

累托石/聚合物纳米复合材料的新进展

王小英¹, 刘 博¹, 汤玉峰^{1,2}, 苏韩杰¹, 韩 洋¹, 孙润仓¹

(1. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640; 2. 南阳师范学院 化学与制药工程学院, 南阳 473061)

摘 要: 累托石是我国湖北省盛产的铝硅酸盐矿物, 其与蒙脱土极为相似, 但又具有它独特的结构特点, 近年来广泛用于聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备. 本文介绍了累托石的结构特性、表面修饰和累托石/聚合物纳米复合材料的结构及制备方法, 总结了累托石/壳聚糖基纳米复合材料及其作为抗菌剂、吸附剂、药物控释材料和基因载体等功能化应用方面的最新研究成果, 并提出了累托石/聚合物纳米复合材料未来的研究方向.

关 键 词: 累托石; 聚合物; 壳聚糖; 纳米复合材料; 综述

中图分类号: O629; O636; TB33

文献标识码: A

New Progress on Rectorite/Polymer Nanocomposites

WANG Xiao-Ying¹, LIU Bo¹, TANG Yu-Feng^{1,2}, SU Han-Jie¹, HAN Yang¹, SUN Run-Cang¹

(1. State Key Laboratory of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China)

Abstract: Rectorite is a kind of layered silicate originated from Hubei province; it has unique structure characteristic albeit with the structure and characteristic much like those of montmorillonite. Rectorite is a regularly interstratified clay mineral with alternate pairs of dioctahedral mica-like layer (nonexpansible) and dioctahedral montmorillonite-like layer (expansible) in 1:1 ratio. In recent years, rectorite has been widely used in the preparation of polymer/layered silicate nanocomposite. This paper introduced the structure and surface modification of rectorite and the structure and preparation method of rectorite/polymer nanocomposite. In particular, the new results of chitosan-based rectorite nanocomposite were summarized. The researchers prepared a series of chitosan-based rectorite nanocomposites *via* simple solution intercalation, although the rectorite content in these studies was higher than that of other reports, rectorite still dispersed well in the chitosan matrix, there were hydrogen-bonding and electrostatic interactions between rectorite and chitosan. Moreover, the researchers studied antimicrobial activity and mechanism, adsorption capacity, drug-controlled release behavior, gene transfection capacity and structure-property relationship of chitosan-based rectorite nanocomposites. In addition, the films, microsphere and nanoparticles of chitosan-based rectorite nanocomposites were prepared and their properties such as mechanical property, barrier ability, antiultra-violet capacity, thermal stability were studied. At last, the future research of rectorite/polymer nanocomposite was expected.

Key words: rectorite; polymer; chitosan; nanocomposite; review

收稿日期: 2011-06-10; 收到修改稿日期: 2011-09-06

基金项目: 国家自然科学基金(30972323; 30710103906); 华南理工大学中央高校基本科研(2009ZM0182)项目; 制浆造纸工程国家重点实验室开放基金(200923); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2010CB732201)
National Natural Science Foundation of China (30972323, 30710103906); Fundamental Research Funds for the Central Universities, SCUT (2009ZM0182); Open Fund of State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering(200923); National Key Basic Research Program (973 Program) of China (2010CB732201)

作者简介: 王小英(1978-), 女, 博士, 讲师. E-mail: xyw@scut.edu.cn

纳米复合材料是 21 世纪最有前途的材料之一,而聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料(Polymer/Layered Silicate Nanocomposite, PLS)是纳米复合材料科学领域研究热点,它是在一定条件下将聚合物插层进入层状硅酸盐纳米层间而获得的典型有机/无机杂化材料,不但兼具两种材料的特点,而且二者相耦合又可产生许多优异的性能^[1-2]. 目前,研究较多的层状硅酸盐是蒙脱土,蒙脱土的层间距大约为 1.2 nm,经有机化处理后层间距一般在 2.5 nm 左右.而近些年备受青睐的累托石原始层间距就有 2.45 nm,其与蒙脱土的结构极为相似,同时又具有独特的结构特点.目前,已研制出的尼龙 6、聚丙烯、热塑性聚氨酯弹性体、壳聚糖、大豆蛋白等为基体的累托石纳米复合材料,其综合性能优于同类聚合物/蒙脱土纳米复合材料^[3-9].可见,累托石作为一种新型的层状硅酸盐,具有广阔的开发和应用前景.

1 累托石的结构特性及表面修饰

据统计,至 1989 年世界已知确定的累托石产地 40 余处,我国仅有两处,其中湖北钟祥累托石矿床是世界上五个累托石矿床之一,属于国际上储藏丰富的罕见大型层状沉积型累托石矿床.

累托石是由二八面体钠云母单元层和二八面体钙基蒙脱土单元层在特殊自然条件下组成的规则间层物质(如图 1).其晶体化学式为:云母层 $(\text{Na}_{0.44}\text{K}_{0.16})\text{Al}_2[(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 和蒙脱土层 $(\text{Ca}_{0.46}\text{Mg}_{0.04}\text{Fe}_{0.06})(\text{Al}_{1.76}\text{Fe}_{0.10}\text{Ti}_{0.14})[\text{Al}_{0.90}\text{Si}_{3.10}\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. 钠云母单元层和钙基蒙脱土层以 1:1 规则交替堆积,其层间含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+

等可交换性阳离子,平均电荷为 0.33~0.38 eq,其中以 Ca^{2+} 为主,占阳离子总量的 50%^[10].

作为层状硅酸盐,累托石与蒙脱土极为相似但又具有它独特的结构特点,在结构上它与蒙脱土有相似之处,即累托石的蒙脱土层间含有可交换性水化阳离子,具有阳离子交换性,层间进入阳离子或极性分子后,可膨胀,可剥离^[11-12].另外,它还具有与蒙脱土类似的膨胀性、悬浮性、粘结性、触变性、可塑性与凝胶性能、紫外线阻隔能力等^[13].

累托石与蒙脱土的不同之处在于:(1)由于累托石的矿物结构中蒙脱土层的层电荷较蒙脱土低,因此与蒙脱土相比,它更易分散、插层和剥离.另外,累托石的原始层间距比蒙脱土大,所以其可能更利于高分子链的插入;(2)在适当的条件下,累托石层间结构可分离成类云母和类蒙脱土纳米微粒,产生纳米微粒的新特性;(3)累托石中蒙脱土层间 Lewis 酸的活性也比蒙脱土的大,在某些特定的化学条件下也能体现出它的天然优势;(4)累托石的单元结构中 1 个晶层厚度为 2.4~2.5 nm,宽度为 300~1000 nm,长度为 1~40 μm .长径比远大于蒙脱土,晶层厚度也比蒙脱土大 1 nm,这对聚合物的增强效果和阻隔性能来说,更是长径比小的片状结构的蒙脱土所无法比拟的.这种较厚的片层也可以减少纳米片层在加工中的破碎,赋予材料更高的强度.累托石的最大特点是,在增强的同时,能保持聚合物的韧性;(5)累托石含有不膨胀的云母层,因此,它的热稳定性和耐高温性能优于蒙脱土^[14-15].

天然累托石层间是水合的 Na^+ 、 Ca^{2+} 等可交换无机阳离子,表面含有大量的 -OH 基团,这种亲水的微环境不利于插层反应进行,需要利用阳离子交换剂将其表面修饰.该阳离子交换剂被称为插层剂,其作用是利用离子交换的原理进入累托石片层之间,扩大其片层间距、改善层间的微环境,使累托石的内外表面由亲水性转化为疏水性,增强累托石片层与聚合物分子链之间的亲和性,并且还能降低硅酸盐材料的表面能,使得聚合物的单体或分子链更容易插入累托石的片层之间形成 PLS 纳米复合材料.为了有效扩大粘土的层间距,插层剂中含有长链烷基是必须的.若累托石片层之间的插层剂浓度较低,烷基链往往采取与累托石片层表面平行的方向分布^[16-17],而随着插层剂浓度的增加,累托石片层之间的烷基链将由单层逐渐向双层过渡,并逐渐采取与累托石片层表面有一定角度的方向分布(如图 2).

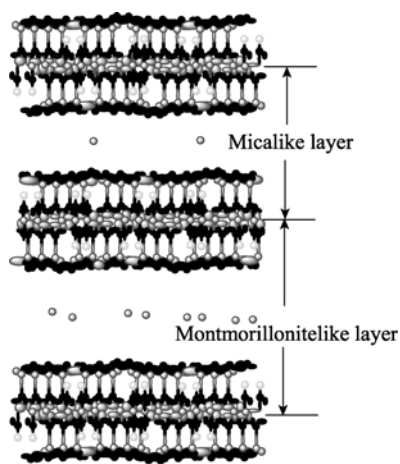


图 1 累托石的层状结构

Fig. 1 Layered structure of rectorite

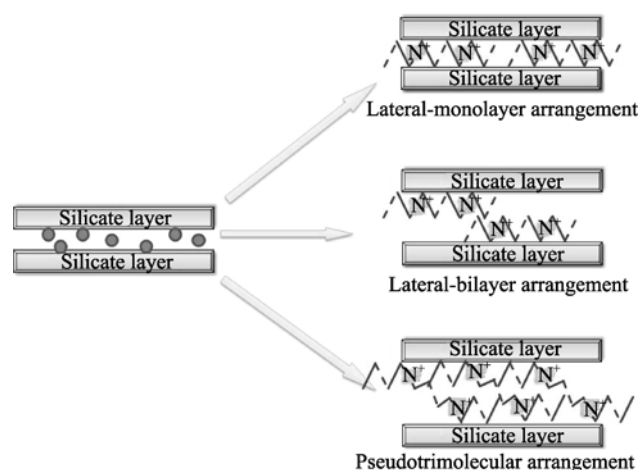


图2 表面活性剂插层进入累托石的示意图

Fig. 2 Illustration of surfactant intercalation into layered silicate

2 累托石/聚合物纳米复合材料的结构

一般情况下,按照累托石和聚合物的界面作用可将累托石/聚合物纳米复合材料分为三种结构类型^[18]:第一种是插层型,在这种复合材料中,累托石片层之间通常有少量高聚物分子插入,一般只有1~2层高聚物分子进入,使其层间距扩大,但尚未达到完全剥离的地步,累托石颗粒在聚合物基体中保持着“近程有序、远程无序”层状堆积的骨架结构;第二种是插层絮凝型,这种复合材料概念上与插层型的类似,不同的是由于硅酸盐片层上有很多羟基,他们之间会产生相互作用,也就是硅酸盐片层羟基化的边边作用,使其片层会产生絮凝;第三种是剥离型,厚度为1 nm数量级的粘土片层均匀地分散于聚合物基体中,累托石分散程度接近于分子水平,此时晶体片层与聚合物实现了纳米尺度的均匀混合.与插层型纳米复合材料相比,剥离型纳米复合材料中的累托石含量通常是较低的.

3 累托石/聚合物纳米复合材料的制备方法

自从1987年日本丰田研究所首次报道采用插层聚合法制备尼龙6/粘土纳米复合材料以来,插层复合法已成为现在制备聚合物/粘土纳米复合材料的最常用方法.插层复合法一般包括原位聚合法、溶液插层法、乳液插层法和熔融插层法等^[19].

3.1 原位聚合法

原位聚合法是先将有机高聚物单体和层状粘土

分别溶解到某一溶剂中,充分分散后混合、搅拌,使单体进入粘土层间,然后在合适的条件下引发单体聚合.通过原位聚合的放热反应,将层状粘土剥离并分散到高聚物基体中^[20].

Chen等^[21]通过自由基引发,以有机增塑剂为溶剂,用原位聚合的方式制备出有机累托石/聚甲基丙烯酸甲酯凝胶聚电解质,研究了不同的分散工艺对纳米膜性能的影响.结果表明:有机累托石片层精细呈解离状,良好地分散在凝胶体系中.

张保国等^[22]以有机累托石为添加物,采用原位插层聚合法完成对酚醛树脂的改性,得到累托石改性酚醛树脂.有机累托石片层在酚醛树脂基体中通过插层和剥离实现了纳米级分散.

3.2 乳液插层法

乳液插层法多用于橡胶/粘土纳米复合材料,其是先将一定量的粘土分散在水中,加入橡胶乳液,以大分子胶乳对粘土片层进行穿插和隔离,胶乳粒子直径越小,分散效果越好.然后加入絮凝剂使整个体系共沉淀,脱去水分,得到橡胶/粘土纳米复合材料.为了改善界面作用效果,可在体系中加入含铵盐基的多官能团的偶联分子^[23].此技术充分利用了大多数橡胶均有自己的乳液形式这一优势,过程最为简单,易控制,成本最低;缺点是在粘土含量较高时(不小于20wt%),分散性不如其它插层法好.

Wang等^[24]和Wu等^[25]利用乳液插层法制备了累托石/丁腈橡胶纳米复合材料.研究发现,累托石片层以单片层和纳米堆积层分散在丁腈橡胶中,且纳米尺寸堆积的片层没有被插层.Wang^[26]和Wang^[27]等都采用此方法制备了丁苯橡胶/累托石纳米复合材料,透射电镜结果都显示,累托石片层均匀地分散在丁苯橡胶基体中,其径厚比比蒙脱土的大.X射线衍射分析表明,用此方法制备的纳米复合材料既不是插层型也不是剥离型.此外,Wang等^[28]还利用乳液插层法制备了天然橡胶/累托石纳米复合材料.

3.3 熔融插层法

熔融插层法是将插层剂插入到准二维硅酸盐粘土片层间使粘土片层撑开,进而依靠高分子链同插层剂有机基团间的相互作用及螺杆的剪切力将高分子链插入到粘土片层间并将片层解离,使粘土达到纳米尺度的均匀分散,形成高分子聚合物/粘土纳米复合材料^[29].与插层聚合法相比,该法不需溶剂、耗时短、操作简单、效率高、适合大多数聚合物、易于工业化应用,且性能与原位插层聚合材料相当.

熔融插层法中聚合物插入的推动力来自混合和退火步骤中聚合物嵌入粘土时焓的贡献. 马晓燕等^[30]用有机改性的天然累托石与聚丙烯在双螺杆挤出机上直接熔融共混的方法制备纳米复合材料. Wan 等^[31]采用直接的熔融插层法获得了能完全降解的聚碳酸丙烯/有机累托石纳米复合材料. Fang 等^[14]将乙烯醋酸乙烯酯与有机累托石直接熔融挤出获得了期望的复合材料.

近年来, 出现了一种新型的熔融插层法—选择性激光烧结法(selective laser sintering, SLS)^[32], 该方法是采用激光作为热源来烧结粉末材料成型的一种快速成型技术, 不需要外界的强制性机械力, 而且在制备纳米复合材料的同时完成材料的成型. 利用该技术可将热塑性塑料粉末直接成型为任意复杂形状与结构的制品, 而不需要任何工装模具. 其工艺原理如图 3 所示. 汪艳等^[33]将有机累托石与尼龙 12 粉末混合, 采用激光烧结(SLS)技术使纳米复合材料的制备与材料的成型同时进行, 获得了尼龙 12/累托石纳米复合材料.

3.4 溶液插层法

用溶剂溶解高聚物和分散粘土, 搅拌使二者充分混合并借助溶剂的作用, 使聚合物插层进入粘土层间, 然后除去溶剂, 制得纳米复合材料, 这就是如图 4 所示的溶液插层法.

这个方法最大的好处是简化了复合过程, 制得的材料性能更稳定. 对于大部分聚合物来说, 此方法一方面难以找到既能溶解聚合物又能分散粘土的溶剂, 另一方面使用大量的溶剂对人体有害, 还会污染环境. 但对于高温下容易降解亲水性天然高

分子来说, 此种方法最佳.

Wang 等^[34]以瓜尔胶、丙烯酸、酸化的累托石和有机累托石为原材料, 过硫酸铵为引发剂, 亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 采用溶液插层法制备了高吸水性能的瓜尔胶-g-聚丙烯酸钠/累托石纳米复合材料, 聚合物对酸化累托石插层时, 实现了累托石片层的剥离. Chang 等^[9]将非传统的蛋白质大豆蛋白提取物分别与累托石和蒙脱土溶液插层复合, 结果发现, 聚合物/累托石复合材料比与蒙脱土的复合材料机械性能好. Yu 等^[35]也制备了大豆蛋白提取物与累托石的纳米复合材料, 该材料在累托石含量为 4% 时片层完全剥离. Yang 等^[36]首次将海藻酸钠和累托石在水中插层复合制备了纳米复合材料.

Wang 等^[37-42]用此方法获得了插层效果较好的壳聚糖/累托石纳米复合材料. 尽管如此, 这种传统的加热方法需要 24~96 h, 反应时间长, 能源耗费大, 从而限制了其工业化. 因此王小英等^[43]最新研究采用具有快速、简便、高效等优点的微波辐射法制备羧甲基壳聚糖季铵盐/累托石纳米复合材料, 结果表明, 采用该方法在 2 h 内就能获得剥离型的羧甲基壳聚糖季铵盐/累托石纳米复合材料, 耗时仅是传统加热法的 1/12~1/48, 从而提高了反应效率, 为聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的进一步工业化提供可行性.

4 累托石/壳聚糖基纳米复合材料的研究现状

与累托石插层复合的聚合物大多属于合成高分子, 其生物降解性不好, 而且其纳米复合材料的研究聚焦于传统材料的力学、热学与阻隔性能, 因此将累托石强化生物高分子的生物学特性, 耦合协同优势, 将会为环保、医药的潜在应用开拓新途径.

壳聚糖(Chitosan, CS)是广泛存在于甲壳纲动物如虾、蟹的甲壳、昆虫的甲壳、真菌(酵母、霉菌)的细胞壁和植物(如蘑菇)的细胞壁的一种物质, 是自然界中仅次于纤维素的第二大天然生物有机资源^[44]. 壳聚糖由 2-乙酰氨基-2-脱氧-D-吡喃葡萄糖和 2-氨基-2-脱氧-D-吡喃葡萄糖通过 β -(1 \rightarrow 4)糖苷键连接的二元线性聚合物, 具有特殊的机械加工性能和化学反应性, 广泛用于化工、环保、农业、医药等领域. 近年来, 由于其理想的生物相容性、可降解性、粘附性, 良好的控释性、成膜性、靶向性、促进药物吸收性、流动性及可压性等特性, 同时又有一定的生理活性, 使其在生物医药领域备受关

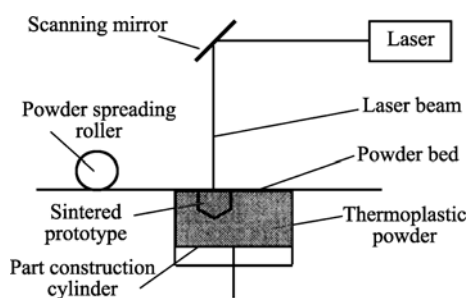


图 3 激光烧结技术工艺原理图^[32]

Fig. 3 Scheme of the selective laser sintering process^[32]

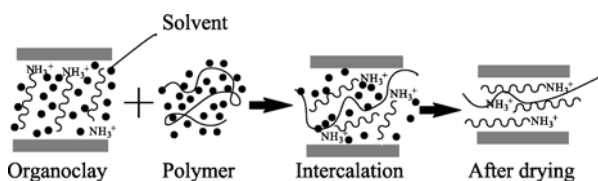


图 4 溶液插层法示意图

Fig. 4 Solution intercalation method

注^[45]. 开发各种基于壳聚糖生物材料是今后壳聚糖研究和应用的必然趋势. 由于壳聚糖只能在酸性溶液中溶解、缓释膜机械强度小及它的工业化生产和制备工艺有待改进等, 使其应用范围在一定程度上受到了限制. 因此, 将壳聚糖与层状硅酸盐插层复合, 在分子水平上构筑基于壳聚糖的新型纳米复合材料将为壳聚糖理论和应用研究开辟新方向和新途径.

4.1 累托石/壳聚糖基纳米复合材料的制备

壳聚糖基层状硅酸盐纳米复合材料的插层示意图如图 5. 尽管研究中累托石含量比其它报道的要高, 但通过观察发现, 其仍能均匀地分布在壳聚糖及其衍生物基体中. 分析表明, 壳聚糖及衍生物与累托石之间产生了强烈的氢键和静电作用.

当壳聚糖与累托石(改性或天然)的重量比为 12:1 时, 插层效果最好, 其中 12:1 壳聚糖与有机累托石纳米复合材料的层间距最大, 从原始的 2.45 nm 增大到 8.24 nm^[37]. 为了弥补壳聚糖只在 pH6.0 以下溶解的不足, 制备了水溶性的壳聚糖季铵盐与累托石(改性或天然)纳米复合材料^[7-8], 其插层效果在重量比为 2:1 时最佳, 其中 2:1 壳聚糖季铵盐和有机累托石纳米复合材料的层间距为 4.8 nm^[8]; 而羧甲基壳聚糖由于 6 位上引入了羧基而具有一定的负电荷, 其与累托石之间的插层效果不如带正电荷的壳聚糖季铵盐好^[42]. 为了对比, Wang 等^[15,46]制备了羧甲基壳聚糖季铵盐, 并将其与累托石(改性或天然)插层复合, 研究发现, 羧甲基壳聚糖季铵盐的插层效果比羧甲基壳聚糖好, 但是不如壳聚糖季铵盐, 而且

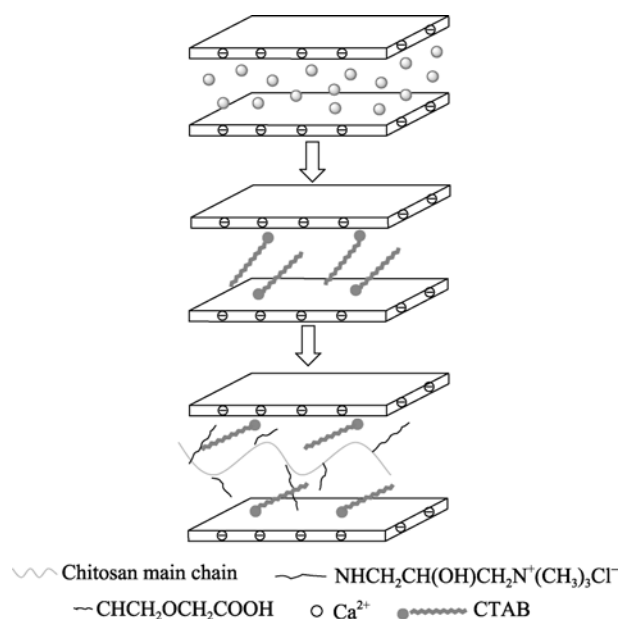


图5 累托石/壳聚糖基纳米复合材料的插层示意图^[46]

Fig. 5 Intercalation scheme of chitosan-based rectorite nano-composite^[46]

Zeta 电势分析表明, 壳聚糖季铵盐带较高正电荷, 其表面电位为+66.1 mV, 羧甲基壳聚糖季铵盐的表面电位仅为+28.1 mV, 而羧甲基壳聚糖带负电荷, 因此可以认为, 聚合物表面的电位对插层效果有着至关重要的作用^[15].

另外, 对比不同分子量的壳聚糖与甲壳三糖-g-壳聚糖的插层效果发现, 分子量越小时其链越短, 越容易插层. 由于甲壳三糖-g-壳聚糖比壳聚糖的空间位阻大, 因而插层效果没有壳聚糖好. 这表明, 聚合物分子链段的灵活性也是影响插层效果的关键因素^[41].

4.2 累托石/壳聚糖基纳米复合材料抗菌性及抗菌机理的探讨

研究发现^[37], 壳聚糖与有机累托石纳米复合材料的抗菌性能比壳聚糖与未改性累托石纳米复合材料更优异, 前者的最小抑菌浓度(MICs)和抑菌时间分别是纯壳聚糖的 1/2~1/30 和 3~5 倍, 而后者分别只有纯壳聚糖的 1/2~1/4 和 2~3 倍. 而且抗菌性能与累托石的含量及层间距成正比, 当壳聚糖与有机累托石的重量比分别为 12:1(此时累托石层间距最大)和 2:1(此时累托石含量最高)时, 其纳米复合材料对革兰氏阳性菌 *Staphylococcus Aureus* 和 *Bacillus Subtilis* 的 MICs 值仅为 0.00313%.

壳聚糖季铵盐/有机累托石纳米复合材料在 pH5.4、水及 pH8 时对革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌及真菌的 MICs 值分别降低到单一壳聚糖季铵盐的 1/8~1/32、1/2~1/8 及 1/8~1/16. 且能在 30 min 内杀死 90%以上的 *Staphylococcus Aureus*, 80%以上的 *Escherichia Coli*^[8].

研究表明, 累托石/壳聚糖基纳米复合材料的抗菌作用分为两个阶段: 第一阶段, 累托石大的吸附能力将细菌吸附和固定在复合材料的表面; 第二阶段, 累托石层间和表面的壳聚糖与细菌发生作用, 抑制细菌的生长; 另外, 粘土的改性剂 CTAB 也可能有着协同的抗菌作用. 如图 6 所示的壳聚糖季铵盐(HTCC)/有机累托石纳米复合材料的抗菌机理示意图^[3].

4.3 累托石/壳聚糖基纳米复合材料的吸附性能研究

累托石独特的结构组成决定了它具有较强的吸附性, 而壳聚糖含有丰富的-OH 和-NH₂ 功能基团, 作为重金属离子及其它有害物质的吸附剂也受到人们的广泛关注, 将这两者的优势互补, 能达到协同增效的目的. 研究表明, 采用钙基累托石原料制备的壳聚糖/累托石复合吸附剂对 Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺及 Cd²⁺离子的去除率都达到 99%以上, 处理后的水达

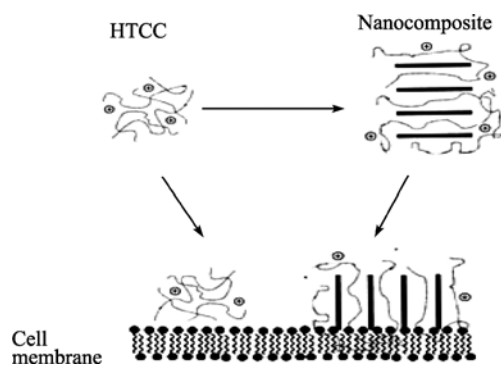


图 6 有机累托石/壳聚糖季铵盐纳米复合材料的抗菌机理^[3]
Fig. 6 Antibacterial scheme of organic rectorite/HTCC nanocomposite^[3]

到了国家一级排放标准^[47-50]。

Zheng^[51]和 Lin^[52]等制备了壳聚糖接枝聚丙烯酸/累托石纳米复合吸水剂,结果显示,累托石的加入不仅大大提高了聚合物的吸水性能,而且增强了聚合物对 NH_4^+ 离子的去除能力。

4.4 多种形态的累托石/壳聚糖基纳米复合材料的药物控释性能与多功能化应用研究

为了探索累托石/壳聚糖基纳米复合材料的应用途径, Wang 等^[38, 40, 42, 46]将其制备成膜、微球及纳米粒子。纳米复合材料形成的膜、微球及纳米粒子比壳聚糖及衍生物的更致密。溶胀实验表明,累托石的片层结构及大的径厚比使得复合膜及微球具有良好的阻隔性能,纳米复合膜最小的水蒸汽透过率仅为 $22.8 \mu\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{mm}^2\cdot\text{h}\cdot\text{mmHg})$,吸水率由单一壳聚糖的 60%减少到 10.6%,微球的溶胀率也从单一壳聚糖的 30%减少到 12%,且与累托石含量和层间距成正比;与壳聚糖、壳聚糖季铵盐、羧甲基壳聚糖及羧甲基壳聚糖季铵盐相比,纳米复合微球及纳米粒子有着更高的包封率,且与累托石层间距成正比;随着累托石含量和层间距的增加,其比表面积增大,吸附及阻水能力增强,因而纳米复合膜、微球及纳米

粒子有着更缓慢的药物释放行为。研究表明,该微球和纳米粒子释药具有 pH 响应性,在 $\text{pH}=1.2$ 时仅释放 5%~15%的药物,而在 $\text{pH}=7.4$ 时药物释放达到 55%~65%,可以作为肠道靶向用药的智能封装材料。

由于少量累托石在聚合物均匀地分布时起到交联点的作用,而大量累托石则会导致膜的塌陷,从而使纳米复合膜的力学性能随着累托石含量的增加而下降,干态膜的力学性能在累托石含量为 2%和 5%时才比纯壳聚糖膜好,而由于累托石的阻水能力,湿态纳米复合膜的力学性能在累托石含量小于等于 13%时与纯壳聚糖膜相比都有所提高;因累托石的折光指数较大、尺寸很小,故纳米复合膜的抗紫外线性能好,紫外屏蔽率达到 90%^[38]。

累托石的层状结构和耐高温母层的存在使得纳米复合粉末的热稳定性比壳聚糖好,并与累托石含量和层间距成正比,当壳聚糖与有机累托石的重量比为 2:1 时,其热稳定性最好,失水阶段的最大失重温度和降解阶段的最大失重温度分别为 92°C 和 305°C ,而壳聚糖只有 70°C 和 298°C ;纳米复合材料的加工性能也随累托石含量的增加而改善^[37]。

4.5 壳聚糖基累托石纳米复合材料的基因转染研究

细胞相容性实验表明,累托石、壳聚糖季铵盐和壳聚糖季铵盐/累托石纳米复合材料对细胞无毒副作用。体内急性毒性实验表明,被灌胃小鼠行为为正常,无腹泻行为,且体重正常增加,组织切片均无病理学病变。pDNA 粘附实验及琼脂糖凝胶电泳实验显示,纳米复合材料可与 pDNA 稳定结合。形成的载体-DNA 纳米粒在 20~50 nm 范围内。体外转染实验中 pDNA 在人肝癌细胞中 120 h 持续增强表达,72 h 荧光显微镜下约 18.3%细胞表达荧光,96 h 流式细胞仪检测基因转染率达 32.1%,120 h 激光共聚焦视野下约 80%细胞表达荧光(如图 7)。体内基因

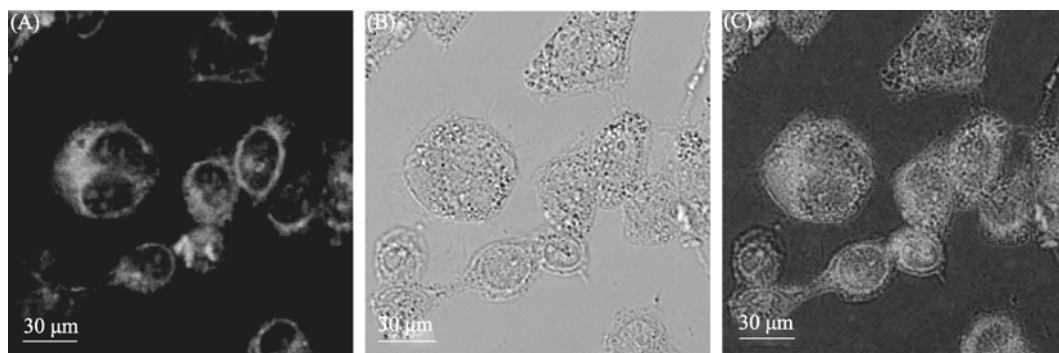


图 7 转染 120 h 后的激光共聚焦图像^[7]

Fig. 7 Confocal laser scanning microscopy visualization after 120 h transfection^[7]

转染实验表明,口服 pDNA 复合物后胃肠组织有不同程度的 GFP 表达,尤其在胃和小肠上段(空肠)。肌肉注射后也发现荧光显微镜下肌肉中有较强的荧光表达。该纳米复合材料是一种安全、高效,极具潜力的非病毒基因载体^[7]。

另外,模拟近年来最有效但安全性差的非病毒基因载体——接枝化聚乙烯亚胺的结构,及利用甲壳三糖的细胞核靶向性和高缓冲能力,制备了甲壳三糖-g-壳聚糖^[41]。不同分子量壳聚糖及其接枝化壳聚糖与 pDNA 复合物的粒径大小相当。聚集动力学行为发现,在 PBS(磷酸盐缓冲溶液, pH=7.4)中接枝化壳聚糖/pDNA 复合物比纯壳聚糖的稳定,且分子量越高越稳定,因此高分子量接枝化壳聚糖/pDNA 复合物在 PBS 中具有最高的缓冲能力,1 h 内粒径保持不变。琼脂糖凝胶电泳实验发现,壳聚糖被甲壳三糖接枝后,对高分子量壳聚糖/pDNA 复合物的稳定性影响不大,而对低分子量的影响较大,其需要更高的 A/P(壳聚糖中的质子化氨基与 DNA 上磷酸根的电荷比)比才能维持复合物的稳定。另外,低分子量壳聚糖/DNA 复合物比高分子量的需要更高 A/P 比才能达到稳定。

累托石在壳聚糖中的加入增大了所有壳聚糖/DNA 复合物的粒径大小,对壳聚糖/DNA 复合物胶体的稳定性影响不大,而对接枝化壳聚糖的影响较大。

5 总结与展望

累托石/聚合物纳米复合技术的发展为聚合物材料的高性能化、功能化和工程化提供了有效途径。目前,世界各国在累托石/聚合物纳米复合材料的制备方法上都取得了一定的进展,采用的制备方法也不尽一致,但对插层过程研究不够深入。人们很容易理解原位插层聚合反应的插层和剥离过程,因为单体分子很小,容易进入硅酸盐的层间,其在层状硅酸盐的层间聚合放出的能量超过层间的范德华力而造成累托石的剥离。对于溶液插层和熔融插层,由于聚合物分子链的尺寸相对于单体来说大很多,而且也没有能量放出来弥补聚合物分子链受限导致的聚合物构象熵减少的损失,所以溶液插层和熔融插层过程中纳米复合材料的形成过程复杂,也较困难。而且由于在插层复合过程中,有很多因素可以影响纳米复合材料的形成。只有充分了解了反应过程中纳米复合材料的形成过程,才能够对不同反应条件下形成的不同剥离和分散程度的纳米复合材料作出合理的解释。因此,大力开展聚合物/累托石纳

米复合材料的形成机理,聚合物与累托石的界面,键合方式、界面的稳定性、界面在剪切力作用下的行为,材料的结构和性能之间的关系等研究工作,具有重大而深远的意义。

另外,虽然研究者已经制备出一些剥离型的累托石/聚合物纳米复合材料,但是制备剥离型的累托石/壳聚糖纳米复合材料一直是研究难点,由于壳聚糖高温下容易降解,只能采用溶液插层法制备,且体系粘度大,使得制备壳聚糖基体的剥离型纳米复合材料难上加难,因此制备分散好、界面相互作用强、性能优异的剥离型累托石/壳聚糖纳米复合材料是重要的研究课题。

相信随着研究的不断深入和对复合机理探索的不断深化,制备工艺简便、价格合理、材料微观结构可控和综合性能优异的新型聚合物/累托石纳米复合材料将不断涌现,并将应用于医药、电子元件、衣物、食品包装、汽车部件、建筑材料等方方面面。

参考文献:

- [1] 张玉清,彭淑鸽.插层复合材料.北京:科学出版社,2008.
- [2] 漆宗能,尚文宇.聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践.北京:化学工业出版社,2002.
- [3] WANG Xiao-Ying, DU Yu-Min, SUN Run-Cang, *et al.* Antimicrobial Activity of quaternized chitosan/organic rectorite nanocomposite. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(6)**: 1236–1242.
- [4] Liu L M, Fang P F, Zhang S P, *et al.* Effect of epoxide equivalent on microstructure of epoxy/rectorite nanocomposite studied by positrons. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **92(2/3)**: 361–365.
- [5] Ma X Y, Lu H J, Liang G Z, *et al.* Rectorite/thermoplastic polyurethane nanocomposites: Preparation, characterization, and properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **93(2)**: 608–614.
- [6] Ma X Y, Liang G Z, Liu H L, *et al.* Novel intercalated nanocomposites of polypropylene/organic-rectorite/polyethylene-octene elastomer: rheology, crystallization kinetics, and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **97(5)**: 1915–1921.
- [7] Wang X Y, Pei X F, Du Y M, *et al.* Quaternized chitosan/rectorite intercalative materials for a gene delivery system. *Nanotechnology*, 2008, **19(37)**: 375102.
- [8] Wang X Y, Du Y M, Luo J W, *et al.* A novel biopolymer/rectorite nanocomposite with antimicrobial activity. *Carbohydr. Polym.*, 2009, **77(3)**: 449–456.

- [9] Chang P R, Yang Y, Huang J, *et al.* Effects of layered silicate structure on the mechanical properties and structures of protein-based bionanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113**(2): 1247–1256.
- [10] 江 涛, 刘源骏. 累托石. 武汉: 湖北科学技术出版社, 1989.
- [11] Li Z H, Jiang W T, Chen C J, *et al.* Influence of chain lengths and loading levels on interlayer configurations of intercalated alkylammonium and their transitions in rectorite. *Langmuir*, 2010, **26**(11): 8289–8294.
- [12] Zhang Y L, Guo Y D, Zhang G K, *et al.* Stable TiO₂/rectorite: Preparation, characterization and photocatalytic activity. *Appl. Clay Sci.*, 2011, **51**(3): 335–340.
- [13] 赵连强, 汪昌秀, 胡泽锋. 累托石作为天然美容保健材料的开发应用研究. 中国非金属矿工业导刊, 2004(6): 18–20.
- [14] Fang P F, Chen Z, Zhang S P, *et al.* Microstructure and thermal properties of ethylene-(vinyl acetate) copolymer/rectorite nanocomposites. *Polym. Int.*, 2006, **55**(3): 312–318.
- [15] Wang X Y, Liu B, Ren J L, *et al.* Preparation and characterization of new quaternized carboxymethyl chitosan/rectorite nanocomposite. *Compos. Sci. Technol.*, 2010, **70**(7): 1161–1167.
- [16] Zhou L M, Chen H, Jiang X H, *et al.* Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2009, **332**(1): 16–21.
- [17] Qi L Y, Liao W S, Bi Z C. Adsorption of conventional and gemini cationic surfactants in nonswelling and swelling layer silicate. *Colloid Surface A*, 2007, **302**(1/2/3): 568–572.
- [18] Sinha Ray S, Okamoto K, Okamoto M. Structure-property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 2003, **36**(7): 2355–2367.
- [19] Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mat. Sci. Eng. R*, 2000, **28**(1/2): 1–63.
- [20] Messersmith P B, Giannelis E P. Polymer-layered silicate nanocomposites: *in situ* intercalative polymerization of ϵ -caprolactone in layered silicates. *Chem. Mater.*, 1993, **5**(8): 1064–1066.
- [21] Chen F, Ma X Y, Qu X H, *et al.* Structure and properties of an organic rectorite/poly(methyl methacrylate) nanocomposite Gel polymer electrolyte by *in situ* synthesis. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **114**(5): 2632–2638.
- [22] 张保国, 王玺堂, 王周福, 等. 原位插层聚合制备累托石改性酚醛树脂的研究. 武汉科技大学学报, 2008, **31**(3): 280–283.
- [23] 何少剑. 层状硅酸盐/橡胶纳米复合材料的性能研究及其工业化应用. 北京: 北京化工大学博士论文, 2010.
- [24] Wang Y Q, Wu Y P, Zhang H F, *et al.* Preparation, structure, and properties of a novel rectorite/nitrile butadiene rubber (NBR) nanocomposites. *Polym. J.*, 2005, **37**(3): 154–161.
- [25] Wu Y P, Jia Q X, Yu D S, *et al.* Structure and properties of nitrile rubber (NBR)-clay nanocomposites by co-coagulating NBR latex and clay aqueous suspension. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **89**(14): 3855–3858.
- [26] Wang Z F, Wang B, Qi N, *et al.* Influence of fillers on free volume and gas barrier properties in styrene-butadiene rubber studied by positrons. *Polymer*, 2005, **46**(3): 719–724.
- [27] Wang Y Q, Zhang H F, Wu Y P, *et al.* Preparation, structure, and properties of a novel rectorite/styrene-butadiene copolymer nanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **96**(2): 324–328.
- [28] Wang Y Q, Zhang H F, Wu Y P, *et al.* Preparation and properties of natural rubber/rectorite nanocomposites. *Eur. Polym. J.*, 2005, **41**(11): 2776–2783.
- [29] Vaia R A, Giannelis E P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules*, 1997, **30**(25): 7990–7999.
- [30] 马晓燕, 鹿海军, 梁国正, 等. 累托石/聚丙烯插层纳米复合材料的制备与性能. 高分子学报, 2004(1): 88–92.
- [31] Wan C J, Yu J Y, Shi X J, *et al.* Preparation of poly (propylene carbonate)/organophilic rectorite nanocomposites *via* direct melt intercalation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, **16**: S508–S511.
- [32] 汪 艳, 史玉升, 黄树槐. 激光烧结制备尼龙12/累托石纳米复合材料. 高分子学报, 2005(5): 683–686.
- [33] 汪 艳, 史玉升, 黄树槐. 激光烧结尼龙12/累托石复合材料的结构与性能. 复合材料学报, 2005, **22**(2): 52–56.
- [34] Wang W B, Wang A Q. Preparation, characterization and properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and modified rectorite. *Carbohydr. Polym.*, 2009, **77**(4): 891–897.
- [35] Yu J H, Cui G J, Wei M, *et al.* Facile exfoliation of rectorite nanoplatelets in soy protein matrix and reinforced bionanocomposites thereof. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **104**(5): 3367–3377.

- [36] Yang L L, Liang G Z, Zhang Z P, *et al.* Sodium alginate/Na⁺-rectorite composite films: preparation, characterization, and properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **114**(2): 1235–1240.
- [37] Wang X Y, Du Y M, Yang H H, *et al.* Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan/layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 2006, **47**(19): 6738–6744.
- [38] Wang X Y, Du Y M, Luo J W, *et al.* Chitosan/organic rectorite nanocomposite films: structure, characteristic and drug delivery behavior. *Carbohydr. Polym.*, 2007, **69**(1): 41–49.
- [39] Deng H B, Wang X Y, Liu P, *et al.* Enhanced bacterial inhibition activity of layer-by-layer structured polysaccharide film-coated cellulose nanofibrous mats *via* addition of layered silicate. *Carbohydr. Polym.*, 2010, **83**(1): 239–245.
- [40] Wang X Y, Tang Y F, Li Y, *et al.* The rheological behaviour and drug-controlled release property of chitosan/rectorite nanocomposites. *J. Biomat. Sci-polym. E.*, 2010, **21**(2): 171–184.
- [41] Wang X Y, Strand S P, Du Y M, *et al.* Chitosan-DNA-rectorite nanocomposites: effect of chitosan chain length and glycosylation. *Carbohydr. Polym.*, 2010, **79**(3): 590–596.
- [42] 吴小婷, 王小英, 杜予民. 羧甲基壳聚糖/有机累托石纳米复合材料及其药物缓释性能研究. *高分子学报*, 2009(3): 222–226.
- [43] 王小英, 刘 博, 孙润仓, 等. 剥离型羧甲基壳聚糖季铵盐/累托石纳米复合材料及其制备方法, 中国发明专利, 申请号: 201110180941.4.
- [44] 杜予民. 甲壳素化学与应用的新进展. *武汉大学学报(自然科学版)*, 2000, **46**(2): 181–186.
- [45] Prashanth K V H, Tharanathan R N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential - an overview. *Trends Food Sci. Tech.*, 2007, **18**(3): 117–131.
- [46] Wang X Y, Liu B, Wang X H, *et al.* Amphoteric polymer-clay nanocomposites with drug-controlled release property. *Curr. Nanosci.*, 2011(7): 183–190.
- [47] 李爱阳, 蔡 玲, 唐有根, 等. 累托石-壳聚糖复合材料的制备及对 Ni²⁺的吸附. *化工新型材料*, 2009, **37**(4): 56–58.
- [48] 阿依古丽, 李世迁, 周培疆, 等. 壳聚糖插层累托石的研制及对 Cu²⁺的吸附. *环境科学与技术*, 2011, **34**(3): 76–79, 101.
- [49] 李爱阳, 李大森, 李安伍. 累托石/壳聚糖吸附剂的制备及对锌的吸附. *金属矿山*, 2009, **394**: 143–145, 153.
- [50] 李爱阳, 蔡 玲, 蒋美丽. 累托石-壳聚糖吸附剂对 Cd²⁺的吸附作用研究. *化学研究与应用*, 2009, **21**(15): 660–664.
- [51] Zheng Y A, Wang A Q. Evaluation of ammonium removal using a chitosan-g-poly (acrylic acid)/rectorite hydrogel composite. *J. Hazardous Mater.*, 2009, **171**(1/2/3): 671–677.
- [52] Liu JH. Study on superabsorbent composites. XXI. synthesis, characterization and swelling behaviors of chitosan-g-poly (acrylic acid)/organo-rectorite nanocomposite superabsorbents. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **110**: 678–686.