

高分子复合物的研究与应用进展

罗 坤¹, 尹静波^{*1}, 陈红丹¹, 曹 田¹, 陈学思²

(1 上海大学材料学院高分子材料系, 上海 201800;

2 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要: 两种大分子可以利用氢键或者库仑力形成高分子复合物, 根据不同的作用力性质可分为氢键复合物(氢键作用)和聚电解质复合物(静电力)。这种通过物理共混得到的高分子复合物, 表现出了与单组分高分子截然不同的性质和特点。这一特性决定了此类复合物在诸多领域的应用, 目前应用较多的领域有生物医药、渗透汽化、增稠等。本文主要介绍了高分子复合物近年来研究和应用的进展情况。

关键词: 高分子复合物; 氢键; 静电力; 聚电解质复合物; 药物控释; 组织工程; 渗透汽化; 增稠

引言

高分子复合物一般是指两种大分子通过次价力形成的复合物^[1], 主要包括静电力(库仑力)、氢键、范德华力以及电荷转移作用。而最常见、研究最多的则是氢键和静电力这两种次价力。两种大分子通过氢键作用形成的复合物, 称之为氢键复合物, 能形成这种复合物的大分子一般都含有一OH, —COOH, —NH₂或醚键等基团, 常见的有聚丙烯酸(PAA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)等丙烯酸系列聚合物, 聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素(CMC)等含羟基聚合物, 聚氧化乙烯(PEO)等聚醚类以及聚氯乙烯(PVC)、聚碳酸酯(PC)等聚酯类^[2]。而通过聚阳离子和聚阴离子大分子间的库仑力或静电力形成的复合物则称作聚电解质复合物(PEC), 能形成此类复合物的聚电解质大分子都需带有供质子基团或受质子基团, 常见阴离子(受质子)基团有一COO⁻、—SO₃⁻、—O—CS²⁻、—O—PO₃²⁻, 常见的阳离子(供质子)基团有一NH₄⁺, ^[3]。总之无论是氢键复合物还是聚电解质复合物, 都是利用了大分子共混后所能形成的次价力这种特殊的相互作用。尽管都是物理共混, 但复合物却都表现出了与单组分聚合物区别很大的性质及特点, 因此这两类复合物在很多领域应用的研究得到了重视。本文主要介绍了氢键复合物和聚电解质复合物在生物医药、渗透汽化、增稠等各领域上的研究及应用。

1 生物医药中的应用

1.1 在药物控制释放体系中的应用

在药物控释领域中, 目前研究较多的主要集中在壳聚糖(CS)、聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)以及一些纤维素衍生物等大分子上。

壳聚糖由于它的无毒性、生物相容性好、可降解性, 被广泛应用于药物释放领域, 但它不良的溶解性能和机械性能都限制了它的广泛使用。而将壳聚糖和PVA共混, 利用它们之间的氢键作用能明显改善这些缺点^[4]。同样CS可与几种纤维素都可形成很好的氢键复合物, 如羧甲基纤维素, 在特定pH值下都

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(50473061); 上海市教委发展基金项目(03AK21);

作者简介: 罗坤(1982—), 安徽广德人, 上海大学高分子化学与物理硕士研究生。

* 通讯联系人: jbyin@staff.shu.edu.cn.

表现出了很好的释药性能。

Liu 等用高磷酸钾氧化棉纤维线,然后分散在壳聚糖的水溶液中,利用它们之间的氢键复合,制得这种新型的以壳聚糖做涂层的棉纤维(CCF),以中药紫草酞为药物研究其控释效果,得出这种复合物在药物控释领域上能有很大的应用前景^[5]。

Carelli 等将高分子量的 POE 和具有半互穿网络结构的聚(甲基丙烯酸-甲基丙烯酸酯)(EUD)复合,利用二者之间的氢键制成 pH 响应的压缩药物载体,研究发现其在回肠或空肠这些具有特定 pH 值的环境中药物脱氢皮质醇有很好的定点控释效果^[6]。

近年来,粘膜药物载体在药物控释领域中受到越来越多的重视,因为它们可以附着在胃肠管道里的粘膜表面上,从而提高治疗功效,常见的大分子材料有 PAA、聚甲基丙烯酸(PMAA)、羧甲基纤维素(CMC)等。但这些单组分的聚合物本身具有的弱点,影响了它们的应用,如 PAA 的水溶性会导致其在药物释放前就已经溶解。但可以利用大分子之间形成的氢键作用来改善这种缺点,如 PAA/甲氧基聚乙二醇复合物^[7]。Chun 等以 PVP 为模板聚合物,进行 AA 的模板聚合,利用了 PVP 和 PAA 之间的氢键作用,改善了 PAA 的水溶性及粘膜附着性能,并且可以通过改变 PAA 和 PVP 的摩尔比,来调整附着性及释放速率^[7]。

上述提到的壳聚糖不仅可以同其它大分子形成氢键复合物,更重要的是它带有的氨基使其作为一种聚阳离子可与很多种聚阴离子复合形成 PEC^[4]。

PEC 和生物体内的很多复杂现象都有关系,如基因信息的传递、抗体-抗原的作用等,所以其在药物控释领域内的研究应用愈来愈热^[8]。如可用 PEC 的方法制备壳聚糖/多聚磷酸和壳聚糖/三聚磷酸钠具有 pH 响应性的凝胶微球,则更有利于药物释放^[4]。还可利用 CS 和羧甲基纤维素的氨基和羟基能够形成库仑力,将二者复合,用依诺沙星作实验药物,发现这种聚电解质复合物在 pH5.5 值下有很好的释药性能^[9]。Tapia 等制成 CS/藻酸盐、CS/角叉胶复合膜,研究其膨胀行为,发现其适合用于延长药物释放载体^[10]。

PAA 水凝胶常用于缓释胶囊的载体,尹静波等分别采用 CS 和 HEC 与 PAA 水凝胶复合,对复合体的浊度、粘度、FTIR 以及溶胀度等的表征都足以证明无论是 CS 还是 HEC,都通过库仑力或氢键与 PAA 发生了很好的复合。之后又采用氯霉素为实验药物,发现复合体的药物缓释性能比起纯 PAA 水凝胶有了大幅度的提升^[11,12]。

由 PEC 制得的 pH 响应水凝胶由于其较好的生物相容性及控制性,并依据其不同 pH 值下形成或解离所导致体积变化,而在药物控释领域中有很多的应用^[13]。选用的复合物材料主要以弱的聚酸和弱的聚碱形成的聚电解质复合物为主。在中性条件下稳定,在酸性或碱性条件下则弱的聚酸或弱的聚碱会非离子化、分别失去电荷而使复合物解离溶胀^[3]。

如 PVA 和 PAA 或聚甲基丙烯酸/乙二醇都可形成具有 pH 响应和温度响应的聚电解质水凝胶,类似的有 PAA 和 CS 制成水凝胶,可用于胃内的抗生素的控释^[14]。

Risbud 等用戊二醛作交联剂,交联 CS 和 PVP,制成 pH 响应的具有半互穿网络结构的水凝胶,并在一定的 pH 值下研究发现冷冻干燥制得的膜由于其多孔性质而对药物阿莫西林具有很好的控释效果^[15]。

PEC 除了可以形成 pH 水凝胶,还可形成电场响应复合物,Kim 等复合 CS 和一种大分子透明质酸,并研究 PEC 在 NaCl 溶液中不同浓度和 pH 值下的膨胀行为。发现膨胀后的 PEC 在电场作用下表现出弯曲行为,利用此特点可制成电场响应型的药物控释载体^[15]。另外利用 PEC 这种特性,还可以做成分析、检测元件^[3]。

另外值得一提的在药物控释领域中,固态分散剂方法由于可以提高药物的分散性和一些难溶于水的药物的利用率,而被广泛应用。Ozeki 等用乙醇的水溶液作溶剂制得 PEO(聚氧化乙烯)羧乙基聚合物的固态分散体。以乙酰苯胺对乙醚(PHE)为药物,发现其具有较好的控释性能,并可以通过改变 PEO 和 CP 的摩尔比控制复合度从而来控制 PHE 的释放速度^[16]。

1.2 组织工程上的应用

组织工程其基本原理是通过将体外培养的高浓度组织细胞附着在生物材料表面,形成一个生物活性

的种植体,当植入病变部位,生物材料被降解吸收时,新的组织或器官就形成,达到修复或重建缺损的组织或器官。其核心就是构建种植细胞和生物材料的三维复合材料^[17]。

目前骨、软骨组织工程学是这方面的研究热点。现阶段已取得较好效果且已广泛应用的软骨组织工程支架材料是由 PLLA(左旋聚乳酸)、聚乙交酯(PGA)及 PLGA(丙交酯和乙交酯的共聚物)加工而成的纤维网状复合材料和微孔海绵状材料^[18]。但这些材料虽然在某些方面能满足软骨组织工程制备技术的基本要求,但弹性模量低,受力时容易变形从而导致种植细胞的损伤,降解时间过长等^[18]。石宗利等先制得可任意调控降解速率且具有良好力学性能、相容性能和毒理学性能的聚磷酸钙(Calcium Polyphosphate CPP)纤维,然后以该纤维为增强材料研制出 CPP/PLLA 软骨组织工程三维连通微孔支架复合材料^[18]。

Sittinger 等将细胞-聚合物培养体密封在胶原/蛋白多糖的聚电解质膜上,同琼脂糖相比,这种膜具有更好的操作性,从而最终能获得良好的三维结构模体支架^[19]。

聚乳酸也是一种很常见的组织工程材料,由于具有较好的生物相容性、可生物降解性以及良好的力学性能,在组织工程领域有很广泛的应用,但其疏水性亲合性差,影响了其与细胞的黏附性^[20,21]。赵晓东等使用二甲基亚砜(DMSO)作为 PLLA 和低分子量壳聚糖的共溶剂,采用溶液流延制备微相分离的聚乳酸/壳聚糖共混膜,既保持了 PLLA 的优点,又增加了它与细胞的黏附性^[20]。

人工皮肤是组织工程中最成功的领域,已有很多利用大分子复合来制备相应的组织工程材料^[17]。Francois 将壳聚糖与胶原、硫酸软骨素复合制备了三维支架材料,并研究了成纤维细胞在支架上的胶原合成能力,发现成纤维细胞可在复合支架上保持良好的细胞形态,而且合成大量的胶原及其它蛋白质,表明该复合支架可用于皮肤组织的重建^[17]。CS 因有较好的成膜性,而被应用于制备烫伤治疗的人工皮肤中,但其透气率太大,容易导致伤口面干燥结痂,达不到应有的最佳效果,有文献报道制得 CS/PVA 复合膜,利用 PVA 来改善膜的透气性,从而达到了理想的效果^[22]。Wang 等用 CS/藻酸盐凝聚体的悬浮液中加入 CaCl₂ 制得 CS/藻酸盐的 PEC 复合膜。用鼠体研究其伤口愈合性能,发现这种 PEC 复合膜比起传统的纱布治愈伤口方法具有很大的优点,加速了伤口的愈合,在鼠体中 14 天伤口基本愈合,21 天后体内的纤维原细胞已经完全恢复原状^[23]。

在组织工程领域中很重要的一点就是人工三维材料与细胞的黏附性。研究发现,在 37℃(生物条件下)有 70%~80% 细胞都能很好的粘附在胶质涂层的材料上,但在 4℃下(非生物条件下)没有细胞能与材料黏附,而且非活性细胞与胶质也没有粘附作用。Teramoto 等制得四种 PEC: 聚((dimethyliminio)乙烯基(dimethyliminio)亚甲基-1,4-亚苯基亚甲基二氯化物)/PAA(2X-PAA),2X-聚(丙烯酸-己基丙烯酸),2X-聚(丙烯酸-丁基丙烯酸),2X-聚(丙烯酸-十二基丙烯酸)。研究发现以这四种 PEC 为涂层的材料即使在非生物条件下也能与 40% 的细胞有很好的粘附,而且非活性细胞也能与之有很好的粘附效果^[24]。

聚电解质多层技术在组织工程中应用越来越广泛,它主要是通过聚阴离子、阳离子的溶液沉淀制得聚电解质多层复合膜^[25]。这种 PEC 不仅在光学元件上有应用,更重要的是它作为一种生物材料具有很广泛的应用前景。聚 L-赖氨酸/藻酸盐、聚 L-赖氨酸/透明质酸是较早被报道的这类 PEC, Richert 报道了 CS 和透明质酸(HA)形成的 PEC 多层膜,并可以通过改变 pH 值 and 无机盐浓度,来控制与细胞的黏附性^[26]。Yang 等利用氢键作用,制得 PAA/PAM 复合多层膜,研究发现即使是双层膜也对哺乳动物的纤维原细胞的黏附有很好的阻抗作用,并且由于氢键的本质,这种膜还具有很好的稳定性^[27]。Elbert 等还发现大分子多熔素和藻酸盐形成的 PEC 凝胶在生理 pH 值下,利用复合多层技术,在细胞黏附上表现出了很好的作用^[28]。

1.3 用于生物移植、替代

已经有越来越多的高分子材料用于此领域,象我们熟悉的生物医药材料壳聚糖同样可以用于生物移植替代。但相比之下,大分子复合物又具有较单组分大分子的优点及特性。

聚电解质复合物(PEC)类似于胶原蛋白等连接组织,且具有对水及体液中大部分小分子的易透过性,因此可作为人体内许多组织的替代物而进行移植^[3,29]。

如 PEC 作为动物角膜替代物,能够永久性保持透明,并可在一定压力条件下杀菌;PEC 对眼组织具有

良好的适应性,故可作为巩膜接触棱镜;PEC的抗凝血性质还可使之作为软骨及血管替代物^[3]。

PVA水凝胶由于具有良好的生物力学性能,优良的润滑性和耐磨性,软骨细胞生长诱导性以及与骨基底牢固的连接性和生物相容性,而成为比较理想的软骨替代材料^[30]。Norihiko用物理共混的办法制备PVA壳聚糖复合水凝胶,即保持了PVA水凝胶的高弹性、高强度,又赋予了材料良好的细胞性和细胞生长促进性^[30]。

除PEC外,一些氢键复合物也能用于生物移植替代领域。如Wang等将PVA和P(AN-AM-AA)利用氢键复合,即保持了PVA膜良好的气体阻碍性、亲水性又弥补了它的弹性、强度和可染色性较低的缺点^[31]。

高分子复合物除了在上述的生物医药领域中有较广泛的应用,在其它方面也有很好的实用前景,例如高分子材料制备医用导管时,希望材料在使用前为了能操作方面而保持一般性能,而在接触到体液后,却能表面变光滑,减少在人体中的摩擦,减少组织连接,降低病人痛苦。聚氨酯(PU)是常见的制备医用导管材料,但其疏水性却影响它在医学上的用,常津等采用PU/PVP半互穿网络结构的水凝胶来修饰PU的表面,改善了PU表面的亲水性和润滑性^[32]。另外聚电解质还可与一些生物大分子如蛋白质复合,用作生物催化剂^[29]。

2 在渗透汽化及吸附上的应用

渗透汽化的实质就是利用高分子膜的选择透过性来分离液体混合物,目前研究应用最多的是用于有机物脱水(其它还包括水脱有机物,有机物脱有机物等),这类渗透膜主要采用的是亲水性材料^[33]。在聚电解质复合物中,由相反电荷基团间的库仑力能对水这样极性高的溶剂产生电荷诱导而形成吸附层,最终具有好的亲水性,达到渗透汽化的目的^[3]。聚电解质复合膜避免了在单组分聚电解质膜中,随着渗透汽化的进行,小分子反离子基团流失,而导分离性能下降的缺点^[33]。

目前研究较多的是天然高分子壳聚糖、海藻酸钠、聚丙烯酸及聚丙烯酸盐等聚合物^[33]。聚丙烯酸盐系列(PAA)是很常见的一种聚电解质渗透汽化材料,但单组分的PAA膜的性能会随着金属离子的流失而下降很多。所以可以利用聚阳离子同PAA复合,来制得聚电解质渗透汽化膜^[33]。Karakane等用聚烯丙基胺和PLA等聚阳离子同PAA进行复合,制得的PEC复合膜不仅分离性能好,而且耐久性好^[33]。方军等用二异氰酸酯TDI交联剂交联的方法,进行了聚丙烯酸/聚砒复合膜的制备,制得的复合膜对多种有机物水溶液的反渗透分离性能,如低分子量的乙醇、乙胺、乙醛、丙酮均有较好的分离性能,对芳香族有机化合物及多元醇也有很好的反渗透分离性能^[34]。Lee等以聚丙烯酸掺杂聚苯胺(PANi)的方法制备了渗透汽化膜分离水/异丙醇,这类膜是通过将聚苯胺和聚丙烯酸分别溶于N-甲基吡咯烷酮制得的^[33]。

壳聚糖不仅可以作为生物医药材料,在渗透汽化上也有很广泛的应用。陈联楷等用聚丙烯腈超滤膜(PAN)作基膜,然后将壳聚糖膜试制成复合膜,解决了用硫酸交联的CS膜在用作分离乙醇/水时,其分离性能会随着乙醇浓度增加而降低的缺点^[33]。也有人以壳聚糖、聚丙烯腈为研究对象,通过在基膜中添加无机粒子(如SiO₂)并对基膜进行拉伸热处理,制备出性能优良的中空纤维基膜,并在此基础上制备了壳聚糖/聚丙烯腈中空纤维复合膜,并发现这种复合膜对乙醇/水等体系有很好的分离效果^[36]。又如陈观文、Nam等将壳聚糖和聚丙烯酸制成复合膜,并发现对水/乙醇、水/异丙醇等体系的渗透汽化效果明显优于均制壳聚糖膜,因为壳聚糖分子链上的氨基与聚丙烯酸分子链上的羧基反应形成了离子键,增强了膜对水分子的溶解选择性,使分离系数上升^[37,38]。另外壳聚糖还可以和一些纤维素制成共混膜,利用它们之间的氢键作用,能对乙醇/水、异丙醇/水有很好的分离效果。

聚乙烯醇(PVA)是又一种常见的渗透汽化材料,目前已被普遍使用。但PVA膜的高结晶度造成了膜的低渗透性,影响了其应用价值。因此通过对PVA膜的改性来改善膜的渗透性已成为渗透蒸发研究的热点之一^[39]。由于PVA能同大多数亲水高聚物完全相容,通过共混改性可以适当降低其结晶度,提高膜的渗透性^[39]。如环糊精/PVA共混膜和壳聚糖/PVA共混膜用于乙醇/溶液分离时均能使通量明显提高。周继青等利用PVP和PVA之间能形成很强的氢键作用,制成了PVA/PVP共混交联膜,达到了较好的

性能^[39]。又有人将 CS 和 PVA 混合物涂到聚丙烯腈(PAN) 中空纤维内表面, 通过适当的交联制成渗透汽化复合膜。

有文献报道将纤维素系列的聚阴离子和合成的聚阳离子复合, 制得性能优异的渗透汽化膜。Schwarz、Jaroník 等利用将两层聚阳离子的水溶液和聚阴离子溶液复合, 得出纤维素硫酸钠(Na-CS) 聚阴离子和聚二甲基氯化铵(PDM/DAAC) 复合膜, 对有机溶剂和水有很好的渗透汽化分离效果。还有硫代乙基纤维素的钠盐聚阴离子和 PDMDAAC。一些纤维素聚阴离子和低分子量的阳离子形成的 PEC 对甲醇及其它的一些有机溶剂如环己烷、甲基丁酯有很好的分离效果^[40~42]。

高分子复合物在吸附上的应用原理和渗透汽化很类似, 利用聚甲基丙烯酸(PMAA) 和聚乙烯基吡咯烷酮(PVP) 复合物处理水中的酚类物质, PMMA/PVP 复合物可通过与酚羟基之间形成氢键和 PVP 中的氮原子带部分正电荷, 能吸引溶液的酚阴离子, 从而达到吸附的目的^[43]。另外一般聚合物薄膜对二氧化碳(CO₂) 的渗透系数皆高于对氧气的渗透系数。而由高分子氢键复合物制得的薄膜却能具有独特的对 CO₂ 的低渗透系数。这种薄膜在果蔬保鲜方面有广阔的应用前景^[4]。

3 在增稠领域上的应用

高分子复合物增稠剂已在很多领域上有较广泛的应用。如在石油三次采油中, 可利用聚丙烯酰胺(PAM) 和 PHP 的增粘作用调整油水剖面, 提高油井产量^[44]。又如在聚合物驱油技术上, 应用较多的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM), 由于其抗盐能力较差, 影响了其在油田开采条件下的增粘效果。将 PVP 和 HPAM 复合, 可制得效果较理想的增粘剂^[45]。石油钻井过程也常需要高聚物来提高钻井液的浓度。增粘剂还可用于土壤改良, 保持水土及抗旱防涝。增粘剂还可提高薄膜的热稳定性和化学稳定性^[44]。

用于增稠领域的大分子有很多种, 如羟乙基纤维素和羧甲基纤维素的复合物已经广泛的被应用于油田钻井液、压裂液添加剂、堵水调剖剂、强化采油驱油剂^[46]。

有文献报道羧甲基纤维素钠(NaCMC) 和羟乙基纤维素(HEC) 溶液复合后较单组分表现出很好的增粘性, 可以用于油田用驱油剂。

淡宜等研究发现含阴离子共聚物 P(AM/AA) 与含阳离子共聚物 P(AM/MDAAC) 分子链间通过库仑相互作用可形成 P(AM/AA)/P(AA/MDAAC) 聚电解质复合物, 通过调节 P(AM/AA) 和 P(AM/MDAAC) 聚合物分子链上可复合基团含量及 P(AM/AA) 与 P(AM/MDAAC) 复合比例, 可控制分子间相互作用强度, 获得增粘效果好的 P(AM/AA)/P(AM/MDAAC) 分子复合型聚合物驱油剂^[46]。另外还将 PAA 和 PAA 复合, 两者由于氢键作用形成构象更为伸展, 流体力学更大的氢键复合物, 导致溶液黏度升高, 复合增粘效果极为显著^[48]。

张健等研究了疏水化两性离子纤维素接枝共聚物与疏水化聚丙烯酰胺复合溶液的粘性行为, 得到的复合溶液既保持了 CGA0 良好的耐盐增粘性能, 良好的耐温和抗剪切增粘性能, 又增加了疏水化聚丙烯酰胺优良的耐盐增粘性能, 还弥补了其较差的耐温和抗剪切能力^[49,50]。

Wang 等将聚(苯乙烯-辛基丙烯酸-丙烯酸) 作为给质子聚合体, 而聚(苯乙烯-辛基丙烯酸-4-乙烯基吡啶) 作为受质子聚合体, 将二者复合后得到的溶液粘度明显高于单组分的两种聚合物, 在增稠领域能有较好的使用^[50]。

4 其它领域上的应用

4.1 改进高分子聚集态结构

高分子的聚集态结构可以通过氢键复合而有效地改变。有人在研究 P[MMA/MAA]/PEO 氢键复合体系时发现, 当体系中 MAA 含量增加时, 氢键作用越来越强, 但共混体系中 PEO 的结晶受到明显抑制, 结晶度逐渐下降。作为高分子固体电解质的 PEO, 电导率在很大程度上取决于它的结晶度, 结晶度越小, 电导率越高。所以通过氢键复合是降低 PEO 结晶度最简单有效的方法, 由此制得的 P[MMA/MAA]/PEO-LiClO₄ 络合物兼具良好的电导性、成膜性、耐热性和力学性能^[4]。江明等利用高分子间的氢键复合控制

聚合物的形态结构,他们在研究 PS(OH) 与各种含羰基聚合物形成氢键复合物时发现,随 PS(OH) 中羧基含量的变化,共混物的形态结构(分散相尺寸、两相界面层厚度等)发生有规律的变化。因而可以通过控制体系中羟基的含量控制共混物的形态结构^[2]。

4.2 复合材料的添加剂

PEC 具有高透水性和水中不溶性,它可作为成膜树脂添加剂用于一种高透水性塑料产品的制备,此类塑料常用于室内装修、服装、皮革制品及手术包扎用品。此外,PEC 具有一定的介电损失特征,用无线电照射时可放出大量热,在功率因数较低的聚合物中添加少量 PEC 微粒后,可通过介电手段迅速加热产品,这种技术可代替一般的加热手段用于多层胶合板的制造,使其内层迅速粘合^[3]。

4.3 酶的固定剂

酶的分子含有大量—OH, —NH₂ 和羰基基团,且有一定的空间构型。可选择具有互补基团供质子或受质子基团和相应空间构型的高分子为载体,通过氢键复合实现酶的固定化。这一方法的优点在于简便易行,不破坏酶的活性^[4]。

4.4 相变材料

相变材料在相变过程中能吸收和释放出大量的热,可应用于能量储存、转换和温度控制,近二十年来在欧美国家得到了迅速的发展。郭元强等将聚乙二醇(PEG)同壳聚糖、二醋酸纤维素(CDA)复合,利用大分子间的氢键作用影响和制约了 PEG 复合物的固态相变过程,从而制得性能优异的高分子相变储能控温材料^[5]。

结束语

近二十年来,高分子复合物的研究国内外已有大量报道,尤其在生物医药领域的研究也愈来愈热。目前国内外的研究主要集中在 CS、PAA、PVP、PVA 以及一些纤维素衍生物上,实际上带有能形成大分子复合体的官能团(如—OH, —COOH, —NH₂ 等)的高分子很多,它们都能形成相应的高分子复合物。另外高分子结构的不同也都不同程度地影响了它们之间的相互作用,许多功能高分子之间的复合机理很值得去深入研究和探讨,这些材料具有很广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 郭林晖,马承银,黄南台,等. 广州化学,2003,28(2):14.
- [2] 徐僖,蔡燎原. 功能材料,1992,23(2):65.
- [3] 刘卅,林欣欣,陈立班. 化工进展,1997,1:36.
- [4] 鲁从华,罗传秋,曹维孝. 高分子通报,2001,6:46.
- [5] Liu X, Nishi N, Tokur S, et al. CARBOHY POL, 2001,44(3):233.
- [6] Carelli V, Di Colo G, Nannipieri E, et al. Int J Pharm, 2000,202(1-2):103.
- [7] Chun M, Cho C, Choi H. J Contr Rel, 2002,81(3):327.
- [8] 舒晓正,朱康杰. 功能高分子学报,1999,12(4):491.
- [9] 杨小钢,邓兆群,李利华. 数理医药学杂志,2000,13(4):345.
- [10] Tapiaa C, Escobara Z, Costa E, et al. EUR J PH B, 2004,57(1):65.
- [11] Yin J B, Khutoryarskiy V V, Mun G A, et al. Complexes, 2002,44(10):1094.
- [12] Yin J B, Khutoryarskiy V V, Kan V A, et al. Eurasian Chem Tech J, 2001,3:191.
- [13] Risbud M, Hardikar A, Bhat Sujata V, et al. J Contr Rel, 2000,68(1):23.
- [14] De la Torre Palma M, Tomado S, Torrado A. Biomaterials, 2003,24(8):1459.
- [15] Kim S, Yoon S, Lee K. SOLID ST IR, 2003,164(3-4):199.
- [16] Ozeki T, Yuasa H, Kanaya Y. Int J Pharm,1998,171(1):123.
- [17] 叶芬,尹玉姬,孙光洁,等. 功能材料,2002,33(5):459.
- [18] 石宗利,王彦平,戴刚,等. 复合材料学报,2002,19(6):97.
- [19] Sittinger M, Lukanoff B, Burnester G R, et al. Biomaterials, 1996,17(10):1049.
- [20] 赵晓东,刘文广,姚康德. 离子交换与吸附,2003,19(4):304.

- [21] 高长有, 李安, 封麟先. 功能高分子学报, 1998, 11(3): 408.
- [22] 丁盈红, 黄爱芬, 李婉湘. 中国海洋药物, 2001, (6): 32.
- [23] Wang L, Khor E, Wee A, et al. Wiley Periodicals, 2002, 63(5): 610.
- [24] Teramoto A, Hachimori A, Abe K. Polym Adv T, 1999, 10(12): 695.
- [25] Elbert D L, Herbert C B, Hubbell J A. Langmuir, 1999, 15(16): 5355.
- [26] Rüdert L, Lavallo P, Payan E, et al. Langmuir, 2003, 20(2): 448.
- [27] Yang S Y, Mendelsohn J D. Biomacromolecules, 2003, 4(4): 987.
- [28] Skinner J W K, Colt M, et al. Burns, 1996, 66: 814.
- [29] Shipovskov S, Levashov A. Wiley Periodicals, 2003, 84(2): 258.
- [30] 刘青, 郑裕东, 王迎军, 等. 生物医学工程学杂志, 2003, 20(4): 742.
- [31] Wang Q, He L Y. Polymer, 1997, 38(15): 3931.
- [32] 常津, 姜春鹏, 许晓秋, 等. 中国塑料, 1999, 13(12): 29.
- [33] 邹健, 孙本惠, 陈翠仙. 高分子通报, 2001, 10: 44.
- [34] 方军, 黄继才, 郭群晖. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(4): 41.
- [35] 陈联楷, 郭群晖, 黄继才, 等. 水处理技术, 1996, 22(4): 189.
- [36] 尹燕, 崔永芳, 葛继均, 等. 膜科学与技术, 2001, 21(2): 22.
- [37] 曾嵘, 施艳萍, 陈观文. 功能高分子学报, 1998, 11(3): 385.
- [38] Sang Y N, Young M L. J Membr Sci, 1997, 135(2): 161.
- [39] 周继青, 叶匀分, 胡晓华. 高等学校化学学报, 2000, 21(2): 301.
- [40] Schwarz H, Lukáš J, Richau K. J Membr Sci, 2003, 218(1-2): 1.
- [41] Lukáš J, Richau K, Schwarz H, et al. J Membr Sci, 1995, 106(3): 281.
- [42] Lukáš J, Richau K, Schwarz H, et al. J Membr Sci, 1997, 131(1-2): 39.
- [43] 彭望明, 余汉年, 严长英. 江汉大学学报, 1997, 14(3): 50.
- [44] 张健, 张黎明, 李卓美. 功能高分子学报, 1999, 12(1): 88.
- [45] 杨延莲, 徐桂英, 陈爱民. 山东大学学报, 2000, 35(3): 315.
- [46] 张黎明, 黄少杰, 陈丹青. 中山大学学报自然科学版, 1999, 38(5): 48.
- [47] Wang Q, Gao J, Dan Y, et al. Mater Sci Eng, 1999, 10(1-2): 135.
- [48] 淡宜, 陈山玉, 张艳芬, 等. 化学研究与应用, 2000, 12(2): 156.
- [49] 张健, 谢续明, 李卓美. 应用化学, 2002, 19(2): 109.
- [50] Wang Y H, Qi G R, Li H L, et al. Eur Polym J, 2002, 38(7): 1391.
- [51] 郭元强, 童真, 陈鸣才, 等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(6): 187.

The Research and Development of Interpolymer Complexes

LUO Kun¹, YIN Jing-bo¹, CHEN Hong-dan¹, CAO Tian¹, CHEN Xue-si²

(1 Department of Polymer Patenals, Materials Mnstitute of Shanghai University, Shanghai 201800, China;

2 State Key Laboratory of Polymer Physics and Polymer Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Acdaemy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Interpolymer complexes can be formed by two polymers through hydrogen bond or electrostatic force include hydrogen complexes and polyelectrolyte complexes. These kinds of complexes obtained from physical blending method exhibit remarkable different properties in comparison with mono-component polymer. As the result of these special properties, interpolymer complexes have been attracting much more attention in extensive application and progress in many fields, such as biology medicine, pervaporation separation, viscosifier and so on. In this paper, we introduce the research and development of the interpolymer complexes in these fields.

Key words: Interpolymer complexes; Hydrogen bond; Electrostatic force; Polyelectrolyte complexes; Controlled release; Tissue engineering; Pervaporation; Viscosifier