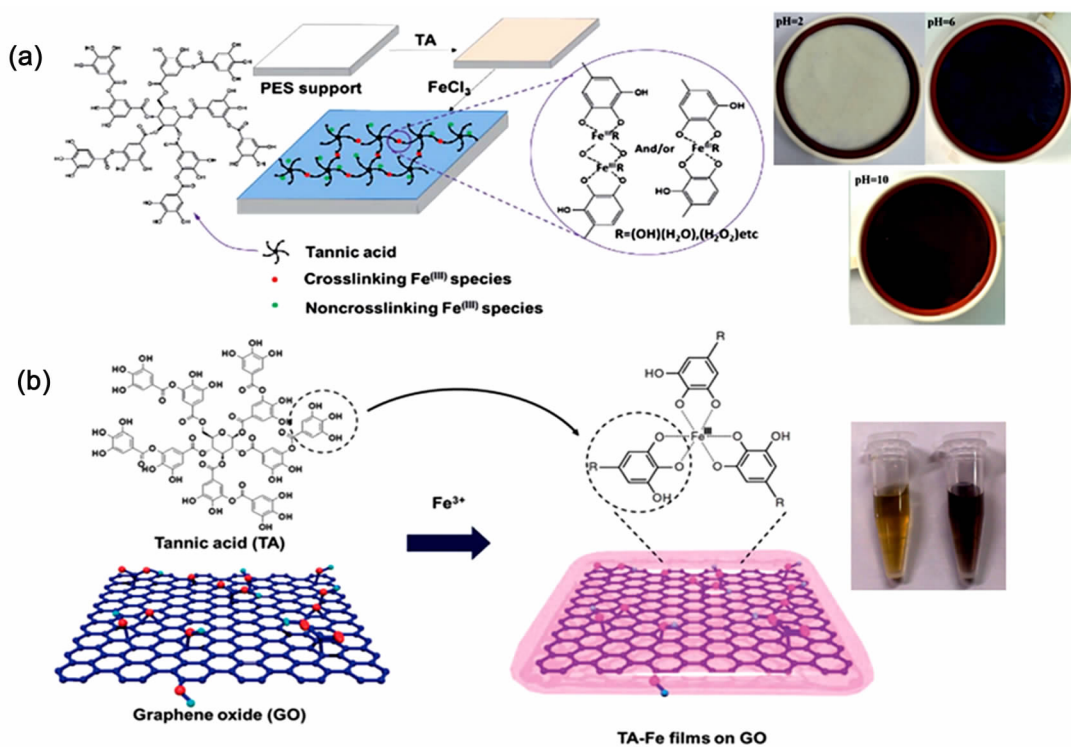


图 6 (a) 单宁酸和 Fe^{3+} 整合改性制备抗氧化纳滤膜^[18]; (b) 单宁酸和 Fe^{3+} 整合改性氧化石墨烯纳米片^[19]

Figure 6 (a) Schematic description of the preparation of antioxidant nanofiltration membranes^[18];

(b) Fabrication of a superhydrophobic, fire-resistant, and mechanical robust sponge^[19]

好的粘附性,使用该方法还可改性聚丙烯、聚四氟乙烯和聚偏氟乙烯等各种商品化的疏水微滤膜,并且改性后的膜表面无颗粒聚集,颜色几乎无变化,涂层稳定性好强度高。Lee 等^[21]将经单宁酸改性后的氧化石墨烯抽滤成膜,然后用聚乙烯亚胺(PEI)进行交联,制备共价交联的氧化石墨烯薄膜(见图 7b)。PEI 分子内大量的胺基可以和单宁酸分子内氧化的邻苯醌结构发生迈克尔加成或席夫碱反应,生成 C—N 键,也可以和氧化石墨烯表面的环氧基发生加成反应,产生共价键。共价交联的结果是薄膜内形成稳定的层状结构,同时,由于氧化石墨烯表面的单宁酸具有金属离子螯合能力和抗菌性,所制备的薄膜结构稳定,并且具有选择性离子传导特性和一定的抗菌性。

与两组分共价反应表界面改性体系不同的是,单一的单宁酸分子也可以通过自氧化偶联,在基底表面形成均匀包覆层,实现材料的表界面改性。Messersmith 等^[22]系统研究了各种天然植物多酚后发现,在较高浓度的盐溶液(0.6 M NaCl, pH 7.8)和有足够溶解氧的条件下,单宁酸能够自发沉积在各种材料表面形成包覆层。作者认为有两点原因可以解释包覆层的形成:一是单宁酸在氧化后会发生偶联低聚,降低了其在溶液内的溶解性;二是由于单宁酸分子内含有大量的邻苯二酚和邻苯三酚基团,对各种材料表面都具有高的粘附性,利于低聚物在材料表面的附着沉积^[23]。这两方面的共同作用,最终使单宁酸能够在基底表面形成无色透明粘附层,在单宁酸浓度为 2mg/mL 时,涂层厚度可达 65nm(见图 7c)。

Shi 等^[24]在 pH 为 8 的 Tris-HCl 缓冲溶液内自氧化偶联单宁酸包覆碳酸钙微球模板,之后刻蚀掉模板,制备出不同壳厚的微胶囊(见图 7d)。单宁酸氧化后生成的邻苯醌结构具有很高的反应活性,可使单宁酸通过偶联反应生成低聚物,又由于单宁酸固有的高表面粘附性,低聚物会沉积包覆在碳酸钙模板表面。然而,直接沉积形成的涂层内,低聚物间相互作用力较弱(只有氢键相互作用和 π - π 堆叠),通过 PEI 交联,引入共价键,则可大大增强包覆膜的强度。通过调整单宁酸的浓度,可制备出 $257 \pm 20\text{nm}$ 到 $486 \pm 46\text{nm}$ 的不同壳厚的微胶囊。

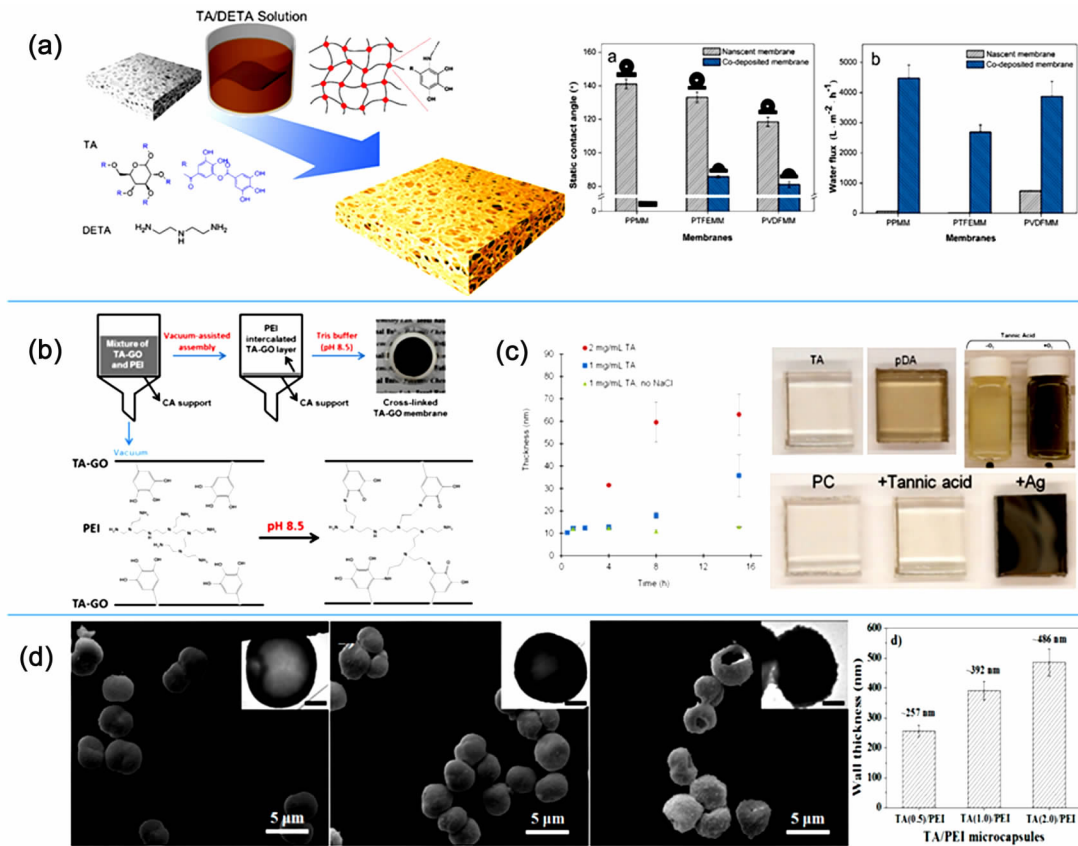


图 7 (a) 单宁酸和二乙烯三胺共价交联改性疏水微滤膜^[20]; (b) PEI 共价交联制备氧化石墨烯膜^[21];
(c) 单宁酸自氧化沉积改性^[22]; (d) 不同浓度单宁酸经自氧化偶联制备的不同壳厚微胶囊^[24]

Figure 7 (a) Co-deposition of tannic acid and diethylenetriamine for modification of hydrophobic polymer membranes^[20];
(b) Schematic illustrations of the preparation of cross-linked TA-GO membrane^[21]; (c) Colorless multifunctional coatings prepared by oxidation deposition of TA^[22]; (d) SEM and TEM images of TA/PEI microcapsules prepared with different TA concentrations^[24]

4 功能微胶囊组装

单宁酸分子内不含有羧基,因此不是真正的有机酸,但是酚羟基易离子化,使其具有酸性。基于静电相互作用,Lvov 等^[25]用单宁酸与阳离子聚电解质层层自组装(Layer-by-layer self-assembly, LbL)制备了微胶囊。单宁酸分子内大量酚羟基的离子化使其表面带负电,因此可以作为带负电的组装单元和带正电的聚合物(如带氨基的聚电解质)反应(见图 8a)。作者使用两种强度不同的阳离子聚电解质——强阳离子聚电解质聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)和弱阳离子聚电解质聚烯丙基胺(PAH),通过 LbL 方法组装了微胶囊。研究发现,强阳离子聚电解质组装的胶囊强度高,不易溶解,渗透性差,并且由于 pH 值对组装过程和胶囊分解过程都具有很大影响,所制备的微胶囊具有 pH 响应渗透性和优异的稳定性。对于异硫氰酸荧光素(FITC)标记的低分子量葡聚糖,在 pH 值为 5 到 7 之间时,其渗透性最低,而 pH 值较高和较低时,均表现出高渗透性。

单宁酸分子内含有大量的酚羟基,有利于多重氢键的形成,因此,单宁酸也可以和非离子型聚合物通过氢键相互作用层层自组装微胶囊。Tsukruk 等^[26]基于氢键相互作用,用单宁酸与三种中性聚合物,如聚 N-乙烯基吡咯烷酮(PVPON)、聚 N-乙烯基己内酰胺(PVCL)和聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM),组装制得了 pH 响应微胶囊(见图 8b)。研究发现,增加中性聚合物的分子量或者增强聚合物与单宁酸间的

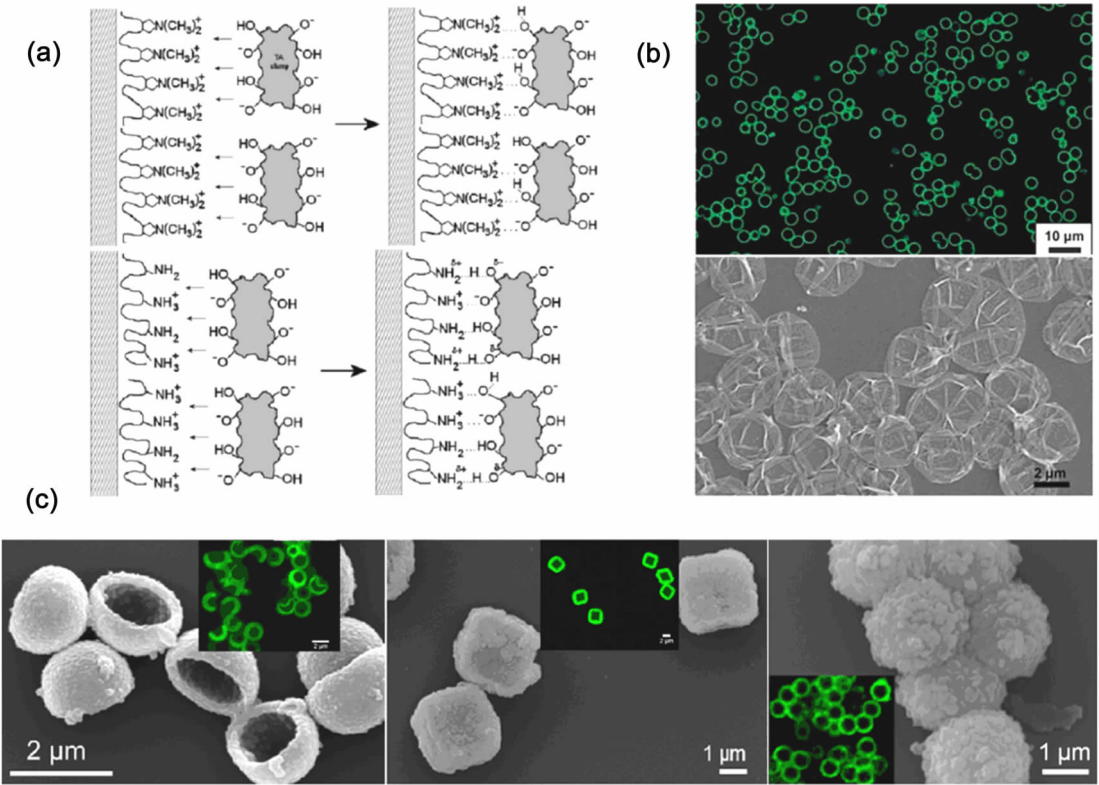


图 8 (a) 单宁酸和阳离子聚电解质 PDPA 和 PAH 的键合模型^[25]; (b) 单宁酸和非离子型聚合物基于氢键自组装的微胶囊^[26]; (c) 微胶囊经干燥后制备的半球形、方形和球形胶囊壳^[28]

Figure 8 (a) Possible bond formation models of polyamine-tannic acid interaction in LbL films for PDPA and PAH^[25]; (b) Microcapsules based on hydrogen-bonded tannic acid layer-by-layer assemblies^[26]; (c) The hemispherical, cubical and spherical microparticles^[28]

氢键相互作用强度(即使用不同的聚合物组装),可以增加微胶囊的壳厚和胶囊表面光滑度。所组装的微胶囊在 pH 值为 2 到 10 之间都具有优异的稳定性,且具有 pH 值响应渗透性;当 pH 在弱酸性 6 到碱性 9 之间时,胶囊对葡聚糖的渗透性较低,并且仅通过改变聚合物的分子量就可改变组装的胶囊的厚度,从而改变渗透性。

Kharlampieva 等^[27]用单宁酸与聚 N-乙烯基吡咯烷酮(PVPON)基于氢键相互作用组装出微胶囊,并研究了单宁酸离子化,pH 值和盐溶液浓度(离子强度)对成膜性和胶囊稳定性的影响。在盐溶液浓度低时,单宁酸离子化程度增加不利于膜厚增加,而在高盐溶液浓度下,增加单宁酸的离子化程度有利于膜厚度增加。所制得的微胶囊在 pH 值为 5 到 7.4 之间稳定性很好,可有效地包覆抗癌药物,并具有盐溶液浓度响应和 pH 响应渗透性。他们还将基于氢键组装的聚 N-乙烯基吡咯烷酮/单宁酸多重胶囊(PVPON/TA)_n 进行干燥,制备了球形、半球形和立方体形胶囊空壳^[28](见图 8c)。研究发现,微胶囊的组装层数、刚性、大小和 PVPON 的分子量都会对最终干燥后所制得的空壳形貌产生影响。当胶囊组装层数在 15~20 层时,球形胶囊经干燥后可得到半球形的空壳;胶囊组装层数大于 25.5 层时,干燥后可维持胶囊的原始三维形状;组装层数为 5.5 层,粒径为 2 μm 的胶囊,刚性提高 17 倍后干燥才能维持胶囊原始三维形状,达到组装层数为 25.5 层的相同效果。制备的中空胶囊无细胞毒性,且都可再分散于水溶液中。这一制备微胶囊的方法操作简单,且胶囊的形貌、壁厚均可控。

5 自组装材料

选取合适的两亲性聚合物,以疏水相互作用、静电相互作用或其它非共价相互作用作为组装动力,可组装出特定的聚合物微纳结构。然而,不明确的毒性限制了聚合物基微纳米材料的临床应用。由于单宁酸具有良好的生物相容性,Nando 等^[29]用组氨酸基聚合物 N-组氨酸缩水甘油醚与单宁酸自组装,分子间的氢键和 π - π 相互作用为自组装提供动力,制备了具有良好生物相容性的亲水环形聚合物胶囊(见图 9a),将这种材料涂覆于导尿管后,可以有效减少尿路病原体的粘附,延长导尿管的使用时间。Hamley 等^[30]利用两亲性普朗尼克嵌段共聚物 Pluronic P123 与单宁酸自组装制备了纳米颗粒“乳脂体”(Emulsomes)。普朗尼克嵌段共聚物内的聚环氧乙烷链段和单宁酸的多重氢键作用会打破凝胶的有序

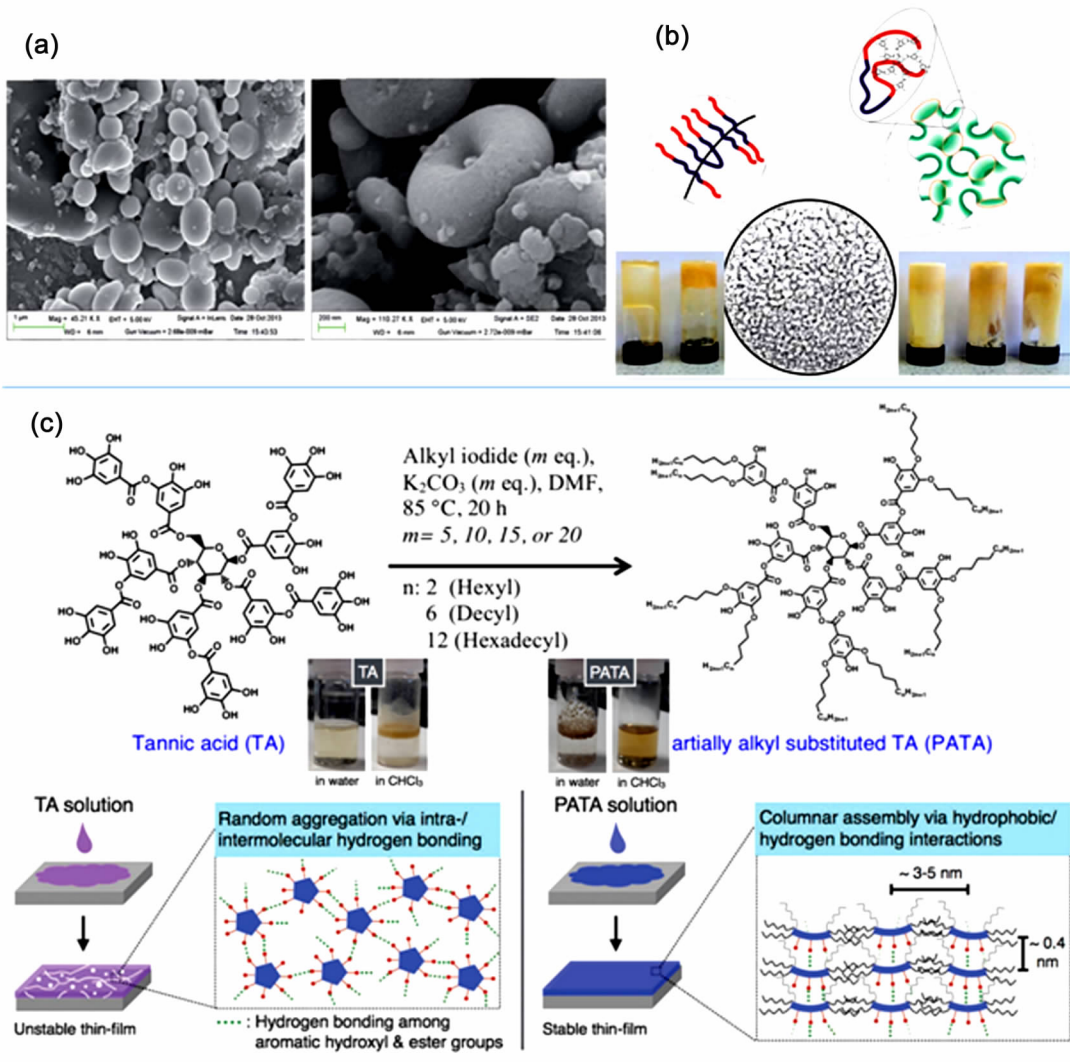


图 9 (a) N-组氨酸缩水甘油醚与单宁酸自组装制备的亲水环形聚合物胶囊^[29]; (b) 外部包覆一层普朗尼克嵌段共聚物, 内部具有双连续结构的“乳脂体”模型及不同单宁酸浓度下样品的“珠光效应”^[30]; (c) 烷基取代单宁酸(PATA)的制备方法和滴涂法改性示意图^[31]

Figure 9 (a) FE-SEM images obtained from GHEP self-assembled with tannic acid and their enlarged view^[29]; (b) Model of emulsome structure and the images of the obtained samples^[30]; (c) Chemical modification of tannic acid and the schematic illustration of possible molecular assembly of TA and PATA during thin-film formation on solid surfaces^[31]

结构,生成外部由普朗尼克嵌段共聚物包覆,内部具有双连续结构的单分散纳米球。在特定的单宁酸浓度下,乳滴内部的特殊结构对光会有选择性散射作用,使所制备的材料呈现出“珠光效应”(见图 9b)。结合单宁酸良好的生物相容性、抗菌性和抗氧化性,这种“乳脂体”在生物医学领域和个人护理产品制备领域具有特殊的应用前景。

单宁酸可发生多种衍生化反应,Naito 等^[31]利用单宁酸的醚化反应,在单宁酸分子内接枝线性烷基链,制备出烷基取代单宁酸(PATA)(见图 9c),通过精确调控烷基链的接入量和所接烷基链长度,可使所制得的 PATA 表现出疏水性,溶于各种有机溶剂。同时,PATA 分子在液相内易于形成由疏水烷基链环绕亲水 TA 内核组成的盘状结构,这一独特的两亲性结构会使 PATA 在有机溶剂内自组装成纤维。通过简单的滴涂法,PATA 可在各种基底表面形成均匀无缺陷的纤维膜,而 TA 分子由于分子间氢键作用只能形成不稳定的颗粒。经极化测试发现,用 PATA 滴涂法处理的镁合金基底的腐蚀电流密度只有 $10^{-5} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \sim 10^{-9} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,远低于未处理的基底($50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$),并且十烷基取代的 PATA 对基底表面粘附性最强,抗腐蚀效果最好。这种简单滴涂改性还可赋予基底优异的抗菌性,在表界面功能化领域具有重要应用前景。

6 其它功能材料制备

单宁酸作为一种植物提取物,具有良好的生物相容性,既可与天然高分子壳聚糖反应,用于交联壳聚糖膜,提高膜的强度、降低膜的水渗透性^[32,33],还可与明胶分子反应,提升明胶膜的强度、热稳定性和防潮性能^[34~36]。因其具有金属离子螯合作用,单宁酸还可用于制备重金属吸附材料,如单宁酸改性多壁碳纳米管^[37]和单宁酸改性活性炭^[38,39]等。

7 展望

单宁酸自然资源丰富,可循环再生,是一种环境友好天然材料,在功能材料制备方面具有重要的研究价值和应用前景。针对单宁酸的高化学反应活性和良好的生物相容性,未来在生物医用功能材料领域将会具有更加广阔的应用前景。针对单宁酸易发生碘化、醚化、酯化、酰基化和偶氮化等各种衍生化反应的特点,通过衍生化反应对单宁酸进行共价修饰,将大大拓展单宁酸在功能材料制备领域的应用范围。充分利用单宁酸的各种生理活性、紫外吸收特性、与生物大分子的高反应活性,可赋予材料更多元化的功能。可以预见,随着人们对植物多酚类物质研究的逐渐深入,单宁酸的应用价值将不断被开发出来,而生物材料材料的广泛应用,必将减少环境污染,推动建设绿色地球美好家园。

参考文献:

- [1] 马志红, 陆忠兵, 石碧. 天然产物研究与开发, 2003, 15(1): 87~91.
- [2] 石闪闪, 何国庆. 食品工业科技, 2012, 33(4): 410~416.
- [3] Quideau S, Deffieux D, Douat-Casassus C, Pouységu L. Angew Chem Int Ed, 2011, 50(3): 586~621.
- [4] Wayner D D M, Luszyk E, Page D, Ingold K U, Mulder P, Laarhoven L J J. J Am Chem Soc, 1995, 117(34): 8737~8744.
- [5] Andjelkovic M, Van Camp J, De Meulenaer B, Depaemelaere G, Socaciu C, Verloo M, Verhe R. Food Chem, 2006, 98(1): 23~31.
- [6] Harborne J B, Williams C A. Phytochemistry, 2000, 55(6): 481~504.
- [7] Tian X L, Li J, Pan S L. J Nanopart Res, 2009, 11(7): 1839~1844.
- [8] Sivaraman S K, Elango I, Kumar S, Santhanam V. Curr Sci, 2009, 97(7): 1055~1059.
- [9] McDonald M, Mila I, Scalbert A. J Agric Food Chem, 1996, 44(2): 599~606.
- [10] Yi Z, Li X B, Xu X B, Luo B C, Luo J S, Wu W D, Yi Y G, Tang Y J. Colloid Surface A, 2011, 392(1): 131~136.
- [11] Cao Y Z, Zheng R F, Ji X H, Liu H, Xie R G, Yang W S. Langmuir, 2014, 30(13): 3876~3882.
- [12] Cheng Y L, Wang F, Fang C Q, Su J, Yang L. J Alloys Compd, 2016, 658: 684~688.

- [13] Piella J, Bastus N G, Puntès V. *Chem Mater*, 2016, 28(4): 1066~1075.
- [14] Ejima H, Richardson J J, Liang K, Best J P, van Koeveden M P, Such G K, Cui J, Caruso F. *Science*, 2013, 341(6142): 154~157.
- [15] Guo J, Ping Y, Ejima H, Alt K, Meissner M, Richardson J J, Yan Y, Peter K, von Elverfeldt D, Hagemeyer C E, Caruso F. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2014, 53(22): 5546~5551.
- [16] Shen H, Duan C T, Guo J, Zhao N, Xu J. *J Mater Chem A*, 2015, 3(32): 16663~16669.
- [17] Huang S, Li X, Jiao Y, Shi J. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(6): 1842~1848.
- [18] Fan L, Ma Y Y, Su Y L, Zhang R N, Liu Y A, Zhang Q, Jiang Z Y. *RSC Adv*, 2015, 5(130): 107777~107784.
- [19] Ozawa H, Haga M A. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(14): 8609~8613.
- [20] Zhang X, Ren P F, Yang H C, Wan L S, Xu Z K. *Appl Surf Sci*, 2016, 360(Part A): 291~297.
- [21] Lim M Y, Choi Y S, Kim J, Kim K, Shin H, Kim J J, Shin D M, Lee J C. *J Membr Sci*, 2017, 521: 1~9.
- [22] Sileika T S, Barrett D G, Zhang R, Lau K H A, Messersmith P B. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 52(41): 10766~10770.
- [23] Lee H, Scherer N F, Messersmith P B. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103(35): 12999~13003.
- [24] Zhang S H, Jiang Z Y, Wang X L, Yang C, Shi J F. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(35): 19570~19578.
- [25] Shutava T, Prouty M, Kommireddy D, Lvov Y. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2850~2858.
- [26] Kozlovskaya V, Kharlampieva E, Drachuk I, Cheng D, Tsukruk V V. *Soft Matter*, 2010, 6(15): 3596~3608.
- [27] Liu F, Kozlovskaya V, Zavgorodnya O, Martinez-Lopez C, Catledge S, Kharlampieva E. *Soft Matter*, 2014, 10(46): 9237~9247.
- [28] Chen J, Kozlovskaya V, Goins A, Campos-Gomez J, Saeed M, Kharlampieva E. *Biomacromolecules*, 2013, 14(11): 3830~3841.
- [29] Mahata D, Mandal S M, Basak A, Nando G B. *RSC Adv*, 2015, 5(85): 69215~69219.
- [30] Dehsorkhi A, Castelletto V, Hamley I W, Harris P J F. *Soft Matter*, 2011, 7(21): 10116~10121.
- [31] Payra D, Naito M, Fujii Y, Nagao Y. *Chem Commun*, 2016, 52(2): 312~315.
- [32] Rivero S, Garcia M A, Pinotti A. *Carbohydr Polym*, 2010, 82(2): 270~276.
- [33] Rivero S, Garcia M A, Pinotti A. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(1): 492~499.
- [34] Strauss G, Gibson S A. *Food Hydrocolloids*, 2004, 18(1): 81~89.
- [35] Pena C, de la Caba K, Eceiza A, Ruseckaite R, Mondragon I. *Bioresour Technol*, 2010, 101(17): 6836~6842.
- [36] Zhang X Q, Do M D, Casey P, Sulistio A, Qiao G G, Lundin L, Lillford P, Kosaraju S. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(11): 6809~6815.
- [37] Tong S S, Zhao S J, Zhou W H, Li R G, Jia Q. *Microchimica Acta*, 2011, 174(3): 257~264.
- [38] Ucer A, Uyanik A, Aygun S F. *Sep Purif Technol*, 2006, 47(3): 113~118.
- [39] Li W G, Gong X J, Li X, Zhang D Y, Gong H N. *Bioresour Technol*, 2012, 113: 106~113.

Progress in the Application of Tannic Acid to the Functional Materials

LI Dong-dong, CAI Chao, YANG Meng, ZHAO Ning*, XU Jian*

(Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Tannic acid (TA) is one of the plant polyphenolic compounds which can be widely found in plant roots, stems, leaves and fruits. TA belongs to the family of hydrolysable tannins and has many advantages such as low cost, wide source, good biocompatibility and so on. With abundant hydroxyl groups and ester groups TA possesses high chemical reactivity. Due to the special molecular structure-the hydrophobic planar aromatic nucleus and the hydrophilic hydroxy substituent, TA can interact with the various groups and molecules to form hydrogen bonds, hydrophobic interactions, electrostatic interactions and π -stacking (van der Waals) interactions. Over the past few years, TA has been widely applied in functional materials. In this paper, the latest developments on TA-based functional materials, involved with metal nanomaterials, surface modification, microcapsules and self-assembly materials are reviewed. Besides, the outlook for future potentials of TA-based functional materials is proposed in the end of this review.

Key words: Tannic acid; Functional materials; Surface modification; Metal nanoparticles