

纤维素基功能材料的研究进展

康宏亮¹, 刘瑞刚^{1*}, 黄 勇^{1,2}

(1. 高分子物理与化学实验室, 北京分子科学国家实验室, 中国科学院化学研究所, 北京 100190;

2. 工程塑料国家工程研究中心, 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

摘要:纤维素是自然界中最为丰富的可再生天然高分子材料, 价格低廉, 可生物降解, 是最有潜力的绿色材料之一。纤维素分子链上含有大量羟基, 形成分子间与分子内强烈的氢键网络, 使得纤维素难于溶解在普通的溶剂中, 难于加工, 极大地限制了它的广泛应用。本文从纤维素的衍生物、接枝共聚物及凝胶的制备三方面, 介绍了纤维素基功能材料的研究进展情况。通过化学改性的方法, 减弱了纤维素分子间的氢键作用, 得到结构与功能多样的纤维素材料, 拓宽了纤维素的应用领域。

关键词:纤维素; 功能材料; 衍生物; 接枝共聚物; 凝胶

纤维素是世界上贮量最丰富的生物质资源之一, 由 CO_2 和 H_2O 通过光合作用形成, 又可以通过生物降解为 CO_2 和 H_2O , 来源于自然又回归自然, 是最有潜力的绿色材料^[1]。纤维素分子是由 D -葡萄糖单元通过 $\beta(1\rightarrow4)$ 糖苷键连接而成的大分子, 其中每个 βD -吡喃葡萄糖单元都有两个仲羟基和一个伯羟基(见图 1)。这些羟基彼此之间相互作用形成了分子间和分子内的氢键, 从而阻碍纤维素分子链以苷键为中心的自由旋转, 使得纤维素的刚性大大增强, 因此纤维素一般采取一种较为伸直的螺旋链构象^[2, 3]。纤维素不能熔融, 也不能溶解在常规溶剂中^[4], 从而极大地限制了纤维素的广泛应用。

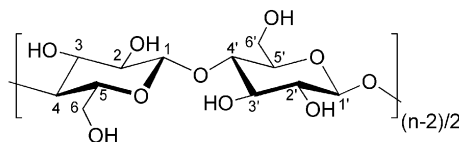


图 1 纤维素的结构

Figure 1 The chemical structure of cellulose

近年来随着全球环境污染日益加重、石油能源的日渐减少等问题的出现, 对可再生、可生物降解新材料需求日益剧增, 性能也要求越来越高。因此, 纤维素作为一种绿色可再生资源成为了人们关注的焦点^[5~13]。对纤维素研究与利用, 获得高附加值, 符合全球经济、能源和新材料发展, 更符合我国可再生资源战略需要^[14]。

目前对纤维素的研究主要集中在以下几方面: (1) 寻找环境友好的溶剂体系, 对纤维素溶液进行直接的加工; (2) 利用纤维素的易降解特性, 通过生物酶或化学催化剂进行定向分解, 发展非石油化学; (3) 利用化学反应, 减弱纤维素分子之间的氢键作用, 制备可以溶解在普通溶剂中的纤维素衍生物或纤维素接枝共聚物, 制备种类不同的纤维素基功能材料。

本文主要从纤维素衍生物、接枝共聚物、凝胶的制备三方面来介绍纤维素基功能材料的研究进展。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.008

收稿: 2016-05-20; 修回: 2016-07-25;

基金项目: 国家自然科学基金项目(21274154, 51473174, 51373191);

作者简介: 康宏亮(1979—), 女, 理学博士, 现为中国科学院化学研究所副研究员, 主要从事天然高分子的功能化及复合材料研究;

* 通讯联系人, Tel: 010-82618573; E-mail: rgliu@iccas.ac.cn.

1 纤维素衍生物

纤维素衍生物是利用纤维素分子链上各个葡萄糖单元中含有的三个相对活泼羟基进行化学反应,引入新的取代基。新取代基降低了纤维素分子内与分子间的氢键作用,使得纤维素衍生物可以溶解在各种不同溶剂中^[15]。纤维素酯和纤维素醚是两类常见的纤维素衍生物,其中纤维素酯类主要包括硝酸纤维素和醋酸纤维素等;纤维素醚主要包括甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素等。结构式如图 2 所示。

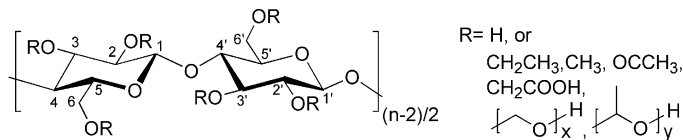


图 2 常用的纤维素衍生物的结构

Figure 2 The chemical structures of the common cellulose derivatives

工业中,绝大多数纤维素衍生物都是在多相介质中制得的,该反应只是局限于纤维素的表面和纤维素的无定形区。多相反应有很多不足,如取代不均匀、产率低、副产物多,并且纤维素原料及纤维素衍生物表征也极为复杂。随着对纤维素在各种溶剂体系中的溶解机理和新溶剂体系应用方面有了新的认识和突破后^[16, 17],加速了纤维素在溶剂体系中均相反应的研究。纤维素上的羟基可与酸反应生成纤维素酯,与烷基化试剂反应生成纤维素醚。纤维素均相反应溶剂包括 *N,N*-二甲基乙酰胺/氯化锂(DMAc/LiCl)^[18, 19]、二甲亚砜/四丁基氟化胺三水合物(DMSO/TBAF·3H₂O)^[20, 21]、熔融盐水合物 LiClO₄·H₂O 和 LiSCN·2H₂O^[22~24],但是这些溶剂毒性大、昂贵、难于回收,在反应过程中产生副反应且不稳定。研制环境友好型溶剂体系,成为制备纤维素衍生物的迫切需要。自 Rogers 等^[25]首次尝试将离子液体作为纤维素溶剂,用于纤维素的溶解与再生,离子液体应用于溶解纤维素的研究开始引起人们的广泛关注和重视。离子液体是一种由体积较大的不对称有机阳离子和体积较小的无机/有机阴离子组成在室温下呈熔融态的盐,具有优异的溶解性、热稳定性、化学惰性、强极性、不挥发、难氧化和可设计等性能。在离子液体中已经成功进行了纤维素的均相酰化和酯化反应等。在离子液体中制备的醋酸纤维素具有高取代度的特点^[26~30]。纤维素在离子液体中的酯化反应无需催化剂,反应速度快,取代度可控^[20, 29, 31~40]。碱脲低温水溶液体系以其价格低廉的特点受到了广泛的关注^[41, 42]。NaOH/尿素和 LiOH/尿素水溶液是进行醚化反应的优异溶剂。很多的纤维素醚都可以在这些溶剂体系中完成,如甲基纤维素^[43, 44]、氰乙基纤维素^[45, 46]、羟乙基纤维素^[47]、3-烯丙氧基-2-羟丙基纤维素^[48]、羧甲基纤维素^[49, 50]、纤维素季铵盐^[51, 52]等。但该溶剂体系只能溶解低分子量的纤维素。

纤维素羟基的区域选择性反应是纤维素衍生物合成中极具挑战性的工作。依据纤维素 C2、C3、C6 位上羟基的反应活性不同,通过选择合适的保护基团,能够合成含有区域选择性取代基的纤维素衍生物。由于取代基具有区域选择性的特点,使得纤维素衍生物显示独特的性能^[53]。目前比较有效的保护基团包括三苯基氯甲烷、二甲基己基氯化烷、对甲苯磺酰氯等。三苯基氯硅烷由于位阻作用优先同纤维素上 O-6 位置的氢反应,由此可以制备取代基在 O-2/3 位置的纤维素衍生物(如图 3 所示)。二甲基己基氯化烷是比三苯基氯硅烷更加高效的保护基团,在通过纤维素溶胀进行的非均相反应中,二甲基己基氯化烷只与 O-6 位置的氢反应;而在均相反应中,二甲基己基氯化烷能够与 O-6/2 位置的氢反应,因此可以制备种类更加丰富的具有立体选择性的纤维素衍生物(见图 3)。对甲苯磺酰氯是在纤维素酯化反应中最广泛使用的化合物,它不但能够作为保护基团,而且还是较好的离去基团,用于合成取代基在 C-6 位置的新型纤维素衍生物,如图 4 所示。Edgar 等已经详细介绍了制备纤维素醚和酯的立体选择性反应^[53]。近来,通过在 C-6 位置部分的取代溴/叠氮化,然后同末端含有炔基基团分子反应,用于制备多种纤维素衍

生物^[54]。如何精确地控制取代基在纤维素葡萄糖单元以及分子链上的位置,以及如何分析取代基是目前研究的难点和重点,也是深入理解结构与性能之间关系的基础。

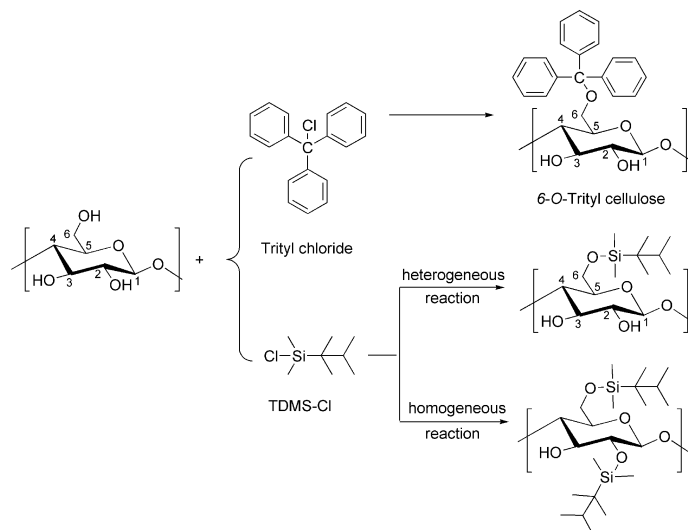


图 3 三苯基氯甲烷和二甲基己基氯硅烷用作纤维素衍生化反应保护基的反应^[53]

Figure 3 Derivations of cellulose using triphenylmethyl chloride and dimethyl hexyl chlorosilane as the protecting groups^[53]

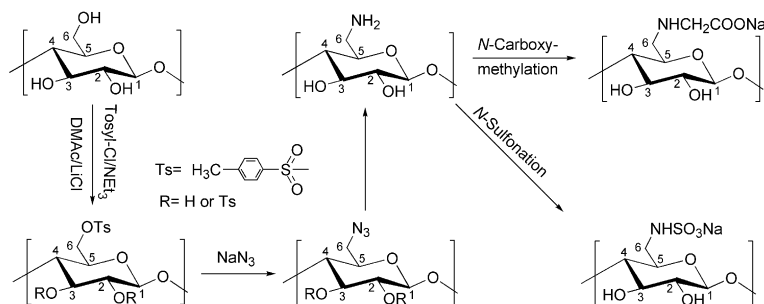


图 4 对甲苯磺酰氯用作保护基的反应以及 C-6 取代纤维素衍生物的制备^[53]

Figure 4 The chemical reactions using *p*-toluene sulfonyl chloride as the protecting group and the preparation of the cellulose derivatives with the substituting reaction at C-6 position^[53]

纤维素衍生物有很多用途,除了传统的食品、涂料、药物等领域用作助剂外,还能够用于基因载体、凝胶体、手性分离与识别、光活性物质、抗氧化剂等。除了合成新型的纤维素衍生物,纤维素衍生物还可以作为结构单元,制备新型结构与性能的纤维素功能材料。纤维素衍生物可以合成与稳定金属纳米粒子,制备杂化材料。纤维素稳定的金属纳米粒子可以用作氨基酸的检测、蛋白质和药物的载体、水处理中的催化剂等。例如,羧甲基纤维素/金纳米杂化材料^[55]具有可逆的 pH 诱导的变色响应性,可以作为比色传感器用于半胱氨酸的检测^[56]。酰胺脲基纤维素稳定的金纳米颗粒,能够在全 pH 范围内稳定分散,在催化、生物技术、医药等多个领域有潜在的应用价值^[57]。通过亲核取代反应,可以在羟丙基纤维素分子链上引入巯基基团^[58]。巯基羟丙基纤维素溶液在 45℃ 下可以发生自组装,然后通过氧化巯基形成二硫键制备形成纳米凝胶。此纳米凝胶具有热响应特性及氧化还原反应特性,温度分别在 25 和 45℃ 交替变化下,凝胶的尺寸在 70nm 和 90nm 之间可逆变化。通过缩合剂 *N,N'*-二环己基碳二亚胺(DCC),可以将羟丙基纤维素上的羟基同含有羧基基团的偶氮苯化合物或螺吡喃化合物进行反应,合成含有光响应基团的纤维素衍生物^[59,60]。偶氮苯羟丙基纤维素 Azo-HPC 其 THF 溶液及固体膜在紫外光及可见光照射下都显示了可逆的顺反异构转变。通过这种可逆的顺反异构转变能够改变固体膜的润湿性,通过调节偶氮苯

羟丙基纤维素中偶氮苯的取代度,能够调整接触角的变化幅度,如图 5 所示^[59]。螺吡喃羟丙基纤维素 SP-HPC 由于螺吡喃 SP 基团的疏水性,使得 SP-HPC 在水溶液中自组装为球形胶束。SP-HPC 胶束显示了光响应性,闭环形式的 SP 吸收紫外光转变为开环形式部花菁式 MC,MC 的大共轭结构导致基团间发生更紧密的堆叠,促使球形胶束收缩。溶液中的 SP-HPC 显示了快速可逆的紫外光响应特性。SP-HPC 固体膜显示了可逆的紫外光响应性,但是 MC 转化为 SP 的光响应速度比由 SP 吸收能量转化为 MC 的速度慢得多,如图 6 所示^[60]。

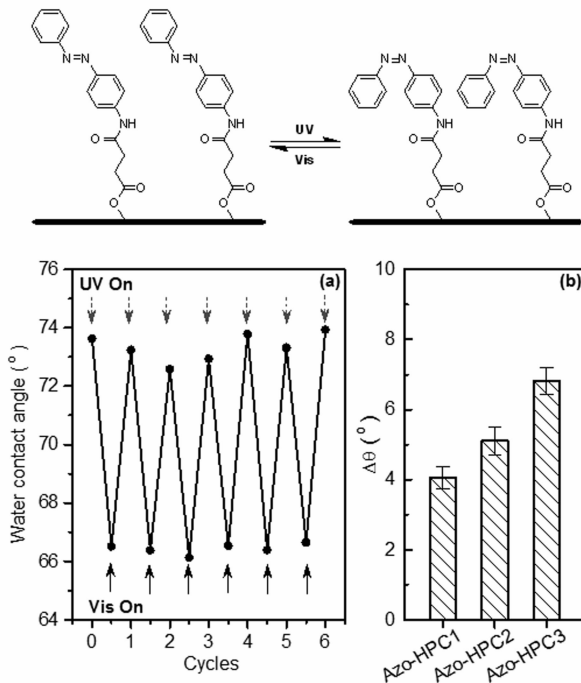


图 5 偶氮苯羟丙基纤维素膜的光响应性:

(a) 在 UV 光(波长 365nm)照射下 20min 及可见光(波长 >420nm)照射下 25min 交替变化后膜的接触角变化;

(b) 偶氮苯羟丙基纤维素膜在(a)环境下接触角的变化值^[59]

Figure 5 Photoresponsibility of azobenzene hydroxypropyl cellulose membrane: (a) The changes of the contact angle of the azo-HPC3 film over several cycles of irradiation with UV light ($\lambda=365\text{nm}$) for 20min and subsequently with visible light ($\lambda>420\text{nm}$) for 25min; (b) The variation of the contact angle ($\Delta\theta$) of the azo-HPCs upon irradiation by UV and subsequently by visible light under the conditions of (a)^[59]

通过叠氮-炔烃环加成的“点击”化学合成含有二茂铁基团的纤维素衍生物 HPC-Fc^[61],显示了可逆的氧化还原反应特性,能够作为电极材料在电极与酶之间进行电子的传输。将 HPC-Fc 和辣根过氧化物酶(HRP)混合涂敷到电极表面制作的生物传感器,能够用于 H_2O_2 的检测,线性检测范围 $0.1\mu\text{M} \sim 8\mu\text{M}$,灵敏度 $4.21\text{nA}/\mu\text{M}$,如图 7 所示。同其它文献中报道的 HRP 酶电极相比,具有灵敏度高、反应快速、检测线低、稳定可重复使用等特点。研究还表明,纤维素衍生物 HPC-Fc 提供的亲水微环境能够稳定或增强酶的活性。

2 纤维素接枝共聚物

在最近的 20 年间,活性可控自由基聚合技术^[62],如原子转移自由基聚合(ATRP)^[62~67]、可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)^[68, 69]、氮氧稳定的自由基聚合(NMP)^[70]以及最近发展的单电子转移-活性自由基聚合(SET-LRP)^[71, 72]等在聚合物合成领域呈现快速发展的态势。特别是原子转移自由基聚合反应,该反应条件温和、适用于多种单体,已经广泛地用作合成不同种类、不同结构以及不同功能的聚合物。有

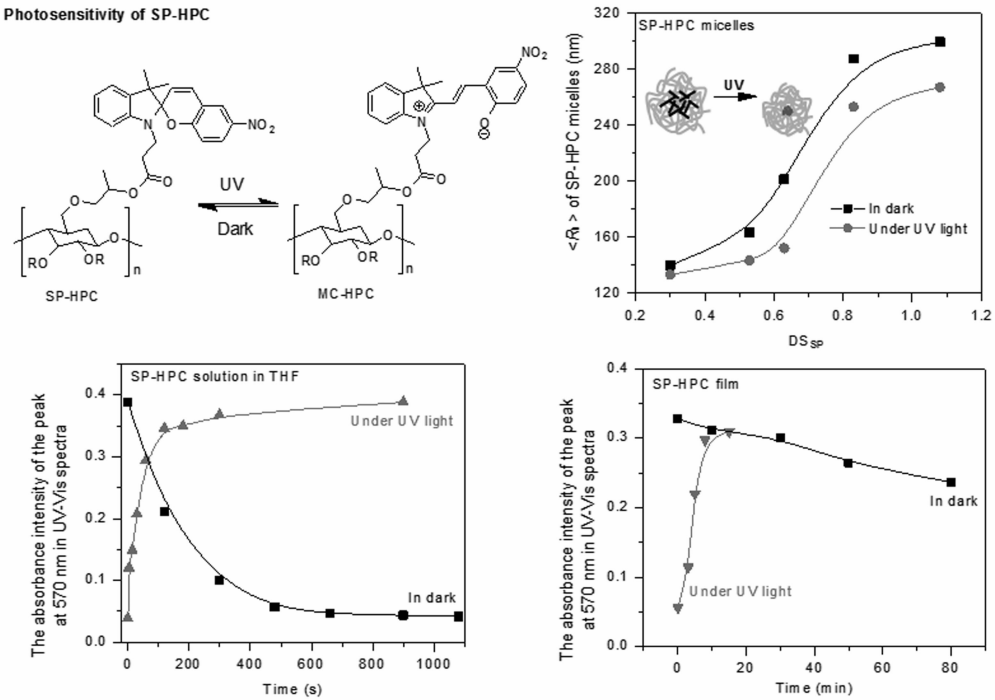


图 6 螺吡喃羟丙基纤维素溶液、胶束及薄膜的光响应性

Figure 6 Photo responsibility of the solution, micelle and membrane of spiropyran hydroxypropyl cellulose

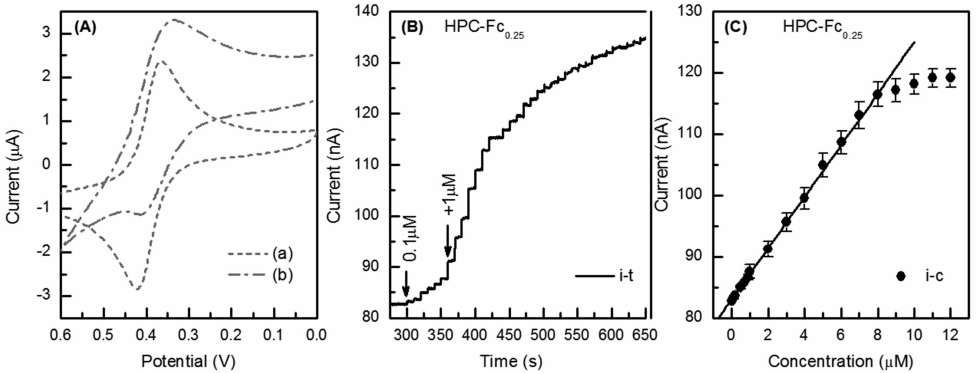


图 7 (A)HPC-Fc/HRP 电极的循环伏安曲线(扫描速率 100mV/s,pH 7.0 的磷酸缓冲液 100mM)在不加(a)和加(b) H_2O_2 的情况下;(B)在磷酸缓冲液中持续加入 H_2O_2 时 HPC-Fc_{0.25}/HRP 电极的电流-时间曲线(应用电压 0.35V,pH 7.0 的磷酸缓冲液 100mM);(C)电流- H_2O_2 浓度的关系曲线^[61]

Figure 7 (A) Cyclic voltammograms of HPC-Fc/HRP electrode at 100mV/s in 100mM PBS at pH 7.0, in the absence (a) and presence (b) of H_2O_2 ; (B) Current-time curve obtained at a HPC-Fc_{0.25}/HRP film electrode upon successive addition of H_2O_2 solution to 100mM PBS (pH 7.0) with an applied potential of 0.35 V; (C) Calibrated curve of the biosensor with successive addition of H_2O_2 ^[61]

关纤维素活性可控自由基接枝聚合反应我们已经在综述文章中进行了详细介绍^[73]。长期以来,我们课题组致力于以纤维素衍生物为主要的结构单元,依据功能材料的性能来进行结构设计,利用纤维素衍生物上羟基的化学反应,采用 ATRP,构筑多种新型结构与功能的纤维素材料,拓宽纤维素的应用领域。应用 ATRP 的方法制备纤维素接枝共聚物的主要反应过程如图 8 所示:首先通过酯化反应将引发剂基团引入到纤维素分子链上,制备大分子引发剂,然后在合适的催化剂和溶剂体系下,引发乙烯基单体的聚

合。此 ATRP 不止局限于溶液中的均相反应,还可以拓展应用到纤维素材料的表面改性。

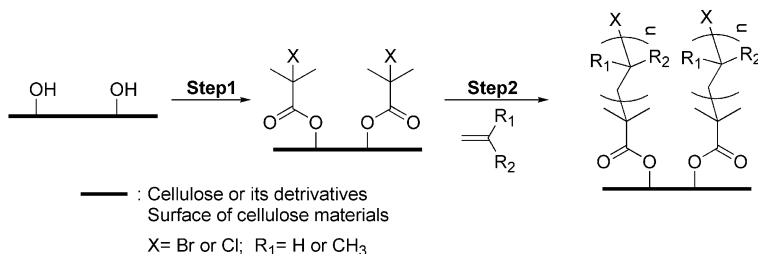


图 8 纤维素或纤维素衍生物的 ATRP 反应过程^[73]

Figure 8 ATRP reaction processes of cellulose and its derivatives^[73]

纤维素主链和聚合物支链化学结构和性能的不同,赋予纤维素接枝共聚物多功能性,如亲疏水性、双亲性、环境刺激响应性、聚电解质性等。在不同的溶剂环境以及外界刺激环境下,纤维素接枝共聚物能够发生丰富的自组装行为,形成结构多样的组装体^[74~81]。

如图 9 所示,以乙基纤维素为主链的接枝共聚物依据支链聚合物的性质,在不同的环境中能够自组装为不同结构的胶束。由于丙酮是乙基纤维素的良溶剂,EC-*g*-PS 能够在丙酮中自组装为单分子胶束,是以 PS 为核 EC 为壳的核壳胶束。胶束的尺寸随着接枝共聚物的浓度和支链 PS 的长度增加而增加。在较高的聚合物浓度时,EC-*g*-PS 能够自组装为多分子胶束结构 (Mode-11, 12)^[82]。EC-*g*-PHEMA 接枝共聚物在水溶液中显示了不同的自组装行为^[83]。疏水性的 EC 主链发生塌缩形成核,亲水性的支链 PHEMA 在核周围用于稳定胶束 (Mode-21)。EC-*g*-PAA 接枝共聚物依据支链聚合物的密度和长度,显示了多样的自组装行为^[84]。低支链密度情况下,长支链和短支链的接枝共聚物在水中分别自组装为单分子和多分子的球形胶束,疏水的主链 EC 塌缩形成核,亲水的支链 PAA 形成壳;而对于高支链密度情况下,在甲醇溶液中,接枝聚合物分子发生构象转变,从缠绕状转变为直线棒状链^[85] (Mode-31)。双亲性的 EC-*g*-P(PEGMA) 接枝共聚物能够在水溶液中自组装为以疏水 EC 为核、亲水的 P(PEGMA) 为壳的球形胶束 (Mode-21)^[75],胶束的尺寸随着支链 P(PEGMA) 长度的增加而增加。支链 P(PEGMA) 又显示了温度刺激响应特性,最低临界溶液温度 (LCST) 在 65℃。当温度高于 LCST 时,胶束进一步聚集 (Mode-22);当温度降到 LCST 以下时,聚集的胶束体又解聚为单一胶束,这一过程是完全可逆的。具有 pH 刺激响应特性的 EC-*g*-PDEAEMA 接枝共聚物能够在酸性溶液中自组装为以疏水 EC 为核、质子化的 PDEAEMA 为壳的球形胶束结构^[76],pH 6.0 时,胶束收缩变小 (Mode-23),而 pH>6.9 时,胶束进一步聚集 (Mode-22)。

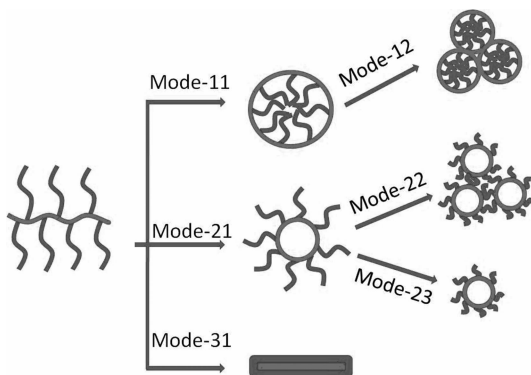


图 9 纤维素接枝共聚物自组装示意图^[73]

Figure 9 The scheme of the self-assembly behaviors of cellulose graft copolymers^[73]

以 HPC 为主链的纤维素接枝共聚物 HPC-*g*-PDMAEMA^[78] 和 HPC-*g*-P4VP^[79] 具有温度和 pH 多

重刺激响应特性。主链 HPC 是温度敏感型聚合物,支链 PDMAEMA 或 P4VP 聚合物是 pH 敏感型聚合物。如纤维素接枝共聚物 $\text{HPC}_{0.1}\text{-g-PDMAEMA}_{20}$,在高 pH 值时,支链 PDMAEMA 去质子化,使得接枝聚合物的 LCST 降低。在 pH 3.0 时,升高温度,主链 HPC 首先塌缩形成胶束的核,质子化的 PDMAEMA 支链稳定胶束;在 pH 8.1 时,升高温度,主链和支链都发生塌缩,形成不稳定的聚集体结构;在 pH 12.3 时,支链 PDMAEMA 首先去质子化塌缩为胶束的核,HPC 用于稳定胶束,当升高温度后,HPC 进一步塌缩,胶束变得更加紧密,如果进一步升高温度,胶束发生聚集。且以上的温度与 pH 刺激相应特性是可逆的(如图 10 所示)。纤维素接枝共聚物 HPC-g-P4VP 也表现了相似的组装行为及环境刺激响应特性^[79]。双亲性的纤维素接枝共聚物 HPC-g-PAEFC 支链聚合物含有二茂铁基团,具有温度响应性和氧化还原反应特性^[86]。在水溶液中能够自组装为球形胶束,核中富含疏水性的支链 PAEFC,亲水性的 HPC 在外围稳定胶束。胶束的尺寸在 70nm~130nm 范围内,支链越长胶束尺寸越小。主链 HPC 的温度敏感性随着支链长度的增加而逐渐消失。此胶束还具有氧化还原反应特性,支链中的二茂铁基团经 H_2O_2 氧化后,由于静电排斥作用使得胶束的核发生溶胀,导致胶束的尺寸增加。但是,使用抗坏血酸钠进行还原时,胶束的尺寸不能够完全恢复到氧化之前的大小。

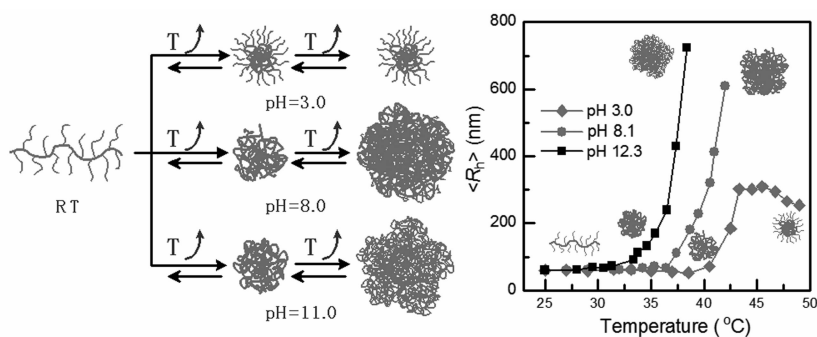


图 10 温度诱导的 $\text{HPC}_{0.1}\text{-g-PDMAEMA}_{20}$ 接枝共聚物的自组装^[78]

Figure 10 The self-assembly of $\text{HPC}_{0.1}\text{-g-PDMAEMA}_{20}$ copolymer by the temperature stimuli^[78]

纤维素接枝共聚物以其可调控的分子结构和性能,在很多领域具有潜在的应用价值。刺激响应性的聚合物在水溶液中组装的纳米结构能够应用在生物医药和生物技术领域^[76, 77, 87]。以吡为荧光探针和非水溶性模型药物,研究纤维素接枝共聚物 EC-g-PPEGMA 胶束在药物的负载和释放行为^[87]可知,低接枝密度的纤维素接枝共聚物负载药物的能力和效率高,药物释放速率依赖于接枝共聚物支链的长度和药物的负载量,短支链的接枝共聚物负载的药物量大,药物释放的速率缓慢。以利福平作为模型药物,纤维素接枝共聚物 EC-g-PDEAEMA 胶束的载药和可控释放行为与溶液的 pH 值相关,pH 6.6 的缓冲溶液中药物的累计释放量高于 pH 7.4 的溶液^[76]。由 EC-g-PS 接枝共聚物通过“呼吸图案法”^[88, 89]制备的多孔膜,孔具有规则的排列结构,且孔形貌能够通过调节支链 PS 的链长而改变^[90]。用这种方法制备的多孔膜,能够应用在滤膜、光电材料、模板、细胞培养等方面^[91~99]。通过配位作用将钌联吡啶配位在 HPC-g-P4VP 的支链上制备的接枝共聚物 $\text{HPC-g-P4VP-Os(bpy)}$,能够作为生物传感器材料,提高酶的活性,具有比较宽阔的工作窗范围,用于葡萄糖的检测^[100]。纤维素接枝共聚物含有丰富的功能基团,还可以作为重金属离子的吸附剂,用于水处理领域^[101~103]。含有 PEG 或两性离子聚合物支链的纤维素接枝共聚物能够抵抗非特异性蛋白质的吸附^[104, 105]。还可以通过接枝改性的方法,在纤维素材料表面构筑抗菌涂层^[106~110]。

3 纤维素凝胶

纤维素凝胶是以纤维素或纤维素衍生物或与其它聚合物通过交联点构筑的三维网络结构。依据交联类型、凝胶尺寸或者凝胶介质,纤维素凝胶可分为多种类型^[111],如化学凝胶或物理凝胶、微凝胶或纳

米凝胶、水凝胶等。构筑纤维素凝胶可以通过共价键也可以通过非共价键即分子间的相互作用实现。非共价键作用包含氢键、离子作用、亲疏水作用等。纤维素凝胶具有可生物相容、可生物降解的特点,能够广泛地应用在生物医用领域^[112]。

通过化学反应形成共价键构筑的纤维素凝胶结构稳定、性能优异。目前常用的化学反应有通过缩合剂碳二亚胺(DCC)参与的羟基与羧基或胺基的酯化反应^[113~118]、碱性条件下羟基与乙烯基单体的迈克尔加成反应^[119~125]、羟基与含有环氧基团的化合物或烷基卤化物的反应^[126~132]、以及自由基聚合反应^[133~137]。特别是通过自由基聚合反应构筑的双网络纤维素凝胶,在压缩性能和拉伸性能方面都大大优于普通的凝胶^[138~140]。

纤维素溶剂体系的研究促进了纤维素凝胶的发展。目前能够溶解纤维素的溶剂有 *N*-甲基吗啉氧化物(NMMO)^[141, 142]、DMAc/LiCl^[143, 144]、离子液体^[25, 145, 146]、碱脲体系^[147~149]。纤维素首先溶解在DMAc/LiCl 溶剂中,然后将纤维素溶液倒入凝固浴再生,用水或其它溶剂替换凝固剂就得到了纤维素凝胶。纤维素再生过程中可以通过分子内和分子间的氢键作用构筑三维网络结构^[150]。离子液体除了能够溶解纤维素外,还可以作为其它生物质的溶剂,利用离子液体能够制备多种复合凝胶,如纤维素/淀粉凝胶^[151]、纤维素/黄原胶凝胶^[152]、纤维素/甲壳素凝胶^[153]。纤维素只能在低温条件下能够溶解在碱脲体系中,在升温^[154, 155]、加入酸或长期低温放置过程中^[156]极不稳定,纤维素经分子内或分子间的氢键作用重构形成凝胶体系。通过这一过程可以构筑多种功能性凝胶体系:pH 和盐响应性凝胶^[130]、荧光水凝胶^[157]、纤维素/硅气凝胶^[158]、纤维素/聚苯胺复合凝胶^[159]。

纤维素衍生物甲基纤维素、羟丙基纤维素、羟丙甲基纤维素、羟乙基纤维素都是水溶性纤维素,其水溶液显示了可逆的温度响应特性。通过升高温度,分子链上的羟基发生脱水作用,分子链由疏水相互作用塌缩形成纳米凝胶结构^[160~164]。羧甲基纤维素^[165]和纤维素硫酸盐^[166]能够与含有正电荷的聚合物,如壳聚糖,通过离子间相互作用构筑凝胶体系,用于药物的传输和微传感器应用。羧甲基纤维素能够原位还原与稳定金属纳米粒子^[167],制备杂化凝胶,用于比色计^[168]、催化剂^[169]、抗菌剂^[170, 171]等。

4 总 结

纤维素是储量丰富的可再生的生物质资源,是高分子及材料领域的主要研究对象之一。基于纤维素自身的可生物相容性、可生物降解性,纤维素衍生物和纤维素接枝共聚物以及由其作为结构单元制备的凝胶等功能材料,能够广泛地应用于生物医用领域。

纤维素分子含有大量的羟基,形成强大的氢键网络结构,使其难于熔融和溶解,限制了再生纤维素及纤维素基功能材料更广泛与更高效的利用。如何更加深入地理解纤维素中的氢键网络结构,对于新型纤维素溶剂的研究与开发、纤维素衍生物及接枝共聚物等功能材料的制备都具有深远的意义。纤维素基功能材料的研究与利用,还需依据性能进行合理的结构设计,通过结构的调整来调控材料的性能,明确构效关系,使得纤维素基功能材料在更多的领域得到应用。

参考文献:

- [1] Klemm D, Heublein B, Fink H P, Bohn A. *Angew Chem Int Ed*, 2005,44(22):3358~3393.
- [2] Simon I, Scheraga, H A, Manley R S. *Macromolecules*, 1988,21(4):983~990.
- [3] Rees D A, Skerrett R J. *Carbohydr Res*, 1968,7(3):334~348.
- [4] Cai J, Zhang L N, Zhou J P, Qi H S, Chen H, Kondo T, Chen X M, Chu B. *Adv Mater*, 2007,19(6):821~825.
- [5] Buchholz V, Wegner G, Stemme S, Odberg L. *Adv Mater*, 1996,8(5):399~402.
- [6] Chiellini E, Solaro R. *Adv Mater*, 1996,8(4):305~313.
- [7] Muller M, Zentel R, Keller H. *Adv Mater*, 1997,9(2):159~162.
- [8] Loscher F, Ruckstuhl T, Seeger S. *Adv Mater*, 1998,10(13):1005~1009.
- [9] Caruso R A, Schattka J H. *Adv Mater*, 2000,12(24):1921~1923.

- [10] Zabetakis D, Dinderman M, Schoen P. *Adv Mater*, 2005,17(6):734~738.
- [11] Zhang H, Wang Z G, Zhang Z N, Wu J, Zhang J, He H S. *Adv Mater*, 2007,19(5):698~704.
- [12] Nogi M, Yano H. *Adv Mater*, 2008,20(10):1849~1852.
- [13] Svagan A J, Samir M, Berglund L A. *Adv Mater*, 2008,20(7):1263~1269.
- [14] 陈洪章. 纤维素生物技术. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [15] Kang H, Liu R, Huang Y. *Polym Int*, 2013,62(3):338~344.
- [16] Zhang C, Kang H L, Li P P, Liu Z J, Zhang Y J, Liu R G, Xiang J F, Huang Y. *Cellulose*, 2016,23(2):1165~1175.
- [17] Zhang C, Liu R, Xiang J, Kang H, Liu Z, Huang Y. *J Phys Chem B*, 2014,118(31):9507~9514.
- [18] Marson G A, El Seoud O A. *J Polym Sci Polym Chem*, 1999,37(19):3738~3744.
- [19] El Seoud O A, Marson G A, Giacco G T, Frollini E. *Macromol Chem Phys*, 2000,201(8):882~889.
- [20] Nagel M C V, Heinze T. *Polym Bull*, 2010,65(9):873~881.
- [21] Heinze T, Schaller J. *Macromol Chem Phys*, 2000,201(12):1214~1218.
- [22] Thummler K, Fischer S, Peters J, Liebert T, Heinze T. *Cellulose*, 2010,17(1):161~165.
- [23] Fischer S, Thummler K, Pfeiffer K, Liebert T, Heinze T. *Cellulose*, 2002,9(3/4):293~300.
- [24] Fischer S, Leipner H, Thummler K, Brendler E, Peters J. *Cellulose*, 2003,10(3):227~236.
- [25] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey JD, Rogers R D. *J Am Chem Soc*, 2002,124(18):4974~4975.
- [26] Barthel S, Heinze T. *Green Chem*, 2006,8(3):301~306.
- [27] Cao Y, Wu J, Meng T, Zhang J, He J S, Li H Q, Zhang Y. *Carbohydr Polym*, 2007,69(4):665~672.
- [28] Heinze T, Pohl M, Schaller J, Meister F. *Macromol Biosci*, 2007,7(11):1225~1231.
- [29] Heinze T, Schwikal K, Barthel S. *Macromol Biosci*, 2005,5(6):520~525.
- [30] Wu J, Zhang J, Zhang H, He J S, Ren Q, Guo M. *Biomacromolecules*, 2004,5(2):266~268.
- [31] de Maria D, Martinsson A. *Analyst*, 2009,134(3):493~496.
- [32] Possidonio S, Fidale L C, Seoud O A E. *J Polym Sci Polym Chem*, 2010,48(1):134~143.
- [33] Gremos S, Zarafeta D, Kekos D, Kolisis F. *Bioresour Technol*, 2011,102(2):1378~1382.
- [34] Xu D Q, Li B, Tate C, Edgar K J. *Cellulose*, 2011,18(2):405~419.
- [35] Nawaz H, Pires P A R, Bioni T A, Areas E P G, El Seoud O A. *Cellulose*, 2014,21(3):1193~1204.
- [36] Schenzel A, Hufendiek A, Barner-Kowollik C, Meier M A R. *Green Chem*, 2014,16(6):3266~3271.
- [37] Wang R R, Fu Y J, Qin M H, Shao Z Y, Xu Q H. *Bioresources*, 2014,9(3):5134~5146.
- [38] Pires P A R, Malek N I, Teixeira T C, Bioni T A, Nawaz H, El Seoud O A. *Industrial Crops and Products*, 2015,77:180~189.
- [39] Zhang J M, Chen W W, Feng Y, Wu J, Yu J, He J S, Zhang J. *Polym Int*, 2015,64(8):963~970.
- [40] Zweckmair T, Hettegger H, Abushammala H, Bacher M, Potthast A, Laborie M P, Rosenau T. *Cellulose*, 2015,22(6):3583~3596.
- [41] Cai J, Liu Y T, Zhang L N. *J Polym Sci Polym Phys*, 2006,44(21):3093~3101.
- [42] Cai J, Zhang L N, Zhou J P, Qi H S, Chen H, Kondo T, Chen X M, Chu B. *Adv Mater*, 2007,19(6):821~+.
- [43] Ke H, Zhou J P, Zhang L N. *Polym Bull*, 2006,56(4/5):349~357.
- [44] Zhou J P, Zhang L, Deng Q H, Wu X J. *J Polym Sci Polym Chem*, 2004,42(23):5911~5920.
- [45] Zhou J P, Li Q A, Song Y B, Zhang L N, Lin X Y. *Polym Chem*, 2010,1(10):1662~1668.
- [46] Li Q, Zhou J P, Zhang L N. *Cellulose*, 2012,19(5):1547~1555.
- [47] Zhou J P, Qin Y, Liu SL, Zhang L. *Macromol Biosci*, 2006,6(1):84~89.
- [48] Qi H S, Liebert T, Heinze T. *Cellulose*, 2012,19(3):925~932.
- [49] Qi H S, Liebert T, Meister F, Heinze T. *Reacti Funct Polym*, 2009,69(10):779~784.
- [50] Qi H S, Liebert T, Meister F, Zhang L N, Heinze T. Homogenous Carboxymethylation of Cellulose in the New Alkaline Solvent LiOH/Urea Aqueous Solution. Heinze T, Janura M, Koschella A(eds). *Utilization of Lignocellulosic Materials*, 2010:125~132.
- [51] Song Y B, Sun Y X, Zhang X Z, Zhou J P, Zhang L N. *Biomacromolecules*, 2008,9(8):2259~2264.
- [52] Song Y B, Zhou J P, Li Q, Guo Y, Zhang L N. *Macromol Biosci*, 2009,9(9):857~863.
- [53] Fox S C, Li B, Xu D Q, Edgar K J. *Biomacromolecules*, 2011,12(6):1956~1972.
- [54] Kawagoe N, Kasori Y, Hasegawa T. *Cellulose*, 2011,18(1):83~93.
- [55] Tan J J, Liu R G, Wang W, Liu W Y, Tian Y, Wu M, Huang Y. *Langmuir*, 2010,26(3):2093~2098.
- [56] Wei X Y, Qi L, Tan J J, Liu R G, Wang F Y. *Analytica Chimica Acta*, 2010,671(1/2):80~84.
- [57] Li W, Liu R, Kang H, Sun Y, Dong F, Huang Y. *Polym Chem*, 2013,4(8):2556~2563.

- [58] Tan J, Kang H, Liu R, Wang D, Jin X, Li Q, Huang Y. *Polym Chem*, 2011,2(3):672~678.
- [59] Huang Y, Kang H, Li G, Wang C, Huang Y, Liu R. *Rsc Adv*, 2013,3(36):15909~15916.
- [60] Chang Y H, Kang H L, Li G H, Han H W, Liu R G. *Acta Polym Sin*, 2016;Accepted.
- [61] Li P P, Kang H L, Zhang C, Li W W, Huang Y, Liu R G. *Carbohydr Polym*, 2016,140:35~42.
- [62] Braunecker W A, Matyjaszewski K. *Prog Polym Sci*, 2007,32(1):93~146.
- [63] Patten T E, Matyjaszewski K. *Adv Mater*, 1998,10(12):901~915.
- [64] Matyjaszewski K, Xia J H. *Chem Rev*, 2001,101(9):2921~2990.
- [65] Wang J S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995,28(23):7901~7910.
- [66] Wakioka M, Baek K Y, Ando T, Kamigaito M, Sawamoto M. *Macromolecules*, 2002,35(2):330~333.
- [67] Ishio M, Katsube M, Ouchi M, Sawamoto M, Inoue Y. *Macromolecules*, 2009,42(1):188~193.
- [68] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 1998,31(16):5559~5562.
- [69] Chong Y K, Krstina J, Le T P T, Moad G, Postma A, Rizzardo E, Thang S H. *Macromolecules*, 2003,36(7):2256~2272.
- [70] Hawker C J, Bosman A W, Harth E. *Chem Rev*, 2001,101(12):3661~3688.
- [71] Percec V, Guliashvili T, Ladislav J S, Wistrand A, Stjern Dahl A, Sienkowska M J, Monteiro M J, Sahoo S. *J Am Chem Soc*, 2006,128(43):14156~14165.
- [72] Lligadas G, Rosen B M, Monteiro M J, Percec V. *Macromolecules*, 2008,41(22):8360~8364.
- [73] Kang H L, Liu R G, Huang Y. *Polymer*, 2015,70:A1~A16.
- [74] Kang H L, Liu W Y, He B Q, Shen D, Ma L, Huang Y. *Polymer*, 2006,47(23):7927~7934.
- [75] Li Y X, Liu R G, Liu W Y, Kang H L, Wu M, Huang Y. *J Polym Sci Pol Chem*, 2008,46(20):6907~6915.
- [76] Wang D Q, Tan J J, Kang H L, Ma L, Jin X, Liu R G, Huang Y. *Carbohydr Polym*, 2011,84(1):195~202.
- [77] Yan Q, Yuan J Y, Zhang F B, Sui X F, Xie X M, Yin Y W, Wang S F, Wei Y. *Biomacromolecules*, 2009,10(8):2033~2042.
- [78] Ma L, Liu R G, Tan J J, Wang D Q, Jin X, Kang H L, Wu M, Huang Y. *Langmuir*, 2010,26(11):8697~8703.
- [79] Ma L, Kang H L, Liu R G, Huang Y. *Langmuir*, 2010,26(23):18519~18525.
- [80] Wan S, Jiang M, Zhang G Z. *Macromolecules*, 2007,40(15):5552~5558.
- [81] Jin X, Kang H L, Liu R G, Huang Y. *Carbohydr Polym*, 2013,95(1):155~160.
- [82] Liu W Y, Liu R G, Li Y X, Kang H L, Shen D, Wu M, Huang Y. *Polymer*, 2009,50(1):211~217.
- [83] Kang H L, Liu W Y, Liu R G, Huang Y. *Macromol Chem Phys*, 2008,209(4):424~430.
- [84] Liu W Y, Liu Y J, Hao X H, Zeng G S, Wang W, Liu R G, Huang Y. *Carbohydr Polym*, 2012,88(1):290~298.
- [85] Liu W Y, Liu Y J, Zeng G S, Liu R G, Huang Y. *Polymer*, 2012,53(4):1005~1014.
- [86] Li P, Kang H, Che N, Liu Z, Zhang C, Cao C, Li W, Liu R, Huang Y. *Polym Int*, 2015,64(8):1015~1022.
- [87] Tan J J, Li Y X, Liu R G, Kang H L, Wang D Q, Ma L, Liu W Y, Wu M, Huang Y. *Carbohydr Polym*, 2010,81(2):213~218.
- [88] Stenzel M H, Davis T P, Fane A G. *J Mater Chem*, 2003,13(9):2090~2097.
- [89] Hernandez-Guerrero M, Davis T P, Barner-Kowollik C, Stenzel M H. *Eur Polym J*, 2005,41(10):2264~2277.
- [90] Liu W Y, Liu R G, Li Y X, Wang W, Ma L, Wu M, Huang Y. *Polymer*, 2009,50(12):2716~2726.
- [91] Yabu H, Shimomura M. *Langmuir*, 2005,21(5):1709~1711.
- [92] Yabu H, Shimomura M. *Chem Mater*, 2005,17(21):5231~5234.
- [93] Yabu H, Hirai Y, Shimomura M. *Langmuir*, 2006,22(23):9760~9764.
- [94] Fukuhira Y, Yabu H, Ijio K, Shimomura M. *Soft Matter*, 2009,5(10):2037~2041.
- [95] de Boer B, Stalmach U, van Hutten P F, Melzer C, Krasnikov V V, Hadzioannou G. *Polymer*, 2001,42(21):9097~9109.
- [96] de Boer B, Stalmach U, Melzer C, Hadzioannou G. *Synth Met*, 2001,121(1/3):1541~1542.
- [97] Cepak V M, Hulteen J C, Che G L, Jirage K B, Lakshmi B B, Fisher E R, Martin C R, Yoneyama H. *Chem Mater*, 1997,9(5):1065~8.
- [98] Campbell D J, Herr B R, Hulteen J C, VanDuyne R P, Mirkin C A. *J Am Chem Soc*, 1996,118(42):10211~10219.
- [99] Beattie D, Wong K H, Williams C, Poole-Warren L A, Davis T P, Barner-Kowollik C, Stenzel M H. *Biomacromolecules*, 2006,7(4):1072~1082.
- [100] Kang H L, Liu R G, Sun H F, Zhen J M, Li Q M, Huang Y. *J Phys Chem B*, 2012,116(1):55~62.
- [101] O'Connell DW, Birkinshaw C, O'Dwyer T F. *Bioresour Technol*, 2008,99(15):6709~6724.
- [102] Wojnarovits L, Foldvary C M, Takacs E. *Radiat Phys Chem*, 2010,79(8):848~862.
- [103] Tian Y, Wu M, Liu R G, Wang D Q, Lin X B, Liu W L, Ma L, Li Y D, Huang Y. *J Hazardous Mater*, 2011,185(1):93~100.

- [104] Prime K L, Whitesides G M. *Science*, 1991,252(5009):1164~1167.
- [105] Zhang Z, Chen S F, Chang Y, Jiang S Y. *J Phys Chem B*, 2006,110(22):10799~10804.
- [106] Jin D, Fu S, Zhang F, Lu X, Han P. *Asian J Chem*, 2012,24(1):107~111.
- [107] Kenawy E R, Mahmoud Y A G. *Macromol Biosci*, 2003,3(2):107~116.
- [108] Kenawy E R, Abdel-Hay F I, Abou El-Magd A, Mahmoud Y. *React Funct Polym*, 2006,66(4):419~429.
- [109] Kenawy E R, Abdel-Hay F I, El-Magd A A, Mahmoud Y. *J Appl Polym Sci*, 2006,99(5):2428~2437.
- [110] Kenawy E R, Worley S D, Broughton R. *Biomacromolecules*, 2007,8(5):1359~1384.
- [111] Sangeetha N M, Maitra U. *Chem Soc Rev*, 2005,34(10):821~836.
- [112] Kang H L, Liu R G, Huang Y. *Macromol Chem Phys*, 2016;DOI: 10.1002/macp.201500493.
- [113] Sannino A, Pappada S, Madaghiele M, Maffezzoli A, Ambrosio L, Nicolais L. *Polymer*, 2005,46(25):11206~11212.
- [114] Sannino A, Demitri C, Madaghiele M. *Materials*, 2009,2(2):353~373.
- [115] Raucci M G, Alvarez-Perez M A, Demitri C, Giugliano D, De Benedictis V, Sannino A, Ambrosio L. *J Biomed Mater Res A*, 2015,103(6):2045~2056.
- [116] Demitri C, Del Sole R, Scalera F, Sannino A, Vasapollo G, Maffezzoli A, Ambrosio L, Nicolais L. *J Appl Polym Sci*, 2008,110(4):2453~2460.
- [117] Dash R, Cateto C A, Ragauskas A J. *Cellulose*, 2014,21(1):529~534.
- [118] Nair S S, Zhu J Y, Deng Y L, Ragauskas A J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014,2(4):772~780.
- [119] Marci G, Mele G, Palmisano L, Pulito P, Sannino A. *Green Chem*, 2006,8(5):439~444.
- [120] Sannino A, Nicolais L. *Polymer*, 2005,46(13):4676~4685.
- [121] Sannino A, Madaghiele M, Conversano F, Mele G, Maffezzoli A, Netti P A, Ambrosio L, Nicolais L. *Biomacromolecules*, 2004,5(1):92~96.
- [122] Sannino A, Maffezzoli A, Nicolais L. *J Appl Polym Sci*, 2003,90(1):168~174.
- [123] Esposito A, Sannino A, Cozzolino A, Quintiliano S N, Lamberti M, Ambrosio L, Nicolais L. *Biomaterials*, 2005,26(19):4101~4110.
- [124] Maleki A, Kjoniksen A L, Nystrom B. *J Phys Chem B*, 2005,109(25):12329~12336.
- [125] Liu Z J, Maleki A, Zhu K Z, Kjoniksen A L, Nystrom B. *J Phys Chem B*, 2008,112(4):1082~1089.
- [126] Marsano E, Bianchi E, Sciotto L. *Polymer*, 2003,44(22):6835~6841.
- [127] Kono H. *Carbohydr Polym*, 2014,106:84~93.
- [128] Lin O H, Kumar R N, Rozman H D, Noor M A M. *Carbohydr Polym*, 2005,59(1):57~69.
- [129] Chang C Y, Duan B, Cai J, Zhang L N. *Eur Polym J*, 2010,46(1):92~100.
- [130] Chang C Y, He M, Zhou J P, Zhang L N. *Macromolecules*, 2011,44(6):1642~1648.
- [131] Zhou J P, Chang C Y, Zhang R P, Zhang L N. *Macromol Biosci*, 2007,7(6):804~809.
- [132] Qin X Z, Lu A, Zhang L N. *Cellulose*, 2013,20(4):1669~1677.
- [133] Bao Y, Ma J Z, Li N. *Carbohydr Polym*, 2011,84(1):76~82.
- [134] Hemvichian K, Chanthawong A, Suwanmala P. *Radiat Phys Chem*, 2014,103:167~171.
- [135] Nizam El-Din H M, Abd Alla S G, El-Naggar A W M. *Radiat Phys Chem*, 2010,79(6):725~730.
- [136] Gao X Y, Cao Y, Song X F, Zhang Z, Zhuang X L, He C L, Chen X S. *Macromol Biosci*, 2014,14(4):565~575.
- [137] Haraguchi K, Murata K, Takehisa T. *Macromolecules*, 2012,45(1):385~391.
- [138] Nakayama A, Kakugo A, Gong J P, Osada Y, Takai M, Erata T, Kawano S. *Adv Funct Mater*, 2004,14(11):1124~1128.
- [139] Hobzova R, Duskova-Smrckova M, Michalek J, Karpushkin E, Gatenholm P. *Polym Int*, 2012,61(7):1193~1201.
- [140] Yasuda K, Gong J P, Katsuyama Y, Nakayama A, Tanabe Y, Kondo E, Ueno M, Osada Y. *Biomaterials*, 2005,26(21):4468~4475.
- [141] Fink H P, Weigel P, Purz H J, Ganster J. *Prog Polym Sci*, 2001,26(9):1473~1524.
- [142] Liu R G, Shen Y Y, Shao H L, Wu C X, Hu X C. *Cellulose*, 2001,8(1):13~21.
- [143] Zhang C, Liu R G, Xiang J F, Kang H L, Liu Z J, Huang Y. *J Phys Chem B*, 2014,118(31):9507~9514.
- [144] Striegel A M. *J Chilean Chem Soc*, 2003,48(1):73~77.
- [145] Zhang H, Wu J, Zhang J, He J S. *Macromolecules*, 2005,38(20):8272~8277.
- [146] Kosan B, Michels C, Meister F. *Cellulose*, 2008,15(1):59~66.
- [147] Zhang L N, Ruan D, Gao S J. *J Polym Sci Polym Phys*, 2002,40(14):1521~1529.
- [148] Jiang Z W, Fang Y, Xiang J F, Ma Y P, Lu A, Kang H L, Huang Y, Guo H X, Liu R G, Zhang L N. *J Phys Chem B*, 2014,120(28):14028/j. cnki. 1003-3726. 2016. 09. 008

118(34):10250~10257.

- [149] Cai J, Zhang L N. *Macromol Biosci*, 2005,5(6):539~548.
- [150] DeOliveira W, Glasser W G. *J Appl Polym Sci*, 1996,60(1):63~73.
- [151] Kadokawa J I, Murakami M A, Takegawa A, Kaneko Y. *Carbohydr Polym*, 2009,75(1):180~183.
- [152] Setoyama M, Yamamoto K, Kadokawa J. *J Polym Environ*, 2014,22(3):298~303.
- [153] Takegawa A, Murakami M, Kaneko Y, Kadokawa J. *Carbohydr Polym*, 2010,79(1):85~90.
- [154] Weng L H, Zhang L N, Ruan D, Shi L H, Xu J. *Langmuir*, 2004,20(6):2086~2093.
- [155] Cai J, Zhang L N. *Biomacromolecules*, 2006,7(1):183~189.
- [156] Ruan D, Lue A, Zhang L N. *Polymer*, 2008,49(4):1027~1036.
- [157] Chang C Y, Peng J, Zhang L N, Pang D W. *J Mater Chem*, 2009,19(41):7771~7776.
- [158] Cai J, Liu S L, Feng J, Kimura S, Wada M, Kuga S, Zhang L N. *Angew Chem Int Ed*, 2012,51(9):2076~2079.
- [159] Yue L N, Zheng Y D, Luan J B, Yu Y, Xie Y J, Wu J. *Acta Polym Sin*, 2014,9):1228~1237.
- [160] Kobayashi K, Huang C I, Lodge T P. *Macromolecules*, 1999,32(21):7070~7077.
- [161] Carlsson A, Karlstrom G, Lindman B. *Colloids and Surfaces*, 1990,47:147~165.
- [162] Liu S Q, Joshi S C, Lam Y C, Tam K C. *Carbohydr Polym*, 2008,72(1):133~143.
- [163] Lu X H, Hu Z B, Gao J. *Macromolecules*, 2000,33(23):8698~8702.
- [164] Gao J, Haidar G, Lu X H, Hu Z B. *Macromolecules*, 2001,34(7):2242~2247.
- [165] Feng X H, Pelton R. *Macromolecules*, 2007,40(5):1624~1630.
- [166] Mueller M, Kessler B. *J Pharm Biomed Anal*, 2012,66:183~190.
- [167] Tan J, Liu R, Wang W, Liu W, Tian Y, Wu M, Huang Y. *Langmuir*, 2010,26(3):2093~2098.
- [168] Wei X, Qi L, Tan J, Liu R, Wang F. *Anal Chim Acta*, 2010,671(1/2):80~84.
- [169] Xiao J, Lu Z, Li Z, Li Y. *Appl Organomet Chem*, 2015,29(9):646~652.
- [170] Siqueira M C, Coelho G F, de Moura M R, Bresolin J D, Hubinger S Z, Marconcini J M, Mattoso L H C. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014,14(7):5512~5517.
- [171] Hebeish A, Hashem M, Abd El-Hady M M, Sharaf S. *Carbohydr Polym*, 2013,92(1):407~413.

Recent Progresses in Cellulose-based Functional Materials

KANG Hong-liang¹, LIU Rui-gang^{1*}, HUANG Yong^{1,2}

(1. *Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Beijing National Laboratory of Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. *National Engineering Research Center for Engineering Plastics, Technical Institute of Physics & Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)*

Abstract: Cellulose is an abundant biomass resource with low cost and biodegradable properties, which is one of the most promising green materials. Cellulose, containing a lot of hydroxyl groups on the molecular chain to form strong inter- and intramolecular hydrogen bonding network, is difficult to dissolve in ordinary solvents, and is not easy to process, which greatly limits its wide applications. This paper introduces the research progress of cellulose functional materials from the preparations of cellulose derivatives, graft copolymers and gels. Cellulose-based functional materials, containing various structures and functions, have been prepared through weaken inter- and intramolecular hydrogen bonding in cellulose by chemical modifications, which broadens the application field of cellulose.

Key words: Cellulose; Functional materials; Derivative; Graft copolymer; Gel