

DOI:10.16247/j.cnki.23-1171/tq.20200957

综
述

新型纳米材料的合成及应用*

陈 瑜

(陕西中医药大学 基础医学院, 陕西 咸阳 712046)

摘 要:本文简要介绍了纳米材料的定义、产生、发展及应用;重点介绍了:(1)新型纳米材料的合成及在医药学中的应用;(2)新型纳米材料的合成及在材料科学中的应用;(3)新型纳米材料的合成及在催化科学中的应用。并对纳米材料的发展进行了展望。

关键词:纳米材料;合成;应用

中图分类号:TQ423; O 641

文献标识码:A

Syntheses and applications of new nanometer materials*

CHEN Yu

(Shaanxi University of Traditional Chinese Medicine, Xianyang 712046, China)

Abstract:This paper briefly introduces the definition, generation, development, and applications of nanometer materials. Emphases are put on three parts: ①syntheses of new nanometer materials with applications in medicine; ②syntheses of new nanometer materials with applications in material science; ③syntheses of new nanometer materials with applications in catalysis science. Future developments of nanometer materials are prospected in the end.

Key words:nanometer materials; synthesis; application

纳米材料又名毫微材料,是研究结构尺寸在 1~100nm 范围内的材料。研究纳米材料结构、组成、制备、性质及应用的技术被称作纳米技术。自 1981 年扫描隧道显微镜微观测试技术获得突破之后,在世界范围内掀起研究纳米材料和纳米技术的新高潮。近 40 年来,纳米科学、纳米技术及纳米材料的研究蓬勃发展,目前,已形成为一门新兴的热门边缘学科——纳米材料科学。当今的研究表明,纳米材料和纳米技术在工业、农业、国防及医学等领域均彰显出广阔的应用前景。

1 新型纳米材料的合成及在医药学中的应用

1.1 新型有机纳米粒作为有效的生物荧光成像和光热诊疗试剂

研究表明,光热治疗(PTT)法就是利用具有较高光热转换效率的纳米材料,将其注入人体内部,利用靶向性识别技术聚集在肿瘤组织附近,并在外部近红外光源的照射下将光能转化为热能来杀死癌细胞的一种治疗方法。在众多的光热试剂中,二酮吡咯并吡咯(DPP)为基础的光热试剂逐渐引起人们的

广泛关注,特别是在加入到供体受体供体(D-A-D)体系中,如典型的半导体聚合物纳米粒子(SPNs)^[1]。在溶解状态下,孤立的 DPP 分子趋向于表现出相对高的荧光量子产率。但在水中形成聚集体后,荧光有效地被淬灭,这便赋予 DPP 具有优异的光热转换效率。然而大部分的 DPP 相关材料通常都需要相对复杂的合成依据及巧妙的分子结构设计。因此,简单地制备 D-A 分子结构的 DPP 材料势在必行。为此,中国科学院长春应用化学研究所的张巍等人通过简单的方法合成了具有典型 D-A 结构的有机分子双联噻吩二酮吡咯并吡咯(TDPP)。为了获得具有高载药效率并且均匀稳定的纳米粒,他们使用 Pluronic-127 制备了 TDPPNs。他们通过一系列的体外和体内实验数据都证明了 TDPP 纳米粒子具有良好的光热抗肿瘤效果,同时 TDPP 纳米粒也可以作为良好的生物体内近红外荧光成像试剂^[2]。该研究将在材料科学、医学、生命科学及生物化学的研究中得到应用。

1.2 新型可降解金属——多酚自组装纳米粒子的制备及在光热治疗中的应用

光热治疗(PTT),作为一种新兴的微创肿瘤治疗技术受到人们广泛关注。而伴随着 PTT 的发展,光热纳米材料存在的一些缺点严重限制了其在临床上的应用,例如,碳基材料、CuS 半导体等光热纳米

收稿日期:2020-05-27

基金项目:陕西省科技厅项目(11JK0717)

作者简介:陈 瑜(1976-),女,安徽霍邱人,陕西中医药大学基础医学院讲师,硕士研究生,从事中西医结合临床基础研究。

材料具有较差的降解性和较长的体内残留时间。因此,在不影响 PTT 功能的前提下,开发体内可清除的光热纳米材料具有重要意义^[3]。为此,广西师范大学的陈婷等人采用一步法制备了金属-酚自组装纳米粒子,并将其用于 PTT 癌症。他们的研究发现其在 808nm 激光的照射下能稳定地将光能转换为热能,进而杀死肿瘤细胞。更为重要的是,他们将其在空气中放置一段时间后溶液颜色变浅,紫外吸收下降,说明该物质可有效降解,故有利于生物体内排泄。该纳米粒子具有的可生物降解行为在癌症的治疗中具有广阔的应用前景^[4]。该研究将在材料科学、医学、生物化学、生命科学及环境科学中得到应用。

1.3 新型有机金属纳米材料的制备及在医学中的应用

研究发现,对于癌症的治疗人们提出了“诊疗一体化”的新兴理念。通过研究共载成像分子和治疗分子的纳米粒子,或本身具有成像功能的分子搭载治疗分子,从而实现癌症诊疗一体化^[5]。为此,四川大学的何西等人设计合成了一种碳量子点:以柠檬酸为碳源,引入基于大环多胺(Cyclen)的聚合物以螯合 Gd^{3+} 离子,通过水热法制备得到 Gd -Cyclen-CD。由此得到的碳量子点不仅可以进行 FL/MR(双模成像探针)双模成像,更由于聚合物的引入使其可以作为基因转染载体进行基因治疗,达到诊断治疗同时进行的目的^[6]。该研究将在医学、材料科学、生命科学及生物化学的研究中得到应用。

1.4 新型纳米材料大环多胺聚合物及其锌配合物在基因递送中的应用

研究表明,安全、高效的非病毒基因载体在基因递送中不可或缺。为此,四川大学的余青颖等人利用锌离子聚合物由不同的双环氧化合物与大环多胺(cyclen)通过环氧开环聚合得到,再利用 cyclen 优异的金属配位能力与 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 作用得到阳离子聚合物的锌配合物。通过环氧开环聚合得到的阳离子聚合物中富氧结构使聚合物具有更好的血清耐受性和生物相容性^[7]。通过凝胶阻滞实验、动态光散射实验以及溴乙锭置换实验均证明阳离子聚合物及其锌配合物能够较好的压缩 DNA 形成均匀规整的球形纳米颗粒。毒性实验证明,阳离子聚合物的锌配合物的细胞毒性更小。基因转染实验证明阳离子聚合物的锌配合物彰显出更好的转染效率、更好的血清耐受性。其中 Zn -cyclen-HD(溴代十六烷基吡啶)在 10%血清环境下转染效率是 PEI(聚醚酰亚胺) 25kDa(道尔顿分子量)的 8 倍。蛋白吸附实验结果

说明阳离子聚合物的锌配合物蛋白吸附明显减小,并且远低于 PEI25kDa。换言之,大环多胺锌配合物 Zn -cyclen 具有构建安全高效的非病毒阳离子聚合物载体的潜力^[8]。该研究将在材料科学、环境科学、医学、生物化学及生命科学中得到应用。

2 新型纳米材料的合成及在材料科学中的应用

2.1 新型水溶性螺芳烃手性金纳米粒子的制备及在材料科学中的应用

研究表明,金纳米颗粒在纳米材料和纳米科技领域有着广泛的应用^[9],而在其表面修饰超分子大环所构筑的杂化纳米材料,可以兼具金纳米颗粒的电、热、催化性质以及大环主体分子的识别性质,从而拓展了纳米材料在传感识别、药物输送和释放以及组装方面的应用。为此,中国科学院化学研究所的郭艳等人将水溶性 2,6-螺[6]芳烃衍生物(WH6A)修饰在金纳米颗粒上,获得了分散性好、粒径均匀的手性金纳米颗粒,并发现其与 4-(4-二甲氨基)苯乙烯基-1-甲基吡啶碘鎓盐之间具有有效的能量转移,同时体系产生新的圆二色光谱信号,表明该手性金纳米杂化材料具有手性转移的性质,故在成像以及光电材料等方面具有潜在的应用价值^[10]。该研究将在光电材料科学、催化科学、分析分离科学及医药学的领域得到应用。

2.2 含 α, γ -氨基酸环六肽纳米管的合成及应用

实验表明,环肽纳米管因其具有特殊空间结构和奇特的电子和光学性质,使其在材料学、生物学、医学及化学等领域有诸多潜在而广泛的应用价值。作为接功能侧臂的环肽,不仅没有普通环肽易聚集束的弊端,而且可通过侧臂芳环体系的 π - π 共轭及环肽骨架上的氢键相互作用自组装形成具有良好光电性能的环肽纳米管^[11]。为此,河北科技大学的李栋华等人以 (1R,3S)- γ -氨基环戊基甲酸(γ -Acp)、L-苯丙氨酸和 L-赖氨酸为原料,采用液相的 Boc-(叔丁氧羰基负离子)策略,运用逐一连接法合成了 α, γ 氨基酸交替的环六肽,再通过赖氨酸连接侧臂,合成了含功能侧臂酞菁的环六肽纳米管^[12],期望能在化学、生物学、材料学和医学等领域得到应用。

2.3 金属有机纳米笼材料对芳香族化合物的选择性识别

实验表明,基于半刚性或柔性配体构筑的金属

有机纳米笼状化合物由于其孔洞的灵活可变性,在催化领域、吸附科学以及分离与识别等多个领域均有良好的应用前景^[13]。为此,内蒙古大学的薛辉等人,利用三齿半刚性的配体构筑得到一例结构新颖且含有4种不同笼子形的有机金属铂的配合物,其对芳香族硝基化合物PNP(对硝基苯酚或叫4-硝基苯酚)有选择性的识别,并表现为荧光强度的猝灭;他们的进一步研究发现,该化合物同时可以选择性的荧光识别乙基苯,表现为荧光增强,与此同时,此类无特殊官能团的烷基苯化合物一般情况下很难实现选择性识别。由于其形成了奇特的超分子纳米结构,故被广泛的用作功能材料和纳米材料^[14],而被用于催化科学、吸附科学及分析分离科学等领域。

3 新型纳米材料的合成及在催化科学中的应用

研究表明,直接利用太阳能解决环境污染问题是最有前景的技术之一,尤其是开发能有效利用太阳光中可见光的光催化剂成为近年来的研究热点。其中溴氧化铋(BiOBr)由于具有独特的电子结构,良好的可见光吸收性能和催化性能等特点,故在可见光催化方面展现出巨大的市场应用潜力。而BiOBr具有良好的形貌结构可控性,可通过控制反应条件制备纳米颗粒、纳米片以及花状微球等多种形貌结构^[15]。为此,三峡大学的任慧君等人通过醇热法合成了BiOBr纳米材料光催化剂,并用于可见光催化降解水中头孢菌素类抗生素的研究,其效果良好。即他们的工作是既合成了一种新型BiOBr纳米材料,又将其用于光催化降解水中头孢菌素类抗生素,从而为处理废水中头孢菌素类抗生素提供新的途径^[16]。该研究将在催化科学、材料科学、环境科学、医学及生命科学等领域得到应用。

4 结论

综上所述我们不难看出,纳米材料的应用无处不在。纳米材料这把“万能钥匙”将会启开更多的应用“锁”。通过几十年对纳米材料的研究表明,人们制成了组成相同而性能奇异的各种纳米材料,这样就从根本上解决了人类面临的能源、交通、环保及健康等问题。不仅如此,纳米材料在21世纪的热点学科如材料科学、信息科学、能源科学、医药学、生命科学及环境科学等众多领域也凸显出广阔的应用前景。也有科学家预言,纳米材料的问世像计算机的问世一样,将会给科学技术带来伟大的革命。随着人们对

纳米材料和纳米技术研究的不断深入,其在人类的文明进步和可持续发展中必将创造新的辉煌。

参 考 文 献

- [1] Jiang Y, Li J, Zhen X, *et al.* Dual peak absorbing semiconducting copolymer nanoparticles for first and second near infrared window photothermal therapy: A comparative study[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(14): 1705980.
- [2] 张巍,王鑫,林文孩,等.含有简单D-A-D结构的双联噻吩二酮吡咯并吡咯(TDPP)的有机纳米粒作为有效的生物荧光成像和光热诊疗试剂[C].全国第十九届大环化学暨第十一届超分子化学学术讨论会论文集.中国化学会.内蒙古呼伦贝尔:内蒙古大学,呼伦贝尔学院,2018年8月:341-342.
- [3] Shen G, Xing R, Zhang N, *et al.* Interfacial cohesion and assembly of bioadhesive molecules for design of long-term stable hydrophobic nanodrugs toward effective anticancer therapy[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 5720-5729.
- [4] 陈婷,周波,孙婉莹,等.可降解金属-多酚自组装纳米粒子制备及光热治疗应用[C].全国第十九届大环化学暨第十一届超分子化学学术讨论会论文集.中国化学会.内蒙古呼伦贝尔:内蒙古大学,呼伦贝尔学院,2018年8月:426-427.
- [5] Chen H, Zhang W, Zhu G, *et al.* Rethinking cancer nanotheranostics[J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2017, (2): 17024.
- [6] 何西,陈平,张骥,等.钆掺杂碳量子点作为MR造影剂和基因载体的研究[C].全国第十九届大环化学暨第十一届超分子化学学术讨论会论文集.中国化学会.内蒙古呼伦贝尔:内蒙古大学,呼伦贝尔学院,2018年8月:511-512.
- [7] Zhang Q F, Yi W J, Wang B, *et al.* Linear polycations by ring-opening polymerization as non-viral gene delivery vectors[J]. *Biomaterials*, 2013, 34(21): 5391-5401.
- [8] 余青颖,黄政,张骥,等.大环多胺聚合物及其锌配合物在基因递送中的应用[C].全国第十九届大环化学暨第十一届超分子化学学术讨论会论文集.中国化学会.内蒙古呼伦贝尔:内蒙古大学,呼伦贝尔学院,2018年8月:513-514.
- [9] Zhao Y, Huang Y, Zhu H, *et al.* Three-in-one: sensing, self-assembly, and cascade catalysis of cyclodextrin modified gold nanoparticles[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(51):16645-16654.
- [10] 郭艳,韩莹,陈传峰.基于水溶性螺芳烃手性金纳米粒子的制备与组装[C].全国第十九届大环化学暨第十一届超分子化学学术讨论会论文集.中国化学会.内蒙古呼伦贝尔:内蒙古大学,呼伦贝尔学院,2018年8月:408-409.
- [11] Bong D T, Clark T D, Granja J R, *et al.* Self-assembling organic nanotubes[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001,40: 988-1011.
- [12] 李栋华,王彦,田霞,等.含 α 、 γ -氨基酸环六肽的合成及性能研究[C].全国第十九届大环化学暨第十一届超分子化学学术讨论会论文集.中国化学会.内蒙古呼伦贝尔:内蒙古大学,呼伦贝尔学院,2018年8月:406-407.
- [13] Tootoonchi M H, Sharma G, Calles J, *et al.* Cooperative self assembly of a quaternary complex formed by two cucurbit [7]uril hosts, cyclobis(paraquat p phenylene), and a “designer” guest[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(38): 11507-11511.

(下转第70页)

此时湿胚的结构不会受到影响,随后排出毛细管水,使纤维微观间隙变小,纤维表面因此相互挨拢,为其氢键的形成创造了条件。

(3)恒温阶段(塑化段) 在这一阶段,湿胚的水分几乎全被排出,其含水量降到10%以下。此时制成品的结构已然成型,密度升高,纤维素、半纤维素充分塑化,木质素发生熔融现象,因此在高黏度下,木质素与纤维之间通过氢键结合在一起。同时制品的质量受到干燥程度的直接影响,干燥温度过低,未达木质素熔融点,则会使干燥时间延长;干燥温度过高,纤维发生降解,制品强度也同样随之下降。若干燥时间不足,则水分难以完全排除,成品会出现凸起等现象,造成机械强度下降;干燥时间过长,化学结构可能随之发生改变,导致成品白度下降。

其过程中的模具得具备较强的机械可加工性能、良好的热传导效果和一定的抗腐蚀性能,热压成型的过程中才能更好更快的进行质的传递和热传导^[15]。

5 结论

热压工艺法能够使混合料中包含的植物纤维比例达到80%,这是其主要优点,植物纤维既具有良好的加工性能,并且加工出来的材料物理力学性能优异,具有较高的强度、硬度和耐磨性。热压成型技术具有能实现工业化的大批量生产、操作简单、产品生成后的质量与生产要求尺寸统一、环保耐用等优点。热压成型的材料在质量方面其色泽度较高,成型较为完整,材料表面较为光滑,其韧性度也较好,变形较少发生,产品的感官品质甚佳。热压塑化成型工艺的特点是无需添加石化类的产品、植物纤维的可利用率可达到最大、可以自然降解等,发展空间及使用范围十分广阔。

参考文献

- [1] 朱作华,蔡侠,谢纯良,等.能源作物芦苇适宜收获期研究[J].中国麻业科学,2017,39(2):69-74.
- [2] 蔡杰,吕昂,周金平.纤维素科学与材料[M].北京:化学工业出版社,2015.82-90.
- [3] Rabatafika H N, Bchir B, Blecker C, *et al.* Comparative study of alkaline extraction process of hemicelluloses from pear pomace[J]. Biomass & Bioenergy, 2014, 61(2): 254-264.
- [4] Zhao X, Zhang L, Liu D. Biomass recalcitrance. Part I: The chemical compositions and physical structures affecting the enzymatic hydrolysis of lignocellulose[J]. Biofuels Bioproducts & Biorefining, 2012, 6(4): 465-482.
- [5] JAYAMOL G, SREEKALA M S, SABU T. A review on interface modification and characterization of nature fiber reinforced plastic composites[J]. Polym. Eng. Sci., 2001, 41(9): 1471.
- [6] 吴创之,马隆龙.生物质能现代化利用技术[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [7] 陈兴华.木塑复合材料挤出成型研究进展[J].应用化工,2011,40(6):1092-1094.
- [8] 龙洪生.长麻纤维增强HDPE复合材料的制备及性能研究[D].北京:北京化工大学,2015.
- [9] 任博文.三种非木质材料制备无胶碎料板的加工工艺[D].咸阳:西北农林科技大学,2010.
- [10] 王莹,王春红,岳鑫敏.5种天然植物纤维的性能测试与比较[J].上海纺织科技,2016,44(3):4-6.
- [11] Ferrández-García A, Ferrández-Villena M, Ferrández-García C E, *et al.* Potential use of Phoenix canariensis biomass in binderless particleboards at low temperature and pressure[J]. Bioresources, 2017, 12(3): 6698-6712.
- [12] Xinglian Geng, Zhang S Y, James Deng. Alkaline treatment of black spruce bark for the manufacture of binderless fiberboard[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2006, 26(4): 12.
- [13] Sun F, Liao D M, Xu P, *et al.* Coupling numerical simulation of resin matrix composites about temperature and degree of cure fields by hot-press forming [J]. Advanced Materials Research, 2013, 788: 43-47.
- [14] 王全亮,肖生苓.重载纤维模塑材料热压成型的传热规律研究[J].中南林业科技大学学报,2017,37(12):139-145.
- [15] 潘青青,吴定橙,单伟雄,等.农产品加工废弃植物纤维利用现状及其在热压成型技术上的应用研究进展[J].食品工业科技,2019,40(9):357-362;368.

(上接第59页)

- [14] 薛辉,陈其辉,江飞龙,等.金属有机纳米笼对芳香族化合物的选择性识别[C].全国第十九届大环化学暨第十一届超分子化学学术讨论会论文集.中国化学会.内蒙古呼伦贝尔:内蒙古大学,呼伦贝尔学院,2018年8月:477-478.
- [15] Wang W, Wang H, Zhang W, *et al.* Occurrence, distribution, and risk assessment of antibiotics in the Songhua River in China[J].

Environ Sci Pollut Res, 2017, 24: 19282-19292.

- [16] 任慧君,吴磊,洪少明,等.BiOBr纳米材料光催化降解水中头孢菌素类抗生素的研究[C].全国第十九届大环化学暨第十一届超分子化学学术讨论会论文集.中国化学会.内蒙古呼伦贝尔:内蒙古大学,呼伦贝尔学院,2018年8月:429-430.