

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20240302001

文章编号: 1672-9331(2024)06-0130-12

引用格式: 包正海, 何述言, 殷先泽, 等. 天然高分子无溶剂纳米类流体的结构、性质、制备与应用展望[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2024, 21(6): 130-141.

Citation: BAO Zhenghai, HE Shuyan, YIN Xianze. Structure, properties, preparation, and application prospect of solvent-free natural polymer nanofluids[J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2024, 21(6): 130-141.

天然高分子无溶剂纳米类流体的结构、性质、制备与应用展望

包正海, 何述言, 殷先泽

(武汉纺织大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430200)

摘要:【目的】系统研究天然高分子类流体的相关研究进展。【方法】首先,总结了无溶剂纳米类流体的组成、结构、合成方法及应用领域;接着,基于无溶剂纳米类流体原理拓展到天然高分子类流体的制备,并对多种不同天然多糖高分子类流体的合成方法、流动机理及潜在应用前景进行了详细的总结;最后,对未来天然高分子类流体的加工和应用进行了展望。【结果】天然高分子类流体的研究能解决目前天然多糖高分子材料面临的无法热塑加工、难分散、高温稳定性差及多功能化实现的难题,为天然多糖高分子材料加工优化和应用领域的突破提供了新思路。【结论】本文总结了无溶剂纳米类流体的概念、各种无机类流体制备原理及应用领域的优势,并将这种无溶剂类流体的制备方法应用到天然高分子材料热塑加工和应用领域。

关键词: 天然高分子; 结构和性能; 研究进展; 类流体; 加工性能

中图分类号: O636.1⁺2

文献标志码: A

Structure, properties, preparation, and application prospect of solvent-free natural polymer nanofluids

BAO Zhenghai, HE Shuyan, YIN Xianze

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, China)

Abstract: [Purposes] This paper aims to systematically review the research progress of natural polymer fluids. [Methods] Firstly, the composition, structure, synthesis methods, and application fields of the solvent-free nanofluids were summarized. Then, based on the principles of solvent-free nanofluids, the preparation of natural polymer fluids was proposed, and a detailed overview of synthesis methods, flow mechanisms, and potential application prospects for various natural polysaccharide polymer fluids was made. Future prospects for the processing and application of natural polymer fluids were discussed. [Findings] The research on natural polymer fluids offers solutions to the existing challenges faced by natural polysaccharide polymer materials, including difficulties in thermoplastic processing, poor dispersion, high-temperature instability, and insufficient multi-functionalization. This innovative approach presents novel opportunities for

收稿日期: 2024-03-02; 修回日期: 2024-06-23; 接受日期: 2024-06-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(52273041); 湖北省自然科学基金杰出青年项目(2022CFA081); 湖北省教育厅中青年创新团队项目(T2022017)

通信作者: 殷先泽(1983—)(ORCID: 0000-0002-3341-3608), 男, 教授, 主要从事生物基可降解高分子材料方面的研究。E-mail: yinxianze@wtu.edu.cn

投稿网址: <http://csjgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxxbzk/home>

optimizing the processing techniques and expanding the application domains of natural polysaccharide polymer materials. [Conclusions] This paper summarizes the concept of solvent-free nanofluids, the preparation principle of their various inorganic fluids, and the advantages of their application fields and applies the preparation method of solvent-free fluids to the thermoplastic processing and application of natural polymer materials.

Key words: natural polymer; structure and performance; research progress; fluid; processing performance

Foundation items: Project (52273041) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2022CFA081) supported by Natural Science Outstanding Youth Foundation of Hubei Province; Project (T2022017) supported by Hubei Provincial Department of Education Young and Middle-aged Innovation Team Project

Corresponding author: YIN Xianze (1983—) (ORCID: 0000-0002-3341-3608), male, professor, research interest: biobased degradable polymer materials. E-mail: yinxianze@wtu.edu.cn

0 引言

在国家“双碳”战略背景下,新的可持续生物基材料替代石化产品将是大势所趋。天然高分子来源丰富、绿色安全,有望在未来生物医药、能量存储、柔性电子等领域实现广泛的应用^[1]。天然高分子拥有高度有序的排列结构,以及多种官能团。天然高分子可通过各种物理及化学改性方法改善原材料的性能或者赋予其新的功能,拓展天然高分子材料的用途^[2]。因此,天然高分子材料在农业、林业、材料、水处理、医药等众多行业或学科的交叉应用领域具有潜在的应用前景^[3-7]。然而,限制天然高分子规模化应用最关键的是加工问题。热塑性加工在实现天然多糖高分子迈向工业化方面具有很大的优势,并且对天然多糖高分子的高值化应用具有重要意义。因此,推动天然多糖高分子的热塑性加工有助于我国“双碳”战略的推进。

天然多糖高分子具有高度结晶的特点^[8],在热塑性加工过程中一直面临着加工熔点高于热降解温度或者两者难以区分、加工窗口窄、高温易分解等关键问题^[9]。这些问题直接阻碍了生物多糖类高分子产业的发展和應用。目前,采用化学接枝、物理溶解/再生及添加增塑剂等方法进行天然多糖高分子热塑加工,但都存在各种问题亟待解决^[10-11]。例如,HOU等^[12-13]采用溶解/再生方法对纤维素进行预处理以破坏氢键网络,并通过衍生化引入支链结构以阻止氢键重建,制备了纤维素

油水酸酯和纤维素脂肪酸酯(流动温度最低为113℃),实现了无溶剂热塑加工。但是,需要指出的是,长链脂肪酸的化学改性通常需要高温、长反应时间、催化剂和特殊酰化等条件以增强反应性。LIU等^[14]将乙酰乙酰基团引入到淀粉结构,这破坏了淀粉分子内的氢键,获得了可直接热塑加工制备的改性淀粉薄膜。这种改性方式一是使得初始分解温度降低,结晶性下降,从而使得改性淀粉膜具有可调的玻璃化转变温度;二是通过添加大量增塑剂如甘油、聚乙二醇和柠檬酸三乙酯,削弱多糖高分子链之间作用力以促进热处理。然而,增塑剂在纤维素分子链内外的扩散显著削弱了纤维素塑料的性能,并缩短了纤维素塑料的使用寿命^[15]。因此,开发兼具低温流动性、高分解温度的多糖高分子改性材料能够有效避免上述问题,助力多糖高分子的热塑加工,具有重要的科学意义和应用价值。

目前,通过天然高分子进行类流体化可以拓宽天然多糖高分子加工温度范围,实现其加工(热场和剪切场)过程中的降黏,增强其热稳定性,优化高分子材料在服役过程中的物理机械性能,有效地解决天然高分子热塑加工限制和性能下降的缺陷。而且天然高分子类流体不仅保留了天然高分子本身固有的特性,同时又具有类似液体的流动性能,在加工共混过程中易分散、结构稳定。这些优势使得天然高分子类流体的应用范围变得更为广泛。因此,天然高分子类流体已经成为未来天然高分子热塑加工和功能化应用的新方向。

天然高分子类流体作为一种新的有机杂化材

料,其零蒸气压、绿色环保、易加工等优势对天然多糖高分子的热塑加工、分散性、高温稳定性及功能化具有重大贡献,为其在加工优化和应用领域的突破提供了新思路。在研究天然高分子类流体时,深入掌握无溶剂类流体的制备方法、结构特性及应用对开发和优化天然高分子类流体具有关键指导意义。本文总结了无溶剂类流体的制备方法、流动机理及应用,归纳了天然高分子类流体的结构、组分与研究进展,讨论了未来天然高分子类流体的加工和应用前景,对天然高分子类流体流变模型的研究方向提出了关键科学问题。

1 无溶剂类流体

无溶剂类流体不含任何溶剂成分,其结构由纳米颗粒和有机物链构成的无机或有机核和由柔性有机长链构成的壳组成,这些柔性有机长链接枝在核心纳米颗粒和有机物链的表面。表面的有机长链可以是单层的冠状层,也可以是多层的冠状层。柔软的有机长链具有屏障功能,减少了纳米颗粒和有机物链的聚集。通过增加有机长链的接枝及交联点密度,能够制备出一种类似液体的材料。从宏观角度上看,该由核和壳组成的系统被视为一个单一的组分,表现为均一性质^[16]。无溶剂类流体是一种具有多重特征属性的流体,在室温下不需要溶剂即可流动,其特殊的“核-壳”结构使其具备以下优势。首先,这种结构能有效减少纳米颗粒和有机物链的团聚,保持分散稳定性,同时保持了纳米粒子的高比表面积和小尺寸效应等特性。这使得无溶剂类流体在合成过程中能够保持其核心本身的物理化学性质,为无溶剂类流体的广泛应用提供了可能性。其次,无溶剂类流体具有零蒸气压特性,即使在室温下也能表现出液体的流动性。因此,在共混过程中可以省去溶剂的使用,这为其加工提供了新的途径,并减少了有机溶剂的使用量。此外,无溶剂类流体属于杂化体系,可通过引入不同官能团的表面改性剂赋予纳米粒子和有机物链不同的特性。通过改变核的种类和壳层链的长度,以及调节接枝密度,科研工作者能够设计出符合特定需求的无溶剂类流体,这为无溶剂类流体在各种领域的应用提供了

更多可能性。

1.1 无溶剂类流体的制备方法

基于纳米粒子或有机物链上基团种类不同,无溶剂类流体主要有以下几种制备方法。

1.1.1 离子交换法

采用离子交换法制备的流体通常要求核表面存在大量羟基,这些羟基可与有机长链修饰的离子型硅烷偶联剂的硅羟基发生脱水缩合,继而在离子交换的作用下,使得离子型聚氧乙烯醚基柔性长链牢固地吸附在纳米粒子的表面。纳米粒子表面进而与含季铵盐的硅烷偶联剂通过共价键形成颈状层,并通过离子交换作用将带有相反电荷的有机长链作为冠状层结合起来。颈状层与冠状层之间通过电荷的吸引相互紧密结合。离子交换法操作条件温和,制备过程绿色环保。目前,已成功地利用这种方法制备出相应的无溶剂无机类流体。例如,WANG等^[17]将羟基化碳纳米管接枝二甲基十八烷基[3-(三甲氧基硅基)丙基]氯化铵(dimethyloctadecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl] ammoniumchloride, DC5700)(化学式为 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{Cl}^-$),使其拥有带正电的阳离子,然后在此基础上再接壬基酚聚氧乙烯醚硫酸钠(sodium nonylphenol polyoxyethylene ether sulfate, NPES)(化学式为 $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$)。二者通过静电物理吸附结合,从而得到碳纳米管类流体。所得的类流体在没有溶剂的情况下具有良好的流动性、耐热性。

1.1.2 酸碱中和法

采用酸碱中和法制备流体仍首先要求核表面存在羟基,以便通过化学方法将酸性硅烷偶联剂接枝于其上。接着,采用碱性的聚氧乙烯醚类胺进行酸碱中和反应,从而得到无溶剂类流体。这种合成方法反应速率快,能实现较高的转化效率,其最终产物生成率和纯度都达到较高水平。BAI等^[18]选择以硅氧烷化合物为核心,3-(三羟基苯基)-1-丙烷-磺酸基为颈层,聚醚胺为冠层,将硅氧烷化合物制备成纳米类流体。所得的流体在水中溶解度良好,而硅氧烷化合物本身是不溶于水的。

1.1.3 氢键自组装法

氢键自组装法适用于表面富含羟基的纳米粒子,因为纳米粒子表面的羟基与两端带有羟基的

有机长链可以通过氢键相互作用形成稳定的氢键,从而使有机长链顺利接枝在纳米粒子表面构建一种新的类流体。此法操作简便,且固体与液体间的相变可逆,此法有望能被大规模推广。YANG等^[19]在室温下,以石墨烯@二氧化硅(graphene@SiO₂)复合物为核心,选用两端带有羟基的嵌段共聚物聚(环氧乙烷)-嵌段-聚(环氧丙烷)-嵌段-聚(环氧乙烷)(poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide)),PEO-b-PPO-b-PEO)为外壳,借助氢键作用成功制备了 graphene@SiO₂ 杂化类流体。该类流体可以在45℃以上流动,并具有特殊的热可逆性。

1.1.4 共价键法

共价键法制备的无溶剂类流体利用了冠层分子与粒子核表面的羟基或羧基反应。冠层分子也可以与颈层分子发生反应,并通过颈层分子接枝到核上。YIN等^[20]采用共价键法制备了纤维素微晶类流体:首先,将氢氧化钠溶解在异丙醇水溶液中,并加入纤维素微晶;然后,加入氯乙酸溶液将溶液的pH值调整到6~7,过滤并干燥后得到羧甲基纤维素;最后,将聚乙二醇取代叔胺接枝到羧甲基纤维素上,合成了具有类液体行为的无溶剂微晶纤维素类流体。

1.1.5 掺杂法

掺杂法主要用于制备高分子流体。GAO等^[21]采用聚氧乙烯醚离子型表面活性剂做掺杂剂,通过大分子功能质子酸进行掺杂。这种高分子长链作为掺杂物有助于提升聚苯胺的分散性和相容性。将聚氧乙烯醚离子型表面活性剂接枝到聚苯胺上,并将之作为类流体的功能化外层,从而获得类流体。由此法制备的无溶剂类流体主要用作导电材料。

1.2 无溶剂类流体的应用

无溶剂类流体的出现,标志着对纳米粒子和有机物链固有性质的深入理解与有效应用的突破。这种类流体的独特之处在于其能够抑制纳米粒子和有机物链团聚现象,从而拓宽了纳米粒子和有机物链在各领域的应用范围。无溶剂类流体有众多特性,例如,因冠状层分子链交换产生无溶剂可流动的性质,因无外部溶剂而有特殊结构和通过表面修饰而保持液态行为,并表现出零蒸气压的性质以及单分散、低黏度(0.1~500.0 Pa·s)、热

传导性好、相容性好、损耗模量大于储能模量等^[22]。这些特性受到了各个应用领域的青睐,特别是在电池领域的应用更加引人注目,无溶剂类流体被广泛应用于电池隔膜和固态电解质的制备中。研究发现,通过无溶剂类流体接枝长链分子,在碳纳米管中形成微孔,同时微孔可容纳多硫化物,并利用长链上的亲水基团捕获多硫化物以抑制穿梭效应。这为碳纳米管类流体改性电池隔膜提供了一种创新的解决方案,并可以以此来制备性能优异的锂硫电池^[17]。

此外,业界将这种无溶剂类流体技术应用到多孔材料上,使得多孔材料在无溶剂下保持液体流体性,同时其孔隙率不受影响。这一技术赋予多孔微孔材料的固体材料巨大的加工优势,如WANG等^[23]制备的金属有机框架(metal organic framework, MOF)、共价有机框架(covalent organic frameworks, COF)具有可使用的孔隙率,MOF类流体和COF类流体将液体的可加工优势与多孔固体的卓越容纳能力结合在一起。纳米级多孔材料的互相连接的孔或通道能够区分不同形状、大小和官能团的分子特性;纳米类流体则具备液相聚合物基质和作为气体运送通道的空腔,在捕获和分离气体方面具有潜在可行性。

此外,纳米类流体中的纳米颗粒由于微小尺寸和较大表面积引起了显著的热运动变化。这种增强的分子热运动和热传导行为使得纳米类流体具有更高的热传导率,从而极大地提高了纳米类流体的散热性能^[24]。此外,由于其特殊的核壳结构,纳米类流体能够同时增强基材的硬度和韧性,这为制备高性能复合材料提供了可能性^[25]。

由于纳米类流体具有核壳结构,其中的有机长链能在零件间充当润滑剂,有效地降低零件与零件间的摩擦力,并因此延长了零件的工作寿命。此外,由于刚性粒子核的小尺寸,纳米类流体还可以作为修补填料,修复零件表面的磨损,进一步提高了机械设备的耐磨性能和减摩擦性能。因此,纳米类流体在提高机械设备的耐磨性和减少摩擦方面受到了广泛关注。此外,纳米类流体还具有电响应性,即在不同的电刺激下,其润滑性能会发生变化,这为其在特定工况下的应用提供了更多可能性。此外,纳米类流体还可以应用于油水分

离、药物缓释、抗菌等领域。随着对其性质和应用的深入研究,纳米类流体及其复合材料的应用前景将进一步拓展,这为满足人们对生活质量和环境保护的需求提供更多可能性。在天然高分子类流体的研究中,了解无溶剂类流体的制备方法、结构,对开发和优化天然高分子类流体具有重要指导意义。天然高分子材料来源广泛,来源主要有天然多糖、天然蛋白质等材料,种类繁多。诸多种类的天然高分子材料结构差异明显,制备方法有别,应用情况也有所不同。截至目前,天然高分子类流体研究逐渐成为类流体研究分支中的热点方向。

2 天然高分子类流体

2.1 壳聚糖类流体

甲壳素是一种氨基多糖,它的基本单位是乙酰葡萄糖胺,乙酰葡萄糖胺可通过 β -1, 4-糖苷键连接形成高分子链。当甲壳素中N-乙酰基脱去55%时,便形成了壳聚糖(chitosan, CS)。由于壳聚糖结构中的游离氨基,使其成为天然多糖中唯一的碱性多糖。壳聚糖分子在C3和C6位置有羟基,在主链的C2位置有一个氨基,从而展现出独特的多功能

性。此外,壳聚糖结构中大量的氢键和高电荷密度使壳聚糖在各种应用中具有吸引力^[26]。

在中性的水溶液环境和多数有机介质中,壳聚糖显现出较差的溶解性能,仅能溶解于稀盐酸和乙酸溶液里,这实际上大幅限制了其使用范围^[27]。壳聚糖及其衍生物在不溶解状态时,壳聚糖保持着固体的特征,且在常温状态下无法流动,这也使得壳聚糖衍生物的加工在一定程度上受限。壳聚糖类流体就能够解决这些问题。如图1所示,通过离子交换反应得到离子键合壳聚糖类流体:首先,将2, 3-环氧丙基三甲基氯化铵(2, 3-epoxypropyltrimethylammonium chloride, MMAC)接枝到壳聚糖分子侧基的氨基官能团上,得到壳聚糖季铵盐(quaternary ammonium-graft-chitosan, Q-g-CS);然后,用NPES与其进行离子交换,得到一种具有类液行为的自悬浮壳聚糖衍生物。这样得到的壳聚糖类流体在室温下无溶剂时表现出类液行为,并在水溶液中表现出显著的分散性。壳聚糖类流体在室温下具备黏性特征和亲水性,可被用作纺织工业领域的涂层材料。翁普新^[28]将制备的壳聚糖类流体涂附在棉织物上,这明显提高了棉织物的润湿性和亲水性。除此之外,壳聚糖类流体具有卓越的抗菌性能,有助于缓解疼痛并促进创面愈合。

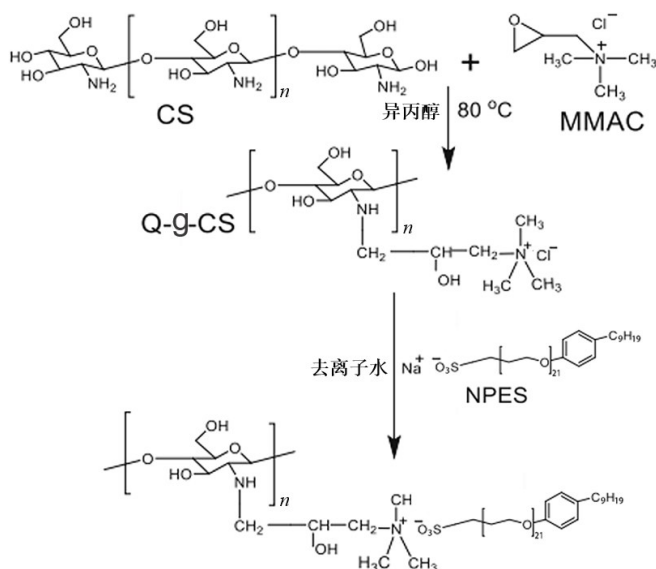


图1 离子键合壳聚糖类流体的制备流程^[28]

Fig. 1 Preparation process of ionically bonded chitosan fluid^[28]

2.2 纤维素类流体

纤维素是生物资源中储量最丰富的可再生天然有机物,它已经以纤维或其衍生物的形式存在

了数千年,被广泛应用于材料研究和产品制造。纤维素于1838年首次被发现,同时 Anselme Payen 成功地将纤维素分离出来。自此,人们开始了对

纤维素的大量开发、研究和利用。其中最常见的是将纤维素制成各种衍生物,例如羧甲基纤维素、醋酸纤维素、羟乙基纤维素等,此类转变极大地拓宽了纤维素在多个领域内的应用。例如,田小草等^[29]用木质素纤维增强透水性沥青的抗疲劳性能;龙春光等^[30]用漆籽壳纤维增强复合材料摩擦性能等。一般来说,纤维素由 β -1,4-糖苷键连接D-葡萄糖组成高分子多糖。纤维素分子呈聚集态结构,其结构中含有结晶区和无定形区。由于纤维素的分子间距较小,结晶区内分子主要由氢键结合,无定形区由较长的纤维素分子组成。天然植物纤维素因聚合度很高,很难在一般溶剂中溶解(如水和大多数有机溶剂)^[31]。因此,人们为了寻找合适的溶剂来溶解纤维素并对其进行改性做了许多尝试。传统的溶剂体系,如铜氨溶液体系以及二硫化碳/氢氧化钠体系,它们的成本相对较高、对环境污染严重。还有其他的一些溶剂体系,如氧化锂/N,N-二甲基乙酰胺体系与多聚甲醛/二甲基亚砷体系等,也面临着操作过程繁琐、能耗显著、环境污染等一系列挑战。随着纳米技术的不断革新,这项技术已逐步被引入到纤维素材料的研究中,纤维素纳米晶和微晶纤维素随之诞生了。纳米晶纤维素或纤维素纳米晶体的典型特征是呈杆状和针状的细长结构,宽度为5~20 nm,长度在100 nm~10 μ m之间^[32]。

微晶纤维素的难以溶解、机械强度不高、可塑

性差及其不均匀分散等问题,限制了其在成型、加工领域的应用^[33]。基于这些限制,对微晶纤维素进行改进至关重要。已证明将微晶纤维素加工为无溶剂类流体能有效解决这些问题。翁普新^[28]通过酸碱反应制备共价键合微晶纤维素类流体,步骤如下:首先,对微晶纤维素进行碱化反应,再进行醚化反应使其转变为羧甲基微晶纤维素;然后,通过亚硫酸氯处理使羧基完成酰氯化转变;最后,将所得产物与聚氧乙烯醚叔胺酸碱反应制得共价键合微晶纤维素类流体。将聚乳酸与微晶纤维素类流体共同溶解在氯仿溶液中,并利用静电纺丝技术制备出一种复合纤维膜。相比于纯的聚乳酸膜,增添微晶纤维素流体的复合膜的纤维直径减小、强度增大,还能抑制热收缩,不仅没破坏微晶纤维素本身的性质,还改善了静电纺丝复合纤维的性能。SHEN等^[34]以纤维素纳米晶(cellulose nanocrystal, TCNC)为核心、DC5700和NPES为双层有机离子链组成了具有核壳结构的无溶剂纤维素纳米晶类流体,如图2所示。同时进一步采用静电纺丝工艺将无溶剂纤维素纳米晶类流体包埋在生物基聚乳酸纤维膜内,从而设计出多功能可生物降解复合纤维,还充分利用无溶剂纤维素纳米晶类流体的低黏度、两亲性和高分散性,制备了具有可调表面化学性能和优异力学性能(同时增塑和增强)的聚乳酸生物基纤维膜。

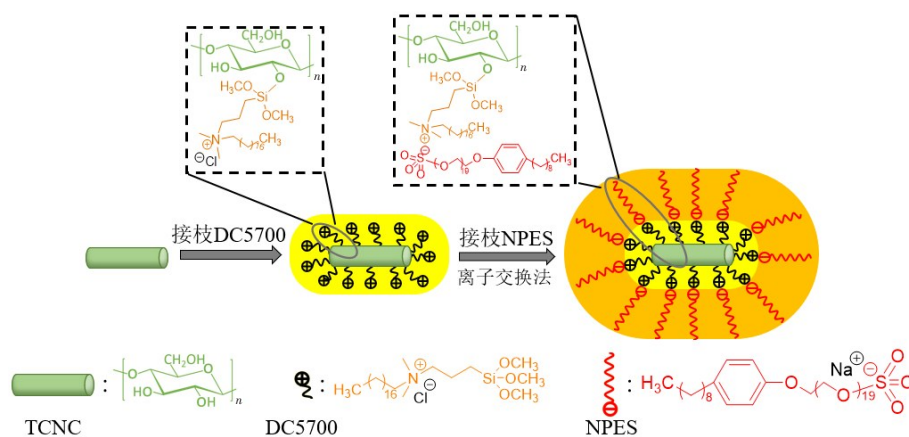
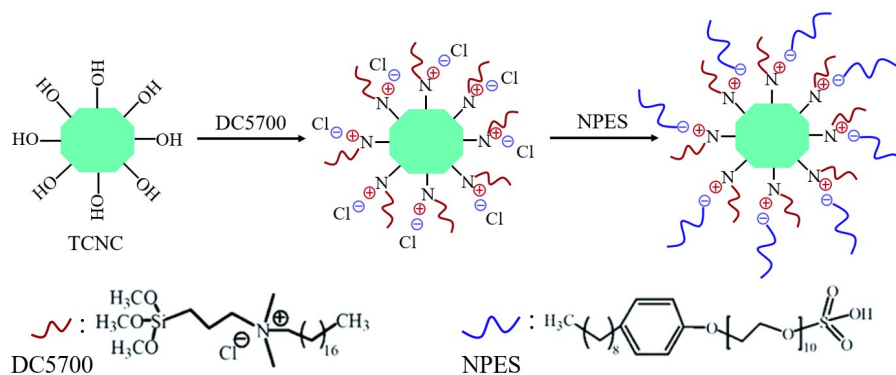


图2 离子交换法纤维素纳米晶类流体的制备流程^[34]

Fig. 2 Preparation process of cellulose nanocrystalline fluid by ion exchange method^[34]

CHENG等^[35]首次将接枝后的DC5700和NPES长侧臂附着在被囊动物衍生的平均宽度为20 nm的纳米纤维素上,以制备纤维素纳米晶类流

体。通过带电有机硅烷DC5700在纤维素表面缩合接枝,然后与NPES进行离子交换反应,制备了纤维素纳米晶类流体,如图3所示。

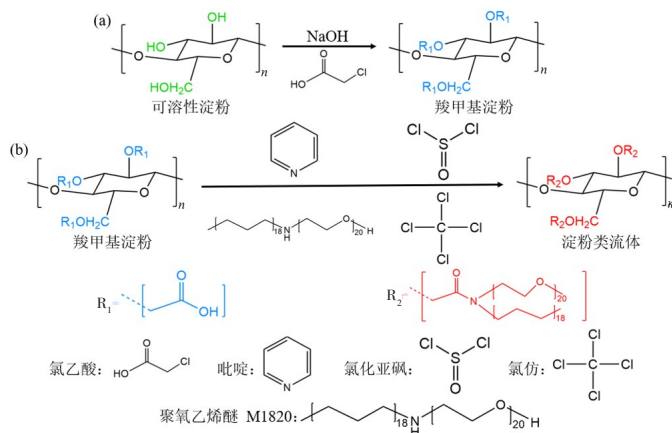
图3 纤维素纳米晶类流体的制备过程^[35]Fig. 3 Preparation process of cellulose nanocrystalline fluid^[35]

2.3 淀粉类流体

淀粉属于天然多糖,其实质是由葡萄糖分子多次结合而成的复合大分子。它在自然界中的产量仅次于纤维素的,且广泛存在于高等植物的各个部位。由于淀粉的成本低、含量丰富,以及它的生物降解性和可食用性,它被广泛应用于食品领域^[36]。淀粉是一种半结晶的聚合物,主要为葡萄糖经过脱水后由糖苷键连接在一起形成的共价聚合物。淀粉分为直链淀粉和支链淀粉两类,均由 α -1,4-糖苷键来构筑其链状结构,但支链淀粉分支位置为 α -1,6-糖苷键^[37]。天然淀粉大多呈现颗粒状,淀粉颗粒间存在的氢键网络使淀粉很难溶解于水和其他有机溶剂,并且淀粉与高分子基体相容性差,故淀粉会在高分子聚合物基体中团聚成块难以控制其在基体中的分散^[38]。天然的淀粉并没有很好的加工

性能,其在各行各业的应用有很大的限制。

淀粉及其衍生物在室温下通常为固态,在没有溶剂的情况下难以流动。将淀粉制备成类流体,使其具有流动性,能够在聚合物基体中呈现纳米级分散,这能够使淀粉材料更绿色环保和应用更广泛。YU等^[39]以改性淀粉为核,聚氧乙烯醚叔胺为壳,通过羧甲基化和醚基化反应,制备了高分散的淀粉共价型纳米类流体,如图4所示,并将淀粉类流体加入聚乳酸/氯仿混合溶液中,通过溶液浇铸法获得聚乳酸/淀粉类流体复合膜。实验表明,淀粉类流体的低模量、低黏度的性质使得复合膜在不过分牺牲强度的情况下,提高了复合膜的韧性。除此之外,复合膜的导热性和导电性能也有一定程度的提高。

图4 淀粉类流体的制备流程^[39]Fig. 4 Preparation process of starch-based fluid^[39]

2.4 海藻酸钠类流体

将碘和甘露醇从褐藻类的海带或马尾藻中提取出来之后得到的副产物就是海藻酸钠。这种天然高分子多糖的分子由 β -D-甘露糖醛酸和 α -L-古

洛糖醛酸按(1 $\rightarrow$ 4)键连接而成^[40]。1883年,人们在海带中发现了海藻酸钠后,开始对它进行了长期的研究探索;1929年,美国对海藻酸钠进行大规模的工业生产;1938年,海藻酸钠被收入美国药

典;1944年,海藻酸钠被用于食品工业;1983年,美国食品和药物管理局批准直接使用海藻酸钠作为食品的一种成分。海藻酸钠具有羧基和羟基等功能基团,因有负离子基团($-\text{COO}^-$),海藻酸钠溶液带有负电荷。海藻酸钠的 $-\text{COO}^-$ 基团不仅是pH响应性的来源,它还可以作为螯合剂与二价阳离子发生配合作用。然而,海藻酸钠溶液在相当低的浓度下通常表现出高比黏度,并在7.6%~8.0%质量分数下经历溶胶-凝胶转变。高黏度和低加工效率阻碍了海藻酸盐的工业应用,因此,提高海藻酸盐的流动性是解决这一问题的关键。

SANG等^[41]开发了一种在无溶剂的情况下通

过海藻酸和聚乙二醇取代的叔胺($\text{C}_{18}\text{H}_{37}$)N $[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}][(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]$ 之间的一步酸碱反应制备海藻酸盐流体的简便方法,如图5所示。具有不同的链长的聚乙二醇分别简称为1810、1820、1830和1860($m+n$ 分别等于10、20、30、60)。海藻酸盐流体的流动性可以通过聚乙二醇链长、温度、聚乙二醇取代的叔胺的质量比和海藻酸盐的分子量来调节。低分子量官能化海藻酸在室温下表现出优异的无溶剂流体性能;而对于高分子量官能化海藻酸,尽管酸碱反应相分离结构中的凝胶状沉淀缺乏无溶剂流动性,但表现出明显的剪切稀化性能和较高的固含量。

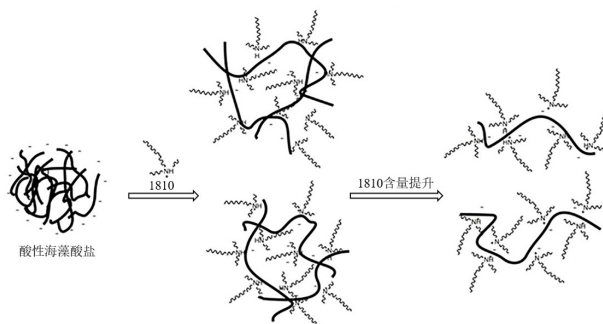


图5 海藻酸钠类流体的制备流程^[41]

Fig. 5 Preparation process of sodium alginate fluid^[41]

2.5 魔芋葡甘聚糖类流体

魔芋是一种多年生的草本植物,在世界范围内分布广泛。已知的魔芋种类多达26种,而中国就存在10余种,同时,中国也是魔芋的生产大国。魔芋是在淀粉、纤维素后被大规模开发利用的另一天然多糖。魔芋葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM)结构单元为D-甘露糖和D-葡萄糖,两者通过 β -1,4糖苷键连接。魔芋葡甘聚糖主链上存在经1,3糖苷键连接的支链,其位置是在甘露糖上的C3位,并且支链上存在以酯的形式连接的乙酰基,大约每19个糖残基有一个乙酰基^[42]。KGM的晶体结构存在 α 型的非晶型和 β 型的结晶型。

KGM的来源十分丰富,如白魔芋、花魔芋等。从不同的植物中所提取的多糖长链中甘露糖和葡萄糖的比例均不同。KGM分子链上羟基和乙酰基团可以被化学改性,进而改善KGM本身溶解度低、溶胶稳定性差等性能,增加其应用范围。高山俊等^[43]采用硫酸制备魔芋葡甘聚糖纳米晶。目前,关于KGM纳米晶的制备过程及应用方面的文献报道还不多。

陈秀玲^[44]以KGM为核心、DC5700为颈层、NPES为冠层,通过离子交换法将DC5700接枝到KGM纳米晶表面上,与NPES进行离子交换,制备得到KGM纳米晶类流体,如图6所示。

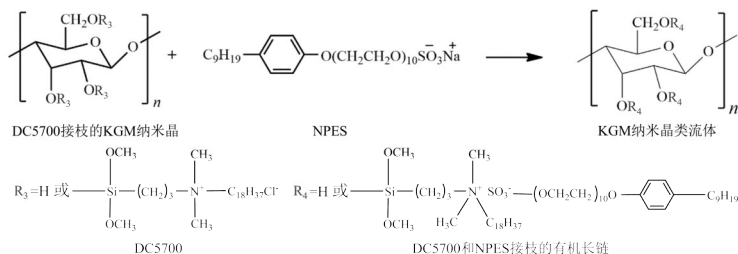


图6 KGM纳米晶类流体的制备流程^[44]

Fig. 6 Preparation process of KGM nanocrystalline fluid^[44]

2.6 生物基大分子类流体

生物大分子,如核酸、蛋白质和病毒,是持久的分子实体,其尺寸超过其分子间力的范围,易在加热时通过热诱导的键断裂而降解。因此,对于这类分子,液相的缺失可以看作是一种普遍现象。然而,某些通常与物质的液态有关的特性,如可加工性、流动性或分子流动性,是生物大分子在无溶剂环境中非常受欢迎的特征。它们可以通过与含有柔性长链的表面活性剂进行静电络合,然后脱水,制备过程较为方便。目前已有一些天然生物大分子能够被制备成无溶剂类流体。

2.6.1 DNA类流体

脱氧核糖核酸(DNA)携带遗传信息,是生物体发育和正常运作过程中不可或缺的生物大分子。DNA的遗传功能由两部分进行协同作用:一是包含编码蛋白质和核糖核酸分子序列的信息存储带,二是作为双螺旋存在的聚合物支持信息储存。编码蛋白质和核糖核酸分子序列以及聚合物的物理化学性质都由碱基序列决定。DNA分子十分灵活,并可以根据酶的操作而改变其构象^[45]。除遗传功能外,DNA的多功能性使其可以作为一种通用的聚合物材料,用于设计构建材料方面更复杂的微纳结构。

2005年,BOURLINOS等^[46]制备了DNA自悬

浮生物大分子流体。这种DNA自悬浮生物大分子流体先是通过氢氧化钠将核酸转变成成为钠盐,再与聚乙二醇功能化的季盐进行离子交换而制得。这是将自悬浮技术应用到生物大分子领域的首次报道。

2.6.2 蛋白质类流体

蛋白质是生命的物质基础。由氨基酸脱水缩合形成的多肽是蛋白质的组成物质,它的折叠盘曲结构使蛋白质成为具有一定的空间结构的物质。蛋白质的结构和组成的多样性带来了广泛的功能,使它们满足了各种应用的需求。

2009年,LIU等^[47]采用以下方法成功合成了球铁红蛋白质类流体:首先,利用碳二亚胺活化法将蛋白质阳离子化,从而实现N,N-二甲基-1,3-丙二胺与铁蛋白或脱铁蛋白的天冬氨酸和谷氨酸残基的结合;然后,把合成的产物与作为表面活性剂的壬基酚聚氧乙烯醚磺酸钾溶液进行反应;最后,通过冻干法得到蛋白质类流体。2009年,PERRIMAN等^[48]报道了一种基于蛋白质的类流体(图7),将N,N-二甲基-1,3-丙二胺与铁蛋白进行反应,使其带上正电荷,然后将接枝在铁蛋白上的N,N-二甲基-1,3-丙二胺与壬基酚聚氧醚硫酸进行离子交换得到最终产物。

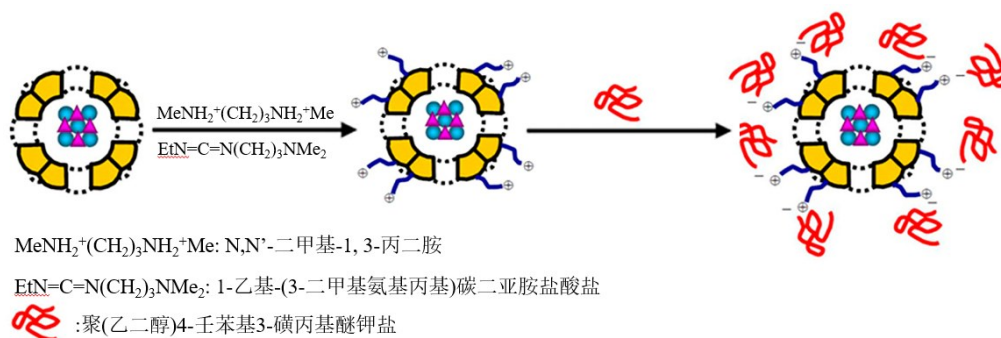


图7 蛋白质类流体的制备过程^[48]

Fig. 7 Preparation process of protein-based fluid^[48]

3 结语和展望

本文针对“天然高分子热塑加工温区窄,高温易分解,不能用于高温熔融加工,严重限制其应用”这一问题,详细地总结了无溶剂纳米类流体的概念及其各种无机类流体制备原理及应用领域的

优势,并将这种无溶剂类流体的制备方法应用到天然高分子材料热塑加工。在此基础上,进一步总结了生物多糖高分子类流体(淀粉,魔芋葡甘聚糖及海藻酸钠等)和生物质高分子类流体(DNA和蛋白质)的制备方法、结构和组成及加工原理,归纳了天然高分子在无溶剂下的液体的流动特性,提出了一种天然高分子低温加工的新策略。

天然高分子具有结构多样性、分子量大、相互作用力复杂等特性。目前,只能对部分天然高分子进行类液化改性。天然高分子类流体的制备原理、结构和流变机理需要进一步研究,且面临以下挑战:

1) 相关天然高分子类流体的理论研究借鉴于了机纳米类流体,但是天然高分子间作用力更复杂。因此,进一步拓展相关理论模型是必要的。

2) 天然高分子类流体的分子结构设计、聚集态结构调控和经济化制备方法等关键科学问题尚需解决,需要建立多糖高分子聚集态结构-流变行为-可加工性-材料性能关联机制,提出发展多糖类流体调黏生物基复合材料的加工新方法。

[参考文献]

- [1] LI J P, LU Y, WANG H Q. Eco polymeric materials and natural polymer [J]. *Polymers*, 2023, 15 (19): 4021. DOI: 10.3390/polym15194021.
- [2] HUANG Y J. Lignin modification and its application in polymeric materials [J]. *MATEC Web of Conferences*, 2023, 386: 01012. DOI: 10.1051/mateconf/202338601012.
- [3] 汪恽翔, 张俐娜. 天然高分子材料研究进展[J]. *高分子通报*, 2008(7): 66-76.
WANG Yixiang, ZHANG Li'na. Recent developments of materials in natural polymers [J]. *Polymer Bulletin*, 2008(7): 66-76.
- [4] 侯萍, 李铭, 马军, 等. 天然高分子材料水凝胶的制备及其应用进展[J]. *高分子通报*, 2022(8): 29-36. DOI: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.08.004.
HOU Ping, LI Ming, MA Jun, et al. Preparation and application of natural polymer hydrogel [J]. *Polymer Bulletin*, 2022 (8): 29-36. DOI: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.08.004.
- [5] BECKER M L, BURDICK J A. Introduction: polymeric biomaterials [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(18): 10789-10791. DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00354.
- [6] WU Y C, ZENG Y, CHEN Y Z, et al. Photocurable 3D printing of high toughness and self-healing hydrogels for customized wearable flexible sensors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (52): 2107202. DOI: 10.1002/adfm.202107202.
- [7] SUN H L, KLOK H A, ZHONG Z Y. Polymers from nature and for nature [J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19 (6): 1697-1700. DOI: 10.1021/acs.biomac.8b00830.
- [8] RODRIGUEZ R, HERRERA R, ARCHER L A, et al. Nanoscale ionic materials [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20 (22): 4353-4358. DOI: 10.1002/adma.200801975.
- [9] REYES L, ABDELOUANED L, MOHABEER C, et al. Energetic and exergetic study of the pyrolysis of lignocellulosic biomasses, cellulose, hemicellulose and lignin [J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 244: 114459. DOI: 10.1016/j.enconman.2021.114459.
- [10] YI T, ZHAO H Y, MO Q, et al. From cellulose to cellulose nanofibrils: a comprehensive review of the preparation and modification of cellulose nanofibrils [J]. *Materials*, 2020, 13(22): 5062. DOI: 10.3390/ma13225062.
- [11] GHASEMI M, TSIAO M, ALEXANDRIDIS P. Assessment of solvents for cellulose dissolution [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 228: 330-338. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.12.049.
- [12] HOU D F, LI M L, YAN C, et al. Mechanochemical preparation of thermoplastic cellulose oleate by ball milling [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23 (5): 2069-2078. DOI: 10.1039/D0GC03853A.
- [13] HOU D F, TAN H, LI M L, et al. Synthesis of thermoplastic cellulose grafted polyurethane from regenerated cellulose [J]. *Cellulose*, 2020, 27 (15): 8667-8679. DOI: 10.1007/s10570-020-03389-y.
- [14] LIU H C, GUO L, TAO S M, et al. Freely moldable modified starch as a sustainable and recyclable plastic [J]. *Biomacromolecules*, 2021, 22 (6): 2676-2683. DOI: 10.1021/acs.biomac.1c00361.
- [15] QUINTANA R, PERSENAIRE O, BONNAUD L, et al. Recent advances in (reactive) melt processing of cellulose acetate and related biodegradable bio-compositions [J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3 (3): 591-595. DOI: 10.1039/C1PY00421B.
- [16] BOURLINOS A B, GIANNELIS E P, ZHANG Q, et al. Surface-functionalized nanoparticles with liquid-like behavior: the role of the constituent components [J]. *The European Physical Journal E*, 2006, 20(1): 109-117. DOI: 10.1140/epje/i2006-10007-3.
- [17] WANG J, GONG C L, WEN S, et al. Proton exchange membrane based on chitosan and solvent-free carbon nanotube fluids for fuel cells applications [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 186: 200-207. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.01.032.
- [18] BAI H P, ZHENG Y P, YANG R L. Recyclable liquid-like POSS derivatives with designed structures and their potential for CO₂ capture [J]. *Materials & Design*, 2016, 99: 145-154. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.03.010.
- [19] YANG S W, LIU J C, PAN F, et al. Fabrication of self-

- healing and hydrophilic coatings from liquid-like graphene/SiO₂ hybrids [J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 136: 133-144. DOI: 10.1016/j.compscitech.2016.10.012.
- [20] YIN X Z, LI Y, WENG P X, et al. Simultaneous enhancement of toughness, strength and superhydrophilicity of solvent-free microcrystalline cellulose fluids/poly (lactic acid) fibers fabricated via electrospinning approach [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 167: 190-198. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.08.003.
- [21] GAO Z, YANG J, HUANG J, et al. A three-dimensional graphene aerogel containing solvent-free polyaniline fluid for high performance supercapacitors [J]. *Nanoscale*, 2017, 9 (45): 17710-17716. DOI: 10.1039/c7nr06847f.
- [22] WANG D C, YING Y P, XIN Y Y, et al. Porous liquids open new horizons: synthesis, applications, and prospects [J]. *Accounts of Materials Research*, 2023, 4 (10): 854-866. DOI: 10.1021/accountsmr.3c00106.
- [23] WANG Y D, YAO D D, ZHENG Y P. A review on synthesis and application of solvent-free nanofluids [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2019, 2(4): 608-625. DOI: 10.1007/s42114-019-00125-4.
- [24] YUAN J, ZHU Z M, WANG Y D, et al. Multi-functional solvent-free SiO₂ nanofluid simultaneously improve major properties and fluidity of epoxy resin: a new strategy beyond nanofillers [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 210: 110308. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110308.
- [25] WANG Y D, YAO D D, SU F F, et al. Enhanced the mechanical and damping properties of epoxy nanocomposites by filling with a multi-core solvent-free nanofluids [J]. *Materials Letters*, 2020, 274: 127999. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.127999.
- [26] LINGAIT D, RAHAGUDE R, GAHARWAR S S, et al. A review on versatile applications of biomaterial/polycationic chitosan: an insight into the structure-property relationship [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 257: 128676. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.128676.
- [27] ZHAO L, FAN L P, LIU Y F, et al. Recent advances on formation mechanism and functionality of chitosan-based conjugates and their application in o/w emulsion systems: a review [J]. *Food Chemistry*, 2022, 380: 131838. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.131838.
- [28] 翁普新. 天然高聚物类流体的制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2018.
- WENG Puxin. Study on the preparation and properties of natural polymer fluids [D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2018.
- [29] 田小革, 杨帆, 窦文利, 等. 木质素纤维增强型透水性沥青稳定碎石疲劳研究[J]. *交通科学与工程*, 2024, 40 (2): 1-7. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.20221020240470.
- TIAN Xiaoge, YANG Fan, DOU Wenli, et al. Fatigue performance of fiber-reinforced asphalt treated permeable base [J]. *Journal of Transport Science and Engineering*, 2024, 40(2): 1-7. DOI: 10.16544/j.cnki.cn43-1494/u.20221020240470.
- [30] 龙春光, 谌磊, 刘俊鹏, 等. 漆籽壳纤维(LSSF)增强HDPE/UHMWPE复合材料摩擦学性能[J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2017, (1): 92-97. DOI: 10.3969/j.issn.1672-9331.2017.01.014.
- LONG Chunguang, CHEN Lei, LIU Junpeng, et al. Friction and wear properties of HDPE/UHMWPE composites reinforced with lacquer seed shell fiber [J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science)*, 2017, 14(1): 92-97. DOI: 10.3969/j.issn.1672-9331.2017.01.014.
- [31] LINDMAN B, KARLSTRÖM G, STIGSSON L. On the mechanism of dissolution of cellulose [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2010, 156 (1): 76-81. DOI: 10.1016/j.molliq.2010.04.016.
- [32] HALDAR D, PURKAIT M K. Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: a review on synthesis, applications and advancements [J]. *Carbohydrate polymers*, 2020, 250: 116937. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116937.
- [33] 任丹, 李丹, 刘萍, 等. 微晶纤维素的活化对其溶解性能的影响 [J]. *包装工程*, 2012, 33 (9): 57-61, 89. DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2012.09.014.
- REN Dan, LI Dan, LIU Ping, et al. Effect on dissolvability of microcrystalline cellulose through activation [J]. *Packaging Engineering*, 2012, 33 (9): 57-61, 89. DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2012.09.014.
- [34] SHEN H, LI Y, YAO W, et al. Solvent-free cellulose nanocrystal fluids for simultaneous enhancement of mechanical properties, thermal conductivity, moisture permeability and antibacterial properties of polylactic acid fibrous membrane [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 222: 109042. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109042.
- [35] CHENG Q Y, CHEN P, YE D D, et al. The conversion of nanocellulose into solvent-free nanoscale liquid crystals by attaching long side-arms for multi-responsive optical materials [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8 (32): 11022-11031. DOI: 10.1039/D0TC02059A.
- [36] JI N J, GE S, LI M, et al. Effect of annealing on the

- structural and physicochemical properties of waxy rice starch nanoparticles; effect of annealing on the properties of starch nanoparticles [J]. *Food Chemistry*, 2019, 286: 17-21. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.01.205.
- [37] SORNDECH W, SAGNELLI D, MEIER S, et al. Structure of branching enzyme-and amylomaltase modified starch produced from well-defined amylose to amylopectin substrates [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 152: 51-61. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.06.097.
- [38] CHAVAN P, SINHMAR A, NEHRA M, et al. Impact on various properties of native starch after synthesis of starch nanoparticles: a review [J]. *Food Chemistry*, 2021, 364: 130416. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.130416.
- [39] YU Q, LI Y, HAN L, et al. Self-suspended starch fluids for simultaneously optimized toughness, electrical conductivity, and thermal conductivity of polylactic acid composite [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 169: 76-85. DOI: 10.1016/j.compscitech.2018.11.015.
- [40] LIU J, YANG S Q, LI X T, et al. Alginate oligosaccharides: production, biological activities, and potential applications [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2019, 18(6): 1859-1881. DOI: 10.1111/1541-4337.12494.
- [41] SANG Z, ZHANG W Q, ZHOU Z Y, et al. Functionalized alginate with liquid-like behaviors and its application in wet-spinning [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 174: 933-940. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.07.027.
- [42] BEHERA S S, RAY R C. Konjac glucomannan, a promising polysaccharide of *Amorphophallus konjac* K. Koch in health care [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 92: 942-956. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.07.098.
- [43] 高山俊, 黄锦, 申丹. 魔芋葡甘聚糖纳米晶的制备 [J]. *化学与生物工程*, 2009, 26(6): 62-65. DOI: 10.3969/j.issn.1672-5425.2009.06.017.
- GAO Shanjun, HUANG Jin, SHEN Dan. Preparation of konjac glucomannan nanocrystals by acid hydrolysis [J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2009, 26(6): 62-65. DOI: 10.3969/j.issn.1672-5425.2009.06.017.
- [44] 陈秀玲. 魔芋葡甘聚糖纳米晶类流体及其复合材料的制备与性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2020.
- CHEN Xiuling. Preparation and properties of solvent-free konjac glucomannan nanocrystal fluid and its composite materials [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2020.
- [45] TRAVERS A, MUSKHELISHVILI G. DNA structure and function [J]. *Febs Journal*, 2015, 282(12): 2279-2295. DOI: 10.1111/febs.13307.
- [46] BOURLINOS A B, RAY CHOWDHURY S, HERRERA R, et al. Functionalized nanostructures with liquid-like behavior: expanding the gallery of available nanostructures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(8): 1285-1290. DOI: 10.1002/adfm.200500076.
- [47] LIU K, MA C, GOSTL R, et al. Liquefaction of biopolymers: solvent-free liquids and liquid crystals from nucleic acids and proteins [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(5): 1212-1221. DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00030.
- [48] PERRIMAN A W, CÖLFEN H, HUGHES R W, et al. Solvent-free protein liquids and liquid crystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2009, 48(34): 6242-6246. DOI: 10.1002/anie.200903100.

(责任编辑:毛娜;校对:彭三军)