

文章编号:1674-2869(2017)05-0443-07

植物多糖气凝胶材料应用的研究进展

王亦欣,陈茜,匡映,姜发堂,严文莉*

湖北工业大学生物工程与食品学院,湖北 武汉 430068

摘要:植物多糖气凝胶是一种轻质多孔状材料,具有高孔隙率、高比表面积、低密度、环境友好等优异的性能.本文系统介绍了植物多糖气凝胶材料制备方法、结构性能及其发展历程,并总结了其在不同领域的应用研究.因其具有导热系数低、吸附能力强、释放药物量可控和具有一定的组织再生能力等特点,植物多糖气凝胶可作为隔热材料、吸附材料、药物包载材料和组织再生、创伤护理材料.植物多糖气凝胶材料作为一种绿色环保型材料,在不同应用领域将有更广阔的应用前景.

关键词:气凝胶;植物多糖;绿色环保型材料;应用

中图分类号:TS20 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2017.05.007

Progress in Application of Polysaccharide Aerogels

WANG Yixin, CHEN XI, KUANG Ying, JIANG Fatang, YAN Wenli*

Biological and Food Engineering Department, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China

Abstract: Polysaccharide aerogels are light porous materials with excellent performance such as high porosity, high specific surface area, low density and environmental friendliness. The preparation method, structure performance and history of plant polysaccharide aerogels were systematically introduced, and their applications in different fields were summarized. Aerogel materials can be used as insulation materials, adsorbent materials, drug carriers and tissue regeneration, trauma care materials due to their low thermal conductivity, strong adsorption capacity, distinctive ability of controlling drug release under different conditions and specific tissue regeneration capacity. As environmental friendly materials, polysaccharide aerogels will have a brighter application prospect in the future.

Keywords: aerogels; polysaccharide; environmental friendly materials; application

气凝胶是通过溶胶-凝胶法,经特定的干燥手段,用空气取代凝胶中的水分,形成三维、具有多孔状结构的材料.气凝胶属于固体,具有固定的体积和形状,是低密度多孔的凝胶材料,因气凝胶自身拥有独特的结构使气凝胶成为一种特定功能性材料.气凝胶由斯坦福大学的Kistler^[1]运用超临界干燥手段制得气凝胶,先用水洗涤二氧化硅凝胶

去掉凝胶中的盐,将乙醇变为超临界流体,在超临界干燥的环境下凝胶中的水升华得到气凝胶.Kistler主要是研究无机硅系气凝胶,后从二氧化硅气凝胶开始延伸至碳系、硫系、金属材料等,但由于制备工艺复杂,并没能广泛应用.在1966年,Peri在Kistler基础上研究出一步溶胶-凝胶法,直接在甲醇溶液中将正硅酸四甲酯水解-缩聚,得到

收稿日期:2017-04-19

基金项目:湖北省科技厅重大专项(2016AC164);湖北工业大学博士科研启动基金(BSQD12145)

作者简介:王亦欣,硕士研究生. E-mail: 214321165@qq.com

*通讯作者:严文莉,硕士,实验师. E-mail: 44728204@qq.com

引文格式:王亦欣,陈茜,匡映,等.植物多糖气凝胶材料应用的研究进展[J].武汉工程大学学报,2017,39(5):443-449.

WANG Y X, CHEN X, KUANG Y, et al. Progress in application of polysaccharide aerogels[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(5):443-449.

二氧化硅甲醇凝胶,此方法避免了乙醇替换水的步骤并缩短干燥时间,解决了之前存在的长周期问题,简化制备方法,推动了气凝胶的发展,但其使用原料单一,干燥方法存在安全隐患.此后,气凝胶开始引起学术界的广泛关注,气凝胶的研究层出不穷.1976年,Teichner等^[2]制备出了二氧化硅、氧化镁和二元复合氧化物气凝胶,这类氧化物气凝胶展现了比单一氧化物气凝胶更高的比表面积,水解反应可直接在乙醇、苯等有机溶剂中进行,时间消耗短,气凝胶制备方法更简便.首次国际上的气凝胶会议于1985年9月23-25日在德国中南部城市维尔茨堡召开,期间发表的文章中包括了气凝胶的制备、特性和应用.同年,Tewari开始探索用一个低毒性的初始原料 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 制备气凝胶,经大量实验证明,使用此原料的效果比此前常用的 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 更好,并在超临界干燥技术上用二氧化碳代替乙醇做低温干燥介质,提高了气凝胶的安全性和商业吸引力.1989年,Pekala^[3]首次研究出有机气凝胶,在碱性催化条件下,间苯二酚和甲醛缩聚并通过超临界干燥制得有机气凝胶,该有机气凝胶密度低,孔径小.此后,气凝胶受到广泛的关注,学者对其研究更加深入,近些年,各种类的气凝胶不断出现.上述气凝胶的制备中,采用的原料多为无机硅类氧化物或有机材料,这些材料属于不可再生能源,制备手段较为复杂,制备过程会对环境造成一定程度的污染.目前,研究者利用自然界中丰富的植物多糖为原料,致力于开发新型环保气凝胶材料.

气凝胶的优良性能引起了各国各领域的关注,并掀起了气凝胶的研究热潮.由于植物多糖的低毒性,如淀粉、海藻酸钠等植物多糖广泛应用于食物或药物中.自然界中的植物多糖来自不同原料,是最丰富的生物高分子基团,近些年,因其生物相容性、可降解性被应用于各个领域,如:食物、药物、造纸业等方面^[4].植物多糖是一类由单个或多种简单糖形成的生物高分子,它的大分子结构类似于蛋白质,这些天然的植物多糖因其安全无毒害而被广泛使用,植物多糖资源丰富且又是可降解可再生资源,对环境污染甚小,安全,是现代工业应用制备有机气凝胶的理想原料,植物多糖气凝胶的研制顺应政府提倡环保型材料的要求,也是气凝胶材料的另一个新方向.目前越来越多的植物多糖被用作气凝胶的原料,如:纤维素、半纤维素、海洋多糖、淀粉等单一组分植物多糖气凝胶或是经过交联混后的植物多糖气凝胶.

植物多糖气凝胶是新型、可持续型材料.从1931年Kistler^[1,5]首次介绍了用植物多糖(如琼脂、硝化纤维和纤维素等)来制备气凝胶,打开了植物多糖气凝胶的大门,此后更多的气凝胶研究者致力于以植物多糖为前驱体.

自然界中丰富的多糖资源是纤维素,所有的植物中都有纤维素,Heath等^[6]用强酸水解法,通过硫酸溶液溶解棉絮制备纤维素、纤维素气凝胶.Gavillon^[7]纤维素碱溶液经超临界干燥制备出内比表面积为 $200\text{ m}^2/\text{g}\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$,密度为 $0.06\text{ g}/\text{cm}^3\sim 0.3\text{ g}/\text{cm}^3$ 的气凝胶,Duchemin^[8]用 LiCl/DMAc 水溶液经过冷冻干燥方法制备出密度为 $116\text{ kg}/\text{cm}^3\sim 350\text{ kg}/\text{cm}^3$ 的纤维素气凝胶,使用纳米的半纤维素晶体后,气凝胶力学性能有所改善.Comin等^[9]用 β -葡聚糖通过超临界干燥方法制备出比表面积约为 $166\text{ m}^2/\text{g}$,密度为 $0.2\text{ g}/\text{cm}^3$ 的半纤维素气凝胶.木聚糖出现在各种植物和农业产品中,Chen^[10]通过用果胶和粘土复合增强气凝胶特性,制备出密度为 $0.03\text{ g}/\text{cm}^3\sim 0.19\text{ g}/\text{cm}^3$ 的果胶粘土复合气凝胶.与纤维素相比,淀粉不常用在气凝胶中,Ali-Ubeyitogullari^[11]利用小麦淀粉经超临界干燥手段制备出内比表面积约为 $59.7\text{ m}^2/\text{g}$,密度为 $0.05\text{ g}/\text{cm}^3\sim 0.29\text{ g}/\text{cm}^3$ 的气凝胶.

1 植物多糖气凝胶的制备

1.1 气凝胶的制备

植物多糖来自于自然界中的植物,在制备成水凝胶前需要经过溶解预处理,如:从棉麻、木材等植物中溶解提取出纳米纤维素晶须,壳聚糖在水中溶解度不高,需要于酸性条件下溶解等^[12],植物多糖完全溶解后和其他无机类气凝胶处理方式类似,经过溶胶-凝胶过程形成水凝胶.水凝胶经干燥后成为气凝胶.

1.2 水凝胶的干燥

在20世纪初期,人们只是将经过超临界干燥而得到的产物称为气凝胶,常压下蒸发干燥和冷冻干燥条件下则是干凝胶.但是目前,并不再以干燥工艺而命名,只要是气体代替水凝胶中的水分,即可称为气凝胶.

1.2.1 超临界干燥法 超临界干燥法最先由Kistler^[1]在制备气凝胶时使用,超临界干燥法是最高效的干燥湿凝胶的方法,其干燥过程使密闭容器内部的压力和温度都低于临界点,此时气液面的表面张力几乎接近于零,气液界面消失,从而让湿凝胶中的水分升华,孔洞内以空气填充.另外,孔洞内的

溶液需要用碳氢化合物溶液或者低表面张力的溶液置换再进行干燥,干燥后的气凝胶网络骨架结构不会出现收缩或者坍塌现象,可以保持其原有的结构.

置换凝胶中水分的溶剂主要是乙醇溶液和液体二氧化碳,但由于乙醇的临界温度需要在 200 ℃ 以上,较为危险,成本高昂,工艺复杂也不易实现工业商品化生产,目前的超临界干燥法多采用液体二氧化碳为溶剂.

1.2.2 冷冻干燥法 冷冻干燥法分为两步,先将溶剂冷冻成固体,再经超低压使固体升华产生气体孔洞.该方法简单、经济、环保,且易于操作,可实现规模工业化生产,因此常利用冷冻干燥技术制备出结构完整的气凝胶.

Mackenzie 和 Call^[13]在制备蒙脱土气凝胶中使用冷冻干燥的方法,制备的气凝胶具有一定的硬度.但孔洞的形状和大小易受冷冻速率和冰晶生长等因素的影响,从而影响气凝胶的性能,较快的冷冻速率会抑制冰晶生长,经冷冻干燥后产生细小孔洞^[14-15].

1.2.3 常压干燥法 常压干燥是在常压低温下进行干燥,这是一个更为简单和安全的干燥方法,相比于其他几种方法更适合大型工业生产.但这种常压干燥下,湿凝胶必须经过预处理以防出现网络结构坍塌、收缩变形的现象.由于制备湿凝胶时内部主要溶剂为水和乙醇溶液,而水和乙醇的表面张力比较大,而在常压干燥下要维持气凝胶的原始结构,需要克服溶剂表面张力和毛细管压力,因此需要用表面张力较小的溶剂置换或者是在溶剂中加入表面活性剂.因其操作简单易行,常压干燥法已实现工业化应用.

2 植物多糖气凝胶的应用

从 20 世纪 60 年代开始,各类生物气凝胶被广泛研究,也被应用于各个方面^[16].在气凝胶的应用中,可降解性、生物相容性、绿色环保性在当下社会显得尤为重要,植物多糖气凝胶的各种优异性能赋予了它在不同方面的应用,目前研究中已经有用植物多糖为原料制备气凝胶,包括纤维素、海洋多糖、淀粉、甲壳素等,植物多糖基气凝胶相对于其他气凝胶来说绿色可持续的优点显而易见.目前也有很多方面的应用,如表 1 所示,可以归为以下几类:药物负载、吸附材料、隔热材料、食品包装、再生医学材料、伤口护理材料等.

表 1 植物多糖气凝胶的应用	
Tab. 1 Application of plant polysaccharide aerogel	
原料	应用
raw materials	application
柑橘、红辣椒纤维素	
淀粉	药物负载 ^[17-18]
藻朊酸盐	
废弃报纸中的纤维素	
半纤维素壳聚糖	吸附材料 ^[19-22]
海藻酸钠	
纤维素	
果胶	隔热材料 ^[23-24]
β -木聚糖	食品包装 ^[25]
纤维素	再生医学材料 ^[26]
二醛基纤维素	伤口护理材料 ^[27]

2.1 药物负载

植物多糖是生物基质材料的重要成分,它具有生物可降解性、生物相容性,同时也具有很多化学功能.植物多糖基气凝胶兼顾了植物多糖和气凝胶的优良性能,植物多糖的绿色安全性,气凝胶的多孔性、特定的比表面积,这些性能使其可以作为药物的负载^[28-29].

如图 1 所示,药物负载的制备过程有 2 种方法:①将溶胶和活性物质混合经凝胶法制得凝胶-药物混合体,再用超临界干燥制备出气凝胶-药物复合体;②直接将气凝胶经超临界二氧化碳和活性物质填充制备出气凝胶-药物复合体.

Valo 等^[18]从柑橘种子、红辣椒中提取纳米纤维素,再与两亲性蛋白包裹的倍氯美松二丙酸盐溶液经过溶胶-凝胶法、冷冻干燥法制备出纤维素负载体,用扫描电镜观察出粒径大小为 100 nm.通过和柑橘种子纤维素气凝胶持续性释放药物相比,红辣椒纤维素气凝胶释放倍氯美松二丙酸盐的速度大于柑橘种子,而柑橘种子纤维素气凝胶可持续性释放优于红辣椒. García-González 等^[29]采用超临界 CO₂ 干燥法,制备出淀粉气凝胶微球用来负载酪洛芬和安息香酸,经过注入,药物负载量可以达到 1.7×10⁻³ g/m²,经试验,酪洛芬的释放速率为 0.075 min⁻¹,安息香酸释放速率为 0.160 min⁻¹,除此之外, García-González 还研究了藻朊酸盐气凝胶微球,利用它在 pH 为 1.2 和 6.8 左右时可以加快药物释放的特性,模拟了在人体胃液的环境,因此在胃液环境中藻朊酸盐气凝胶微球作为 pH 敏感性

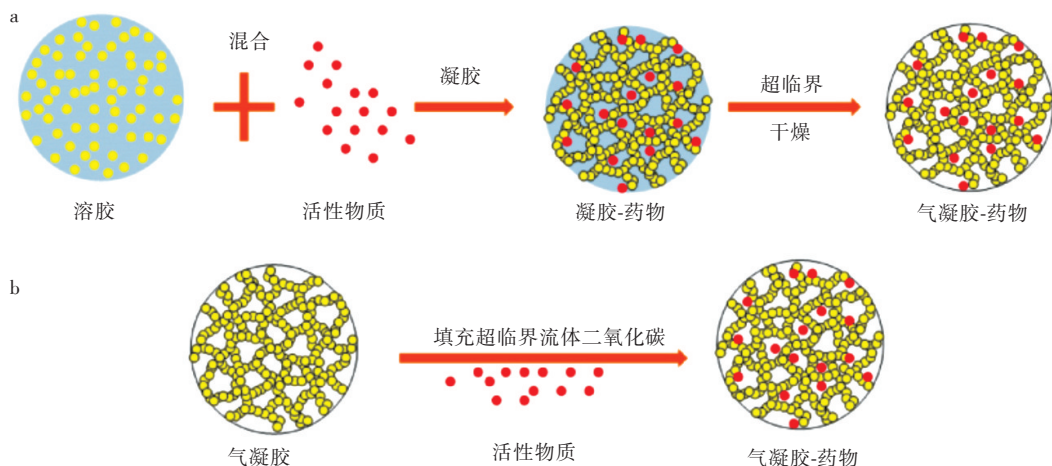


图1 常见气凝胶药物加载方式

(a)溶胶-凝胶过程中加入活性物质;(b)超临界条件下将药物以后处理方式注入气凝胶中^[28]

Fig. 1 Common aerogel drug loading methods: (a) adding active substances during the sol-gel process;

(b) Injecting drugs into aerogel by post-processing mode in the supercritical condition^[28]

包载体可有效释放并溶解酪洛芬. Veronovski等^[17]采用藻朊酸盐制备气凝胶经超临界CO₂干燥后得到可以包载烟碱酸,包载后可实现碱酸盐的控制释放,气凝胶的存在降低了药物的释放速率.通过改变藻朊酸盐溶液的质量分数(1.5%~2%),可以有效地将烟碱酸盐释放率从0.5 h增至2 h.

2.2 吸附材料

目前,很多工业和地方性企业排放油类、有机溶剂,使水栖生态系统遭受破坏并引发大量环境污染问题,如污水处理厂堵塞、不利于水生生物生长.利用多孔材料除去水中的废弃液和原油,可保护环境.

2.2.1 吸附原油 去除水中油类的方法包括物理膜吸附、生物治理和化学治理等.由于多孔类材料可快速分离水油两相,吸附油类多孔材料得到了广泛的关注. Jin等^[20]利用废弃报纸中的纤维素经过冷冻干燥的方法制备出植物多糖气凝胶用于吸收废弃的油类,通过使用环境友好型溶剂1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐,将报纸中的纤维素简单地提取出来并进一步制备出气凝胶,在表面覆盖一层三甲基氯硅烷,检测其密度为0.029 g/cm³,孔隙率约为96.8%,其高效的吸油能力使其可以吸收自身重量的12~22倍.

2.2.2 吸附盐溶液 由于植物多糖气凝胶的比表面积高、具有很多通孔结构,可以利用毛细管张力将不同水蒸气、盐溶液吸附在气凝胶表面. Mallepally等^[30]用海藻酸钠盐溶液经溶胶凝胶法、超临界CO₂法干燥制备出多糖气凝,经测试,1 g海藻酸钠气凝胶可以吸收120 g(质量分数为0.9%)氯化

钠溶液或者20 g蒸馏水. Salam等^[21]将不常使用的半纤维素作为原料制备出柠檬酸交联的壳聚糖气凝胶,其弹性好、质地软,每1 g柠檬酸-壳聚糖气凝胶可以吸收100 g(质量分数为0.9%的氯化钠)盐溶液或80 g水. Nguyen等^[23]利用废弃纸张回收二次利用纤维素,并经凝胶、冷冻干燥等步骤制备出纤维素气凝胶,可以吸收自身体积的18~20倍的水.

2.2.3 吸附有机溶剂 多糖气凝胶同样可以吸收液烃这类具有极性的有机溶剂. Escudero等^[22]利用海藻酸和一些二价阳离子(如钙离子、钡离子、镍离子和铜离子等)和海藻酸钠气凝胶进行质子交换,从而吸收1-己醇溶液来评估气凝胶吸附极性有机溶剂的能力,试验证明,多糖纤维浸没在液烃中并不会改变其原有结构和尺寸.

2.3 隔热材料

人们的生活水平越来越高,能源消耗水平也越来越大,不断增强的能源需求引发了能源危机和环境问题,因此对节能的要求不断提高,这促进了保温材料的发展.但目前的保温材料多采用不可再生原料,生产后的材料多不可降解,因此在材料使用完后废弃时很难分解,在燃烧时产生的一些有毒的气体,对环境造成了污染且对人类身体有伤害.植物多糖气凝胶则可以因其可降解性能而解决这些问题,并起到保温节能的作用.

Nguyen等^[23]利用废弃的纸张回收二次利用纤维素,并经凝胶、冷冻干燥等步骤制备出纤维素气凝胶,并通过气相沉积法在气凝胶表面涂覆一层甲基三甲氧基硅烷进行表面疏水改性,气凝胶的

密度低至 0.04 g/cm³,孔径在 40 μm~200 μm 范围内,热失重测试下,温度达到 230 ℃~330 ℃,纤维素气凝胶结构开始降解,热失重约为 42%,经检测其导热系数为 0.029 W/(m·K)~0.032 W/(m·K),较接近空气的导热系数,是良好的保温隔热材料. Rudaz 等^[24]则利用果胶,经溶胶-凝胶法、超临界 CO₂的方法制备出果胶气凝胶,拥有大于 90%的气孔率,密度为 0.05 g/cm³~0.2 g/cm³,其导热系数为 0.016 W/(m·K)~0.020 W/(m·K),低于空气的导热系数,具有优异的保温隔热性能.

2.4 食品包装

植物多糖气凝胶也可以应用于食品方面,如作为食品的包装材料,其原料来自植物多糖,安全无毒害,使用后可以回收降解,对环境不会造成污染,属于绿色包装.

Comin 等^[25]利用β-木聚糖经溶胶-凝胶、超临界 CO₂干燥法制备气凝胶,用于运载易于氧化的亚麻油,此方法制备出的气凝胶在 4 h 包载亚麻油的质量比达到 47.79%(亚麻油的质量占浸渍过亚麻油气凝胶总质量的百分比),6 h 以后可提高至 60.96%,其密度约为 0.2 g/cm³,比表面积可至 166 m²/g.

2.5 再生医学材料

再生医学中常利用纳米结构导电聚合物以提供类似于细胞基质的环境,利用电刺激的手段诱导细胞反应来创造丢失或功能损害的组织 and 器官. 但是这些材料通常缺乏机械强度,在一定的应力作用下容易塌陷,所以需要具有一定硬度的材料作为支撑,有些再生材料用于人体中,对人类机体不能有毒害作用,而植物多糖气凝胶具有这方面的优势.

Shi^[26]等利用蒸汽式聚吡咯涂覆在纤维素气凝胶的表面制备具有导电功能的气凝胶,其密度为 0.41 g/cm³~0.53 g/cm³,通过氮气吸附测其比表面积为 265 m²/g~303 m²/g,纤维素-聚吡咯复合气凝胶的导电率高达 0.08 S/cm. 经体外研究测试表明此气凝胶可以增强 PC12 细胞增殖,电刺激表明,在掺杂剂 DBSA 作用下纤维素-聚吡咯复合气凝胶可以延长 PC12 细胞生长,具有神经再生功能.

2.6 伤口护理材料

人体的伤口恢复是一个动态的过程,是血管、连接组织或上皮细胞系统的调节平衡炎症的复杂过程. 因此,需要一种伤口护理材料在伤口表面来维持一个潮湿的环境,利于气体交换,除去伤口的渗出液. 这种材料应该无毒性、不易过敏、具有一定的机械强度、生物相容性优异,且在使用过后容

易销毁,植物多糖气凝胶符合以上条件.

Lu 等^[27]利用高碘酸钠将纤维素氧化成二醛基纤维素,利用二醛基纤维素可以给胶原蛋白提供活性位点,制备二醛基纤维素、胶原蛋白复合气凝胶. 此复合气凝胶的密度为 0.02 g/cm³~0.03 g/cm³,孔隙率在 90%~95%之间,经测试,二醛基纤维素、胶原蛋白气凝胶可以表现出良好的生物相容性及高水平的细胞活性,适用于生物伤口敷料并可以作为组织工程支架使用.

3 高科技领域应用

植物多糖气凝胶作为一种新型功能性材料,已有较长的发展历程,在初始原料筛选、制备方法优化等方面取得较大进展. 通过对近些年植物多糖气凝胶材料的研究进行总结可以看出,低密度、高比表面积的植物多糖气凝胶因其优异的特性广泛应用于建筑、医学领域,但植物多糖气凝胶在高科技领域(如航天航空、环境保护、电子领域等)的应用仍有发展空间.

3.1 航天领域军事领域

在 20 世纪 70 年代初,气凝胶作为隔热材料开始应用于航天领域,此后各科研院所开始尝试研究,迎来了研制气凝胶材料的一个浪潮. 但由于气凝胶材料高昂的成本,其使用常常受限. 随着中国经济结构转型,新型低耗气凝胶材料在航空航天领域具有广阔的应用前景. 植物多糖气凝胶材料具有良好的保温性能,制备原料来源广泛、生产及废弃过程不会对环境造成污染,成本低廉. 但要 will 植物多糖气凝胶材料用于高科技的航天领域,在真空、高低温及强辐射的环境下使用,其性能还需进一步优化,总体设计需进一步简化. 植物多糖气凝胶材料在航天及军事等领域都具有非常广泛的应用价值与潜力.

3.2 大气污染治理领域

随着雾霾天气的日益严重,PM 2.5 细小颗粒、毒害气体超标将严重影响人类的身体健康,人们也开始重视环境保护及生活质量的问题,并开始寻找一种经济、有效的空气净化材料. 植物多糖气凝胶具有吸附功能,将其与环境治理有机结合,可以用来过滤流体中的固体颗粒等有害成分,有效地降低毒害气体,缓解大气污染问题. 植物多糖气凝胶原料来自于植物,是一种环境友好型原料,利用此原料制备的气凝胶具有潜在的发展空间,但其在抗菌、机械性能等方面仍有待加强,随着研究的不断深入,植物多糖气凝胶材料实用化进程有

进一步发展空间,可有效缓解大气污染等难题.

3.3 电子电器领域

近年来,国内外都开始将气凝胶材料向民用领域转化,用于替代传统的高耗能材料.在高尖端小体积的电子电器领域,气凝胶也有应用空间,可在发热电子元件、微型处理器中起到绝热、防止热散失的作用,其优势显而易见:节能环保、缩小电器体积.用于电子电器中,植物多糖气凝胶材料的耐水性的问题需引起重视.电子电器领域将是植物多糖气凝胶应用的发展新方向.

4 结 语

通过对近些年植物多糖气凝胶材料的研究进行总结可以看出,低密度、高比表面积的植物多糖气凝胶因其优异的特性广泛应用于各个领域中.利用不同植物多糖的特点提高和优化气凝胶的性能,制备出满足目前社会需求的气凝胶将是未来研究的热点.随着环境污染日益严重,绿色气凝胶材料也可发挥其特异性优势,取代传统材料造福人类.目前,关于植物多糖气凝胶的研究及其应用还有进一步拓展的空间,在实际生产应用中,植物多糖气凝胶的使用量远远不够.随着科技快速发展,新型工艺的不断研发,气凝胶材料面临着一些挑战,诸如植物多糖气凝胶的孔隙率等有待提高;植物多糖多为亲水性材料,在生产使用过程中需注意其耐水耐候性的问题;植物多糖气凝胶材料的制备手段需要简化、制造成本需要降低,便于实现大规模生产,以及将其应用于更广阔的研究领域等.因此探索具有优异性能、简便操作、更强选择性、更宽应用范围的材料具有实践意义,也为未来的气凝胶材料的发展目标和方向提供了明晰的指引.

参考文献:

- [1] KISTLER S S. Coherent expanded aerogels and jellies [J]. *Nature*, 1931, 127(3211): 741.
- [2] TEICHNER S J, NICOLAON G A, VICARINI M A, et al. Inorganic oxide aerogels [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1976, 5(3): 245–273.
- [3] PEKALA R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde [J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(9): 3221–3227.
- [4] LIU J, WILLFÖR S, XU C. A review of bioactive plant polysaccharides: biological activities, functionalization, and biomedical applications [J]. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 2015, 5(1): 31–61.
- [5] KISTLER S S. Coherent expanded aerogels [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1932, 5(4): 600–603.
- [6] HEATH L, THIELEMANS W. Cellulose nanowhisker aerogels [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(8): 1448–1453.
- [7] GAVILLON R, BUDTOVA T. Aerocellulose: new highly porous cellulose prepared from cellulose-NaOH aqueous solutions [J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(1): 269–277.
- [8] DUCHEMIN B J C, STAIGER M P, TUCKER N, et al. Aerocellulose based on all-cellulose composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115(1): 216–221.
- [9] COMIN L M, TEMELLI F, SALDAÑA M D A. Barley beta-glucan aerogels via supercritical CO₂ drying [J]. *Food Research International*, 2012, 48(2): 442–448.
- [10] CHEN H B, CHIOU B S, WANG Y Z, et al. Biodegradable pectin/clay aerogels [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(5): 1715–1721.
- [11] UBEYITOGULLARI A, CIFTCI O N. Formation of nanoporous aerogels from wheat starch [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147: 125–132.
- [12] JAYAKUMAR R, PRABAHARAN M, NAIR S V, et al. Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications [J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28(1): 142–150.
- [13] CALL F. Preparation of dry clay-gels by freeze-drying [J]. *Nature*, 1953, 172(4368): 126.
- [14] SEETAPAN N, LIMPARYOON N, GAMONPILAS C, et al. Effect of cryogenic freezing on textural properties and microstructure of rice flour/tapioca starch blend gel [J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 151: 51–59.
- [15] NI X W, KE F, XIAO M, et al. The control of ice crystal growth and effect on porous structure of konjac glucomannan-based aerogels [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 92: 1130–1135.
- [16] STERGAR J, MAVER U. Review of aerogel-based materials in biomedical applications [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, 77(3): 738–752.
- [17] VERONOVSKI A, NOVAK Z, KNEZ Ž. Synthesis and use of organic biodegradable aerogels as drug carriers [J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2012, 23(7): 873–886.
- [18] VALO H, AROLA S, LAAKSONEN P, et al. Drug release from nanoparticles embedded in four different

nanofibrillar cellulose aerogels [J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2013, 50(1): 69–77.

[19] WANG D, SILBAUGH T, PFEFFER R, et al. Removal of emulsified oil from water by inverse fluidization of hydrophobic aerogels [J]. Powder Technology, 2010, 203(2): 298–309.

[20] JIN C, HAN S, LI J, et al. Fabrication of cellulose-based aerogels from waste newspaper without any pretreatment and their use for absorbents [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 123: 150–156.

[21] SALAM A, VENDITTI R A, PAWLAK J J, et al. Crosslinked hemicellulose citrate-chitosan aerogel foams [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84 (4) : 1221–1229.

[22] ESCUDERO R R, ROBITZER M, DI RENZO F, et al. Alginate aerogels as adsorbents of polar molecules from liquid hydrocarbons: hexanol as probe molecule [J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(1): 52–57.

[23] NGUYEN S T, FENG J, NG S K, et al. Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 445: 128–134.

[24] RUDAZ C, COURSON R, BONNET L, et al. Aeropectin: fully biomass-based mechanically strong and thermal superinsulating aerogel [J]. Biomacromolecules, 2014, 15(6): 2188–2195.

[25] COMIN L M, TEMELLI F, SALDAÑA M D A. Barley β -glucan aerogels as a carrier for flax oil via supercritical CO₂ [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(4): 625–631.

[26] SHI Z Q, GAO H C, FENG J, et al. In situ synthesis of robust conductive cellulose/polypyrrole composite aerogels and their potential application in nerve regeneration [J]. Angewandte Chemie, 2014, 53 (21): 5380–5384.

[27] LU T, LI Q, CHEN W, et al. Composite aerogels based on dialdehyde nanocellulose and collagen for potential applications as wound dressing and tissue engineering scaffold [J]. Composites Science and Technology, 2014, 94: 132–138.

[28] GARCÍA-GONZÁLEZ C A, ALNAIEF M, SMIRNOVA I. Polysaccharide-based aerogels-promising biodegradable carriers for drug delivery systems [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(4): 1425–1438.

[29] GARCÍA-GONZÁLEZ C A, JIN M, GERTH J, et al. Polysaccharide-based aerogel microspheres for oral drug delivery [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 797–806.

[30] MALLEPALLY R R, BERNARD I, MARIN M A, et al. Superabsorbent alginate aerogels [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2013, 79: 202–208.

本文编辑: 苗 变