



均相体系中纤维素化学改性研究概述

周金平, 甘蔚萍, 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: lnzhang@public.wh.hb.cn

收稿日期: 2011-11-23; 接受日期: 2011-12-13; 网络版发表日期: 2012-04-13

doi: 10.1360/032011-768

摘要 本文概述了近十年来纤维素在均相体系中化学改性的研究成果, 重点介绍了纤维素在氯化锂/*N,N*-二甲基乙酰胺(LiCl/DMAc)、二甲基亚砜/三水合四丁基氟化铵(DMSO/TBAF·3H₂O)、离子液体、碱/尿素体系中的均相酯化、醚化以及接枝共聚合反应. 同时, 总结了纤维素在这些溶剂中的反应特性及其衍生化产物的结构、性质和应用.

关键词
纤维素
化学改性
均相反应介质

1 引言

近年, 随着石油资源的日益枯竭和环境污染的加剧以及可持续发展的战略需求, 纤维素作为环境友好资源已引起世界各国的高度关注^[1]. 纤维素是由 D-吡喃型葡萄糖单元(anhydroglucose unit, AGU)通过 β -1,4 糖苷键连接而成的线型高分子, 分子结构如图 1 所示^[2]. 纤维素大量存在于绿色植物如树木、棉花、麻、谷类植物和其他高等植物以及海洋生物中, 是自然界最丰富的可再生资源. 纤维素由于具有生物降解性、生物相容性和易衍生化等特点以及可再生性的优势, 将成为未来的主要化工原料之一^[3~6]. 纤维素 AGU 单元上有 3 个活泼的 -OH 基: 一个伯 -OH 基(C-6 位)和两个仲 -OH 基(C-2 和 C-3 位), 可以发生与 -OH 基有关的一系列化学反应, 如氧化、交联、醚化、酯化、接枝共聚合反应等. 而且, 纤维素衍生物已广泛用于食品、医药、化工、建筑、环保和石油化学等领域^[1~6]. 然而, 由于纤维素具有很强的分子内和分子间氢键作用, 取向度和结晶度较高, 致使它不能在一般有机、无机溶剂中溶解, 因而目前商业纤维素衍生物都是通过异相方法合成. 这种反应是由表及里的逐层反应过程, 对同一化学试剂可表现出不同的可及度. 纤维素分子内和分子间的高度结晶性和氢

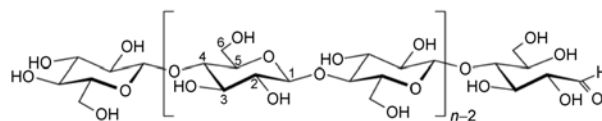


图 1 纤维素的分子结构

键作用, 导致反应只能在纤维素的表面进行, 局限于纤维素的无定形区和结晶表面^[5]. 异相法合成纤维素衍生物的缺点是不能较好地控制反应过程, 也不能预测产物的性能.

近三十年, 许多新型纤维素溶剂体系相继开发, 为纤维素的均相化学反应提供了可能^[7~10]. 本文以几种溶剂出现的先后顺序, 重点概述了纤维素在 LiCl/DMAc、DMSO/TBAF·3H₂O 和离子液体中的均相酯化反应, 在碱/尿素体系中的均相醚化反应, 以及反应特性和产物的结构、性质与应用.

2 纤维素在不同溶剂体系中均相化学反应

2.1 LiCl/DMAc 体系

LiCl/DMAc 高温下可以完全溶解纤维素^[11, 12], 已广泛用于纤维素的分子参数表征和均相化学改性等方面^[13~21]. 纤维素在 LiCl/DMAc 中可配成浓度为

15~17 wt%的溶液, 溶剂中 LiCl 的含量在 3~18 wt% 之间, 以 5~9 wt% 为最佳. 溶解过程中用水、甲醇和 DMAc 等对纤维素进行活化处理, 可提高纤维素的溶解浓度^[11~21]. 由于 DMAc 属于质子惰性, 且纤维素在溶液中非常稳定, 因此该体系适合用于纤维素的均相化学反应.

Frollini 等^[22~24]研究了棉短绒和剑麻纤维素在 LiCl/DMAc 体系中的均相乙酰化反应, 发现纤维素的溶解度和醋酸酯的取代度(DS)不仅取决于溶解和衍生化条件, 还与纤维素的来源有关. 当 DS 超过 2.0, 产物的 DS 与醋酸酐和 AGU 单元的化学计量有线性相关性, -OH 基的反应活性遵循以下规律, C-6 >> C-2 > C-3. Tischer 等^[25]研究了细菌纤维素在这一体系中的均相乙酰化反应, 合成了 DS 为 1.0~2.7 的纤维素醋酸酯(CA), 发现 -OH 基的反应活性与 Frollini 等的研究结果一致. 通过水和 DMAc 依次对棉浆和木浆纤维素进行活化, 然后将它们溶解在 LiCl/DMAc 中, 与 2-呋喃甲酰氯进行反应制备纤维素糠酸酯^[26, 27], 发现纤维素糠酸酯的 DS 受纤维素分子量、试剂的投料比、除酸剂(吡啶、三乙胺)以及反应时间影响, 在较低温度下进行可减少副反应. 纤维素糠酸酯可通过流延方法制成无色或浅黄色的膜或湿法纺丝得到纤维, 其中 DS 为 2.56 的纤维素糠酸酯加 20% PEG-400 作为增塑剂制成的膜具有最大强度(5441 psi)和最大应变(21.5%). Zhang 等^[28]通过乙酰硫酸盐或直接进行硫酸酯化反应在 LiCl/DMAc 体系均相制备水溶性纤维素乙酰硫酸酯或纤维素硫酸酯, 产物的 DS 在 0.21~2.59 之间. 对于 DS 较大的试样, C-6 和 C-2 位 -OH 基几乎被完全取代.

Mayumi 等^[29]在 LiCl/DMAc 体系中通过区域选择性反应, 成功制备了部分取代的梳型纤维素环酯(如 L-乳酸和 ϵ -己内酯酯衍生物). 环酯在 LiCl 的催化下发生开环酯化反应而键接到纤维素分子上, 反应主要在纤维素 C-6 位 -OH 基上进行, 产物的 DS 为 0.5~0.7, 接枝上去的环酯聚合度(DP)不超过 3. Chadlia 等^[30]将从海浪蛤生物质中提取的纤维素溶解在 LiCl/DMAc 中, 然后在催化剂(如 N,N' -二甲基-4-氨基吡啶(DMAP)、三丙胺、三丁胺或 CaCO_3)作用下, 将一些环酐(如琥珀酸酐、顺丁烯和邻苯二甲酸酐)与纤维素快速均相反应得到多种纤维素酯. 通过微波加热可以将反应时间从几小时减少到几分钟, 其中 DMAP 是最有效的催化剂. 以月桂酰氯为酯化剂,

DMAP 作催化剂, 在 LiCl/DMAc 体系中通过微波加热可快速合成 DS 为 0.7~2.6 的纤维素月桂酸酯^[31, 32]. DS 为 1.9 的纤维素月桂酸酯塑料表现出最好的力学性能: $E = 16 \text{ MPa}$, $\epsilon_f = 320\%$, $\sigma_f = 18 \text{ MPa}$. 有机碱如三丁胺或无机碱(CaCO_3 、 NaCO_3)可代替 DMAP 均相合成纤维素月桂酸酯, 其中 CaCO_3 催化合成的塑料薄膜机械性能最好^[33]. Crépy 等^[34]在 LiCl/DMAc 体系中通过微波引发不同链长(C12~C18)的饱和或不饱和脂肪酰氯与纤维素的酰化反应合成纤维素脂肪酰酯(DS = 1.7~3), 并通过溶液浇铸制备薄膜. 这些薄膜的拉伸强度和拉伸应变随 DS 增大而增大, 而弹性模量随 DS 增大而降低. 将含 8~18 个 C 的脂肪酰氯与纤维素在 LiCl/DMAc 体系中均相反应得到一系列高 DS 值的纤维素酯, 并流延成膜^[35]. 有趣的是, 纤维素酯呈层状结构, 主链在一个平面内排列, 柔性链完全伸展且垂直于主链. 当脂肪链长度超过 12 个 C 原子时, 烷基链结晶成六方晶体. 随着烷基侧链的增长, 薄膜的断裂伸长率显著降低, 而屈服应力没有明显变化. 此外, 以二丁基二锡为催化剂, 纤维素与带有 -NCO 基团的树枝状分子均相反应, 可以合成出 C-6 位选择性取代的 1~3 代均一或杂化的树枝状纤维素聚氨基甲酸酯^[36]. 以吡啶作为催化剂、 N,N' -羰基二咪唑(CDI)为活性酸, 纤维素与 3,5-二甲氧基苯甲酰氯反应得到 DS 为 0.12~0.72 的 1~3 代树枝状芳香聚酯纤维素衍生物, 酯化反应主要在 C-6 和 C-2 位发生^[37, 38]. 以 CDI 或吡啶为催化剂, 还可以通过一步法均相合成一些高纯的新型纤维素酯^[39, 40], 如手性(-)-孟氧乙酸、3-(2-呋喃)-烯基羧酸、呋喃-2-羧酸、4'-碳酸苯并-18-冠醚-6、羧甲基- β -环糊精、新戊酰、金刚烷酸酯、2,4,6-三甲基苯甲酰的酯类化合物, 产物的最高 DS 可达 2.5.

Das 等^[41]分别以过氧化苯甲酰(BPO)和偶氮二异丁腈(AIBN)作为引发剂, 研究了红麻纤维素与丙烯腈在 LiCl/DMAc 体系中的均相接枝共聚反应. 其中 BPO 引发体系的接枝率比 AIBN 引发体系要高, 两者的最佳反应条件分别为: 温度 70 和 60 $^{\circ}\text{C}$, 引发剂浓度为 0.4%(0.36 mmol)和 2%(1.24 mmol), 单体浓度均为 5%(14.1 mmol). BPO 体系中每个纤维素链的接枝数为 1.1~2.2, 而 AIBN 体系为 0.5~2.1. 在 N,N' -二环己基碳化二亚胺(DCC)/DMAP 催化下, 将 PEO 接枝到纤维素主链上, 可合成带有长链侧基的纤维素酯 COE-1(DS = 2.2)^[42]. COE-1 及其与 LiCF_3SO_3 的复合

物均表现出热致液晶行为, 相转变温度随 Li 盐浓度的升高而升高. COE-1 复合物的电导率与温度依赖性表现出非阿仑尼乌斯关系, 在 $[Li]/[O] \approx 0.07$ 时具有最高电导率. 纤维素与 2-溴异丁酰溴在 LiCl/DMAc 体系均相酯化反应合成纤维素大分子引发剂 ($DS = 0.72$), 随后在 DMSO/甲醇混合溶剂中, 通过金属催化的原子转移自由基聚合(ATRP), 将 2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱(MPC)接枝到纤维素大分子链上, 得到了新型接枝共聚物 Cell-g-PMPC^[43]. 将 Cell-g-PMPC 涂布在商业纤维素膜上可以得到良好血液相容性的薄膜, 并提高了纤维素膜的选择性和分离蛋白质的能力. 2-溴异丁酰纤维素($DS = 0.27 \sim 2.64$)大分子引发剂与丙烯酰胺或 *N,N*-二甲基丙烯酰胺单体通过单电子转移活性自由基聚合, 可以制备出水溶性的纤维素接枝共聚物^[44]. 同时, 纤维素与氯乙酰氯均相反应制得大分子引发剂, 然后通过 ATRP 反应将甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝到纤维素主链上, 可得到纤维素接枝的聚甲基丙烯酸甲酯(Cell-g-PMMA)^[45].

LiCl/DMAc 体系并不是一种合适的均相酯化反应介质. 这主要是因为纤维素的醚化反应必须以强碱(如 NaOH)为催化剂, 而 DMAc 在强碱溶液中加热时容易破坏. 另外, NaOH 的加入将使纤维素从溶液中析出, 导致体系并不是真正意义上的均相反应. Nakatsubo 等^[46]在 LiCl/DMAc 体系中由纤维素与 4-烷氧基三苯基氯化物(C_nTCl , n : 饱和烷基链上的碳原子数)均相反应, 合成了一系列 DS 为 $0.94 \sim 0.99$ 的 6-*O*-(4-烷氧基三苯基)纤维素(C_nTC). 反应优先在 C-6 位-OH 基上进行, 随着产物溶解度的改善可进一步在 C-2 和 C-3 位上进行. 以 DMAP 为催化剂, 微晶纤维素与 4-硝基氯化苄在 LiCl/DMAc 体系中, $80^\circ C$ 均相醚化反应 10 h, 可制得纤维素硝基苄(DS 约为 1)^[47], 反应主要在 C-6 位进行, 产率为 80%; 反应产物进一步经金属铜还原可以得到具有良好阻燃性的纤维素氨基苄, 产率达 93%.

2.2 DMSO/TBAF·3H₂O 反应体系

DMSO/TBAF·3H₂O 是一种新的纤维素非衍生化溶剂. DP 为 650 的纤维素不经任何预处理就可以在室温、15 min 内完全溶解于其中并得到清亮溶液^[48], DMSO 与新制的无水 TBAF 混合溶剂可以溶解 DP 高达 3743 的纤维素^[49]. 强电负性的氟离子可以作为氢键的受体与纤维素-OH 基作用, 由此破坏纤维素的分

子内和分子间氢键. 然而, 少量水分可能使溶解的纤维素分子重新进行氢键自组装, 导致体系凝胶化^[50]. DMSO/TBAF·3H₂O 体系是合适的纤维素均相酯化反应介质. Heinze 等^[51]研究了剑麻纤维素在 DMSO/TBAF·3H₂O 体系中的均相酯化反应. 剑麻纤维素需经加热($60^\circ C$, 60 min)才能在 DMSO/TBAF·3H₂O 中完全溶解, 并与醋酸酐和乙烯酯类单体进行各种均相酯化反应. 他们通过减少盐水合物的含量或真空蒸馏去掉大部分水来抑制酯化剂的水解倾向, 制得 DS 为 1.15 的剑麻纤维素醋酸酯以及 DS 高达 2.6 的纤维素月桂酸酯^[51, 52]. 醋酸酐与纤维素-OH 基的反应活性依次为: C-6 > C-2 > C-3. 如果以纤维素棉短绒浆为原料, 通过改变反应参数以及溶液中 TBAF 的浓度可以制得 DS 为 $0.43 \sim 2.77$ 的系列 CA^[53]. 以 CDI 作为活性酸, 在温和条件下可以制得 DS 高达 1.9 的脂肪族、脂环族、饱和及不饱和纤维素酯, 所得产物均可溶于有机溶剂如 DMSO 或 DMAc 中^[54]. Heinze 等^[37, 38]以 CDI 或羧酸酐为活性酸, 在 DMSO/TBAF·3H₂O 体系中均相合成了 3,5-二甲氧基苯甲酸 1~4 代芳香聚酯纤维素衍生物. 这种新型纤维素树枝状衍生物的 DS 为 $0.25 \sim 0.52$, 取代反应在 C-6 和 C-2 位发生. 此外, 4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基-吗啉盐酸盐(DMT-MM)、碘化 *N*-甲基-2-溴吡啶、碘化 *N*-甲基-2-氯吡啶、碘化 *N*-甲基-2-溴吡啶和甲苯磺酸 *N*-甲基-2-溴吡啶等耦合试剂也可以活化羧酸与纤维素的酯化反应, 并用于纤维素金刚烷酸酯的均相合成^[39, 55]. Hasani 等^[56]在 DMSO/TBAF·3H₂O 中以酰基-1*H*-苯并三唑为酯化剂与纤维素均相反应合成了 DS 为 $1.07 \sim 1.89$ 的纤维素醋酸酯、丁酸酯、己酸酯、苯甲酸酯、肉豆蔻酸酯和硬脂酸酯等. 除 TBAF·3H₂O 外, 其他一些烷基氟化物的水合物与 DMSO 的组合溶剂也可以溶解纤维素, 并且是合适的均相酯化反应介质^[49]. 在 DMSO/氟化铵盐中, 以 CDI 引发呋喃-2-羧酸对纤维素的功能化改性可得到 DS 高达 2.4 的产物, 而 LiCl/DMAc 体系只能得到 DS 为 0.6 的产物. 将纤维素溶解在 DMSO/四烷基氟化铵水合物(TAAF·H₂O)中, 然后与酸酐或混合酸酐酰化反应, 可以得到对应的纤维素单酯和混合酯^[57]. TAAF 具有两方面的作用: 溶解纤维素和形成酰基氟化物中间产物(RCOF).

在 DMSO/TBAF·3H₂O 体系中进行纤维素的醚化反应需要加入一定量的 NaOH 作为催化剂, 这将导致纤维素析出形成高度溶胀体. 将纤维素溶解在

DMSO/TBAF·3H₂O 中, 然后与含固体 NaOH 和氯乙酸钠的 DMSO 溶液反应 1 h, 可得到 $DS > 2$ 的羧甲基纤维素(CMC)(最大 DS 为 2.2)^[58]. 如果以 NaOH 溶液作为催化剂, 纤维素-OH 基的反应活性要低些, 相似条件下可合成 DS 为 1.6 左右的 CMC^[59]. 该体系中纤维素-OH 基的反应活性依次为 C-6 > C-2 > C-3. 但固体 NaOH 催化时, CMC 的羧甲基在纤维素主链上为非均匀分布, 形成类似“嵌段共聚物”的结构; 而溶液 NaOH 催化合成的 CMC 取代基分布相对均匀. 以氯化苄为醚化剂, 通过改变溶剂的组成、氯化苄与纤维素 AGU 单元以及催化剂 NaOH 的摩尔比, 可合成 DS 为 0.40~2.85 的苄基纤维素^[60, 61]. DS 高的苄基纤维素为结晶态, 熔融时表现出熔致液晶行为; 而 DS 低的试样为无定形态. 以氯丙烯为醚化剂, 固体 NaOH 作为催化剂, 可以在 DMSO/TBAF·3H₂O 体系中均相合成 DS 为 0.50~2.98 的丙烯纤维素^[62]. 在纤维素大分子上引入不饱和双键, 为进一步功能化提供了可能.

2.3 离子液体均相反应体系

离子液体作为一种室温或高温下熔融的盐, 是一类具有应用前景的环境友好溶剂. 由于其良溶剂性、强极性、不挥发、不氧化、对水和空气稳定等优良性能而受到关注, 可望在许多领域代替易挥发的有机溶剂^[63, 64]. Swatloski 等^[65]于 2002 年首次报道了 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BmimCl)离子液体可以溶解纤维素. 张军等^[66]报道了纤维素在室温离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(AmimCl)的溶解性能. 图 2 给出几种常见的离子液体的化学结构. 研究表明, 只有负离子为 Cl⁻、CH₃COO⁻和 PO₄³⁻的离子液体才对纤维素表现出良好的溶解性, 其中 1-乙基-3-甲基咪

唑二乙基磷酸盐(EmimEt₂PO₄)对纤维素具有最好的溶解性. 氯化咪唑离子液体的烷基侧链长度存在奇-偶效应(最理想的偶数链长为丁基, 奇数链长为庚基), 而溴化咪唑离子液体则没有^[67, 68].

目前, 离子液体已成为纤维素加工和均相化学改性(尤其是酯化反应)的一个新的通用平台^[69]. 张军等^[70]首次报道了纤维素在 AmimCl 中的均相乙酰化反应, 在不使用任何催化剂的情况下即制备了 DS 很宽的一系列 CA. 表 1 示出各种纤维素原料在不同离子液体中的均相酯化反应, 其中 BmimCl 和 AmimCl 离子液体是两种最常用的溶剂体系. 纤维素在离子液体中的均相酯化反应具有对纤维素原料的 DP 无限限制、大多数反应不需使用催化剂、反应速度较快、 DS 范围宽且可控以及溶剂可循环利用等优点. 纤维素分别溶解在 BmimCl、EmimCl、BdmimCl 和 AdmimBr 离子液体中, 以乙酸酐和乙酰氯作为酯化剂, 80 °C 反应 2 h 即可得到 DS 高达 2.5~3.0 的 CA^[72]. 当乙酸酐与纤维素 AGU 单元的摩尔比为 3 时, 纤维素在离子液体中的反应活性依次为 BmimCl > EmimCl > AdmimBr > BdmimCl. 以乙酰氯作为酯化剂时, 会导致离子液体 EmimCl、AdmimBr、BdmimCl 和纤维素降解, 而在 BmimCl 体系中则不存在这种情况. 以室温离子液体 EmimAc 作为反应介质, 不使用任何催化剂, 纤维素与乙酸酐在 25 °C 反应 15 min 即可得到 DS 为 1~3 的 CA^[70]. 有趣的是, EmimAc 在纤维素的改性中不仅仅只作为溶剂, 有时还是反应试剂^[76, 77]. 例如, 纤维素与 2-呋喃甲酰氯、甲苯磺酰氯或三苯甲基氯在 EmimAc 中进行均相反应并没有得到预想的产物, 而是意外地得到了 DS 为 0.55~1.86 的纯 CA^[76]. 研究表明, 2-呋喃甲酰氯、甲苯磺酰氯和

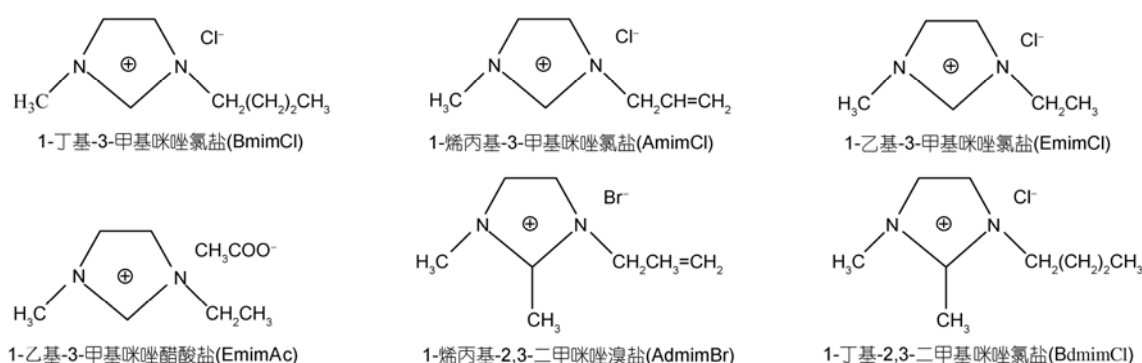


图 2 几种常见离子液体的化学结构

表 1 纤维素在离子液体中的均相酯化反应

原料/ <i>DP</i> ^{a)}	离子液体类型	酯化剂	反应条件			产物	<i>DS</i> ^{d)}	文献
			摩尔比 ^{b)}	温度(°C)	时间(h)			
木浆/650	AmimCl	乙酸酐	3~6.5	80~100	0.25~23	纤维素醋酸酯	0.94~2.74	[70]
微晶纤维素/286	BmimCl	乙酸酐	3~10	80	0.25~2	纤维素醋酸酯	1.87~3.0	[71,
木浆/593	EmimCl	乙酰氯						72]
棉短绒浆/1198	BdmimCl							
	AdmimBr							
细菌纤维素/6500	BmimCl	乙酸酐	1~10	80	2	纤维素醋酸酯	0.69~3.0	[73]
玉米外壳纤维素/530	AmimCl	乙酸酐	5	100	1~8	纤维素醋酸酯	2.16~2.63	[74]
木浆/650	AmimCl	乙酸酐	1~7	50~110	0.5~3	纤维素醋酸酯	0.5~2.9	[75]
微晶纤维素/ ^{c)}	EmimAc	2-呋喃甲酰氯	2.1~3	25~70	3~24	纤维素醋酸酯	0.55~1.86	[76]
		甲苯磺酰氯						
		三苯甲基氯						
微晶纤维素/200	AmimCl	乙酸酐和丁酸酐	5~14	80~100	1~8	纤维素醋酸丁酯	1.00~2.63	[78]
甘蔗渣纤维素/860	AmimCl	乙酸酐、丙酸酐和丁酸酐	12~18	80~100	4~8	纤维素醋酸丙酯	1.44~2.60	[79]
						纤维素醋酸丁酯	1.04~2.41	
微晶纤维素/286	BmimCl	月桂酰氯	1~5	80	2	纤维素月桂酸酯	0.34~1.54	[72]
	EmimCl							
	BdmimCl							
	AdmimBr							
微晶纤维素/286	BmimCl	异氰酸苯酯	1~10	80	0.25~4	纤维素异氰酸苯酯	0.5~3.0	[72]
木浆/593								
棉短绒浆/1198								
细菌纤维素/6500	BmimCl	异氰酸苯酯	1~10	80	2~4	纤维素异氰酸苯酯	0.29~3.0	[73]
微晶纤维素/330, 415	BmimCl	2-呋喃甲酰氯	1~5	65	0.5~17	纤维素糖酸酯	0.46~3.0	[80]
棉短绒浆/1800								
甘蔗渣纤维素/1277	AmimCl	琥珀酸酐	2~14	60~110	0.5~2.67	纤维素琥珀酸酯	0.071~0.22	[81]
甘蔗渣纤维素/1310	BmimCl	琥珀酸酐	1~12	85~105	0.08~2	纤维素琥珀酸酯	0.037~0.53	[82]
甘蔗渣纤维素/1310	BmimCl	琥珀酸酐/DMAP	4	60~110	0.5~2	纤维素琥珀酸酯	0.24~2.34	[83]
半纤维素/ ^{c)}	BmimCl	琥珀酸酐	2~12	70~120	0.33~2	半纤维素琥珀酸酯	0.61~1.80	[84]
甘蔗渣纤维素/1277	AmimCl	邻苯二甲酸酐	1~8	70~105	0.5~9	纤维素邻苯二甲酸酯	0.10~0.73	[85]
微晶纤维素/220, 300, 650	AmimCl	苯甲酰氯	2~10	40~100	1~4	纤维素苯甲酸酯	0.97~3.0	[86]
微晶纤维素/106	BmimCl	硬脂酰氯	3~7	90	1	纤维素硬脂酸酯	2.15~2.57	[87]
甘蔗渣纤维素/ ^{c)}	BmimCl	氯磺酸/DMF	1.5~6	30	1~2	纤维素硫酸酯	0.52~2.95	[88]
微晶纤维素/380	BmimCl	SO ₃ /吡啶	0.7~3.0	25~80	0.5~24	纤维素硫酸酯	0.14~1.46	[89]
云杉木浆/1572	AmimCl	SO ₃ /DMF						
	EmimAc	氯磺酸						
微晶纤维素/250	BmimCl	SO ₃ /DMF	4.5	30	2	纤维素硫酸酯	1.59	[90]

a) *DP*, 聚合度; b) 摩尔比, 酯化剂/纤维素 AGU 单元; c) 未报道; d) *DS*, 取代度

三苯甲基氯与 EmimAc 的负离子(CH₃COO⁻)形成了混合酸酐的中间体, 而且 2-呋喃甲酰氯形成混合酸酐要比甲苯磺酰氯和三苯甲基氯形成反应中间体要快. 张军等^[75]研究了 AmimCl 体系中高浓度纤维素溶液(8, 10 和 12 wt%)的均相乙酰化反应, 在温和条件下即合成了 *DS* 为 0.4~3.0 的 CA. 均相制备的 CA 具有很好的溶解性, 所制备的 CA 膜拉伸强度达到 57.0 MPa, 高于商业 CA 膜(*DS* = 2.44, 拉伸强度 51.0 MPa), 且热稳定性与商业 CA 相近. 在 AmimCl^[69]和 BmimCl^[70]的均相乙酰化反应中, 纤维素 AGU 单元 -OH 基的反应活性依次为 C-6 > C-3 > C-2, 与

LiCl/DMAc 体系相似^[91], 但不同于乙酸酐/吡啶-AmimCl 体系^[73]和 LiCl/DMI 体系^[92](C-6 > C-2 > C-3). 值得注意的是, 在 AmimCl 和 EmimAc 体系合成的 CA(*DS* = 2.3~2.7)在丙酮中具有很好的溶解性, 而在 BmimCl 体系合成的相同 *DS* 的 CA 则不能在丙酮中溶解^[72]. 这种溶解性的差异可归因于乙酰基团在纤维素 AGU 单元及整个大分子链上分布不同所导致^[70]. Heinze 等^[93]研究了纤维素与乙酸酐在离子液体中的均相乙酰化反应, 合成了 *DS* 为 0.06~2.38 的一系列 CA, 并将反应液通过干/湿法纺丝制得 CA 纤维. 当 CA 的 *DS* 从 0.06 升高至 2.38 时, CA 纤维的

干拉伸强度由 36.2 cN/tex 降低至 10.6 cN/tex, 其伸长率由 13.5% 降低至 10.8%。Amarasekara 等^[94]将 3-(三乙氧硅烷基)丙基异氰酸与溶解在 BmimCl 中的纤维素进行均相酯化反应, 然后将反应产物用氨水催化三乙氧硅烷基的水解和溶液-凝胶过程, 得到了产率为 78% ($DS = 0.43$) 至 84% ($DS=2.95$) 的一系列纤维素氨基甲酸酯硅胶杂化材料。

纤维素硫酸酯是一类重要的纤维素衍生物。Wang 等^[88]以 DMF 作为非质子共溶剂, 在 BmimCl 体系中由纤维素与氯磺酸均相反应得到 DS 为 0.52~2.95 的纤维素硫酸酯。硫酸酯化反应在纤维素 AGU 单元的 C-6、C-2 和 C-3 位同步发生, -OH 基的反应活性依次为 C-6 > C-2 > C-3, 与非均相体系相似^[95], 但离子液体中可以更好地控制硫酸酯基团的取代以及它在 AGU 单元和大分子链上的分布。Heinze 等^[89]分别以 SO_3 /吡啶、 SO_3 /DMF 和氯磺酸为酯化剂, 在离子液体中均相制备了不同 DS 的水溶性纤维素硫酸酯。水溶性纤维素硫酸酯的最低 DS 为 0.25, 低取代时只得到 6-O 纤维素硫酸酯。离子液体中均相制备的纤维素硫酸酯具有显著的抗凝血活性, 并与其 DS 成正相关性, 某些 DS 值的产物的活性指数甚至比肝素还要高^[88]。纤维素硫酸酯的抗凝血活性还与分子量有重要关系, 当分子量小于 2.7×10^3 g/mol 时表现出温和而持久的抗凝血活性。这一结果暗示高分子量的纤维素硫酸酯适用于体外, 而低分子量的则适合应用于活体^[90]。

Sui 等^[96]在离子液体 AmimCl 中用 2-溴丙酰溴直接酰化纤维素, 成功制备了纤维素大分子引发剂, 其中 2-溴丙酰的 DS 为 0.70。然后以 CuBr/五甲基二乙烯三胺(PMDETA)作催化剂, 通过 N,N -二甲基氨基-2-乙基丙烯酸酯(DMAEMA)的原子转移自由基聚合(ATRP), 在 DMF 中制备出不含均聚物副产物的纤维素接枝聚 N,N -二甲基氨基-2-乙基丙烯酸酯(纤维素- g -PDMAEMA)。这种接枝共聚物具有 pH 值和温度双重响应性, 在生物医药和生物技术领域具有潜在应用价值。通过同样的方法, Meng 等^[97]在 AmimCl 中均相反应制备了 2-溴异丁酰纤维素($DS = 0.62 \sim 0.98$)大分子引发剂, 通过 ATRP 反应合成了纤维素- g -PMMA 和纤维素- g -PS 等接枝共聚物。Heinze 等^[77]以 EmimAc 作溶剂, 通过铜催化的 Huisgen 反应将 1~3 代聚酰胺-胺型树枝形高分子接枝到 6-叠氮-6-脱氧基纤维素($DS = 0.75$)上, 得到 DS 高达 0.60 的新型

树枝状纤维素衍生物。纤维素还可以在离子液体中直接进行接枝共聚合反应。如以 4-二甲基氨基吡啶(DMAP)作为催化剂, 纤维素与 L-丙交酯(LA)在 AmimCl 中通过均相开环聚合成功制备了聚 L-乳酸(PLLA)摩尔取代度(MS_{PLLA})为 0.99~12.88 的纤维素- g -PLLA。当 $MS_{PLLA} \geq 4.40$ ($DS_{PLLA} \geq 1.74$) 时, 纤维素- g -PLLA 具有热塑性, 可以通过传统的热加工方法制备出纤维和片材^[98]。以 BmimCl 作为均相反应介质, 纤维素与 p -二氧环己酮(PDO)通过开环聚合制备了摩尔取代度(MS)为 2.08~4.60 的纤维素接枝聚(p -二氧环己酮)^[99]。该接枝共聚物具有明显的玻璃化转变温度, 在 DMSO 和 DMF 中有良好的溶解性。将微晶纤维素(MCC)溶解在 BmimCl 中, 然后加入 N -异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)单体和 DMSO, 通过 γ -射线引发反应可成功制备出具有温度敏感性的纤维素- g -PNIPAAm^[100]。当 NIPAAm 与 MCC 的质量比为 5, γ -射线辐照剂量为 20 kGy 时, 纤维素的接枝率达到 52.9%。以过硫酸铵作引发剂、 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺作交联剂, 在 BmimCl 中微波辐照诱导丙烯酸接枝到纤维素大分子上可制备纤维素- g -聚丙烯酸^[101]。最佳的反应条件下, 所得共聚物的接枝率为 94.7%, 对 G^{2+} 的吸附能力为 172.2 mg/g。

离子液体作为纤维素均相衍生化介质存在两大缺点: 黏度较高以及与非极性试剂或反应产物相容性较差。为此, 常常需要加入一些有机小分子如 DMSO、DMF 或 DMAc 等形成共溶剂混合物^[102]。以 NaOH 作为催化剂, 纤维素与氯乙酸钠在 BmimCl/DMSO 共溶剂体系中均相醚化得到 DS 为 0.49 的 CMC^[71]。事实上, 这一过程并不是真正意义上的均相反应, 因为当固体 NaOH 和氯乙酸钠加入到纤维素溶液后, 纤维素已析出。纤维素与 2-氯丙酸和 2-氯丁酸在 BmimCl 和 AmimCl 中反应可制得低取代的羧乙基纤维素($DS = 0.31$)和羧丙基纤维素($DS = 0.49$); 如果加入固体 NaOH 作为催化剂, 则可以得到 DS 为 1.53 的羧乙基纤维素^[103]。不添加无机碱的情况下, 在离子液体/DMSO 或 DMF 共溶剂体系中用环氧乙烷和环氧丙烷与纤维素反应可成功合成摩尔取代度(MS)高达 2.79 的水溶性羟烷基化纤维素^[104]。由于 CH_3COO^- 的催化作用, 离子液体 EmimAc 是合适的均相羟烷基化反应介质, 而在其他离子液体如 BmimCl 中, 纤维素不能发生反应。纤维素与三苯甲基氯在纯的 BmimCl 体系以及 BmimCl/DMSO 体系中

100 °C 反应 24 h 都不能得到三苯甲基纤维素. 但如果以吡啶作为吸酸剂, 三苯甲基氯与纤维素 AGU 单元的摩尔比为 6 时, 在 100 °C 反应 3 h 即可以得到 $DS \approx 1$ 的三苯甲基纤维素^[67]. 以三乙胺代替吡啶作为吸酸剂, 反应 1.5 h 即可以得到 DS 为 0.98 的三苯甲基纤维素, 且 BmimCl 可实现回收再利用. 同样, 以吡啶作为吸酸剂, 纤维素与过量 6 倍的三苯甲基氯在离子液体 EmimEt₂PO₄ 中反应 2.5 h 可得到 DS 为 1.17 的三苯甲基纤维素^[68]. Mormann 等^[105]以六甲基二硅氮烷(HMDS)为硅烷化试剂与纤维素反应, 在很多离子液体中都可均相制备出三甲基硅基纤维素. $DS > 1$ 的三甲基硅基纤维素不溶于离子液体, 所得产物的最大 DS 值取决于离子液体中反离子的性质.

2.4 NaOH 或 LiOH/尿素反应体系

NaOH/尿素体系是课题组开发的一种廉价、无污染的新型纤维素溶剂^[106~109]. 将 7 wt% NaOH/12 wt% 尿素溶液预冷至 -12 °C, 它能在 5 min 内迅速溶解分子量为 1.2×10^5 的纤维素棉短绒浆, 得到透明的溶液^[108, 109]. 该溶液在 0~5 °C 范围内能够长时间保持稳定^[110]. 利用这种新溶剂体系, 已制备出性能优良的再生纤维素纤维^[111~113]、膜^[114, 115]以及新型纤维素功能材料^[116~120]. 与 NaOH/尿素相比, 4.5 wt% LiOH/15

wt % 尿素溶液是一种溶解能力更强、更为稳定的纤维素溶剂体系, 可以溶解分子量更高的纤维素^[109].

纤维素醚化反应必须以强碱作为催化剂, 因此 NaOH/尿素和 LiOH/尿素水溶液体系是非常合适的均相醚化反应介质. 表 2 给出了在这两种水溶液体系中均相制备的各种纤维素醚类衍生物. 纤维素在 NaOH 或 LiOH/尿素体系进行均相醚化反应为无污染合成工艺, 不需要加入有机稀释剂和催化剂, 反应条件温和, 反应过程中纤维素基本上未降解. 产物的 DS 随醚化剂用量增加而升高, 纤维素浓度增大有利于提高醚化剂转化率^[123~134]. 在纤维素浓溶液中, 分别加入硫酸二甲酯、氯乙醇和环氧丙烷作为醚化剂, 在室温下合成了一系列甲基纤维素(MC)、羟乙基纤维素(HEC)和羟丙基纤维素(HPC). 所合成 MC 试样的 DS 为 0.6~1.73, 水溶性 MC 所要求的最低 DS 值为 0.93^[124]. HEC 试样的 MS 为 0.55~1.44, DS 为 0.45~1.14, 其中水溶性 HEC 所要求的最低 MS 和 DS 值分别为 0.57 和 0.49^[126]. HPC 试样 MS 为 0.85~1.73, DS 为 0.83~1.18. 当 $MS > 1$ 时, HPC 具有很好的水溶性^[123]. 核磁共振(NMR)和气相-质谱(GC-MS)测试结果显示, AGU 单元上 C-6 和 C-2 位 -OH 基的反应活性稍高于 C-3 位 -OH 基^[123, 124, 126]. 反应产物中取代基在整个分子链和 AGU 单元上分布均匀, 并具有高的黏度和

表 2 纤维素在碱/尿素水体系中的均相醚化反应

原料/ DP^a	溶剂组成	醚化剂	反应条件			产物	DS^c	文献
			摩尔比 ^b	温度(°C)	时间(h)			
微晶纤维素/220	6% NaOH/4% 尿素	硫酸二甲酯	9	25	24	甲基纤维素	1.63	[123]
棉短绒/620	7% NaOH/12% 尿素		3~12	25~35	8~24		0.6~1.73	[124]
微晶纤维素/220	6% NaOH/4% 尿素	氯乙醇	3~9	50	4	羟乙基纤维素	0.5~0.9	[125]
棉短绒/688	7% NaOH/12% 尿素	氯乙醇	6~12	25~50	3~6	羟乙基纤维素	0.45~1.14	[126]
微晶纤维素/220	6% NaOH/4% 尿素	环氧丙烷	3~6	25	4~72	羟丙基纤维素	0.83~1.18	[123]
棉短绒/620	7% NaOH/12% 尿素	丙烯腈	1~9	5~10	6	氰乙基纤维素	0.26~1.93	[127]
微晶纤维素/215	7% NaOH/12 % 尿素	氯化苄	4.5~12	65~70	4	苄基纤维素	0.29~0.54	[128]
微晶纤维素/330	7% NaOH/12% 尿素	氯乙酸钠	1.7~13.6	25~75	5	羧甲基纤维素	0.20~0.62	[129]
棉短绒/500								
棉短绒/481	7% NaOH/12% 尿素	3-氯-2-羟丙基-三甲基氯化铵	3~12	25~60	4~8	纤维素季铵盐	0.20~0.63	[130]
棉短绒/636	7% NaOH/12% 尿素	丙烯酰胺	3~9	25	6	羧乙基纤维素	0.36~0.84	[131, 132]
木浆/620	8% LiOH/12% 尿素	硫酸二甲酯	9~15	22~50	4~24	甲基纤维素	1.07~1.59	[133]
棉短绒/698	4.5% LiOH/15% 尿素	丙烯腈	0.5~9	5~10	6	氰乙基纤维素	0.27~1.78	[134]
脱脂棉/1654			1~27				0.26~1.81	
微晶纤维素/330	4.6% LiOH/12 % 尿素	氯乙酸钠	1~9	55	3~17	羧甲基纤维素	0.36~0.65	[135]
棉短绒/500			6					

a) DP , 聚合度; b) 摩尔比, 醚化剂/纤维素 AGU 单元; c) DS , 取代度

一些独特的溶液行为. Nagel 等^[133]以硫酸二甲酯为醚化剂在 LiOH/尿素体系中均相反应制得 DS 为 1.07~1.59 的 MC 试样. LiOH/尿素体系中, AGU 单元 -OH 基的反应活性依次为: C-6 > C-2 > C-3, 与淤浆法合成商业 MC 相似. 以氯乙酸钠为醚化剂, 在 NaOH/尿素和 LiOH/尿素体系中分别均相合成 DS 为 0.20~0.62 和 0.36~0.65 的水溶性 CMC^[129, 135]. 值得注意的是, NaOH/尿素体系均相合成的 CMC 在 DS 仅为 0.2 时就能完全溶于水. Liu 等^[136]报道 DS 为 0.32 的 2,3-*O*-CMC 可以溶于水, 而通常的水溶性商业 CMC 的最低 DS 为 0.4 左右^[137]. 结构分析表明, 均相羧甲基反应时纤维素 AGU 单元 -OH 基的反应活性为 C-6 > C-2 > C-3, 与氢氧化镍的三(氨乙基)胺络合物 (Ni(tren)(OH)₂) 水溶液^[138]和 LiCl/DMAc 体系^[139]相似, 但不同于异相法(C-2 > C-6 > C-3)^[140]. Li 等^[128]在 NaOH/尿素水溶液中以氯化苄为醚化剂, 均相合成 DS 为 0.29~0.54 的苄基纤维素. 均相合成的苄基纤维素 DS 仅为 0.51 就可以在很多有机溶剂中溶解, 而异相合成法则要求 DS 在 1.70 以上才具有相同的溶解性. 然而, 由于醚化剂在溶液中容易水解, NaOH 或 LiOH/尿素水体系中均相合成纤维素醚的 DS 值并不是很高.

以丙烯腈为醚化剂, 在 NaOH/尿素和 LiOH/尿素水溶液中均相合成了一系列 DS 的氰乙基纤维素 (CEC)^[127, 134]. NaOH/尿素体系中制得的 CEC 的 DS 最高为 1.93, 氮含量达到 10.23%; LiOH/尿素体系中制得的 CEC 的 DS 最高为 1.81, 氮含量达到 9.81%. 纤维素 AGU 单元 -OH 基的反应活性为 C-6 > C-2 > C-3, 随着 DS (>1.5) 升高, C-6 位 -OH 被完全取代. DS 介于 0.47~1.01 的 CEC 试样具有很好的水溶性, DS > 1.12 的 CEC 在有机溶剂中具有较好的溶解性. 在上述碱/尿素反应体系中, 丙烯腈均具有较高的转化率, 最高达 57%, 而且反应条件温和, 过程易于控制, 显示较好的工业化应用前景. 水溶性 CEC 在 0.9% NaCl 水溶液中以单分子链和聚集体形式共存. 0.5 wt% LiCl/DMAc 溶液是油性 CEC 的良溶剂, CEC 在该溶剂中表现为伸展的刚性棒状链结构^[134]. 利用 CEC 良好的成膜性和生物相容性将血红蛋白固定在电极表面, 实现了血红蛋白的直接电化学性能^[141].

传统的阳离子型纤维素醚是由 HEC 季铵化反应制得, 本课题组首次通过均相体系由纤维素直接合成了纤维素季铵盐阳离子衍生物. 我们以 NaOH/尿

素溶液为溶剂和均相反应介质, 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTAC)为季铵化试剂, 由纤维素直接制备出了水溶性纤维素季铵盐阳离子衍生物(QC). 通过改变反应条件, 所合成 QC 的 DS 在 0.20~0.63 之间, ζ 电位在 25.6~44.6 mV 之间^[130]. QC 在广泛的 pH 范围具有优异的絮凝和脱色效率, 絮凝效率最高可达 100%, 对活性红染料溶液具有显著的脱色作用. QC 还显示较好的抑菌活性, 能有效抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长^[142]. 值得指出的是, QC/DNA 复合物在血清存在的情况下仍表现出很高的转染效率, 是一种安全、高效的非病毒基因转染载体^[143]. 通过离子交联制备出新型 QC 聚阳离子纳米粒子, 该 QC 纳米粒子对 BSA 具有很高的负载率和载药量^[144]. 我们以环氧氯丙烷为交联剂, 由 QC (DS = 0.59) 和 CMC (DS = 0.7) 制备出具有 pH 和盐双重响应的复合水凝胶^[145]. 当 QC/CMC 的质量比为 3/2 时, 水凝胶的平衡溶胀率为 8.6 g/g; 当 QC/CMC 的质量比为 1/3 时, 水凝胶的平衡溶胀率达到 498 μ g/g.

2.5 其他均相反应介质

除了上述 4 种主要的纤维素均相衍生化介质, 还有一些体系也可溶解纤维素并进行均相化学反应. LiCl/1,3-二甲基-2-咪唑啉(DMI)是一种质子惰性且无毒的溶剂, 先通过热处理和溶剂置换活化纤维素, LiCl/DMI 可以溶解 DP 高达 1200 的纤维素^[146~149]. 以 NaOH 粉末为催化剂, Takaragi 等^[92]在 LiCl/DMI 体系均相合成了高 DS 值的 MC、CMC 以及 HPC 等纤维素醚类衍生物. Isogai 等^[150]在 LiCl/DMI 体系中用烷基或链烯基烯酮二聚体(OKD 或 AKD)与纤维素均相反应制备了含烷基或链烯基链的纤维素 β -酮酸酯. DS > 1.5 的纤维素 OKD 和 AKD β -酮酸酯在室温下为黏性固体, 具有液晶结构, 在较宽的温度范围内可在偏光显微镜下观察到双折射现象. X-射线衍射图谱表明室温下纤维素主链为无序结构; 而取代上的烷基链形成了有序的晶体结构; 继而由辛烷、癸烷、十二烷、十四烷、十六烷和十八烷酸的脂肪酰氯均相合成了 6 种高 DS 的纤维素 AKD β -酮酯 (DS = 1.9~2.9) 以及 DS 为 2.5~2.9 的纤维素脂肪酸酯^[151]. 纤维素 AKD β -酮酯的液体 ¹³C NMR 谱图上几乎没有纤维素主链 C 原子以及靠近纤维素主链的 C 原子的信号, 表明这些 C 原子的运动受到限制从而在溶液中表现得像固体一样. 而纤维素脂肪酸酯则没有出现这种反常的

^{13}C NMR 谱图. 尺寸排阻色谱-多角度激光散射联用 (SEC-MALLS) 显示, 在 THF 中所有的纤维素 AKD β -酮酯和纤维素脂肪酸酯均为柔顺的或无规线团形态. 分子动力学模拟显示纤维素 AKD β -酮酯中 AGU 单元的运动速率是纤维素脂肪酸酯分子中的十分之一左右, 表明纤维素 AKD β -酮酯分子中纤维素链的运动几乎被 β -酮酯取代基完全限制^[152].

LiCl/N -甲基-2-吡咯烷酮(NMP)是另一种与 LiCl/DMAc 相类似的非衍生化有机溶剂体系. 在对甲苯磺酰氯存在的条件下, Zarth 等^[153]由 N -甲基-2-吡咯烷酮、 ϵ -己内酰胺、 N -甲基- ϵ -己内酰胺和 N -甲基-2-哌啶酮在该体系均相合成了一系列新型氨基纤维素酯. 改变反应条件可以制得 DS 为 0.12~1.17 的纤维素酯, AGU 单元的 6 位-OH 基几乎被完全酯化. 当 DS 达到 0.24 时, 产物可溶于水和 DMSO, 新型氨基纤维素酯在水溶液中形成聚电解质, 可望作为药物释放的胶囊材料.

熔融无机盐水合物(如 $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)是纤维素的高效溶剂. Fischer 等^[154]评价了纤维素在该体系中的均相羧甲基化改性. 以 NaOH 作为催化剂、氯乙酸钠作为醚化剂, 在熔融 $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中只需一步反应就可以得到高 $DS(<2)$ 的 CMC. 产物的取代基分布均匀, AGU 单元-OH 基的反应活性为 $\text{C-6} > \text{C-2} \approx \text{C-3}$. $\text{LiCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($2 \leq x \leq 5$) 的熔融盐是纤维素的溶胀介质, 熔融 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 只溶胀而不溶解纤维素, 它们都可以作为反应介质, 但所得 CMC 试样的 DS 值较小, 且熔融盐中的水含量对 CMC 的 DS 值有很大影响. 此外, $\text{Ni}(\text{tren})(\text{OH})_2$ 水溶液、 N -甲基吗啉- N -氧化物(NMMNO)/DMSO 以及甲酸三乙基甲基铵等

也可作为纤维素的溶剂和羧甲基化反应的均相介质^[58, 155]. 例如, 甲酸三乙基甲基铵可以溶解纤维素, 少量的甲酸可以用来调节有机盐的熔点, 还可以加快纤维素的溶解, 在该体系中进行均相羧甲基反应可以得到 DS 高达 1.55 的水溶性 CMC^[155].

3 结论

综上所述, LiCl/DMAc 、DMSO/TBAF 和离子液体是合适的均相酯化反应介质. 尤其离子液体 AmimCl 和 BmimCl 及其共溶剂体系不仅对纤维素有着很强的溶解能力, 而且已成为纤维素均相化学反应的通用介质, 可以高效地合成各种 DS 的纤维素酯类衍生物. 然而, 上述 3 种体系中的纤维素醚化反应并不是一个完全均相的过程. 由于溶剂本身的强碱性, 碱(NaOH 或 LiOH)/尿素水体系是进行纤维素均相醚化反应的理想介质, 可以在温和条件和不需要加催化剂的条件下合成各种纤维素醚. 不足之处是, 由于受到醚化剂水解的影响, 所合成产物的 DS 值有限, 醚化剂转化率较低. 与异相方法相比, 纤维素均相化学改性可以很好地控制反应过程, 并对产品的性能进行预测, 而且取代基在纤维素 AGU 单元及整个分子链上分布较为均匀. 均相化学反应不仅为制备新的和多官能团的纤维素衍生物提供了可能, 也为理解纤维素的基本性质以及溶剂与大分子的相互作用提供了帮助. 此外, 如何提高反应物的转化率, 如何通过简单有效的方法分离产物与溶剂以及溶剂的循环再利用是实现纤维素均相化学改性工业化应用亟待解决的 3 个主要问题.

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2010CB732203), 国家自然科学基金(50973085 和 20874079), 教育部“新世纪优秀人才支持计划”(NCET-11-0415)和中央高校基本科研业务费专项资金资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 张俐娜. 天然高分子科学与材料. 北京: 科学出版社, 2007
- 2 Heinze T. Chemical functionalization of cellulose. In: Severian D, Ed. *Polysaccharides: Structure Diversity and Functional Versatility*. New York, Basel, HongKong: Marcel Dekker Inc., 1998
- 3 Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W. *Comprehensive Cellulose Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998
- 4 Schurz J. Trends in polymer science: A bright future for cellulose. *Prog Polym Sci*, 1999, 24: 481-483
- 5 Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew Chem In Ed*, 2005, 44:

- 3358–3393
- 6 Klemm D, Kramer F, Moritz S, Lindström T, Ankerfors M, Gray D, Dorris A. Nanocelluloses: A new family of nature based materials. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5438–5466
- 7 任天瑞, 沈斌, 李永红, 万俊杰. 纤维素的均相化学反应. *化学进展*, 2004, 16: 948–953
- 8 吕昂, 张俐娜. 纤维素溶剂研究进展. *高分子学报*, 2007, 10: 937–944
- 9 Libert T. Cellulose solvents-remarkable history bright future. In: Libert T, Heinze T, Edgar K, Eds. *Cellulose Solvents: For Analysis, Shapping and Chemical Modification*. Washington DC: American Chemical Society. 2010
- 10 Heinze T, Libert T. Unconventional methods in cellulose functionalization. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 1689–1762
- 11 McCormick CL. Novel cellulose solutions. US Patent 4278790, 1981-07-14
- 12 Turbak A F, El-Katrawy A, Synder F, Auerbach A. Solvent system for cellulose. US Patent 4302252, 1981-11-24
- 13 McCormick CL, Callais PA, Hutchinson Jr BH. Solution studies of cellulose in lithium chloride and *N,N*-dimethylacetamide. *Macromolecules*, 1985, 18: 2394–2401
- 14 Conio G, Corazzo P, Bianchi E, Tealdi A, Citerri A. Phase equilibria of cellulose in *N,N*-dimethylacetamide/LiCl solutions. *J Polym Sci, Polym Lett Ed*, 1984, 22: 273–277
- 15 Dawsey TR, McCormick CL. The lithium chloride/dimethylacetamide solvent for cellulose: A literature review. *J Macromol Sci, Rev Macromol Chem Phys*, 1990, C30: 405–440
- 16 Röder T, Morgenstern B, Schelosky N, Glatter O. Solutions of cellulose in *N,N*-dimethylacetamide/lithium chloride studied by light scattering methods. *Polymer*, 2001, 42: 6765–6773
- 17 Ishii D, Tatsumi D, Matsumoto T. Effect of solvent exchange on the solid structure and dissolution behavior of cellulose. *Biomacromolecules*, 2003, 4: 1238–1243
- 18 Yanagisawa M, Isogai A. SEC-MALS-QELS study on the molecular conformation of cellulose in LiCl/amide solutions. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 1258–1265
- 19 Ramos LA, Assaf JM, El Seoud OA, Frollini E. Influence of the supramolecular structure and physicochemical properties of cellulose on its dissolution in a lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide solvent system. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 2638–2647
- 20 Aono H, Tatsumi D, Matsumoto T. Characterization of aggregate structure in mercerized cellulose/LiCl-DMAC solution using light scattering and rheological measurements. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 1311–1317
- 21 Henniges U, Kostic M, Borgards A, Rosenau T, Potthast A. Dissolution behavior of different celluloses. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 871–879
- 22 Ass BAP, Ciacco GT, Frollini E. Cellulose acetates from linters and sisal: Correlation between synthesis conditions in DMAC/LiCl and product properties. *Bioresource Technol*, 2006, 97: 1696–1702
- 23 Ass BAP, Belgacem MN, Frollini E. Mercerized linters cellulose: Characterization and acetylation in *N,N*-dimethylacetamide/lithium chloride. *Carbohydr Polym*, 2006, 63: 19–29
- 24 Ramos LA, Morgado DL, El Seoud OA, da Silva VC, Frollini E. Acetylation of cellulose in LiCl-*N,N*-dimethylacetamide: First report on the correlation between the reaction efficiency and the aggregation number of dissolved cellulose. *Cellulose*, 2011, 18: 385–392
- 25 de Marco Lima G, Sierakowski MR, Faria-Tischer PCS, Tischer CA. Characterisation of bacterial cellulose partly acetylated by dimethylacetamide/lithium chloride. *Mater Sci Eng C*, 2011, 31: 190–197
- 26 Hon DNS, Yan H. Cellulose furoate. I. Synthesis in homogeneous and heterogeneous systems. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81: 2649–2655
- 27 Yan H, Hon DNS. Cellulose furoate. III. Properties and applications. *J Appl Polym Sci*, 2001, 82: 253–257
- 28 Zhang K, Brendler E, Geissler A, Fischer S. Synthesis and spectroscopic analysis of cellulose sulfates with regulable total degrees of substitution and sulfation patterns via ¹³C NMR and FT-Raman spectroscopy. *Polymer*, 2011, 52: 26–32
- 29 Mayumi A, Kitaoka T, Wariishi H. Partial substitution of cellulose by ring-opening esterification of cyclic esters in a homogeneous system. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102: 4358–4364
- 30 Chadlia A, Farouk MM. Rapid homogeneous esterification of cellulose extracted from *Psidonia* induced by microwave irradiation. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119: 3372–3381
- 31 Satgé C, Verneuil B, Branland P, Granet R, Krausz P, Rozier J, Petit C. Rapid homogeneous esterification of cellulose induced by microwave irradiation. *Carbohydr Polym*, 2002, 49: 373–376
- 32 Satgé C, Granet R, Verneuil B, Branland P, Krausz P. Synthesis and properties of biodegradable plastic films obtained by microwave-assisted cellulose acylation in homogeneous phase. *C R Chimie*, 2004, 7: 135–142
- 33 Joly N, Granet R, Branland P, Verneuil B, Krausz P. New methods for acylation of pure and sawdust-extracted cellulose by fatty acid derivatives – Thermal and mechanical analyses of cellulose-based plastic films. *J Appl Polym Sci*, 2005, 97: 1266–1278

- 34 Crépy L, Chaveriat L, Banoub J, Martin P, Joly N. Synthesis of cellulose fatty esters as plastics — Influence of the degree of substitution and the fatty chain length on mechanical properties. *ChemSusChem*, 2009, 2: 165–170
- 35 Crépy L, Miri V, Joly N, Martin P, Lefebvre J-M. Effect of side chain length on structure and thermomechanical properties of fully substituted cellulose fatty esters. *Carbohydr Polym*, 2011, 83: 1812–1820
- 36 Hassan ML, Moorefield CN, Kotta K, Newkome GR. Regioselective combinatorial synthesis, characterization, and physical properties of dendronized cellulose. *Polymer*, 2005, 46: 8947–8955
- 37 Heinze T, Pohl M, Schaller J, Meister F. Novel bulky esters of cellulose. *Macromol Biosci*, 2007, 7: 1225–1231
- 38 Pohl M, Schaller J, Meister F, Heinze T. Novel bulky esters of biopolymers: Dendritic cellulose. *Macromol Symp*, 2008, 262: 119–128
- 39 Liebert T, Heinze T. Tailored cellulose esters: Synthesis and structure determination. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 333–340
- 40 Xu D, Li B, Tate C, Edgar KJ. Studies on regioselective acylation of cellulose with bulky acid chlorides. *Cellulose*, 2011, 18: 405–419
- 41 Das P, Saikia CN. Homogeneous graft copolymerization of acrylonitrile onto high α -cellulose in a dimethyl acetamide and lithium chloride solvent system. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 630–637
- 42 Yue Z, Cowie JMG. Synthesis and characterization of ion conducting cellulose esters with PEO side chains. *Polymer*, 2002, 43: 4453–4460
- 43 Yan L, Ishihara K. Graft copolymerization of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine to cellulose in homogeneous media using atom transfer radical polymerization for providing new hemocompatible coating materials. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 3306–3313
- 44 Hiltunen MS, Raulab J, LiisaMaunua S. Tailoring of water-soluble cellulose-*g*-copolymers in homogeneous medium using single-electron-transfer living radical polymerization. *Polym Int*, 2011, 60: 1370–1379
- 45 Zhong JF, Chai XS, Fu SY. Homogeneous grafting poly(methyl methacrylate) on cellulose by atom transfer radical polymerization. *Carbohydr Polym*, 2012, 87: 1869–1873
- 46 Ifuku S, Kamitakahara H, Takano T, Tanaka F, Nakatsubo F. Preparation of 6-*O*-(4-alkoxytrityl)celluloses and their properties. *Org Biomol Chem*, 2004, 2: 402–407
- 47 Chang S, Condon B, Edwards JV. Preparation and characterization of aminobenzyl cellulose by two step synthesis from native cellulose. *Fiber Polym*, 2010, 11: 1101–1105
- 48 Heinze T, Dicke R, Koschella A, Kull AH, Kloth E-A, Koch W. Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 627–631
- 49 Köhler S, Heinze T. New solvents for cellulose: Dimethyl sulfoxide/ammonium fluorides. *Macromol Biosci*, 2007, 7: 307–314
- 50 Östlund Å, Lundberg D, Nordstierna L, Holmberg K, Nydén M. Dissolution and gelation of cellulose in TBAF/DMSO solutions: The roles of fluoride ions and water. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 2401–2407
- 51 Ciacco GT, Liebert TF, Frollini E, Heinze T. Application of the solvent dimethyl sulfoxide tetrabutyl-ammonium fluoride trihydrate as reaction medium for the homogeneous acylation of Sisal cellulose. *Cellulose*, 2003, 10: 125–132
- 52 Heinze T, Liebert TF, Pfeiffer KS, Hussain MA. Unconventional cellulose esters: Synthesis, characterization and structure-property relations. *Cellulose*, 2003, 10: 283–296
- 53 Ass BAP, Frollini E, Heinze T. Studies on the homogeneous acetylation of cellulose in the novel solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate. *Macromol Biosci*, 2004, 4: 1008–1013
- 54 Hussain MA, Liebert T, Heinze T. Acylation of cellulose with *N,N'*-carbonyldiimidazole-activated acids in the novel solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 916–920
- 55 Nagel MCV, Heinze T. Esterification of cellulose with acyl-1*H*-benzotriazole. *Polym Bull*, 2010, 65: 873–881
- 56 Hasani MM, Westman G. New coupling reagents for homogeneous esterification of cellulose. *Cellulose*, 2007, 14: 347–356
- 57 Casarano R, Nawaz H, Possidonio S, da Silva VC, El Seoud OA. A convenient solvent system for cellulose dissolution and derivatization: Mechanistic aspects of the acylation of the biopolymer in tetraallylammonium fluoride/dimethyl sulfoxide. *Carbohydr Polym*, 2011, 86: 1395–1402
- 58 Liebert T, Heinze T. Exploitation of reactivity and selectivity in cellulose functionalization using unconventional media for the design of products showing new superstructures. *Biomacromolecules*, 2001, 2: 1124–1132
- 59 Ramos LA, Frollini E, Heinze T. Carboxymethylation of cellulose in the new solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride. *Carbohydr Polym*, 2005, 60: 259–267
- 60 Ramos LA, Frollini E, Koschella A, Heinze T. Benzylolation of cellulose in the solvent dimethylsulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate. *Cellulose*, 2005, 12: 607–619
- 61 Rohleder E, Heinze T. Comparison of benzyl celluloses synthesized in aqueous NaOH and dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride. *Macromol Symp*, 2010, 294-II: 107–116

- 62 Heinze T, Lincke T, Fenn D, Koschella A. Efficient allylation of cellulose in dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate. *Polym Bull*, 2008, 61: 1–9
- 63 Blanchard LA, Hancu D, Beckman EJ, Brennecke JF. Green processing using ionic liquids and CO₂. *Nature*, 1999, 399: 28–29
- 64 Wilkes JS. A short history of ionic liquids — From molten salts to neoteric solvents. *Green Chem*, 2002, 4: 73–80
- 65 Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD. Dissolution of cellulose with ionic liquids. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4974–4975
- 66 任强, 武进, 张军, 何嘉松, 过梅丽. 1-烯丙基-3-甲基咪唑室温离子液体的合成及其对纤维素溶解性能的初步研究. *高分子学报*, 2003, 3: 448–451
- 67 Erdmenger T, Haensch C, Hoogenboom R, Schubert US. Homogeneous tritylation of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Macromol Biosci*, 2007, 7: 440–445
- 68 Vitz J, Erdmenger T, Haensch C, Schubert US. Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids. *Green Chem*, 2009, 11: 417–424
- 69 Cao Y, Wu J, Zhang J, Li H, Zhang Y, He J. Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. *Chem Eng J*, 2009, 147: 13–21
- 70 Wu J, Zhang J, Zhang H, He J, Ren Q, Guo M. Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 266–268
- 71 Heinze T, Schwikal K, Barthel S. Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization. *Macromol Biosci*, 2005, 5: 520–525
- 72 Barthel S, Heinze T. Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids. *Green Chem*, 2006, 8: 301–306
- 73 Schlüter K, Schmauder H-P, Dorn S, Heinze T. Efficient homogeneous chemical modification of bacterial cellulose in the ionic liquid 1-N-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1670–1676
- 74 Cao Y, Wu J, Meng T, Zhang J, He J, Li H, Zhang Y. Acetone-soluble cellulose acetates prepared by one-step homogeneous acetylation of cornhusk cellulose in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl). *Carbohydr Polym*, 2007, 69: 665–672
- 75 Cao Y, Zhang J, He J, Li H, Zhang Y. Homogeneous acetylation of cellulose at relatively high concentrations in an ionic liquid. *Chin J Chem Eng*, 2010, 18: 515–522
- 76 Köhler S, Liebert T, Schöbitz M, Schaller J, Meister F, Günther W, Heinze T. Interactions of ionic liquids with polysaccharides 1. Unexpected acetylation of cellulose with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 2311–2317
- 77 Schöbitz M, Meister F, Heinze T. Unconventional reactivity of cellulose dissolved in ionic liquids. *Macromol Symp*, 2009, 280: 102–111
- 78 Cao Y, Li H, Zhang J. Homogeneous synthesis and characterization of cellulose acetate butyrate (CAB) in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl) ionic liquid. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 7808–7814
- 79 Huang K, Wang B, Cao Y, Li H, Wang J, Lin W, Mu C, Liao D. Homogeneous preparation of cellulose acetate propionate (CAP) and cellulose acetate butyrate (CAB) from sugarcane bagasse cellulose in ionic liquid. *J Agric Food Chem*, 2011, 59: 5376–5381
- 80 Köhler S, Heinze T. Efficient synthesis of cellulose furoates in 1-N-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Cellulose*, 2007, 14: 489–495
- 81 Liu CF, Sun RC, Zhang AP, Ren JL, Wang XA, Qin MH, Chao ZN, Luo W. Homogeneous modification of sugarcane bagasse cellulose with succinic anhydride using a ionic liquid as reaction medium. *Carbohydr Res*, 2007, 342: 919–926
- 82 Liu CF, Sun RC, Zhang AP, Ren JL, Geng ZC. Structural and thermal characterization of sugarcane bagasse cellulose succinates prepared in ionic liquid. *Polym Degrad Stabil*, 2006, 91: 3040–3047
- 83 Li WY, Jin AX, Liu CF, Sun RC, Zhang AP, Kennedy JF. Homogeneous modification of cellulose with succinic anhydride in ionic liquid using 4-dimethylaminopyridine as a catalyst. *Carbohydr Polym*, 2009, 78: 389–395
- 84 Peng X, Ren J, Zhong L, Sun RC. Homogeneous synthesis of hemicellulosic succinates with high degree of substitution in ionic liquid. *Carbohydr Polym*, 2011, 86: 1768–1774
- 85 Liu CF, Sun RC, Zhang AP, Qin MH, Ren JL, Wang XA. Preparation and characterization of phthalated cellulose derivatives in room-temperature ionic liquid without catalysts. *J Agric Food Chem*, 2007, 55: 2399–2406
- 86 Zhang J, Wu J, Cao Y, Sang S, Zhang J, He J. Synthesis of cellulose benzoates under homogeneous conditions in an ionic liquid. *Cellulose*, 2009, 16: 299–308
- 87 Huang K, Xia J, Li M, Lian J, Yang X, Lin G. Homogeneous synthesis of cellulose stearates with different degrees of substitution in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Carbohydr Polym*, 2011, 83: 1631–1635
- 88 Wang ZM, Li L, Xiao KJ, Wu JY. Homogeneous sulfation of bagasse cellulose in an ionic liquid and anticoagulation activity. *Bioresource Technol*, 2009, 100: 1687–1690
- 89 Gericke M, Liebert T, Heinze T. Interaction of ionic liquids with polysaccharides, 8 – Synthesis of cellulose sulfates suitable for polyelectrolyte complex formation. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 343–353
- 90 Wang ZM, Xiao KJ, Li L, Wu JY. Molecular weight-dependent anticoagulation activity of sulfated cellulose derivatives. *Cellulose*, 2010,

17: 953–961

- 91 El Seoud OA, Marson GA, Ciacco GT, Frollini E. An efficient, one-pot acylation of cellulose under homogeneous reaction conditions. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 882–889
- 92 Takaragi A, Minoda M, Miyamoto T, Liu H, Zhang L. Reaction characteristics of cellulose in the LiCl/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone solvent system. *Cellulose*, 1999, 6: 93–102
- 93 Kosan B, Dorn S, Meister F, Heinze T. Preparation and subsequent shaping of cellulose acetates using ionic liquids. *Macromol Mater Eng*, 2010, 295: 676–681
- 94 Amarasekara AS, Owereh OS. Homogeneous phase synthesis of cellulose carbamate silica hybrid materials using 1-*N*-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid medium. *Carbohydr Polym*, 2009, 78: 635–638
- 95 Groth T, Wagenknecht W. Anticoagulant potential of regioselective derivatized cellulose. *Biomaterials*, 2001, 22: 2719–2729
- 96 Sui X, Yuan J, Zhou M, Zhang J, Yang H, Yuan W, Wei Y, Pan C. Synthesis of cellulose-graft-poly(*N,N*-dimethylamino-2-ethyl methacrylate) copolymers via homogeneous ATRP and their aggregates in aqueous media. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2615–2620
- 97 Meng T, Gao X, Zhang J, Yuan J, Zhang Y, He J. Graft copolymers prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) from cellulose. *Polymer*, 2009, 50: 447–454
- 98 Yan C, Zhang J, Lv Y, Yu J, Wu J, Zhang J, He J. Thermoplastic cellulose-graft-poly(L-lactide) copolymers homogeneously synthesized in an ionic liquid with 4-dimethylaminopyridine catalyst. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 2013–2018
- 99 Zhu J, Wang WT, Wan XL, Li B, Wang YZ. Green synthesis of a novel biodegradable copolymer base on cellulose and poly(*p*-dioxanone) in ionic liquid. *Carbohydr Polym*, 2009, 76: 139–144
- 100 Hao Y, Peng J, Li J, Zhai M, Wei G. An ionic liquid as reaction media for radiation-induced grafting of thermosensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) onto microcrystalline cellulose. *Carbohydr Polym*, 2009, 77: 779–784
- 101 Lin C, Zhan H, Liu M, Fu S, Huang L. Rapid homogeneous preparation of cellulose graft copolymer in BMIMCL under microwave irradiation. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118: 399–404
- 102 Gericke M, Liebert T, El Seoud OA, Heinze T. Tailored media for homogeneous cellulose chemistry: Ionic liquid/co-solvent mixtures. *Macromol Mater Eng*, 2011, 296: 483–493
- 103 Mikkola JP, Kirilin A, Tuuf JC, Pranovich A, Holmbom B, Kustov LM, Murzin D Y, Salmi T. Ultrasound enhancement of cellulose processing in ionic liquids: From dissolution towards functionalization. *Green Chem*, 2007, 9: 1229–1237
- 104 Köhler S, Liebert T, Heinze T, Vollmer A, Mischnick P, Möllmann E, Becker W. Interactions of ionic liquids with polysaccharides 9. Hydroxyalkylation of cellulose without additional inorganic bases. *Cellulose*, 2010, 17: 437–448
- 105 Mormann W, Wezstein M. Trimethylsilylation of cellulose in ionic liquids. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 369–375
- 106 Zhou J, Zhang L. The solubility of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Polym J*, 2000, 32: 866–870
- 107 Cai J, Zhang L. Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions. *Macromol Biosci*, 2005, 5: 539–548
- 108 Cai J, Zhang L, Liu S, Liu Y, Xu X, Chen X, Chu B, Guo X, Xu J, Cheng H, Han C, Kuga S. Dynamic self-assembly induced rapid dissolution of cellulose at low temperatures. *Macromolecules*, 2008, 41: 9345–9351
- 109 Cintrón MS. Professor Lina Zhang wins the 2011 Anselme Payen award of the Division of Cellulose and Renewable Materials. *Cellulose*, 2011, 18: 857–858
- 110 Cai J, Zhang L. Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 183–189
- 111 Cai J, Zhang L, Zhou J, Chen H, Jin H. Novel fibers prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1558–1562
- 112 Cai J, Zhang L, Zhou J, Qi H, Chen H, Kondo T, Chen X, Chu B. Multifilament fibers based on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution: Structure and properties. *Adv Mater*, 2007, 19: 821–825
- 113 Li R, Chang C, Zhou J, Zhang L, Li C. Primarily industrialized trial of novel fibers spun from cellulose dope in NaOH/urea aqueous solution. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 11380–11384
- 114 Zhou J, Zhang L, Cai J, Shu H. Cellulose microporous membranes prepared from NaOH/urea aqueous solution. *J Membr Sci*, 2002, 210: 77–90
- 115 Qi H, Cai J, Zhang L, Kuga S. Properties of films composed of cellulose nanowhiskers and a cellulose matrix regenerated from alkali/urea solution. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 1597–1602
- 116 Liu S, Zhou J, Zhang L, Guan J, Wang J. Synthesis and alignment of iron oxide nanoparticles in the regenerated cellulose film. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 2084–2089
- 117 Liu S, Zhang L, Zhou J, Xiang J, Sun J, Guan J. Fiber like Fe₂O₃ Macroporous nanomaterials fabricated by calcinating regenerate cellulose composite fibers. *Chem Mater*, 2008, 20: 3623–3628

- 118 Liu S, Zhang L, Zhou J. Structure and properties of cellulose/Fe₂O₃ nanoparticles composite fibers spun via a effective pathway. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 4538–4544
- 119 Qi H, Chang C, Zhang L. Properties and applications of biodegradable transparent and photoluminescent cellulose films prepared via a green process. *Green Chem*, 2009, 11: 177–184
- 120 Chang C, Zhang L. Novel hydrogels prepared via direct dissolution of chitin at low temperature: Structure and biocompatibility. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3865–3871
- 121 Shi X, Zhang L, Cai J, Cheng G, Zhang H, Li J, Wang X. A facile construction of supramolecular complex from polyaniline and cellulose in aqueous system. *Macromolecules*, 2011, 44: 4565–4568
- 122 Luo X, Liu S, Zhou J, Zhang L. *In situ* synthesis of Fe₃O₄ cellulose microspheres with magnetic-induced protein delivery. *J Mater Chem*, 2009, 19: 3538–3545
- 123 Zhou J, Zhang L, Deng Q, Wu X. Synthesis and characterization of cellulose derivatives prepared in NaOH/urea aqueous solutions. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 5911–5920
- 124 Ke H, Zhou J, Zhang L. Structure and physical properties of methylcellulose synthesized in NaOH/urea solution. *Polym Bull*, 2006, 56: 349–357
- 125 Zhou Q, Zhang L, Li M, Wu X, Cheng G. Homogeneous hydroxyethylation of cellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Polym Bull*, 2005, 53: 243–248
- 126 Zhou J, Qin Y, Liu S, Zhang L. Homogeneous synthesis of hydroxyethylcellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Macromol Biosci*, 2006, 6: 84–89
- 127 Zhou J, Li Q, Song Y, Zhang L, Lin X. A facile method for the homogeneous synthesis of cyanoethyl cellulose in NaOH/urea aqueous solutions. *Polym Chem*, 2010, 1: 1662–1668
- 128 Li MF, Sun SN, Xu F., Sun RC. Cold NaOH/urea aqueous dissolved cellulose for benzylation: Synthesis and characterization. *Eur Polym J*, 2011, 47: 1817–1826
- 129 Qi H, Liebert T, Meister F, Heinze T. Homogenous carboxymethylation of cellulose in the NaOH/urea aqueous solution. *React Funct Polym*, 2009, 69: 779–784
- 130 Song Y, Sun Y, Zhang X, Zhou J, Zhang L. Homogeneous quaternization of cellulose in NaOH/urea aqueous solutions as gene carriers. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2259–2264
- 131 Song Y, Zhou J, Zhang L, Wu X. Homogeneous modification of cellulose with acrylamide in NaOH/urea aqueous solutions. *Carbohydr Polym*, 2008, 73: 18–25
- 132 Song Y, Gan W, Li Q, Guo Y, Zhou J, Zhang L. Alkaline hydrolysis and flocculation properties of acrylamide-modified cellulose polyelectrolytes. *Carbohydr Polym*, 2011, 86: 171–176
- 133 Nagel MCV, Koschella A, Voiges K, Mischnick P, Heinze T. Homogeneous methylation of wood pulp cellulose dissolved in LiOH/urea/H₂O. *Eur Polym J*, 2010, 46: 1726–1735
- 134 Qi H, Liebert T, Meister F, Zhang L, Heinze T. Homogenous carboxymethylation of cellulose in the new alkaline solvent LiOH/urea aqueous solution. *Macromol Symp*, 2010, 294-II: 125–132
- 135 Li Q, Wu P, Zhou J, Zhang L. Structure and solution properties of cyanoethyl celluloses synthesized in LiOH/urea aqueous solution. *Cellulose*, 2012, 19: 161–169
- 136 Liu H, Zhang L, Takaragi A, Miyamoto T. Water solubility of regioselectively 2,3-O-substituted carboxymethylcellulose. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18: 921–925
- 137 Klug ED. Sodium carboxymethylcellulose. In: Mank HF, Gaylond NG, Eds. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York: Interscience Publishers, 1965, 3: 520–539
- 138 Heinze T, Liebert T, Klüfers P, Meister F. Carboxymethylation of cellulose in unconventional media. *Cellulose*, 1999, 6: 153–165
- 139 Liebert T, Heinze T. Synthesis path versus distribution of functional groups in cellulose esters. *Macromol Symp*, 1998, 130: 271–283
- 140 Rohleder E, Heinze T. Comparison of benzyl celluloses synthesized in aqueous NaOH and dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride. *Macromol Symp*, 2010, 294: 107–116
- 141 Jia S, Fei J, Zhou J, Chen X, Meng J. Direct electrochemistry of hemoglobin entrapped in cyanoethyl cellulose film and its electrocatalysis to nitric oxide. *Biosens Bioelectron*, 2009, 24: 3049–3054
- 142 Song Y, Zhang J, Gan W, Zhou J, Zhang L. Flocculation properties and antimicrobial activities of quaternized celluloses synthesized in NaOH/urea aqueous solution. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 1242–1246
- 143 Song Y, Wang H, Zeng X, Sun Y, Zhang X, Zhou J, Zhang L. Effect of molecular weight and degree of substitution of quaternized cellulose on the efficiency of gene transfection. *Bioconjugate Chem*, 2010, 21: 1271–1279

- 144 Song Y, Zhou J, Li Q, Guo Y, Zhang L. Preparation and characterization of quaternized cellulose nanoparticles as protein carriers. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 857–863
- 145 Chang C, He M, Zhou J, Zhang L. Swelling behaviors of pH- and salt-responsive cellulose-based hydrogels. *Macromolecules*, 2011, 44: 1642–1648
- 146 Tamai N, Tatsumi D, Matsumoto T. Rheological properties and molecular structure of tunicate cellulose in LiCl/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 422–432
- 147 Yanagisawa M, Shibata I, Isogai A. SEC-MALLS analysis of cellulose using LiCl/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone as an eluent. *Cellulose*, 2004, 11: 169–176
- 148 Yanagisawa M, Shibata I, Isogai A. SEC-MALLS analysis of softwood kraft pulp using LiCl/1,3-dimethyl-2-imidazolidinone as an eluent. *Cellulose*, 2005, 12: 151–158
- 149 Ishii D, Isogai A. The residual amide content of cellulose sequentially solvent-exchanged and then vacuum-dried. *Cellulose*, 2008, 15: 547–553
- 150 Yoshida Y, Isogai A. Thermal and liquid crystalline properties of cellulose β -ketoesters prepared by homogeneous reaction with ketene dimers. *Cellulose*, 2006, 13: 637–645
- 151 Yoshida Y, Isogai A. Preparation and characterization of cellulose β -ketoesters prepared by homogeneous reaction with alkylketene dimers: Comparison with cellulose/fatty acid esters. *Cellulose*, 2007, 14: 481–488
- 152 Yoshida Y, Isogai A, Tsujii Y. Structural analysis of polymer-brush-type cellulose β -ketoesters by molecular dynamics simulation. *Cellulose*, 2008, 15: 651–658
- 153 Zarth CSP, Koschella A, Pfeifer A, Dorn S, Heinze T. Synthesis and characterization of novel amino cellulose esters. *Cellulose*, 2011, 18: 1315–1325
- 154 Fischer S, Thümmler K, Pfeiffer K, Liebert T, Heinze T. Evaluation of molten inorganic salt hydrates as reaction medium for the derivatization of cellulose. *Cellulose*, 2002, 9: 293–300
- 155 Köhler S, Liebert T, Heinze T. Ammonium-based cellulose solvents suitable for homogeneous etherification. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 836–841

Progress on homogeneously chemical modification of cellulose

ZHOU JinPing, GAN WeiPing, ZHANG LiNa*

Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072, China

*Corresponding author (email: lnzhang@public.wh.hb.cn)

Abstract: Cellulose, as an environmentally friendly renewable resource, has received more and more attention. It has been investigated extensively by both academic and industrial researchers Because of the depletion of oil resources, the increasing pollution of the environment and the urgent need for sustainable development. Based on the unique structure and reactivity of cellulose, chemical modifications play dominant roles in improving the overall utilization of this bioresource. Cellulose derivatives have been found in numerous applications in a variety of fields, including the paper and textile, food, cosmetics, chemical, and pharmaceutical industries. Moreover, homogeneous modification of cellulose has been one focus of cellulose research for a long time. In this review, research development of chemical modification of cellulose in the homogeneously systems in the recent 10 years was summarized and 155 references were cited. Esterification, etherification and graft copolymerization of cellulose in LiCl/*N,N*-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide/terabutylammonium fluoride, ionic liquids, and NaOH/urea aqueous solutions have been described in detail.

Keywords: cellulose, chemical modification, homogeneously reaction medium