中国科学: 化学 2016 年 第 46 卷 第 5 期: 438 ~ 451
SCIENTIA SINICA Chimica chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

评 述 先进功能材料专刊

基于海鞘纤维素的先进功能材料研究进展

程巧云, 常春雨*, 张俐娜

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072
*通讯作者, E-mail: changcy@whu.edu.cn

收稿日期: 2015-12-23; 接受日期: 2016-01-26; 网络版发表日期: 2016-04-19
国家自然科学基金(编号: 21304021)、国家自然科学基金重点项目(编号: 21334005)、江苏省自然科学基金(编号: BK20150382)、湖北省自然科学基金(编号: 2015CFB499)以及广州市珠江科技新星专项(编号: 201506010101)资助项目

摘要 海洋生物质资源十分丰富, 且具有多种功能基团, 开发前景可观. 其中, 海鞘是一类能生产纤维素的海洋动物, 而且其纤维素主要以纳米纤维形式存在. 本文简要介绍海鞘纤维素结构及其构建的功能材料的研究进展, 全面概述海鞘纤维素纳米晶体的制备、结构和形貌、力学性能以及悬浮液的性质和液晶行为. 重点介绍海鞘纤维素纳米纤维在聚合物材料增强、仿生材料设计以及功能材料构建方面的应用. 深入讨论生物医用、自修复、环境敏感、导电导热、分离等功能材料的构效关系.

关键词 海鞘纤维素, 纳米晶体, 液晶, 复合功能材料

1 引言

海洋是解决人类生存危机的“蓝色粮仓”, 也是获取可再生原材料的“绿色宝库”. 海洋生物质资源的开发和利用是发展海洋经济的重要组成部分. 海鞘是脊索动物门尾索动物亚门海鞘纲的总称, 在世界各大海洋中分布约 2300 种海鞘, 在法国、日本、韩国以及我国山东沿海一带均有大面积养殖. 海鞘纤维素来源于海鞘的被囊, 是迄今为止被发现唯一来自于动物的纤维素, 与蛋白质以及无机化合物组成坚韧的被囊起到保护海鞘内部柔软脏器的作用[1]. 图 1 示出了海鞘被囊的多层次结构, 海鞘被囊含有大量的海鞘纤维素. 值得注意的是, 海鞘纤维素是由纤维素纳米晶体和无定形态纤维素构成的. 由于纤维素是自然界储量最丰富的天然高分子, 是组成植物细胞壁的主要成分, 而海鞘纤维素受其来源限制, 在学术界和工业界都未引起纤维素学家足够重视[2]. 最初对海鞘纤维素的研究工作是从其聚集态结构开始的, 并与海藻纤维素等不同来源的纤维素进行对比研究[3~5]. 随着固体核磁共振、X 射线衍射(XRD)以及中子散射等表征技术的发展, 人们渴望弄清源于植物、动物以及微生物的纤维素结构之间的区别[6~9]. 海鞘纤维素作为动物纤维素的代表进入研究者的视线, 与细菌纤维素和植物纤维素不同, 其独特的 Iβ晶型被广泛关注[10].

纤维素科学与纳米技术结合后, 围绕着纤维素纳米晶体开展的研究工作得到快速发展. 棉纤维素、木浆纤维素、麻纤维素、微晶纤维素、海藻纤维素、海鞘纤维素以及细菌纤维素等不同来源的纤维素分别通过酸解、氧化、酶解以及机械分离等方法制备

引用格式: 程巧云, 常春雨, 张俐娜. 基于海鞘纤维素的先进功能材料研究进展. 中国科学: 化学, 2016, 46: 438–451
Cheng QY, Chang CY, Zhang LN. Progress in tunicate cellulose based advanced functional materials. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 438–451, doi: 10.1360/N032015-00265

© 2016《中国科学》杂志社

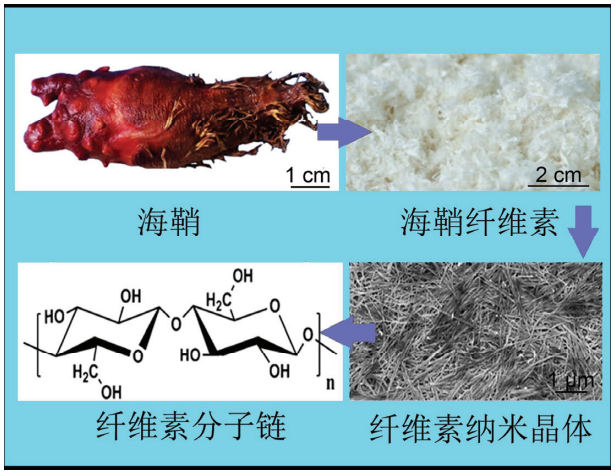


图 1　海鞘被囊的多层次结构(网络版彩图)

纤维素纳米晶体[11~14]. 根据其形貌差别, 纤维素纳米晶体又称为纤维素纳米棒、纤维素晶须、纤维素纳米纤维或纳米纤维素. 纤维素纳米晶体表面修饰、悬浮液的稳定性及其自组装与液晶行为等方面的研究也有一定的进展[15~17].

近年, 海鞘纤维素纳米晶体(TCNCs)用于聚合物材料增强和功能材料制备等方面的研究工作已成为热点[18~24]. 与其他纤维素纳米晶体相比, TCNCs 具有独特的优势[12]: (1) 海鞘纤维素结晶度高, 而且 TCNCs 晶型几乎完全是 Iβ型; (2) TCNCs 长径比大, 可达到 70 以上; (3) TCNCs 力学性能优异, 其模量高达 143 GPa. 此外, TCNCs 和其他纤维素纳米晶体一样表面具有大量活性官能团易于化学改性, 可组装成胆甾型液晶, 也能在一定条件下取向. 基于海鞘纤维素的研究越来越多, 从最初对其结构和性能的研究, 发展到现今对其纳米晶体的广泛应用. 本文参考了 114 篇相关文献, 简要介绍海鞘纤维素基功能材料的研究进展, 包括海鞘纤维素的各级结构, TCNCs 的制备、形貌和性能及其在各个领域的应用.

2　海鞘纤维素的结构

海鞘纤维素的近程结构(一级结构)与植物纤维素以及细菌纤维素相同, 都是 *D*-吡喃型葡萄糖基通过α和β-1,4 糖苷键连接而成的聚多糖. 纤维素一级结构与其来源无关. 关于海鞘纤维素二级结构的研究非常少, 主要由于海鞘纤维素的分子量非常大, 很难找到合适的溶剂充分溶解, 进而影响对其大分子尺寸和形态的研究. Matsumoto 等[25]通过 LiCl/1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI)溶解真海鞘(*Halocynthia roretzi*)纤维素, 研究了其二级结构和流变学性质, 结果表明, 海鞘纤维素的重均分子量(M_w)高达 4.13×10^6, 特性黏数[η]为 2645 mL/g. 在该体系下, 海鞘纤维素的分子量远远高于棉纤维素(1.70×10^6)和细菌纤维素(1.92×10^6). 流体力学半径(R_h)为 184~188 nm, 与在 LiCl/DMAc 体系中计算出的理论值一致, 表明其二级结构与溶解在 LiCl/DMAc 中的棉纤维素非常相似. 这是至今对海鞘纤维素二级结构的唯一报道. 相对而言, 海鞘纤维素结构研究工作主要集中在其聚集态结构(三级结构)解析方面.

天然纤维素聚集态结构中存在两种晶型, 分别是 Iα和 Iβ型, 通过固体核磁碳谱可以进行准确区分: 纤维素大分子在 C1 处为单峰, C4 处为双峰的晶型为 Iα型; 而在 C1 和 C4 处均出现双峰的晶型为 Iβ型[26]. 此外, 固体核磁结果表明, 植物纤维素的聚集态结构为 Iα和 Iβ两种晶型共存. 低等植物以 Iα型为主, 高等植物以 Iβ型为主, 而海鞘纤维素的结晶区几乎全部为 Iβ型[27]. Michell[28]通过红外光谱技术进一步证明了上述结果, 并且发现海藻纤维素晶体 Iα型在加热处理的条件下可以转化成 Iβ型[29]. Sugiyama 等[30]通过电子衍射对两种晶型进行了研究, Iα晶型为三斜晶系, 其晶胞参数为: a=0.674 nm, b=0.593 nm, c=1.036 nm, α=117°, β=113°, γ=81°; 而 Iβ晶型为单斜晶系, 其晶胞参数为: a=0.801 nm, b=0.817 nm, c=1.036 nm, α=β=90°, γ=97.3°. Heiner 等[31]通过分子动态模拟证实纤维素晶体结构中双链单斜晶相(Iβ)比单链三斜晶相(Iα)更加稳定, 即海鞘纤维素的结晶结构比植物纤维素以及细菌纤维素更加稳定. Khandelwal 和 Windle[32]通过小角 X 射线散射(SAXS)得到海鞘纤维素晶体的矩形截面分别为 25 nm×10 nm 和 15 nm×8 nm.

Nishiyama 等[9]通过同步辐射 X 射线和中子纤维衍射的方法研究了海鞘纤维素晶体中碳、氧和氢原子的位置及其氢键网络结构. 两条平行的纤维素分子链构象略有不同, 以并行的方式排列, 然而羟甲基基团为 *tg* 构象. 参与分子内 O3···O5 氢键形成的氢原子位置可以确定, 但 O2 和 O6 的氢原子形成的氢键发生相互重叠. 海鞘纤维素 Iβ晶型氢键结构示于图 2. Kono 等[33]通过二维核磁技术研究, 海鞘纤维素 Iβ晶型与海藻纤维素 Iα晶型, 异核相关谱结果显示纤维

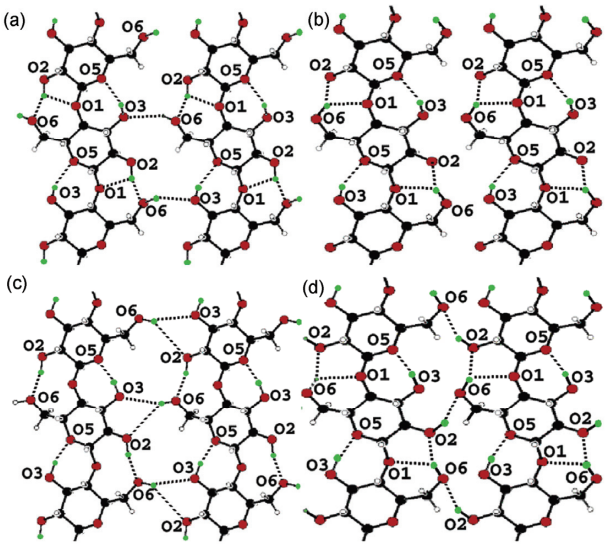


图 2 海鞘纤维素 Iβ晶型氢键结构示意图(碳、氧、氢和氘原子分别为黑色、红色、白色和绿色). (a) D2oA、D3o 和 D6oA; (b) D3o 和 D6oB; (c) D2cA、D3c 和 D6cA; (d) D2cB、D3c 和 D6cB[9] (网络版彩图)

素分子链上葡萄糖残基构象不同引起两种晶型的差别, 而与 C1 相邻的 H1 化学位移的明显变化说明 β-1,4 糖苷键附近扭转角构象也存在差异. Kim 等[34]通过和频振动光谱研究了植物细胞壁、海鞘被囊和细菌膜中纤维素晶体结构及其介观组装. 纤维素纳米晶体在无定形基质中的空间分布与和频振动光谱中亚甲基和羟基峰强度有关, 而通过反褶积和频振动光谱中羟基峰可以推测纤维素结晶结构为 Iα或者 Iβ 晶型. Zhang 等[10]通过高分辨宽带和频振动光谱(比普通和频振动光谱的分辨率高 10 倍)研究海鞘纤维素和海藻纤维素的结晶结构, 在 O–H 伸缩振动区域可区分纤维素晶体的 Iα和 Iβ型.

3 海鞘纤维素纳米材料

3.1 TCNCs 的制备和形貌

近年来, 纤维素经过酸水解得到的棒状晶体在材料领域受到的关注度持续升高. 纤维素纳米材料之所以具有吸引力, 不仅因为其具有低密度、高模量、高强度的性能, 纳米尺寸和独特的形貌, 还因为其具有可再生、可降解、资源丰富等优势[12]. 纤维素纳米材料被广泛应用于导电材料、光学材料、导热材料、环境敏感材料、自修复材料的构建, 在生物医用、电子器件、水处理、化工行业等领域具有广阔的应用前景[35]. 而 TCNCs 因其高长径比和高模量被特别研究. TCNCs 最常用的制备方法是酸解法, 由于海鞘纤维素聚集态结构在结晶区和非晶区, 而非晶区更易受到外力的破坏, 经酸解除去非晶区保留结晶区, 得到 TCNCs. 硫酸水解得到的 TCNCs 表面因硫酸与 TCNCs 表面羟基反应会带有磺酸酯基, 因此 TCNCs 在水中存在静电排斥力从而被均匀分散. 除硫酸外, 其他酸也可用于制备 TCNCs, 如盐酸, 但盐酸水解制备的 TCNCs 表面不带电荷[3]. 制备 TCNCs 时需严格控制酸的浓度、酸与纤维素的比例、温度、搅拌速度和时间. 反应完成后一般经过稀释、离心洗涤、对水透析等得到 TCNCs 水分散液. 硫酸水解时, 酸浓度一般在 65%左右, 温度从室温到 70℃均有报道, 反应时间会随着温度变化而变化. 使用盐酸水解时一般使用回流装置, 盐酸的浓度控制在 2.5~4 M. 制备 TCNCs 的其他方法还有机械研磨法[36]、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)氧化法[37,38]、酶解法[39]等.

TCNCs 的尺寸和形貌与原料来源和制备方法相关. Sacui 等[40]系统对比了不同来源和不同制备方法获取的 TCNCs 的尺寸和形貌. 图 3 所示为硫酸水解法制备纤维素纳米晶体扫描电子显微镜和原子力显微镜结果, 纤维素纳米晶体材料来源分别为细菌纤维素、海鞘纤维素和木浆纤维素. 两种表征方法所得到的结果基本一致, 经统计, 3 种纤维素来源制备的纤维素纳米晶体的长径比关系为: 海鞘纤维素>细菌纤维素>木浆纤维素. 高长径比是 TCNCs 的特性之一. 即使相同来源和条件下制备的 TCNCs 也具有多分散性, 可通过差速离心、密度梯度离心等方法对 TCNCs 进行分级, 得到分散性相对较窄的样品. Habibi 等[41]用 40%~70% (*w*/*v*)的蔗糖梯度在 26000 *g* 速度下离心 40 min, 再经去离子水透析除去蔗糖, 并用聚乙二醇(35000 g/mol)浓溶液反透析浓缩. Terech 等[42]用小角中子散射(SANS)研究了 TCNCs 的尺寸和形貌, 结果表明, 纳米晶体为刚性棒状纤维, 其截面为 8.8 nm×18.2 nm 的长方形. De Souza Lima 等[43]用动态光散射(DLS)测得 TCNCs 在分散液中平移扩散系数为 1.5×10^{-8} cm^2/s, 旋转扩散系数为 11 s^{-1}; 通过瞬态电双折射(TEB)测得其旋转扩散系数为 14 s^{-1}, 棒状 TCNCs 长 1160 nm, 宽 16 nm. Elazzouzi-Hafraoui 等[44]通过透射电子显微镜(TEM)和冷冻透射电子显微镜(cryo-TEM)研究发现, TCNCs 宽度沿径向有规律

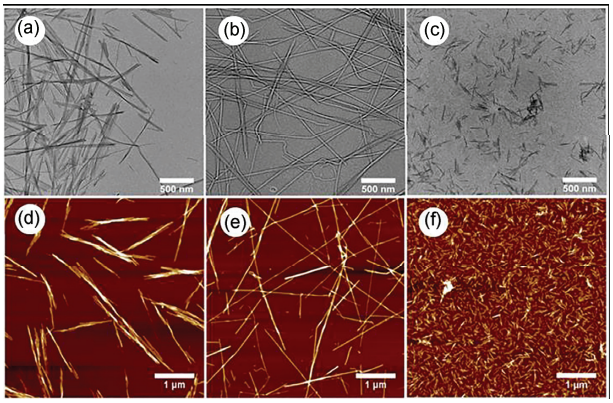


图 3　硫酸水解制备的纤维素纳米晶体的透射电子显镜(a~c)和原子力显微镜照片(d~f). (a, d) 细菌纤维素纳米晶体; (b, e) 海鞘纤维素纳米晶体; (c, f) 木浆纤维素纳米晶体[40] (网络版彩图)

的变化, 这种宽度变化说明 TCNCs 的形貌类似均匀扭曲的绸带. 选取较长的 TCNCs, 测量两个宽区域或两个窄区域之间的距离得出其螺距为 1.2~1.6 μm. 而 cryo-TEM 避免样品在制样过程中出现聚集, 体现 TCNCs 更加真实的形态.

3.2　TCNCs 的性能和自组装行为

高力学性能是 TCNCs 的另一个重要特性. Šturcová 等[45]利用受到外力时 TCNCs 的拉曼光谱在 1095 cm^{-1} 处特征峰的位移与应力的关系得到其弹性模量为~143 GPa, 高于其他来源的纤维素纳米晶体. Iwamoto 等[46]通过原子力显微镜(AFM)测试单根海鞘微纤的弹性模量为~150 GPa. Saito 等[47]用超声破碎纤维纳米结构模型得到 TCNCs 拉伸强度为 3~6 GPa. 此外, 硫酸水解或氧化改性制备的纤维素纳米晶体表面带有电荷, 因静电斥力在水中能分散均匀, 在水蒸发过程中, 粒子会采取使静电斥力最小化的方式排列. 浓缩的悬浮液可通过自组装形成液晶[48]. 在较低浓度时, 纤维素纳米晶体无序分布形成各向同性悬浮液; 当达到某一临界浓度时, 悬浮液形成胆甾型液晶. 在临界浓度以上, 悬浮液有明显双折射现象, 静置后分为各向同性的上层和各向异性的下层. 由于悬浮液中并没有手性结构分子, 形成的螺旋排列归结于自组装的不对称性. 由于盐酸水解的纤维素纳米晶体不能形成液晶, 静电作用成为纤维素纳米晶体在溶液中保持稳定性的关键因素, 螺旋分布被认为是胆甾型结构形成的主要原因[49]. 然而, 最近研究发现, TCNCs 在经高分子接枝[50]和表面活性剂改性[51]后静电斥力被屏蔽, TCNCs 分散液仍保持着手性向列排列, 这种现象是由于 TCNCs 自身像螺丝一样的棒状结构而组装形成的.

Habibi 等[52]发现, 带羧基的 TCNCs 在水中有明显双折射现象, 但这种双折射现象并不均匀, 且没有发现特征性的指纹织构, 这主要是因为 TCNCs 粒径分布太宽及分散液的黏度太高. Heux 等[53]首次报道了 TCNCs 在非极性溶剂中的自组装行为. TCNCs 在水中自组装液晶螺距为 20~80 μm, 在表面活性剂改性处理后在非极性溶剂中分散得到的液晶螺距为 4 μm. 由于表面活性剂的作用, TCNCs 之间静电力被屏蔽, 手性相互作用更强, TCNCs 在非极性溶剂的浓度能够高达 36%. van den Berg 等[54]系统研究了盐酸水解和硫酸水解制备 TCNCs 在水和有机溶剂中的分散情况和自组装行为. 经硫酸水解的 TCNCs 悬浮液浓度高于 1.0 mg/mL 时, 出现双折射现象(图 4(a)). 而冻干的 TCNCs 再分散在水中形成的悬浮液也出现双折射现象(图 4(b)). 硫酸水解制备的 TCNCs 也可以均

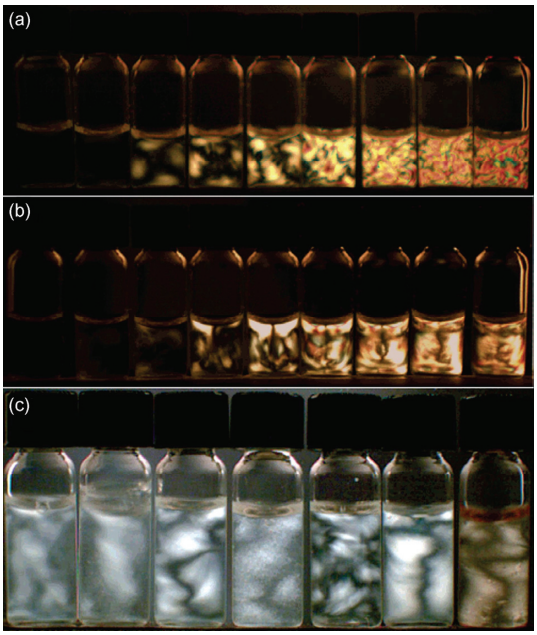


图 4　硫酸水解海鞘纤维素纳米晶体水悬浮液在偏光片下的照片(从左到右浓度分别为 0.1、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 和 7.0 mg/mL). (a) 悬浮液; (b) 冻干再分散后的悬浮液; (c) 硫酸水解海鞘纤维素纳米晶体在各种溶剂中形成悬浮液照片(从左到右分别为水、冻干后再分散水中、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、甲基吡咯烷酮(NMP)、甲酸和间甲苯酚)[54] (网络版彩图)

匀分散在各种有机溶剂中形成稳定的悬浮液(图 4(c)). 盐酸水解制备的 TCNCs, 由于表面无电荷, 不能均匀分散在水中, 而质子化甲酸和间甲酚能破坏聚集 TCNCs 之间氢键, 可以得到均匀分散液和明显双折射现象. TCNCs 由于负抗磁各向异性, 均匀分散的悬浮液可以在外磁场中取向排列. Sugiyama 等[7]首次报道, 极稀 TCNCs 悬浮液在 7 T 磁场下取向排列, 且长轴垂直于磁场方向, 而在 20 T 强磁场下形成的膜也遵循同样取向规律. Kimura 等[55]将浓度为 2.2 wt%的 TCNCs 悬浮液静置 10 d 相分离为各向同性的上层(图 5(a))、各向异性无指纹织构的中层和各向异性有指纹织构的底层(图 5(b)). 在 1 T 的水平磁场下静置 5 h, 底层指纹织构螺旋轴沿着平行磁场方向取向(图 5(c)). 由于取向排列速率与磁感应强度的平方成正比, 28 T 磁场下 TCNCs 的取向排列的速度比 12 T 下快 5.4 倍, 产生胆甾型液晶的螺距不同(图 5(d, e)). 此外, 将 10 T 下取向 51.5 h 的 TCNCs 悬浮液除去磁场 18.6 d 后可得到无序的指纹织构(图 5(c)), 这主要是取向松弛引起的. 上述结果证明, 在静态磁场下 TCNCs 悬浮液手性向列相的螺旋轴与磁场方向一致, 手性向列型液晶行为也可以在缓慢旋转的强磁场下解除. Uetani 和 Yano[56]报道, 棒状和可弯曲两种形貌的 TCNCs 蒸发诱导自组装(二维)和喷雾干燥自组装(三维)的能力. 棒状 TCNCs 蒸发诱导自组装可在液滴边缘形成液晶向列型排列, 喷雾干燥可得到含液晶向列环的弯曲碟状微粒子. 而可弯曲的 TCNCs 经蒸发诱导自组装不能发生相转变, 喷雾干燥得到平整的微粒子但外形粗糙.

3.3 TCNCs 的改性

由于 TCNCs 表面含有大量的羟基, 可以进行如酯化、醚化、氧化、硅烷化、接枝高分子等化学修饰. 化学改性的主要目的是让 TCNCs 带电荷获得稳定的悬浮液或改变表面能量改善其相容性. 当 TCNCs 需要分散在非极性高分子基体中时, TCNCs 表面化学修饰特别重要. 化学改性关键技术是保证 TCNCs 表面纤维素分子参与反应, 避免晶型转变, 保持 TCNCs 的原始形貌和晶型. Sassi 等[57]研究了 TCNCs 用醋酸酐进行非均相乙酰化处理后的超微结构变化. TEM 和 XRD 结果表明, 在反应过程中, TCNCs 的直径减小而长度略微降低, 他们通过不膨胀机理解释只有微晶表面的纤维素分子发生乙酰基化反应. 在

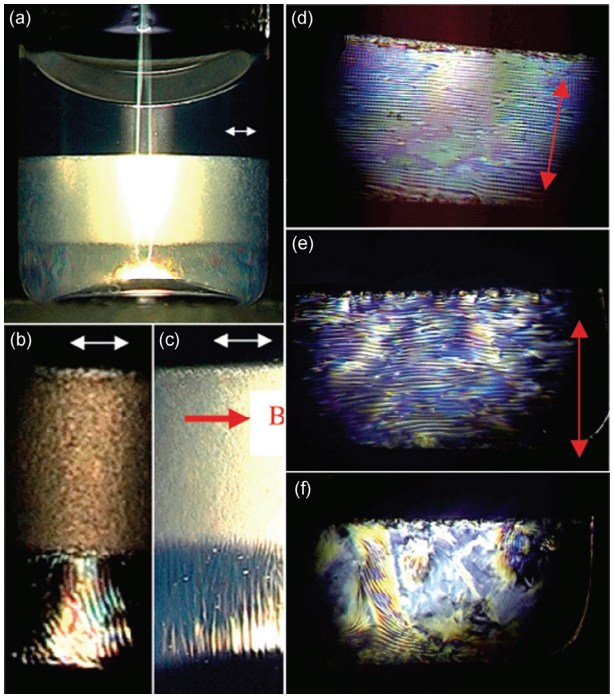


图 5 海鞘纤维素悬浮液(2.2 wt%)的偏光照片. (a) 悬浮液相分离后出现 3 层; (b) 放大后中间层和底层; (c) 在 1 T 磁场下取向 5 h; (d) 在 12 T 磁场下取向 50 h; (e) 28 T 磁场下取向; (f) 液晶取向松弛. 白色双键头标尺为 1 mm, 红色双箭头为磁场方向[55] (网络版彩图)

均相条件下, 反应物一旦溶解就会发生部分乙酰化, 而在非均相反应中, TCNCs 在水中不能溶解, 乙酰基化反应只发生在微晶表面. Heux 等[53]用表面活性剂聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸酯改性 TCNCs, 其表面吸附表面活性剂后冻干样也能在非极性溶剂中均匀分散. 用 SANS 进一步发现, 改性后 TCNCs 截面从 8.8 nm×18 nm 变为 12 nm×21 nm, 说明表面活性剂在 TCNCs 表面形成了一层约 1.5 nm 的薄层[51]. Heux 等[58,59]研究了表面活性剂聚氧乙烯壬基苯基醚磷酸酯改性的 TCNCs 和马来酸酐聚丙烯接枝改性的 TCNCs 在甲苯中的分散状态. 表面活性剂改性的 TCNCs 在甲苯中不沉降也不聚集, 而高分子接枝的 TCNCs 和未改性的 TCNCs 在甲苯中均发生聚集现象. 表面活性剂改性的 TCNCs 和改性前的 TCNCs 作为成核剂导致无规聚丙烯α和β晶型共存.

Araki 等[50]在纤维素纳米晶体上接枝聚乙二醇高分子链的工作中首次用 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)作为中间体在 NaBr 和 NaOCl 存在条件下氧化盐酸水解的纤维素纳米晶体. 纤维素纳米晶体

保持完整性, 形成均匀悬浮液. TEMPO 氧化法中只有 TCNCs 表面的羟甲基被氧化, 其他羟基不受影响. Habibi 等[52]用 TEMPO 氧化法改性盐酸水解的 TCNCs, 使其表面带负电荷从而可形成均匀悬浮液, 出现明显的双折射现象. 他们指出, 可通过氧化剂 NaOCl 与 TCNCs 上葡萄糖单元的摩尔比来预测其氧化程度. Hirota 等[60]同样用 TEMPO 氧化法改性 TCNCs, 表面羟甲基被氧化为羧基, 在 20%的 NaOH 溶液中 TCNCs 表面纤维素衍生物分子发生剥离, 从而得到葡萄糖和葡萄糖醛酸单元交替组成的纤维素衍生物, 其具有独特的生物活性, 包括抗炎、伤口愈合和保水能力, 可广泛应用于生物应用领域和化妆品行业. Goussé 等[61]用 TCNCs 在甲苯中与含不同长度的烷基链(烷基链分别为异丙基、正丁基、正辛基、正十二烷基)的甲基氯硅烷反应, 当取代度为 0.6 时, 表面硅烷化的 TCNCs 能均匀分散于四氢呋喃等低极性溶剂中, 分散液稳定, 且显示出双折射现象. 当取代度高于 1 时, TCNCs 内部也被硅烷化, 失去晶体特性, 分散液无双折射现象.

3.4 TCNCs 在模板法中的应用

由于 TCNCs 在适当条件下会发生自组装性行为, 并且 TCNCs 容易除去, 因此 TCNCs 可作为模板在材料的构建中发挥重要作用.

Yuan 等[62]用烯基琥珀酰酐与 TCNCs 分散液混合均匀后冷冻干燥后在 105℃下反应. TCNCs 保持原有形态和晶体完整性, 不仅能在中极性溶剂二甲基亚砜(DMSO)和低极性溶剂 1,4-二噁烷中均匀分散, 而且在聚苯乙烯中也有良好分散性. 由于在 TCNCs 引入反应性基团羧基和双键, 能与单体聚合, 增强了与基体间的相互作用, 使其作为增强体的应用范围更广. Berlioz 等[63]用棕榈酰氯与冻干的 TCNCs 气相反应, 可从其表面开始一直达到结晶内部. 在一定取代度下, TCNCs 表面完全反应而内部未受影响, 致使 TCNCs 保持原有的形貌. Capadona 等[64]报道了一种制备纳米复合材料的通用方法. 首先, 用能与水共混溶剂如丙酮置换 TCNCs 悬浮液中的水, TCNCs 形成凝胶成为 3D 模板. 再把该凝胶浸入聚合物溶液, 聚合物在溶剂置换过程被带入 TCNCs 3D 模板形成复合材料, 这种方法要求溶解聚合物的溶剂与形成凝胶的溶剂可共混且不能分散 TCNCs. 这种方法有效地控制了纳米颗粒的分散, 并能使两种不相容组分混合均匀, 为形成均匀的复合材料提供了简单快速的新方法. Padalkar 等[65,66]首次用 TCNCs 模板合成金属纳米链. 在合成过程中, CTAB 用来改性 TCNCs, 它不仅是金属粒子的稳定剂, 也因与 TCNCs 形成非共价键成为金属粒子能在 TCNCs 模板上合成的关键. Au、Ag、Cu、Pt 等金属均可沿着 TCNCs 合成纳米链, 纳米颗粒密度和尺寸可由 CTAB 的浓度、金属盐溶液 pH 及还原时间来调控. CdS、ZnS、PbS 等半导体纳米链也可用同样方法合成. Piao 等[67]在制备聚吡咯/TCNCs 复合材料时, 以 TCNCs 作为模板可用于调节聚吡咯的形貌, 聚吡咯纳米颗粒的直径随着吡咯的含量增加从 10 nm 增加到 100 nm. 克服了聚吡咯加工性能和力学性能上的不足, 拓宽其在电子器件和生物应用领域上的应用.

4 海鞘纤维素基复合功能材料

4.1 聚合物增强材料

1995 年, Dufresne 等[68]首次报道了 TCNCs 增强乳胶的工作, 当长径比为 100 的 TCNCs 在复合材料质量分数为 6%时, 可以将复合材料在橡胶态的储能模量提高两个数量级以上. 随后 TCNCs 作为填料与聚合物复合制备高强度材料的研究工作全面打开, 迄今 TCNCs 已用于增强几十种聚合物. Dubief 等[69]从细菌(*Pseudomonas oleovorans*)中提取聚β羟基辛酸乙酯作为基体, TCNCs 作为填料制备了聚β羟基辛酸乙酯/海鞘纤维素纳米晶纳米复合材料. 当 TCNCs 在复合材料中质量分数为 6%时, 可以将复合材料在常温下的储能模量提高 3 个数量级以上, 而且增强效果不仅直接与纳米晶体的长径比相关, 也与填料在基体中几何和力学逾渗作用有关. 不同于无定形态聚β羟基辛酸乙酯基体, 他们还研究了半结晶态的中等链长聚羟基脂肪酸酯/TCNCs 纳米复合材料, 发现填料网络结构在热处理过程中会发生重组[70]. Dufresne 课题组[71]研究了甘油增塑的淀粉/TCNCs 复合材料, 发现增塑剂在纤维素/淀粉界面处积累可能会导致支链淀粉在纤维素纳米晶体表面发生穿晶现象. 而复合材料含水量增加会引起支链淀粉结晶以及增塑剂在纤维素/淀粉界面区域聚集, 导致材料储能模量的下降[72]. 此外, 他们还尝试用山梨醇作为增塑剂用于淀粉/TCNCs 复合材料[73,74]. 对聚氧化乙烯/TCNCs 纳米复合材料的研究结果表明, 引入填料未改变基体

聚氧化乙烯的玻璃化转变温度, 但高度填充(TCNCs质量分数大于10%)会降低复合物熔融温度和结晶度. 在逾渗模型中, 当复合材料的填充粒子浓度增加到一定值时, 填充粒子之间相互作用, 形成网络结构承受来自基体的载荷, 复合材料的储能模量突然陡增. 结果表明, 基体结晶过程和填料与基体间相互作用不会影响 TCNCs 逾渗网络结构的形成[75,76]. 聚合物/TCNCs 复合材料的制备可以在水体系完成, 也可以在有机溶剂体系下实现. 例如, Samir 等[77,78]以 *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂在不添加任何表面活性剂的条件下, 制备了聚醚/TCNCs 复合材料. 由于DMF 具有较高的介电常数, TCNCs 不需要进一步化学修饰, 就可得到稳定性与水分散液相似的 DMF 分散液. 而且复合材料性能与水体系制备材料的性能相当, 该工作拓展了 TCNCs 增强聚合物材料的范畴.

Heux 等[59]分别用3种状态的TCNCs增强无规立构聚丙烯制备复合材料, 分别是未经表面修饰的聚集体、与马来酸酐聚丙烯接枝的聚集体以及用表面活性剂处理的分散体. 在线性力学区, 达到玻璃化转变温度以上时, 复合材料的储能模量得到明显提高, 说明填料形成刚性网络结构; 在非线性力学区, 聚合物基体与填料之间的相互作用以及填料在聚合物基体中的分散性决定了复合材料的力学性能. Tang 等[79]分别用长径比为 10 的棉纤维素纳米晶体和长径比为84的TCNCs增强环氧树脂, 结果表明TCNCs具有更好的增强效果. 例如, 在 185℃时, 环氧树脂的储能模量为 16 MPa, 环氧树脂/棉纤维素纳米晶体复合材料的储能模量为 215 MPa, 而环氧树脂/TCNCs 复合材料的储能模量高达 1.6 GPa. Rusli 等[80]通过拉曼光谱研究了纤维素纳米晶体长径比和表面电荷对纤维素纳米晶体/环氧树脂复合材料应力传递的影响. 纤维素纳米晶体表面电荷是复合材料产生应力传递的关键因素, 而 TCNCs 的高长径比更有利于复合材料应力传递.

Shanmuganathan 等[81]用 TCNCs 分别增强聚醋酸乙烯、聚甲基丙烯酸丁酯及其共混物. 当温度在聚合物玻璃化转变温度以下时, 聚甲基丙烯酸丁酯/TCNCs 复合材料的储能模量从 0.6 GPa 增加到 3.8 GPa; 聚醋酸乙烯酯/TCNCs复合材料的储能模量从2 GPa 增加到 5.2 GPa, 增强幅度不大. 而温度高于聚合物玻璃化转变温度时, 前者储能模量从1 MPa增加到1.1 GPa; 后者储能模量从1.2 MPa增加到690 GPa, 增强幅度惊人. 在生理条件(37℃, 人工脑脊髓液)下, 复合材料储能模量均出现不同程度的下降, 与材料在人工脑脊髓液中溶胀度有关, 随着 TCNCs 含量、温度以及基体极性的增加而增加. 此外, 他们还研究了 TCNCs 增强聚乙烯醇制备复合材料及其力学性能在生理条件下的响应情况, 在皮质内微电极生物医用材料上有应用前景[82].

Gotoh 等[83]通过凝胶纺丝法制备聚乙烯醇/TCNCs 纳米复合纤维, 并通过热拉伸实现纳米晶体取向. 结果表明, 填料和基体之间强界面相互作用和有效应力传递是实现复合材料高力学性能的主要原因. 聚乙烯醇/TCNCs 纳米复合纤维在组织支架、过滤材料、光学器件、防护服、药物释放、混凝土材料构建等方面均有应用前景. Muller 等[84]研究了纤维素纳米晶体的维度对聚乙烯醇/纤维素纳米晶体复合气凝胶的影响. 3 种纳米晶体的长径比分别为 10 (棉纤维素)、25 (香蕉树木浆)和 80 (海鞘纤维素). 在冷冻干燥或热处理过程中, TCNCs 可以抑制复合气凝胶的收缩, 使其力学性能更好, 密度更低, 可应用于催化剂载体、电器件、吸油材料、磁器件、生物医学方面. Weder 等[85]通过模板法以亲水性高模量的TCNCs为填料, 以输水性低模量的丁苯橡胶为基质体制备复合材料. 动态力学分析结果证实, 填料 TCNCs 与基体之间的相互作用非常微弱, 而且这类复合材料具有水响应性, 在水中会变软.

Eichhorn 等[86]分别用 TCNCs 和棉纤维素纳米晶体增强纤维素薄膜, 而基体纤维素薄膜分别通过LiCl/DMAc 和氢氧化钠/尿素体系溶解再生制备. 纳米晶体的最佳体积分数为15%, TCNCs比棉纤维素纳米晶体具有更好的增强效果, 而 LiCl/DMAc 溶解纤维素制备复合材料的杨氏模量和拉伸强度略高于氢氧化钠/尿素体系. Li 等[39]对比了酶解、TEMPO 氧化和酸解 3 种方法制备 TCNCs 并用于增强葡甘聚糖. 酶解法制备TCNCs的产率最高, TEMPO氧化法其次, 酸解法产率最低. 复合薄膜表现出良好的光学、热学和力学性能. 聚酰胺 12 是一类半结晶的热塑性塑料, 比一般聚酰胺吸水率更低, 广范用于汽车、电缆、管材等工程材料, 但材料的韧性有时不能满足工程上的应用. Nicharat 等[87]通过熔融加工法用 TCNCs 增强聚酰胺12. 磷酸水解的TCNCs, 质量分数为10%, 加工温度为 190℃时, 复合材料表现出最佳力学性能. Aubry 等[88]通过流变学研究了 TCNCs 对琼脂糖水凝

胶的增强效果. 当添加体积分数 0.13% TCNCs 到质量分数为 0.2%的琼脂糖水凝胶中, 可以将其储能模量提高 10 倍, 表明纳米晶体的添加改变了琼脂糖水凝胶网络的拓扑结构, 导致其力学性能增加, 而应力传递是通过基体与填料之间相互作用实现的. 这项工作旨在设计具有良好的机械性能新型绿色水凝胶, 因其生物相容性和特殊流变性质在食品行业和生物医学领域有广泛应用.

4.2　仿生材料

利用 TCNCs 优越的力学性能和超高的长径比与聚合物复合可以设计合成仿生材料, 并得到了广泛关注[89].

Capadona 等[90]发现, 海参能够快速而且可逆转换其真皮硬度以适应周围环境变化, 提高其在自然界中生存的能力. 这主要是通过改变真皮内部胶原纤维之间的相互作用, 增强低模量的基质实现的. 由此, 他们以橡胶类聚合物为基质模仿真皮内部低模量基质, 以刚性高长径比的 TCNCs 代替胶原纤维, 制备了仿海参真皮复合材料(图 6). 该复合材料具有可逆的化学响应能力, 通过化学调节剂改变 TCNCs 之间的相互作用. 例如, 环氧乙烷与环氧氯丙烷(EO-EPI)共聚物/TCNCs 复合材料的储能模量在化学调节剂的作用下可从 800 MPa 下降到 20 MPa, 而玻璃化转变温度略高于生理温度的聚醋酸乙烯酯/TCNCs 复合材料储能模量因经历热转变在生理条件下从原来的 4200 MPa 下降到 1.6 MPa. 化学刺激响应机理分别通过逾渗模型和 Halpin-Kardos 模型进行拟合研究: 干态下复合材料模量与填料体积分数的依赖关系符合逾渗模型说明 TCNCs 通过氢键相互作用形成的网络结构处于“打开”状态, 复合材料表现出高力学性能; 而复合材料在化学调节剂的环境下, 复合材料模量与填料体积分数的依赖关系符合 Halpin-Kardos 模型, 说明 TCNCs 之间氢键相互作用被化学调节剂破坏, 网络结构处于“关闭”状态, 填料之间相互作用被极度削弱, 复合材料的力学性能较低(图 6(d)). 该复合材料可用于生物医学领域, 特别是作为治疗帕金森综合症、中风和脊髓损伤等疾病的微电极基质材料具有应用前景. 这类微电极能记录大脑活动, 但是在临床长期使用中会出现信号衰减的问题, 主要是坚硬的电极在柔软的皮质组织内微移动会损伤周围神经元引起的. 而该复合材料初

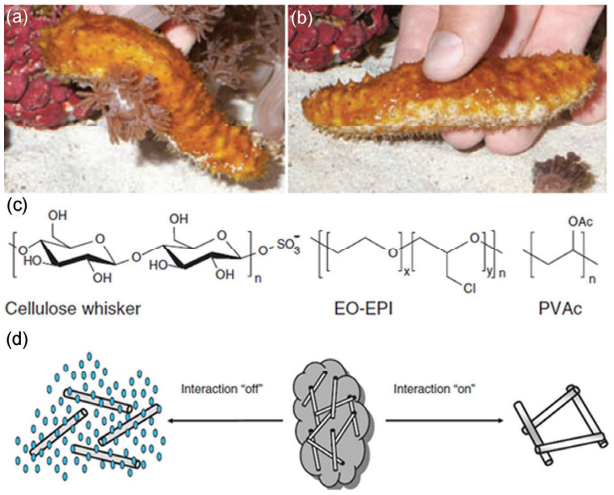


图 6　(a, b) 海参受刺激前(a)和受刺激后(b)的照片; (c) 硫酸水解制备的海鞘纤维素纳米晶体、EO-EPI 和 PVAc 基质的化学结构; (d) 复合材料的结构和转换机理示意图[90] (网络版彩图)

始强度大于 4 GPa 可以穿透人体的皮质满足微电极植入体内的要求, 然后在大脑内化学环境下逐渐变软, 改善材料微移动对周围神经元的损伤、缓解信号衰减的问题[90].

Zok 等[91]发现, 湿鱿鱼嘴存在刚度梯度现象, 即嘴的尖部最硬, 而根部较软, 两部分储能模量存在两个数量级的差别. Fox 等[92]以聚醋酸乙稀酯代替蛋白质作为材料基体、以丙烯基化的 TCNCs 代替甲壳素作为填料、以小分子四硫醇化合物代替二羟基苯丙氨酸作为交联剂, 设计出一类仿鱿鱼嘴复合材料(图 7). 复合材料制备是在光引发剂存在的情况下通过紫外光照实现“巯基-烯”化学交联反应的, 控制光照时间赋予材料力学梯度, 因此这类材料被称为水增强力学梯度纳米复合材料. 复合材料在干态(80℃)、湿态(37℃)下模量对材料中 TCNCs 体积分数的依赖关系, 以及紫外光照时间对复合材料模量和溶胀度影响结果表明, 光照时间延长可以增加复合材料的交联密度, 进而增加其力学性能, 降低其溶胀度. 复合材料湿态的储能模量实验值与逾渗模型的计算值一致, 证明光交联的 TCNCs 在湿态下对复合材料起到增强作用, 进而可以通过简单的改变光照时间控制材料的力学性能[92].

4.3　功能材料

Kim 等[93]研究了高结晶度的海鞘纤维素石墨化

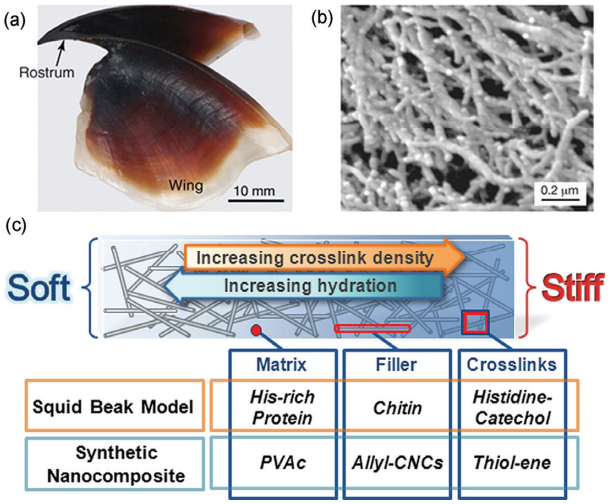


图 7 (a) 鱿鱼嘴部照片; (b) 组成鱿鱼嘴的甲壳素纳米晶体网络结构; (c) 水增强力学梯度纳米复合材料的仿生设计和增强机理[92] (网络版彩图)

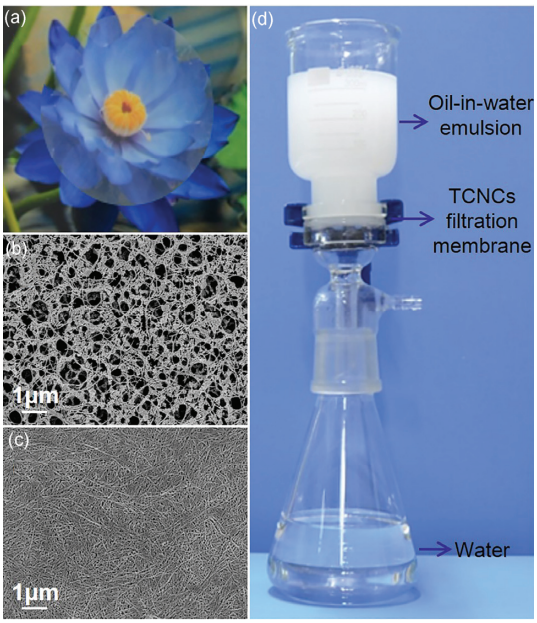


图 8 (a) TCNCs 滤膜的照片; (b, c) 不同浓度 TCNCs 分散液制备滤膜的扫描电镜照片(0.005 wt% (b)和 0.05 wt% (c)); (d) 滤膜分离油水混合物的照片[97] (网络版彩图)

行为, 结果表明, 样品在氮气气氛下 500℃转化成无定形碳, 然后在 2000℃下转化成石墨. X 射线衍射证实, 由海鞘纤维素制备的石墨具有三维结构, 可得到(002)、(100)和(101) 3 个晶平面, 而以细菌纤维素、海藻纤维素或者苎麻纤维为原料制备的石墨只能观察到(002)一个晶平面. Gawryla 等[94]以黏土为"泥"、TCNCs 为"稻草秸秆", 通过冷冻干燥制备纳米维度"泥笆墙结构"复合气凝胶. 两种组分优势互补, 复合气凝胶力学性能超过单组分材料. Iwata 等[95]分别将 TEMPO 氧化的木浆纤维素和海鞘纤维素水分散液进行静电纺丝, 以丙酮为凝固液, 当喷丝速度大于 10 m/min 时, 分别得到中空的木浆纤维素纤维和多孔的海鞘纤维素纤维. 提高喷丝速度可促进纤维素纳米晶体沿着纤维轴向排列, 木浆纤维素纤维的杨氏模量随着喷丝速度的增加而增加, 而海鞘纤维素没有明显的增加趋势. Eichhorn 等[96]通过外加磁场对 TCNCs 进行取向制备全纤维素纳米复合材料, 结果表明, 相对较低体积分数的 TCNCs 在磁场中更容易取向, 制备的复合材料韧性和强度提高更明显. 张俐娜课题组[97]首次用硫酸水解得到了直径为 10~30 nm, 长度可达 3 μm 的纳米纤维. 然后将 TCNCs 水悬浮液通过简单、易操作的抽滤法制成油水分离滤膜(图 8). 通过控制悬浮液浓度调控滤膜微纳孔的尺寸, 滤膜具有优良的油水分离效果. 由于其纳米尺寸效应, 形成的 TCNCs 膜孔径在 30 nm 以下, 且具有优异的力学性能, 可再生可降解的优点, 在水处理和油类回收方面有应用前景.

Kotov 等[98]通过层层自组装技术制备的 TCNCs 薄膜具有多孔火柴堆状微观结构、良好的力学性能以及抗反射性质, 能在一定层数增加光的透过率, 是一类具有广泛应用前景的光学涂层材料. Weder 等[99]以 $LiClO_4$ 掺杂的环氧乙烯和环氧氯丙烷的共聚物为基质, TCNCs 为增强相, 制备高离子电导率、高力学性能的固态聚合物电解质. 该电解质在室温下湿度为 75%时, 电导率为 1.6×10^{-4} S/cm, 杨氏模量为 7 MPa, 其中 TCNCs 的引入使聚合物的杨氏模量提高了 50 倍以上. 此外, 他们用聚(3,4-乙撑二氧噻吩)和聚苯乙烯磺酸涂层 TCNCs 制备高长径比的纳米棒, 并进一步得到低表面电阻率的薄膜. 这种纳米棒能分散在二甲基甲酰胺等极性有机溶剂中, 可以进一步与聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯等聚合物制备低表面电阻率、低密度的导电纳米复合材料. 导电聚合物与绝缘的"惰性"矩阵制备的复合材料能用于防静电和电磁屏蔽, 而复合材料各项异性, 具有高比表面积, 使其在传感器、电致变色设备和异质结的光电转换设备中存在潜在应用[100]. Piao 等[67]以 TCNCs 为掺杂和模板, 原位氧化聚合制备水可分散的聚吡咯/TCNCs

复合材料, 而蒸发溶剂得到纸状复合薄膜电导率可达到 10^{-3} S/cm. 偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物作为锂离子电池分离材料具有应用价值, 但其力学性能并不能满足商业电池分离器的要求, Kelley 等[101]以 TCNCs 增强偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物, 当 TCNCs 质量分数达到 20%时, 复合材料力学性能可满足应用要求. 近期, Uetani 等[102]报道 TCNCs 片材热传导性主要是由其断面决定的, 其面内导热系数为 2.5 W/mK, 高于在柔性电子器件中广泛应用的塑料薄膜, 有望在下一代电子器件中使用.

此外, 各类细胞形貌和功能可以通过调整生物活性材料的微纳结构进行控制[103]. 具有独特结构的 TCNCs 在组织工程方面也得到应用, Eichhorn 等[104]通过旋涂法制备辐射取向 TCNCs 薄膜, 用于成肌细胞培养. 如图 9 所示, 成肌细胞能够在各种形貌的表面良好增殖, 但粘着斑蛋白在 TCNCs 表面形成情况不同于玻璃表面. 在玻璃表面粘着斑蛋白主要组成大的、虚线状的粘连点, 而在 TCNCs 表面出现更多的点状粘连点贯穿整个细胞, 说明细胞在 TCNCs 表面更有活力, 能形成更小而更多的粘连点. 此外, 成肌细胞可以沿着 TCNCs 取向方向定向分化成肌管. 取向的 TCNCs 可以提高成肌细胞融合度, 高度取向的 TCNCs 培养成肌细胞融合度最高. 经 4 d 培养, 成肌细胞分化成高度取向的多核肌管, 同时纤维状连接蛋白沉积在材料表面, 表明该材料在骨骼肌组织工程方面具有应用前景[105]. Shin 等[106]制备 TCNCs 薄膜作为骨组织工程支架材料, 研究应变刺激对成骨细胞的影响. 结果表明, TCNCs 薄膜没有细胞毒性, 并且可以成为成骨细胞黏附、生长和分化的支架材料. 而应变刺激可以提高成骨细胞的分化, 虽然实施刺激 1 d 后细胞凋亡率略微上升, 但 3 d 后细胞成活率恢复. 同时, 在应力作用下, 钙离子的胞内流量与成骨细胞在支架材料上分化的增加相关. 近期, Endes 等[107]用纤维素纳米晶体模拟高长径比纳米颗粒吸入物, 研究其与肺细胞相互作用, 预测纳米吸入物对人体的潜在危害. 结果表明, 模型肺细胞对 TCNCs 清除率低于长径比更低的纤维素纳米晶体, 主要是由于 TCNCs 之间存在更强的相互作用.

Biyani 等[108]分别以脲基吡啶酮修饰乙烯/丁烯的遥爪聚合物和 TCNCs, 制备可光修复纳米复合材料. 当复合材料处于紫外光下, 脲基吡啶酮被激发吸收的能量转化成热, 导致氢键的暂时解离、超分子聚合

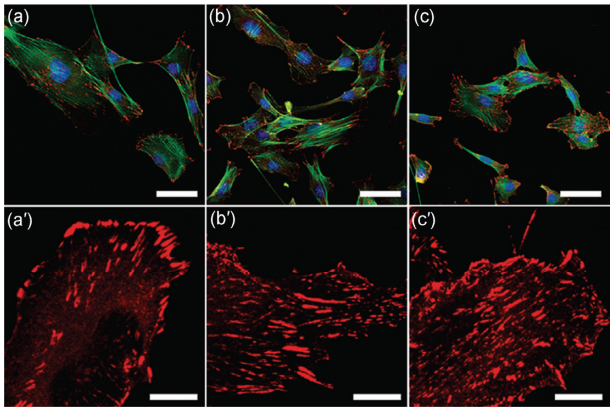


图 9　成肌细胞在支架材料上培养 12 h 的荧光显微镜照片. (a, a′)盖玻片参照物; (b, b′) TCNCs C500; (c, c′) TCNCs C6000. 细胞染色: 粘着斑蛋白(红色)、纤维型肌动蛋白(绿色)和细胞核(蓝色). 成肌细胞荧光显微镜照片, 标尺为 50 μm (a~c); 粘着斑蛋白特写, 标尺为 10 μm (a′~c′)[104] (网络版彩图)

物分子量和黏度下降, 因此即便增强相含量高达 20%, 复合材料的缺陷和裂纹仍能够快速、有效地愈合. 香豆素衍生物在小于 300 nm 紫外照射下, 可以发生二聚化反应. 为此, 他们用香豆素衍生物修饰 TCNCs, 用于增强环氧乙烷和环氧氯丙烷的共聚物, 制备光响应纳米复合材料. 引入质量分数为 10%的改性 TCNCs 可将材料储能模量从 4 MPa 提高到 199 MPa, 经过紫外照射后其储能模量可进一步提高到 291 MPa[109]. 他们通过苯甲酮修饰的 TCNCs 与氧化乙烯-环氧氯丙烷共聚物复合制备光响应、力学可控、可光图案化的复合材料. 修饰后的 TCNCs 制备的复合材料在紫外光下降低润湿性, 拓展了潮湿环境下纳米纤维素基透明纸、选择性过滤膜和传感器的应用[110]. Fox 等[111]报道了一类高强度自修复超分子聚合物纳米复合材料, 用 TCNCs 增强热响应性聚合物基质. 超分子聚合物是通过π-π相互作用形成的, 即富π电子芘基封端的低聚物和含有贫π电子对萘酰亚胺单元的折叠链低聚物之间的π-π相互作用. 当 TCNCs 在聚合物中含量为 7.5%时, 复合材料自修复效率和力学性能达到最佳, 其拉伸膜量达到基质材料的 20 倍, 在 85℃下 30 min 可完全热修复. Way 等[112]通过表面修饰得到表面带氨基和表面带羧基的 TCNCs. 前者在低 pH 下, TCNCs 表面氨基质子化, 通过静电排斥作用均匀分散在水中; 在高 pH 下, TCNCs 表面呈中性, 氢键相互作用加强形成水凝胶.

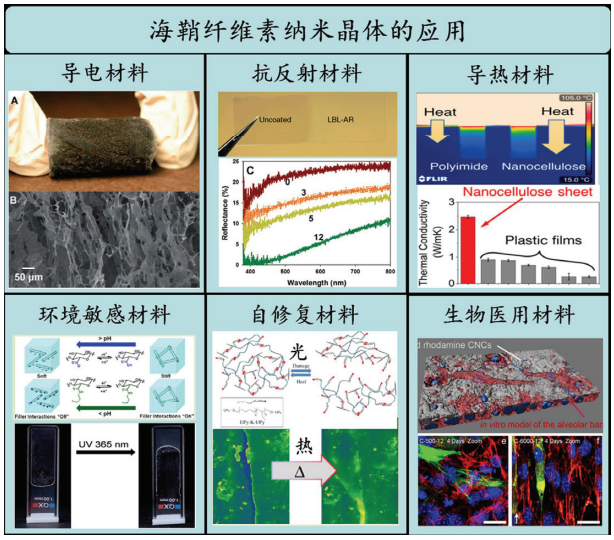


图 10 海鞘纤维素纳米晶体参与构建各种功能材料[98~100,102,105,107~112] (网络版彩图)

而后者表现出相反的行为, 即在酸性条件下形成水凝胶, 而在碱性条件下为稳定的悬浮液. 将改性的TCNCs与聚醋酸乙稀酯复合可以得到pH响应性纳米复合材料.

5 小结与展望

本文全面概述了海鞘纤维素结构研究、海鞘纤维素纳米材料及其复合功能材料方面的研究进展. 重点介绍了 TCNCs 的制备、结构和形貌、力学性能及液晶行为. 同时分析了 TCNCs 在增强聚合物、仿生材料以及构建功能材料中的重要作用.

迄今, TCNCs 已参与多种功能材料的构建(图 10), 包括导电材料[113]、光学材料、导热材料、环境敏感材料、自修复材料以及医用材料[114]等. 但 TCNCs 在分离材料方面的研究和应用尚未全面展开, 可将其高长径比和高模量的特点进一步深入挖掘. 此外, 与其他来源的纤维素纳米晶体相比, 来自于动物资源的 TCNCs 在生物活性上是否有其独特之处, 也值得科研工作者们进一步研究开发.

总之, TCNCs 具有独特的物理化学性能, 而且具有优良的生物相容性、生物降解性, 因此可以预见, 基于海鞘纤维素的先进功能材料将在涉及人类生存、健康与发展的各个领域具有广泛应用前景, 推动社会的可持续发展.

参考文献

1 Zhao Y, Li J. *Cellulose*, 2014, 21: 3427–3441
2 Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 3358–3393
3 Deck JD, Hay EH, Revel JP. *J Morphol*, 1966, 120: 267–280
4 Parker BC, Leeper GF. *Planta*, 1969, 87: 86–94
5 Smith M, Dehnel PA. *Comp Biochem Physiol B-Comp Biochem*, 1971, 40: 615–622
6 Atalla RHV, David L. *Science*, 1984, 223: 283–285
7 Sugiyama J, Chanzy H, Maret G. *Macromolecules*, 1992, 25: 4232–4234
8 Yoshiharu NSK, Masahisa W, Takeshi O. *Macromolecules*, 1997, 30: 6395–6397
9 Nishiyama Y, Langang P, Chanzy H. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 9074–9082
10 Zhang L, Lu Z, Velarde L, Fu L, Pu Y, Ding S, Ragauskas A, Wang HF, Yang B. *Cellulose*, 2015, 22: 1469–1484
11 Samir MASA, Alloin F, Dufresne A. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 612–626
12 Habibi Y, Lucia LA, Rojas OJ. *Chem Rev*, 2010, 110: 3479–3500
13 Klemm D, Kramer F, Moritz S, Lindstrom T, Ankerfors M, Gray D, Dorris A. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5438–5466
14 Larssona M, Qi Z, Larssona A. *Chin J Polym Sci*, 2011, 29: 407–413
15 Roy S, Semsarilar M, Guthrie JT, Perrier S. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2046–2064
16 Dufresne A. *Mater Today*, 2013, 16: 220–227
17 Miriam de Souza Lima M, Borsali R. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 771–787
18 Eichhorn SJ, Dufresne A, Aranguren M, Marcovich NE, Capadona JR, Rowan SJ, Weder C, Thielemans W, Roman M, Renneckar S, Gindl W, Veigel S, Keckes J, Yano H, Abe K, Nogi M, Nakagaito AN, Mangalam A, Simonsen J, Benight AS, Bismarck A, Berglund LA, Peijs T. *J Mater Sci*, 2010, 45: 1–33
19 Siqueira G, Bras J, Dufresne A. *Polymers*, 2010, 2: 728–765
20 Miao C, Hamad WY. *Cellulose*, 2013, 20: 2221–2262

21 Li F, Mascheroni E, Piergiovanni L. *Packag Technol Sci*, 2015, 28: 475–508
22 Lee KY, Aitomäki Y, Berglund LA, Oksman K, Bismarck A. *Compos Sci Technol*, 2014, 105: 15–27
23 Leung ACW, Lam E, Chong J, Hrapovic S, Luong JHT. *J Nanopart Res*, 2013, 15: 1636
24 Haghpanah JS, Tu R, Silva SD, Yan D, Mueller S, Weder C, Foster EJ, Sacui I, Gilman JW, Montclare JK. *Biomacromolecules*, 2013, 14: 4360–4367
25 Tamai N, Tatsumi D, Matsumoto T. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 422–432
26 VanderHart DL, Atalla RH. *Macromolecules*, 1984, 17: 1465–1472
27 Belton PS, Tanner SF, Cartier N, Chanzy H. *Macromolecules*, 1989, 22: 1615–1617
28 Michell AJ. *Carbohydr Res*, 1993, 241: 47–54
29 Sturcava A, His I, Apperley DC, Sugiyama J, Jarvis MC. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 1333–1339
30 Sugiyama J, Vuong R, Chanzy H. *Macromolecules*, 1991, 24: 4168–4175
31 Heiner AP, Sugiyama J, Teleman O. *Carbohydr Res*, 1995, 273: 207–223
32 Khandelwal M, Windle AH. *Int J Biol Macromol*, 2014, 68: 215–217
33 Kono H, Erata T, Takai M. *Macromolecules*, 2003, 36: 5131–5138
34 Lee CM, Kafle K, Park YB, Kim SH. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 10844–10853
35 张金明, 张军. 高分子学报, 2010, 4: 1376–1398
36 Taniguchi T, Okamura K. *Polym Int*, 1998, 47: 291–294
37 Saito T, Nishiyama Y, Putaux JL, Vignon M, Isogai A. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 1687–1691
38 Fukuzumi H, Saito T, Iwamoto S, Kumamoto Y, Ohshiyuki T, Suzuki R, Isogai A. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 4057–4062
39 Zhao Y, Zhang Y, Lindstrom ME, Li J. *Carbohyd Polym*, 2015, 117: 286–296
40 Sacui IA, Nieuwendaal RC, Burnett DJ, Stranick SJ, Jorfi M, Weder C, Foster EJ, Olsson RT, Gilman JW. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 6127–6138
41 Habibi Y, Foulon L, Aguie-Beghin V, Molinari M, Douillard R. *J Colloid Interf Sci*, 2007, 316: 388–397
42 Terech P, Chazeau L, Cavaille J. *Macromolecules*, 1999, 32: 1872–1875
43 De Souza Lima M, Wong J, Paillet M, Borsali R, Pecora R. *Langmuir*, 2003, 19: 24–29
44 Elazzouzi-Hafraoui S, Nishiyama Y, Putaux JL, Heux L, Dubreuil F, Rochas C. *Biomacromolecules*, 2007, 9: 57–65
45 Šturcová A, Davies GR, Eichhorn SJ. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 1055–1061
46 Iwamoto S, Kai W, Isogai A, Iwata T. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 2571–2576
47 Saito T, Kuramae R, Wohlert J, Berglund LA, Isogai A. *Biomacromolecules*, 2013, 14: 248–253
48 Khandelwal M, Windle AH. *Polymer*, 2013, 54: 5199–5206
49 Revol JF, Bradford H, Giasson J, Marchessault R, Gray D. *Int J Biol Macromol*, 1992, 14: 170–172
50 Araki J, Wada M, Kuga S. *Langmuir*, 2001, 17: 21–27
51 Bonini C, Heux L, Cavaillé JY, Lindner P, Dewhurst C, Terech P. *Langmuir*, 2002, 18: 3311–3314
52 Habibi Y, Chanzy H, Vignon MR. *Cellulose*, 2006, 13: 679–687
53 Heux L, Chauve G, Bonini C. *Langmuir*, 2000, 16: 8210–8212
54 van den Berg O, Capadona JR, Weder C. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 1353–1357
55 Kimura F, Kimura T, Tamura M, Hirai A, Ikuno M, Horii F. *Langmuir*, 2005, 21: 2034–2037
56 Uetani K, Yano H. *Soft Matter*, 2013, 9: 3396–3401
57 Sassi JF, Chanzy H. *Cellulose*, 1995, 2: 111–127
58 Ljungberg N, Cavaillé JY, Heux L. *Polymer*, 2006, 47: 6285–6292
59 Ljungberg N, Bonini C, Bortolussi F, Boisson C, Heux L, Cavaille JY. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 2732–2739
60 Hirota M, Furihata K, Saito T, Kawada T, Isogai A. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 7670–7672
61 Goussé C, Chanzy H, Excoffier G, Soubeyrand L, Fleury E. *Polymer*, 2002, 43: 2645–2651
62 Yuan H, Nishiyama Y, Wada M, Kuga S. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 696–700
63 Berlioz S, Molina-Boisseau S, Nishiyama Y, Heux L. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 2144–2151
64 Capadona JR, Van Den Berg O, Capadona LA, Schroeter M, Rowan SJ, Tyler DJ, Wender C. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2: 765–769
65 Padalkar S, Capadona JR, Rowan SJ, Weder C, Won YH, Stanciu LA, Moon RJ. *Langmuir*, 2010, 26: 8497–8502
66 Padalkar S, Capadona JR, Rowan SJ, Weder C, Moon RJ, Stanciu LA. *J Mater Sci*, 2011, 46: 5672–5679
67 Zhang D, Zhang Q, Gao X, Piao G. *Int J Polym Sci*, 2013, 2013: 1–6

68 Favier V, Canova GR, Cavaille JY, Chanzy H, Dufresne A, Gauthier C. *Polym Adv Technol*, 1995, 6: 351–355
69 Dubief D, Samain E, Dufresne A. *Macromolecules*, 1999, 32: 5765–5771
70 Dufresne A, Kellerhals MB, Witholt B. *Macromolecules*, 1999, 32: 7396–7401
71 Angles MN, Dufresne A. *Macromolecules*, 2000, 33: 8344–8353
72 Angles MN, Dufresne A. *Macromolecules*, 2001, 34: 2921–2931
73 Mathew AP, Dufresne A. *Biomacromolecules*, 2002, 3: 609–617
74 Mathew AP, Thielemans W, Dufresne A. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109: 4065–4074
75 Samir MASA, Alloin F, Sanchez JY, Dufresne A. *Polymer*, 2004, 45: 4149–4157
76 Samir MASA, Alloin F, Gorecki W, Sanchez JY, Dufresne A. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 10845–10852
77 Samir MASA, Alloin F, Sanchez JY, Kissi NE, Dufresne A. *Macromolecules*, 2004, 37: 1386–1393
78 Samir MASA, Alloin A, Gorecki W, Sanchez JY, Dufresne A. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 10845
79 Tang L, Weder C. *ACS Appl Mater Interf*, 2010, 2: 1073–1080
80 Rusli R, Shanmuganathan K, Rowan SJ, Weder C, Eichhorn SJ. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 1363–1369
81 Shanmuganathan K, Capadona JR, Rowan SJ, Weder C. *ACS Appl Mater Interf*, 2010, 2: 165–174
82 Jorfi M, Roberts MN, Foster EJ, Weder C. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 1517–1526
83 Uddin AJ, Araki J, Gotoh Y. *Polym Int*, 2011, 60: 1230–1239
84 Muller S, Sakota J, Nicharat A, Zimmermann T, Tingaut P, Weder C, Foster EJ. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132: 41740
85 Dagnon KL, Shanmuganathan K, Weder C, Rowan SJ. *Macromolecules*, 2012, 45: 4707–4715
86 Pullawan T, Wilkinson AN, Zhang L, Eichhorn SJ. *Carbohyd Polym*, 2014, 100: 31–39
87 Nicharat A, Sapkota J, Weder C, Foster EJ. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132: 42752
88 Le Goff KJ, Gaillard C, Helbert W, Garnier C, Aubry T. *Carbohyd Polym*, 2015, 116: 117–123
89 Shanmuganathan K, Capadona JR, Rowan SJ, Weder C. *Prog Polym Sci*, 2010, 35: 212–222
90 Capadona JR, Shanmuganathan K, Tyler D, Rowan SJ, Weder C. *Science*, 2008, 319: 1370–1374
91 Miserez A, Schneberk T, Sun C, Zok FW, Waite JH. *Science*, 2008, 319: 1816–1819
92 Fox JD, Capadona JR, Marasco PD, Rowan SJ. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 5167–5174
93 Kim DY, Nishiyama Y, Wada M, Kuga S. *Carbon*, 2001, 39: 1051–1056
94 Gawryla MD, van den Berg O, Weder C, Schiraldi DA. *J Mater Chem*, 2009, 19: 2118–2124
95 Iwamoto S, Isogai A, Iwata T. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 831–836
96 Pullawan T, Wilkinson AN, Eichhorn SJ. *Biomacromolecules*, 2012, 13: 2528–2536
97 常春雨, 张俐娜, 程巧云, 汪森. 一种海鞘纳米纤维素超滤膜的制备方法和应用. 中国专利, 201510984809.7
98 Podsiadlo P, Sui L, Elkasabi Y, Burgardt P, Lee J, Miryala A, Kusumaatmaja W, Carman MR, Shtein M, Kieffer J, Lahann J, Kotov NA. *Langmuir*, 2007, 23: 7901–7906
99 Schroers M, Kokil A, Weder C. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93: 2883–2888
100 Mendez JD, Weder C. *Polym Chem*, 2010, 1: 1237–1244
101 Kelley J, Simonsen J, Ding J. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127: 487–493
102 Uetani K, Okada T, Oyama HT. *Biomacromolecules*, 2015, 16: 2220–2227
103 Dalby MJ, Gadegaard N, Tare R, Andar A, Riehle MO, Herzyk P, Wilkinson CD, Oreffo ROC. *Nat Mater*, 2007, 6: 997–1003
104 Dugan JM, Gough JE, Eichhorn SJ. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 2498–2504
105 Dugan JM, Collins RF, Gough JE, Eichhorn SJ. *Acta Biomater*, 2013, 9: 4707–4715
106 Kim DS, Jung SM, Yoon GH, Lee HC, Shin HS. *Colloid Surface B*, 2014, 123: 838–844
107 Endes C, Mueller S, Kinnear C, Vanhecke D, Foster EJ, Petri-Fink A, Weder C, Clift MJD, Rothen-Rutishauser B. *Biomacromolecules*, 2015, 16: 1267–1275
108 Biyani MV, Foster EJ, Weder C. *ASC Macro Letter*, 2013, 2: 236–240
109 Biyani MV, Weder C, Foster EJ. *Polym Chem*, 2014, 5: 5501–5508
110 Biyani MV, Jorfi M, Weder C, Foster EJ. *Polym Chem*, 2014, 5: 5716–5724
111 Fox J, Wie JJ, Greenland BW, Burattini S, Hayes W, Colquhoun HM, Mackay ME, Rowan SJ. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 5362–5368
112 Way AE, Hsu L, Shanmugananthan K, Weder C, Rowan SJ. *ACS Macro Letter*, 2012, 1: 1001–1006
113 van den Berg O, Schroeter M, Capadona JR, Weder C. *J Mater Chem*, 2007, 17: 2746–2753
114 Jorfi M, Foster EJ. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132: 41719

Progress in tunicate cellulose based advanced functional materials

Qiaoyun Cheng, Chunyu Chang*, Lina Zhang

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China
**Corresponding author (email: changcy@whu.edu.cn)*

Abstract: Marine biomass resources are abundant and have a variety of functional groups, whose development prospect should be considerable. Tunicate is a kind of sea animal who can produce cellulose that was mainly composed of nanofibers. This review briefly introduced the progress in the architecture of tunicate cellulose and the application in construction of composite materials. The preparation, structure, mechanical performance, suspension properties, and liquid crystal behavior of tunicate cellulose nanocrystals were comprehensively summarized. The applications of tunicate cellulose nanofibers in the reinforcement of polymeric materials, design of biomimetic materials and construction of functional materials were also emphasized. The structure-property relationship of functional materials including biomedical materials, self-healing materials, environment sensitive materials and separation materials, were deeply discussed.

Keywords: tunicate cellulose, nanocrystal, liquid crystal, functional composite materials

doi: 10.1360/N032015-00265