

纳米甲壳素的制备、改性及应用研究进展

孙绪兵,杜京城,由耀辉*

(内江师范学院 化学化工学院,内江 641100)

摘要:甲壳素是一种天然高分子化合物,具有来源广、可降解、生物相容、无毒和低抗原性等性质,但由于不溶于水和大多数有机溶剂,使其应用受到限制。由甲壳素制备的纳米甲壳素(甲壳素纳米晶须和甲壳素纳米纤维)能够在水中形成稳定均匀分散液,不仅具有甲壳素的性质,还有高长宽比、高表面积、低密度等性质,在其表面的羟基、N-乙酰基以及残留的胺基还可化学改性。本文综述了纳米甲壳素的制备,包括盐酸酸解、机械处理、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)氧化、静电纺丝、溶解再生和脱 N-乙酰基法,介绍了纳米甲壳素化学改性以及在增强、吸附和生物活性等方面应用。

关键词:甲壳素纳米晶须;甲壳素纳米纤维;制备;改性;应用

甲壳素(chitin)是自然界中产量仅次于纤维素存在的第二大天然高分子化合物,每年的产量大约是 $10^{10} \sim 10^{11}$ t,是由 N-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖以 β -1,4 糖苷键形式连接而成氨基多糖,化学名为 β -(1 \rightarrow 4)-2-乙酰胺基-2-脱氧-D-葡萄糖^[1]。天然甲壳素具有较高的结晶度,已经发现存在有 α 、 β 、 γ 三种形式^[2],其中具 α -甲壳素主要存在于节肢动物的角质层和蘑菇的细胞壁,由两条反向平行链组成,并且具有强烈的分子间氢键,是最主要和最稳定的存在形式。 α -甲壳素是以微纤方式排列嵌入蛋白质基体中,微纤的直径为 2.5nm~2.8nm,节肢动物的角质层甲壳素微纤直径为 25nm^[3]。

虽然甲壳素具有来源广、可降解、生物相容、无毒和低抗原性等性质,但由于不溶于水和大多数有机溶剂,以沉淀形式存在,限制其应用。而纳米尺寸的甲壳素能够均匀分散在水中,分散液易处理和成型,因此可以通过适当的化学或物理处理由甲壳素制备纳米尺寸甲壳素,简称为纳米甲壳素,包括甲壳素纳米晶须和甲壳素纳米纤维。甲壳素纳米晶须通常具有的尖点棒状或杆状形态和小尺寸(宽为 5nm~80nm,长为 50nm~800nm),甲壳素纳米纤维具有长且相互缠绕的网状形态和大尺寸(宽 10nm~100nm、长几 μ m),甲壳素纳米晶须的结晶度比甲壳素纳米纤维高,长宽比比甲壳素纳米纤维小^[4],如图 1 所示。纳米甲壳素不仅具有甲壳素的性质,同时还具有高长宽比、高表面积、低密度等性质,因此纳米甲壳素可以用于聚合物增强、食品包装、水处理、药物载送和组织工程等,同时在其表面还有羟基、N-乙酰基以及残留的胺基,因此还可以进行化学改性。本文综述了纳米甲壳素的制备、化学改性以及应用。

1 纳米甲壳素的制备

一般来说,纳米甲壳素的制备包括两步:一是提纯甲壳素,主要包括碱(KOH 或 NaOH)除蛋白质、酸(HCl)除碳酸钙和(CH₃CH₂OH、CH₃COCH₃ 或 NaClO₃ 等)除色素以及脂类^[2,5];二是使甲壳素纳米化,包括盐酸酸解、TEMPO 氧化、溶解再生、机械处理、静电纺丝和脱 N-乙酰基等。

1.1 盐酸酸解法

盐酸酸解法主要是用来制备甲壳素纳米晶须。甲壳素是半结晶聚合物,存在结晶区和非晶区,根据甲壳素结晶部分与非晶部分在酸解时具有不同的动力学,非晶部分的溶胀和酸解比结晶部分快,因此非晶部分先被酸解,剩下的高度结晶区域在 3mol/L HCl 下胺基葡萄糖单元 C2 胺基阳离子静电斥力或超

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.08.008

收稿:2015-11-24;修回:2015-12-07;

基金项目:四川省教育厅项目(15CZ0026);

作者简介:孙绪兵(1982-),男,硕士研究生,研究方向为水溶性高分子材料及改性,E-mail:37591174@qq.com

* 通讯联系人,E-mail:allenyouyaohui@163.com.

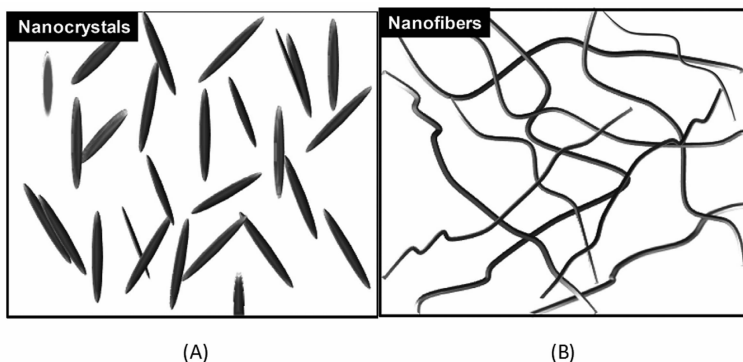


图1 甲壳素纳米晶须(A)和甲壳素纳米纤维(B)形态图^[4]

Figure 1 Schematic of chitin nanocrystals(A) and chitin nanofibers(B) morphologies^[4]

声或其它剪切力作用下得到甲壳素纳米晶须^[2,6,23~33]。

1.2 机械处理法

机械处理制备法主要用来制备甲壳素纳米纤维。在酸性条件或中性条件下,将湿态或干态的甲壳素通过超声、粉碎、研磨、高压均质、高压水射流处理等或将几种相结合来使甲壳素纳米纤维化^[5,7~11,35~40]。

在酸性条件下,湿态甲壳素结构单元中C2上少量的胺基被质子化成阳离子,产生静电斥力破坏甲壳素分子间的氢键,通过机械处理使甲壳素纳米化。Ifuku等^[7]将纯化后湿态甲壳素分散到水中形成质量分数为1%的分散液,添加乙酸使pH为3,粉碎研磨处理制备甲壳素纳米纤维。

通常情况下,甲壳素在提纯后干燥过程会使纤维之间形成强的氢键,这些氢键会使纳米纤维化过程变困难,因此在制备纳米纤维必须在提纯后保持湿态,这不利于甲壳素纳米纤维商业应用。Ifuku等^[8]将纯化后干燥的蟹壳粉末分散在水中形成质量分数1%的溶液,添加乙酸使pH为3,使用搅拌机进行粗略的粉碎,然后研磨使甲壳素纳米化。该方法具有来源稳定、储存方便、运输成本低等优点。

在酸性条件下制备的甲壳素纳米纤维均匀稳定分散在水中,但是由于粘度高,要完全从甲壳素纳米纤维悬浮液中除酸非常困难,导致其在对酸敏感的材料应用受到限制,例如生物材料、纳米复合材料和电子设备等。因此有必要在中性条件下使甲壳素纳米纤维化扩大其应用。在中性条件下,Ifuku等^[9]在湿态下直接粉碎研磨处理、Lu等^[10]直接采用超声处理、Salaberria等^[11]通过高速分散、超声、多次动态高压均质处理,制得甲壳素纳米纤维。

1.3 TEMPO 氧化法

该法既可以制备甲壳素纳米晶须,又可以制备甲壳素纳米纤维。TEMPO体系是指2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)/NaBr/NaClO体系,NaClO是体系中主氧化剂,先与NaBr反应生成NaBrO,生成的NaBrO将TEMPO氧化生成亚硝鎓离子,在pH为10的水溶液中通过控制NaClO的用量,甲壳素非晶部分被亚硝鎓离子氧化成溶于水的多糖醛酸,而结晶部分表面C6羟基被子氧化成羧酸或羧酸盐,得到不溶于水的表面含阴离子甲壳素,在机械力作用下依靠静电斥力或渗透作用形成稳定的纳米甲壳素悬浮液^[12,13]。

1.4 溶解再生法

该法既可以制备甲壳素纳米晶须,又可以制备甲壳素纳米纤维。将难溶于水和一般溶剂的甲壳素溶解到特殊溶剂中,如1-烯丙基-3-甲基咪唑盐溴(AMIMBr)^[14]、1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐、1-甲基咪唑硫酸氢盐、胆碱硫酸氢盐等^[15]等离子液体(IL),氯化胆碱-硫脲^[15]低共融溶剂(DES),六氟-2-丙醇(HFIP)或氯化锂(LiCl)/N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)^[1]、浓磷酸^[16]等中,然后通过自组装或加水、甲醇等溶剂使纳米甲壳素再生。

1.5 静电纺丝法

静电纺丝只能用来制备甲壳素纳米纤维。甲壳素溶液在强电场中针头处的液滴会由球形变为圆锥

形(即“泰勒锥”),并从圆锥尖端延展,可以制备宽度均一的甲壳素纳米纤维。由于甲壳素分子量大、溶解性差,因此甲壳素在静电纺丝前需降解增大溶解性。降解方式包括 Co^{60} γ 射线^[17,18]、微波辐射和超声降解^[19]等,常用的溶剂是六氟异丙醇(HFIP)、甲磺酸、三氟乙酸、氯化锂(LiCl)/二甲基乙酰胺(DMAC)等。也有不降解甲壳素分子量直接纺丝的报道,Barber 等^[20]使用微波辅助离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐提取高分子量甲壳素,采用一步法直接对离子液体甲壳素溶液进行静电纺丝制备甲壳素纳米纤维。该法不仅节约了常规提取甲壳素所需的化学试剂和能耗外,也节约了制备静电纺丝液的化学试剂、能耗和时间。

1.6 脱 N-乙酰基法

该法只能用来制备甲壳素纳米晶须。在碱性条件下使甲壳素结构单元 C2 上的 N-乙酰基发生水解,形成胺基葡萄糖单元^[21],在 pH 为 3~4 下能被质子化成阳离子,在静电斥力下通过机械剪切使纤维解体,形成甲壳素纳米晶须。

此外,Ifuku 等^[22]将 TEMPO 氧化法和脱 N-乙酰基法相结合,通过高压水射流系统处理得到表面含羧基和质子化胺基的两性离子纳米甲壳素,产率为 38%。该两性离子纳米甲壳素在酸性和碱性条件下通过静电斥力随机取向,能够形成均匀透明稳定的低粘度悬浮液,而在中性条件下由于阴阳离子静电吸附发生自聚集并朝同一方向定向排列,得到高粘度浑浊悬浮液。

制备的纳米甲壳素的形态、尺寸、结晶度和长宽比等性质不仅与提纯方法有关,还与甲壳素的来源、纳米甲壳素制备方法、制备条件等有关。表 1、表 2 列举了甲壳素来源、制备方法和条件对纳米甲壳素的长宽和宽度的影响。

表 1 甲壳素来源、制备方法及条件对甲壳素纳米晶须长度和宽度的影响

Table 1 Influence of width and length of chitin nanocrystals by chitin source materials, isolation methods and conditions

甲壳素来源	制备方法及条件	长度	宽度/nm	长宽比	参考文献
虾壳	HCl(105℃, pH7)	200~560nm	18~40	—	23
虾壳	HCl(105℃, pH7)	307.7nm	27.1	11	24
蟹壳	HCl(90℃, pH7)	300nm	20	15	25
蟹壳	HCl(80℃, pH7)	400nm	10~30	—	26
商用粉末	HCl(105℃)+pH6 超声(2.5min)	100~500nm	10~20	—	30
商用粉末	HCl(105℃)+超声(1h)	200~500nm	15	13~33	27
蟹壳	HCl(105℃)+pH4 超声(20min)	100~600nm	4~40	16	28
蟹壳	HCl(105℃)+pH3 超声(20min)	100~350nm	5~30	13	2
虾壳	HCl(105℃)+pH2.5 超声(5min)	150~800nm	5~70	17	29
虾壳	HCl(105℃)+pH>6 超声(5min)	150~400nm	15~20	—	31
虾壳	HCl(105℃)+pH7 超声(20min)	180~820nm	8~74	10	32
鱿鱼软骨	HCl(105℃)+pH3.5 超声(2.5min)	50~300nm	10	15	6
管状蠕虫	HCl(105℃)+pH2 超声(6min)	0.5~10 μ m	18	120	33
蟹壳	HCl(60℃)+高速均质+超声	150~200nm	5~10	—	34
虾壳	HCl(105℃)+高速搅拌+均质	200~500nm	10~15	—	3
蟹壳	TEMPO 氧化法	340nm	8	—	12
蟹壳	TEMPO 氧化法+部分脱乙酰化	250nm	15	—	22
蟹壳	溶解再生法	几百 nm	20~60	—	14
蟹壳	部分脱 N-乙酰基(33%NaOH)+酸+搅拌+超声 1min	250 \pm 140nm	6.1 \pm 1.1	—	21

表 2 甲壳素来源、制备方法及条件对甲壳素纳米纤维长度和宽度的影响

Table 2 Influence of width and length of chitin nanofibers by chitin source materials, isolation methods and conditions

甲壳素来源	制备方法及条件	长度	宽度/nm	长宽比	参考文献
商用粉末	中性湿态+研磨+高压均质	超过 1 μ m	50	—	35
虾壳	中性湿态+研磨	—	10~20	—	9
蟹壳	中性湿态+研磨+超声+高压均质+高速离心	几十 μ m	30	超过 1000	36
鱿鱼软骨	湿态+pH 3~4 超声	几 μ m	4	—	37
鱿鱼软骨	湿态+pH 3~4 超声	几 μ m	3~10	—	38
龙虾壳	湿态+pH3 高压均质	1~1.5 μ m	3.6~3.9	—	39
黑虎虾壳	湿态+pH3 研磨	—	10	—	40
蟹壳	干态+pH3 研磨	—	10~20	—	8
龙虾壳	干态+高压均质	5 μ m	90	—	5
龙虾壳	干态+超声+高压均质	5 μ m	80~100	超过 60	11
管状蠕虫	TEMPO 氧化法	几 μ m	20~50	—	13
鱿鱼软骨	溶解再生法	—	2.8 \pm 0.7(HFIP); 10.2 \pm 2.9(LiCl/DMAC)	—	1
蟹壳	溶解再生法	1 \pm 0.5 μ m 1.5 \pm 0.5 μ m	20 \pm 6(氯化胆碱-硫脲) 28 \pm 6(1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐)	—	15
虾壳	溶解再生法	1~3 μ m	<50(浓磷酸)	—	16
—	静电纺丝	—	40~600	—	17
—	静电纺丝	—	50~460	—	18

盐酸酸解、TEMPO 氧化和脱 *N*-乙酰基法制备机理都是靠静电斥力破坏甲壳素分子间氢键,盐酸酸解和脱 *N*-乙酰基法是胺基阳离子,而 TEMPO 氧化法是靠羧基阴离子。由于脱 *N*-乙酰基法和 TEMPO 氧化法产生更多静电斥力,因此这两种方法基本能完全使甲壳素纳米化,而盐酸酸解法能够观察到聚集存在,只能部分使甲壳素纳米化,为了提高纳米化程度,盐酸酸解后需要进行超声或其它机械处理,酸法制备还有产率低的缺点。静电纺丝法需要对甲壳素降解,采用的溶剂大多有毒;溶解再生法制备纳米甲壳素不需要特殊的化学设备,也不需要甲壳素进行化学改性,同时这些溶剂可以回收重复使用,但是成本高;机械处理法也不能完全的甲壳素纳米纤维化,存在一定数量的纤维束或未纤维化部分,但是具有生产能力高、污染小等优点,有利于工业化。

2 纳米甲壳素表面改性

同传统纳米颗粒一样,纳米甲壳素也容易自聚集,甚至聚集成微米尺寸,自聚集将抑制纳米甲壳素在聚合物中正面作用。同时,纳米甲壳素表面含有大量的亲水基羟基,与非极性或弱极性疏水性聚合物基体之间界面作用弱,相容性差。而纳米甲壳素表面具有大量的羟基和 *N*-乙酰基以及很少一部分胺基,因此可以通过控制化学反应条件对其表面进行化学修饰,引入新的官能团或大分子链,改善纳米甲壳素性质,如提高纳米甲壳素的增强效果、抗菌性能、疏水性、分散性和相容性等。

2.1 *N*-乙酰基改性

2.1.1 *N*-乙酰基水解改性 Pereira 等^[2]利用盐酸酸解甲壳素制备的甲壳素纳米晶须在湿态下使用 50% 氢氧化钠在 50 $^{\circ}$ C 水解 6h,其表面 C2 上的 *N*-乙酰基水解为胺基,得到壳为壳聚糖核为甲壳素纳米晶须的产物,产率为 92%。水解过程使甲壳素纳米晶须长宽比由 13 变为 16,结晶度从 86% 降低到 50%,*N*-乙酰度从 81% 降低到 60%,得到的核壳结构甲壳素纳米晶须可以用作表面改性剂、自组装纳米材料或

复合材料填充剂。

纳米甲壳素在水中能够被均匀的分散,但在有机溶剂中却形成沉淀,向亲水的纳米甲壳素引入疏水官能团,可以提高纳米甲壳素在非极性溶剂的分散性。Ifuku 等^[41,42]使用脱 N-乙酰基为 20% 甲壳素纳米纤维分别与邻苯二甲酸酐、马来酸酐、1,8-萘二甲酸酐回流反应得到表面 N-邻苯二甲酰化、N-马来酰化和 N-萘酰化甲壳素纳米纤维。IR 证实产物中存在酰化基团,FE-SEM 和 XRD 表征证实脱乙酰化反应和酰化反应未改变纳米纤维的形态和结晶结构,结晶度未发生明显变化,表明酰化反应发生在甲壳素纳米纤维表面。N-酰化甲壳素纳米纤维在水中形成沉淀,但能够溶胀和分散在部分有机溶剂中,如 N,N-二甲基乙酰胺、吡啶二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃等。此外,N-邻苯二甲酰化和 N-萘酰化甲壳素纳米纤维不仅在芳香溶剂中具有可逆的相转变温度,还能够吸收紫外线,可用于汽车涂膜和建筑等;N-马来酰化甲壳素纳米纤维含有双键,可进行自由基聚合形成凝胶,用于医用材料。

商用甲壳素粉末在氮气鼓泡和超声处理可以得到纳米纤维,重新分散到水中进行减压干燥过程中因形成氢键导致纳米纤维严重缠结聚集,聚集的纳米纤维再次采用氮气鼓泡和超声处理后不能使纳米纤维再生。Tanaka 等^[43]为了解决甲壳素纳米纤维由于聚集而不能再生问题,采用了具有壳为壳聚糖核为甲壳素纳米纤维与 N,N-二甲基乙酰胺二甲基缩醛反应,向分子中引入脒基,最后通入 CO₂ 处理得到质子化脒基碳酸氢盐甲壳素,得到脒基甲壳素衍生物具有聚集再生纳米纤维化的性质。

Yang 等^[44]采用次氯酸钠氧化甲壳素纳米晶须表面的羟基形成羧基,然后在碱性条件对甲壳素纳米晶须进行部分脱乙酰化处理形成胺基,将以上产物加入到 N-羟基琥珀酰亚胺、1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐和半胱氨酸混合溶液中,室温下反应 24h,得到巯基改性甲壳素纳米纤维。该物质在 pH 为 7 时吸附附最大吸附值为 149mg/g,吸附能力高于甲壳素/壳聚糖为基础的水凝胶或珠状吸附剂。

2.1.2 N-Cl 化改性 卤胺化合物是指氮原子与卤原子通过共价键连接的化合物(N-X),具有抗菌、稳定、可再生和对人体无毒的性质,卤胺化合物中最常用的卤素原子是 Cl,N-Cl 键通过直接转移氯离子(Cl⁺)去杀死微生物而具有抗菌性。Dutta 等^[45]采用次氯酸钠在室温下与甲壳素纳米纤维薄膜表面结构单元 C2 的乙酰基反应,N-H 键变成 N-Cl 键。结果表明:N-Cl 键甲壳素纳米纤维 10min 能 100% 的杀死大肠杆菌,30min 能完全杀死金色葡萄球菌;24h 能够 100% 抑制组织链格孢菌孢子萌发和 80% 抑制指状青霉菌孢子萌发,因此可应用到食品、医药和化妆品行业。

2.2 羟基改性

2.2.1 小分子对羟基改性 纳米甲壳素在水溶液能形成均匀分散液,使用其它有机溶剂会形成沉淀,作为增强填料填充疏水性聚合物要进行溶剂交换,为了使纳米甲壳素能够直接对疏水聚合物填充,就要对其表面疏水改性,使其均匀分散在基体中,提高填料与基体之间的界面作用。Nair 等^[46]分别采用苯基异氰酸酯、烯基琥珀酸酐和 3-异丙基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯对甲壳素纳米晶须进行化学改性。改性后甲壳素纳米晶须与天然橡胶以甲苯为溶剂进行溶液浇铸蒸发工艺成膜。改性未明显改变甲壳素纳米晶须的形态,仅仅是甲壳素纳米晶须表面的羟基与酸酐基和异氰酸酯基反应,减少表面羟基数目,提高甲壳素纳米晶须的疏水性,增强了甲壳素纳米晶须与天然橡胶基体之间的界面粘附作用,破坏了甲壳素纳米晶须之间的静电斥力,降低了改性甲壳素纳米晶须在甲苯溶剂中的分散性,导致在基体中存在聚集,不能有效形成三维网状结构,改性填充薄膜力学性质在橡胶态大幅度降低,热稳定性能也降低。

Ifuku 等^[47]使用高氯酸为催化剂,将乙酸酐与甲壳素纳米纤维在室温下进行乙酰化改性,得到不同取代度的乙酰化改性甲壳素纳米纤维。IR、XRD、SEM、TGA 等表征表明甲壳素纳米纤维表面能迅速乙酰化反应,在内部是逐步进行,乙酰化改性改变晶体结构、纤维厚度和热降解温度。Wang 等^[48]同样使用甲磺酸作催化剂,利用乙酸酐对甲壳素纳米晶须进行乙酰化改性,改性发生在甲壳素纳米晶须表面,结晶形态仍然保持棒状形态,酰化反应时间为 20min 和 60min,改性产物结晶度从 84% 降低到 78% 和 76%,与水接触角从 31° 变为 61° 和 68°,与二碘甲烷接触角从 51° 变为 39° 和 36°,表明乙酰化改性提高了甲壳纳

米纤维的疏水性。与纯的疏水性聚(3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸)(PHBV)相比,添加 5.0%的甲壳素纳米晶须使拉伸强度和杨氏模量分别提高 24%和 43%,而添加 5.0%的乙酰化改性甲壳素纳米纤维则提高到 44%和 67%,因此乙酰化甲壳素纳米纤维比甲壳素纳米纤维在弱极性的 PHBV 基体中具有更好分散性,使乙酰化改性甲壳素纳米纤维能比纯甲壳素纳米纤维更加有效的增强 PHBV 基体。

2.2.2 接枝改性 纳米甲壳素表面 C2 上含有少量的氨基,在酸性水溶液中易被质子化成阳离子形成稳定分散液,但是该悬浮液与碱性物质混合或在碱性条件下发生反应,就会形成沉淀。如果在纳米甲壳素表面引入阴离子基团,如羧基、磺酸基等,则在碱性条件就能稳定分散。Ifuku 等^[49]采用水溶液自由基聚合将丙烯酸(AA)接枝在甲壳素纳米纤维表面和无定形区域。在甲壳素表面引入羧酸根阴离子后,不仅能在碱性水溶液中能够均匀分散,而且不改变原甲壳素纤维纳米形态和结晶结构,但是结晶度随着接枝率的提高而降低,得到接枝共聚物可以在碱性条件下发生化学反应。该接枝反应可以延伸到其它含双键的烯烃单体。

Wang 等^[50]采用酰氯化 PHBV 与甲壳素纳米晶须表面的羟基进行酰化接枝改性。虽然接枝数目有限,但是甲壳素表面仍然被部分疏水链覆盖,提高了甲壳素纳米晶须的疏水性。将改性接枝甲壳素纳米晶须作为 PHBV 基体结晶成核剂加入,因改性接枝甲壳素纳米晶须中的羟基与 PHBV 中的羧基存在分子间氢键限制了分子链的运动对 PHBV 结晶产生抑制作用。

Feng 等^[51]以锡(II)辛酸为催化剂, ϵ -己内交酯(CL)为改性单体,采用微波辐射引发开环聚合,对甲壳素纳米晶须进行接枝改性。PCL 链的引入使复合材料具有 PCL 链缠绕的共连续相结构,有利于应力的传递和分散,刚性甲壳素纳米晶须起着增强作用。接枝改性不仅使复合材料能够进行热成型外,而且改变了材料的力学性能和物理性能,增加 PCL 的量,拉伸强度、断裂伸长率、疏水性、结晶度都增加,但玻璃化转变温度降低。Setoguchi 等^[52]以 2-乙基己酸锡催化剂,将甲壳素纳米纤维薄膜浸泡到 L-丙交酯(LA)和 ϵ -己内交酯(CL)的甲苯溶液,在 80℃反应 48h 进行开环聚合得到甲壳素纳米纤维接枝/聚 L-丙交酯-co- ϵ -己内交酯共聚物薄膜。聚酯接枝链的引入使甲壳素纳米纤维薄膜更有弹性,接枝共聚物的力学性质受接枝率和 LA 与 CL 的比例的影响。

此外,还可以将纳米甲壳素制备成具有引发活性的大分子引发剂,通过原子转移自由基聚合(ATRP)将烯类单体接枝聚合到纳米甲壳素表面^[53,54]。

3 纳米甲壳素的应用

纳米甲壳素具有高机械强度、大长宽比、密度低、表面积大、来源广、无毒、抑菌、可再生、可生物降解、生物相容等性质,因此纳米甲壳素可用于很多领域,如制备聚合物复合材料、化妆品生产、食品添加剂、食品包装、水处理、药物载送和组织工程等。

3.1 作为增强填料

纳米甲壳素具有高的长宽比和高机械强度,可作为聚合物复合材料的增强相,不仅可以增强天然聚合物,还可以增强合成聚合物,包括橡胶、热塑性聚合物和水溶性聚合物,例如:淀粉^[4,5]、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物^[6]、羧基丁苯胶乳^[27]、丝蛋白^[32]、卡拉胶^[34]、聚甲基丙烯酸甲酯^[36]、壳聚糖^[25,55,56]、天然橡胶^[28,57]、聚偏氟乙烯^[58]、羧甲基纤维素^[59]、PHBV^[60]、聚乙烯醇^[29,31,61]、PCL^[62,63]、聚对二氧环己酮^[64]等。

纳米甲壳素对聚合物基体的增强效果不仅取决于填料的长宽比、形态、表面性质、聚集尺寸等,还与加工工艺、基体性质有关。

Salaberria 等^[4,56]比较了甲壳素纳米纤维和甲壳素纳米晶须对壳聚糖和淀粉薄膜增强效果的影响。在薄膜中,纳米甲壳素是任意取向且呈棒状形态,其表面的羟基和少量的氨基与基体形成氢键,而甲壳素纳米纤维具有网络结构形态,两种甲壳素填料都能增强力学性能。甲壳素纳米晶须的增强效果主要是靠在基体中的良好分散和与基体之间的相互作用,此增强效果具有阈值效应,当用量超过一定量时,容易使

填料发生聚集,造成力学性能降低,因此拉伸强度随甲壳素纳米晶须的用量增加先升高后降低。而甲壳素纳米纤维的增强效果是靠长而高度缠结的形态造成,不存在阈值效应,拉伸强度随甲壳素纳米纤维用量的增加始终增加。由此可见甲壳素纳米纤维填充效果比纳米晶须效果更好。

Morin 等^[33]以 β -甲壳素纳米晶须为填料,采用溶剂铸造蒸发工艺和冷冻干燥热压工艺制备了 β -甲壳素纳米晶须/聚己内交酯(结晶聚合物)薄膜和 β -甲壳素纳米晶须/苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(非晶聚合物)薄膜。结果表明:(1)溶剂铸造蒸发工艺制备过程中,甲壳素纳米晶须在溶液中的运动能力比熔融的聚合物本体中的运动能力强,在成膜过程中,晶须间的相互作用更强,使得溶剂铸造蒸发工艺制备的薄膜比冷冻干燥-热压工艺制备的薄膜的模量高;(2)当 $T > T_g$, 填料浓度为 5% 时,鱿鱼软骨提取的 β -甲壳素纳米晶须(长宽比 15)/苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物薄膜中未见增强效果,而管状蠕虫提取 β -甲壳素纳米晶须(长宽比 120)/苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物薄膜的模量由未加填料的 0.6MPa 增加到 6.8MPa;(3)当 $T > T_g$, 采用溶剂铸造蒸发工艺制备的管状蠕虫提取的 β -甲壳素纳米晶须/苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物薄膜的模量比管状蠕虫提取的 β -甲壳素纳米晶须/聚己内交酯薄膜低很多,因为非晶聚合物在橡胶态模量比晶态聚合物低很多。同时对于非晶聚合物基体,在整个动态力学研究温度范围内,模量平台区只有两个,而结晶聚合物基体出现三个模量平台区,第三个模量平台区是在 $T > T_m$ 时,甲壳素晶须通过氢键相互作用形成网状结构,使得模量在很大一段温度范围保持不变,形成的缠结的甲壳素纳米晶须渗流网状结构还可以阻碍链的移动,使得在高温样品具有尺寸稳定性。

Nair 等^[28,57]采用溶液铸造蒸发工艺制备了甲壳素纳米晶须/未硫化天然橡胶和甲壳素纳米晶须/硫化天然橡胶薄膜,以及冷冻干燥热压工艺制备了甲壳素纳米晶须/未硫化天然橡胶薄膜。发现添加甲壳素纳米晶须虽然对基体都有增强效果,但是增强不一致。采用溶液铸造蒸发工艺制备的复合薄膜增强效果不管是抗溶胀性能还是力学性能明显比冷冻干燥热压工艺制备的薄膜的增强效果明显。溶液铸造蒸发工艺是一个缓慢过程,甲壳素纳米晶须在基体中分散均匀并具有足够时间使分子链运动通过氢键形成渗流机制控制的三维网状结构,而冷冻干燥-热压工艺中甲壳素纳米晶须分散不均匀,不能有效形成三维网状结构。而硫化化学交联虽然提高了薄膜的热稳定性,但同时也妨碍三维网状结构形成,导致溶液铸造蒸发工艺制备的甲壳素纳米晶须增强硫化天然橡胶薄膜效果小于溶液铸造蒸发工艺制备了甲壳素纳米晶须增强的未硫化天然橡胶薄膜。

Ji 等^[62,63]以 2,2,2-三氟乙醇为溶剂,甲壳素纳米纤维为增强填料,非水溶性可降解聚合物聚 ϵ -己内交酯(PCL)为基体,采用溶剂铸造和静电纺丝法制备了甲壳素纳米纤维/PCL 薄膜和纤维垫。在薄膜中,由于甲壳素纳米纤维是亲水的,而 PCL 是疏水聚合物,甲壳素纳米纤维与 PCL 之间不存在氢键相互作用,因此基体与填料之间的粘附作用弱,纤维之间在薄膜中随机取向相互连接形成三维渗流结构而增强 PCL 薄膜,应力-应变曲线具有明显屈服的韧性断裂;而在纤维垫中,甲壳素纳米纤维是嵌入纤维内部,沿纤维轴向方向取向排列,应力-应变曲线无屈服的脆性断裂。添加甲壳素纳米纤维后,不管是薄膜还是纤维垫拉伸强度增大,断裂伸长率降低。疏水的 PCL 基体和亲水的甲壳素纳米纤维填料之间具有较差的亲合力,但甲壳素纳米纤维填料能够很好地增强 PCL,这与传统复合材料要求的填料与基体之间要有好的亲合力才能具有增强效果的结论相反。

此外,纳米甲壳素还可以用来增强二元体系,如甲壳素纳米晶须增强壳聚糖/聚环氧乙烷^[26]和累托石/壳聚糖^[65]、甲壳素纳米纤维增强聚倍半硅氧烷/聚氨酯丙烯酸酯共聚物^[66]等。

3.2 作为吸附剂

甲壳素具有较强的螯合能力,自身就是一种天然的生物物质吸附剂,能够吸附水溶液中的砷、镉、铜、铅、锌等离子。而甲壳素纳米纤维具有更高的表面积、分布广的孔隙以及更多的螯合基团,因此具有较高的吸附能力。Liu 等^[35]采用研磨高压均质处理甲壳素制备的甲壳素纳米纤维的表面积是 $68.43\text{m}^2/\text{g}$,比甲壳素颗粒表面积 $2.16\text{m}^2/\text{g}$ 高很多,对镉、铜、铅、镍吸附分别为 330.15、141.08、303.49、134.72mg/g,且只需 10min 就能达到饱和和吸附的 80%,比甲壳素纳米颗粒和已报道的壳聚糖吸附剂吸附能力都高。

Dolphen 等^[67]报道了盐酸酸解制备的中孔孔径甲壳素纳米纤维对阴离子蛋白黑素的吸附,吸附机理靠静电吸附和化学吸附,在 20、40、60℃对蛋白黑素的最大吸附量分别是 131、331、353mg/g。30℃下甲壳素纳米纤维、壳聚糖、甲壳素和改性甲壳素用量为 0.5%,对蛋白黑素的最大吸附量分别是 242、99、61、8mg/g,因此甲壳素纳米纤维可用于废水处理。

3.3 生物活性

Ito 等^[68]发现纳米甲壳素能够改善皮肤上皮颗粒和增加颗粒密度,降低皮肤上的转化生长因子- β 的生长,保护皮肤细胞减少炎症。Azuma 等^[69,70]研究发现 α -甲壳素纳米纤维在葡糖糖硫酸钠引起的急性溃疡性结肠炎的老鼠模型中,通过抑制核因子- κ B 和单核细胞趋化蛋白-1(MCP-1)活性,具有抗炎的功效,防止由葡糖糖硫酸钠引起的溃疡性结肠炎引起的组织损伤;同时通过抑制结肠中髓过氧化物酶的活性,降低血清白介素-6 的浓度来阻止黏膜炎症;此外,还具有抑制纤维化作用,可用在组织工程支架、药物载送和伤口敷料。

3.4 其它应用

多孔壳聚糖支架通过控制冷冻干燥壳聚糖溶液或凝胶或静电纺丝技术制备,但多步制备过程中使用酸、溶剂或交联剂对支架的孔隙率有影响,还会产生污染。Phongying 等^[23]使用 40% NaOH 在 150℃直接水解甲壳素纳米晶须,得到脱乙酰度达到 98%的壳聚糖多孔纳米支架,该方法简单、有效、产量高、不使用有机溶剂,污染少。得到的支架表面积、孔径大小和孔径体积都增加,其分散性可通过溶剂极性和盐浓度控制。Lertwattanaseri 等^[71]在此基础上采用微波处理,将反应时间缩短为原来的 1/7,只需要 3h 就能使脱乙酰度超过 90%。此外,纳米甲壳素还可以用来增强水凝胶^[30]、制备纳米碳纤维^[40]、可折叠导电纸^[72]、手性拆分^[73]、乳化^[74]等方面的应用。

4 结论

本文综述了纳米甲壳素制备方法、改性以及应用。就目前来说纳米甲壳素的制备处于实验室研究,各种制备方法都具有一定的优缺点,离工业化还有一段距离,制备的纳米甲壳素储存和运输也不方便。应用研究更多的是作为增强填料,结合甲壳素再生性、可降解性、生物相容性、无毒等性质,可以预测未来应用研究主要还是集中在生物和医学方面。

参考文献:

- [1] Rolandi M, Rolandi R. *Adv Colloid Interfac*, 2014, 207: 216~222.
- [2] Pereira C G B, Muniz E C, Hsieh Y L. *Carbohydr Polym*, 2014, 107: 158~166.
- [3] Goodrich J D, Winter W T. *Biomacromolecules*, 2007, 8(1): 252~257.
- [4] Salaberria A M, Diaz R H, Labidi J, Fernandes S C M. *Food Hydrocolloids*, 2015, 46: 93~102.
- [5] Salaberria A M, Labidi J, Fernandes S C M. *Chem Eng J*, 2014, 256: 356~364.
- [6] Paillet M, Dufresne A. *Macromolecules*, 2001, 34(19):6527~6530.
- [7] Ifuku S, Nogi M, Abe K, Yoshioka M, Morimoto M, Saimoto H, Yano H. *Biomacromolecules*, 2009, 10(6): 1584~1588.
- [8] Ifuku S, Nogi M, Yoshika M, Morimoto M, Yano H, Saimoto H. *Carbohydr Polym*, 2010, 81(1): 134~139.
- [9] Ifuku S, Nogi M, Abe K, Yoshioka M, Morimoto M, Saimoto H, Yano H. *Carbohydr Polym*, 2011, 84(2): 762~764.
- [10] Lu Y, Sun Q F, She X L, Xia Y Z, Liu Y X, Li J, Yang D J. *Carbohydr Polym*, 2013, 98(2): 1497~1504.
- [11] Salaberria A M, Fernandes S C M, Diaz R H, Labidi J. *Carbohydr Polym*, 2015, 116: 286~291.
- [12] Fan Y M, Saito T, Isogai A. *Biomacromolecules*, 2008, 9(1): 192~198.
- [13] Fan Y M, Saito T, Isogai A. *Carbohydr Polym*, 2009, 77(4): 832~838.
- [14] Kadokawa J, Takegawa A, Mine S, Prasad K. *Carbohydr Polym*, 2011, 84(4): 1408~1412.
- [15] Mukesh C, Mondal D, Sharma M, Prasad K. *Carbohydr Polym*, 2014, 103: 466~471.
- [16] Zhang Y, Chen Z G, Bian W Y, Feng L, Wu Z W, Wang P, Zeng X X, Wu T. *Food Chem*, 2015, 183: 115~121.
- [17] Min B M, Lee S W, Lim J N, You Y, Lee T S, Kang P H, Park W H. *Polymer*, 2004, 45(21): 7137~7142.

- [18] Noh H K, Lee S W, Kim J M, Oh J E, Kim K H, Chung C P, Choi S C, Park W H, Min B M. *Biomaterials*, 2006, 27(21): 3934~3944.
- [19] Tura V, Tofoleanu F, Mangalagiu I, Mindru T B, Brinza F, Sulitanu N, Sandu I, Raileanu I D, Ionescu C. *J Optoelectron Adv M*, 2008, 10(12): 3505~3511.
- [20] Barber P S, Griggs C S, Bonner J R, Rogers R D. *Green Chem*, 2013, 15(3): 601~607.
- [21] Fan Y M, Saito T, Isogai A. *Carbohydr Polym*, 2010, 79(4): 1046~1051.
- [22] Ifuku S, Hori T, Izawa H, Morimoto M, Saimoto. *Carbohydr Polym*, 2015, 122: 1~4.
- [23] Phongying S, Aiba S, Chirachanchai S. *Polymer*, 2007, 48(26): 393~400.
- [24] Ang-atikarnkul P, Watthanaphanit A, Rujiravanit R. *Compos Sci Technol*, 2014, 96: 88~96.
- [25] Ma B M, Qin A W, Li X, Zhao X Z, He C J. *Int J Biol Macromol*, 2014, 64: 341~346.
- [26] Naseri N, Algan C, Jacobs V, John M, Oksman K, Mathew A P. *Carbohydr Polym*, 2014, 109: 7~15.
- [27] Liu M X, Peng Q, Luo B H, Zhou C R. *Eur Polym J*, 2015, 68: 190~206.
- [28] Nair K G, Dufresne A. *Biomacromolecules*, 2003, 4(3): 657~665.
- [29] Sriupayo J, Supaphol P, Blackwell J, Rujiravanit R. *Polymer*, 2005, 46(15): 5637~5644.
- [30] Liu M X, Huang J D, Luo B H, Zhou C R. *Int J Biol Macromol*, 2015, 78: 23~31.
- [31] Zhou Y M, Fu S Y, Pu Y Q, Pan S B, Ragauskas A J. *Carbohydr Polym*, 2014, 112: 277~283.
- [32] Wongpanit P, Sanchavanakit N, Pavasant P, Bunaprasert T, Tabata Y, Rujiravanit R. *Eur Polym J*, 2007, 43(10): 4123~4135.
- [33] Morin A, Dufresne A. *Macromolecules*, 2002, 35(6): 2190~2199.
- [34] Shankar S, Reddy J P, Rhim J W, Kim H Y. *Carbohydr Polym*, 2015, 117: 468~475.
- [35] Liu D G, Zhu Y, Li Z H, Tian D L, Chen L, Chen P. *Carbohydr Polym*, 2013, 98(1): 483~489.
- [36] Chen C C, Li D G, Hu Q Q, Wang R. *Mater Des*, 2014, 56: 1049~1056.
- [37] Fan Y M, Saito T, Isogai A. *Biomacromolecules*, 2008, 9(7): 1919~1923.
- [38] Nata I F, Wang S S S, Wu T M, Lee C K. *Carbohydr Polym*, 2012, 90(4): 1509~1514.
- [39] Mushi N E, Butchosa N, Salajkova M, Zhou Q, Berglund L A. *Carbohydr Polym*, 2014, 112: 255~263.
- [40] Nogi M, Kurosaki F, Yano H, Takano M. *Carbohydr Polym*, 2010, 81(4): 919~924.
- [41] Ifuku S, Suzuki N, Izawa H, Morimoto M, Saimoto H. *React Funct Polym*, 2014, 85: 121~125.
- [42] Ifuku S, Suzuki N, Izawa H, Morimoto M, Saimoto H. *RSC Advances*, 2014, 4(37): 19246~19250.
- [43] Tanaka K, Yamamoto K, Kadokawa J. *Carbohydr Res*, 2014, 398: 25~30.
- [44] Yang R, Su Y, Aubrecht K B, Wang X, Ma H Y, Grubbs R B, Hsiao B S, Chu B. *Polymer*, 2015, 60: 9~17.
- [45] Duttaa A K, Egusaa M, Kaminakab H, Izawa H, Morimoto M, Saimoto H, Ifuku S. *Carbohydr Polym*, 2015, 115: 342~347.
- [46] Nair K G, Dufresne A. *Biomacromolecules*, 2003, 4(3): 1835~1842.
- [47] Ifuku S, Morooka S, Morimoto M, Saimoto H. *Biomacromolecules*, 2010, 11(5): 1326~1330.
- [48] Wang B J, Li J, Zhang J Q, Li H Y, Chen P, Gu Q, Wang Z B. *Carbohydr Polym*, 2013, 95(1): 100~106.
- [49] Ifuku S, Iwasaki M, Morimoto M, Saimoto H. *Carbohydr Polym*, 2012, 90(1): 623~627.
- [50] Wang J, Wang Z B, Li J, Wang B J, Liu J, Chen P, Miao M H, Gu Q. *Carbohydr Polym*, 2012, 87(1): 784~789.
- [51] Feng L D, Zhou Z Y, Dufresne A, Huang J, Wei M, An L J. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112(5): 2830~2837.
- [52] Setoguchi T, Yamamoto K, Kadokawa J. *Polymer*, 2012, 53(22): 4977~4982.
- [53] Yamamoto F, Yoshida S, Kadokawa J. *Carbohydr Polym*, 2014, 112: 119~124.
- [54] Endo R, Yamamoto K, Kadokawa J. *Fibers*, 2015, 3(3): 338~347.
- [55] Ma B M, Qin A M, Li X, Zhao X Z, He C J. *Mater Lett*, 2014, 120: 82~85.
- [56] Salaberria A M, Diaz R H, Labidi J, Fernandes S C M. *React Funct Polym*, 2015, 89: 31~39.
- [57] Nair K G, Dufresne A. *Biomacromolecules*, 2003, 4(3): 666~674.
- [58] Qin A W, Li X, Zhao X Z, Liu D P, He C J. *J Membrane Sci*, 2015, 480: 1~10.
- [59] Hatanaka D, Yamamoto K, Kadokawa J. *Int J Biol Macromol*, 2014, 69: 35~38.
- [60] Li H Y, Li H, Wang B J, Gu Q, Jiang Z Q, Wu X D. *Chinese Chem Lett*, 2014, 25(12): 1635~1638.
- [61] Uddin A J, Fujie M, Sembo S, Gotoh Y. *Carbohydr Polym*, 2012, 87: 799~805.
- [62] Ji Y L, Wolfe P S, Rodrigue I A, Bowlin G L. *Carbohydr Polym*, 2012, 87(3): 2313~2319.
- [63] Ji Y L, Liang K, Shen X Y, Bowlin G L. *Carbohydr Polym*, 2014, 101: 68~74.
- [64] Zhu L, Liang K, Ji Y L. *J Mech Behav Biomed*, 2015, 44: 35~42.
- [65] Li X X, Li X Y, Ke B L, Shi X W, Du Y M. *Carbohydr Polym*, 2011, 85(4): 747~752.

- [66] Ifuku S, Ikuta A, Hosomi T, Kanaya S, Shervani Z, Morimoto M, Saimoto H. *Carbohydr Polym*, 2012, 89(3): 865~869.
- [67] Dolphen R, Thiravetyan P. *Chem Eng J*, 2011, 166(3): 890~895.
- [68] Ito I, Osaki T, Ifuku S, Saimoto H, Takamori Y, Kurozumi S, Imagawa T, Azuma K, Tsuka T, Okamoto Y, Minami S. *Carbohydr Polym*, 2014, 101: 464~470.
- [69] Azuma K, Osaki T, Wakuda T, Wakuda T, Ifuku S, Saimoto H, Tsuka T, Imagawa T, Okamoto Y, Minami S. *Carbohydr Polym*, 2012, 87(2): 1399~1403.
- [70] Azuma K, Osaki T, Ifuku S, Saimoto H, Tsuka T, Imagawa T, Okamoto Y, Minami S. *Carbohydr Polym*, 2012, 90(1): 197~200.
- [71] Lertwattanaseri T, Ichikawa N, Mizoguchi T, Tanaka Y, Chirachanchai S. *Carbohydr Res*, 2009, 344(3): 331~335.
- [72] Chen C C, Yang C, Li S Y, Li D G. *Carbohydr Polym*, 2015, 134: 309~313.
- [73] Sueyoshi Y, Hashimoto T, Yoshikawa M, Ifuku S. *Agr Res*, 2011, 1(1): 42~47.
- [74] Tzoumaki M V, Moschakis T, Kiosseoglou V, Biliaderis C G. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(6): 1521~1529.

Research Progress in Preparations, Modifications and Applications of Nano Chitin

SUN Xu-bing, DU Jing-cheng, YOU Yao-hui*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China)

Abstract: Natural chitin which is widely abundant, biodegradable and biocompatible with nontoxicity and low immunogenicity, is a biopolymer with poor solubility in water and common organic solvents, and thus its direct application is rather limited. Nano chitin (chitin nanocrystals or nanowhiskers and chitin nanofibers) isolated from chitin could disperse stably and homogeneously, which not only had the properties of chitin itself, but also had high aspect ratio, high surface area and low density. Moreover, nanochitins had reactive surface ($-\text{OH}$ and $-\text{NHCOCH}_3$, and residual $-\text{NH}_2$ groups) that facilitated surface functionalization. In this context, the methods isolated nanochitins including hydrochloric acid hydrolysis, 2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxy(TEMPO) mediated oxidation, dissolution and regeneration process, partial deacetylation, mechanical techniques and electrospinning were reviewed, also the surface modifications of nanochitins and its applications in reinforcement, adsorption and biological activities were summarized.

Key words: Chitin nanocrystals; Chitin nanofibers; Preparation; Chemical modification; Application