

综 述

纤维素的功能化

唐爱民, 梁文芷

(华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640)

摘要:综述近年来纤维素功能化和功能材料的发展情况, 介绍通过化学改性、特殊物理加工、表面改性等获得纤维素功能材料的各种功能化的方法及最新的功能设计思路, 并介绍纤维素功能材料的应用、未来潜在的应用领域和发展前景。

关键词:纤维素; 纤维素功能化; 纤维素功能材料; 应用

前言

纤维素(cellulose) 是无水葡萄糖残基通过 β -1,4 苷键连接的立体规整性高分子, 是自然界中最为丰富的可再生资源, 每年通过光合作用可合成约 1000×10^9 t。近年来随着石油、煤炭储量的下降, 其重要性日益显著。特别是 80 年代以来, 随着各国对环境污染问题的日益关注和重视, 迫使人们把注意力重新集中到纤维素这一具有生物可降解性、环境协调性的可再生资源上来。由于纤维素结构特征易于参与化学改性反应, 因此可制备各种用途的功能材料例如高吸水材料、贵金属吸取材料、吸油材料、医疗卫生用材料等^[1,2]。同时纤维素可以粉状、片状、膜以及溶液等不同形式出现, 进一步提高了纤维素功能化的灵活性和应用的广泛性。此外, 与合成高分子的功能材料相比, 纤维素功能材料所具有的环境协调性, 使其成为目前材料研究中最活跃领域之一, 而再次成为人们的研究热点^[3,4]。

1 纤维素的性质

1.1 纤维素的结构

纤维素是由 D-吡喃葡萄糖环经 β -1,4 糖苷键组成的直链多糖(见图 1), 它来源于棉花、木材、麻、草类、某些海洋生物的外膜及各种农产品。

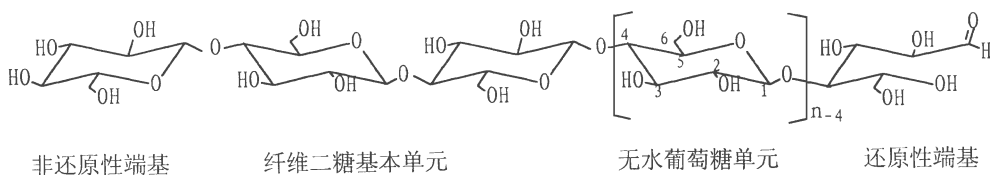


图 1 纤维素的化学结构(n = 聚合度)

纤维素分子链上大量反应性强的羟基的存在, 十分有利于形成分子内和分子间的氢键, 使得纤

作者简介:唐爱民(1965—), 女, 1989 年毕业于华南理工大学化学纤维专业, 获工学硕士学位, 后到中国科学院广州化学研究所, 主要从事纤维素及其衍生物的化学改性的研究工作。2000 年获华南理工大学制浆造纸工程博士学位, 现在华南理工大学制浆造纸国家重点实验室从事特种纸和功能纸的研究开发工作。

纤维素分子链易于聚集在一起,趋于平行排列而形成结晶性的原纤结构。纤维素分子内氢键和分子间氢键对纤维素链形态和反应性有着深远的影响,尤其是 C₃-羟基与邻近分子环上的氧所形成的分子间氢键,不仅增强了纤维素分子链的线性完整性和刚性,而且使其分子链紧密排列而成高侧序的结晶区,其中也存在着分子链疏松堆砌的无定形区。这便是纤维素织态结构研究中最流行的两相共存学说^[5]。两相结构的存在严重地影响着纤维素的物理化学性质和反应性能。

1.2 纤维素化学反应的特点

普遍认为,大多数反应试剂只能穿透到纤维素的无定形区,而不能进入紧密的晶区。由于结晶区和非结晶区(无定形区)共存的复杂形态结构,以及分子内和分子间氢键的影响,纤维素很难溶于普通的溶剂,这就决定了纤维素多数的化学反应都是在多相介质中进行的,很难进行均匀的化学改性。此外,纤维素链中葡萄糖基环上三个羟基的反应能力也不一样。为了克服多相反应的非均匀性和提高纤维素的反应性能,在进行反应之前,纤维素材料通常都经历溶胀或活化处理^[6]。最近的研究发现^[7~10],蒸汽爆破(Steam-explosion, SE)处理对纤维素分子内和分子间氢键的断裂、纤维素化学反应性的提高非常有效。由于 SE 具有处理时间短、化学用品用量少、能耗低等优点而引起人们的注意。

纤维素单、双和三组分溶剂的发现^[11],使纤维素的化学反应有可能在均相体系中均匀地进行,特别是本世纪 80 年代以来,各国学者对纤维素在各种溶剂体系中的溶解机理和新溶剂体系的应用方面,有了新的认识和突破^[11~14],加速了均相反应在纤维素衍生化作用中的应用研究,为开发高功能纤维素衍生物创造了良机。

均相反应的特点:由于纤维素整个分子溶解于溶剂中,分子间与分子内氢键均已断裂,因此,纤维素大分子链上的伯、仲羟基对反应试剂来说,都为可及的;但多数情况下,伯羟基的反应比仲羟基快得多。另外,与多相反应相比,均相反应不存在试剂渗入纤维素的速度问题,因而有利于提高纤维素的反应性能,促进取代基的均匀分布。因此,只要适当选择反应条件和化学试剂,便可有效地控制反应的过程,制得预期的产物。

2 纤维素功能化的途径

要获得功能材料,必须进行功能设计。所谓功能设计,就是赋予高分子材料以功能特性的科学方法。其主要途径有化学方法、物理方法、表面化学修饰方法等。下面就根据纤维素本身的特点对其功能化的途径及最新动态进行介绍。

2.1 物理方法

通过特殊加工,使纤维素的物理形态发生变化,如薄膜化、球状化、微粉化等,赋予纤维素新的性能,称为物理方法。例如,纤维素及其衍生物通过薄膜化,可制得各种分离膜,这些分离膜广泛应用于反渗透^[15]、超滤^[16]、气体分离^[17]等膜分离工艺中。又如,纤维素粉体通过调整结晶度,可得到粉状或针状的微纤化(microfibrillated cellulose, MFC)或微晶纤维素,具有巨大的比表面积和特殊的性能,广泛应用于医疗、食品、日用化学品、陶瓷、涂料、建筑等领域^[18~20]。有关其性质和应用的详细论述见文献[18, 19]。所谓物理方法主要是指相对化学改性方法而言,没有引进新的基团使纤维素或其衍生物的化学结构单元发生变化,而仅仅是物理形态发生了变化。

珠(球)(bead cellulose)状纤维素由于其具有良好的亲水性网络、大的比表面积和通透性以及很低的非特异性吸附,而且来源广泛,价格低廉,而广泛用做吸附剂、离子交换剂、催化剂和氧化还

原剂,亦用于处理含金属、有机物、色素废水,还可用于从海水中回收铀、金、铜等贵金属^[21,22]。并且可通过交联、接枝、制备复合材料等手段进一步改善珠(球)状纤维素的性能,使其在生物大分子分离、纯化、药物释放等方面得到更广泛的应用。

早在1951年O'Neil就首次制备了珠状纤维素,此后许多学者也展开了大量的研究工作,也有专利发表。例如张中勤等^[22]以球状再生纤维素为基体,采用一种新颖的合成方法,制备了一系列阴、阳离子交换剂。该离子交换剂具有大孔网状结构和良性的水力学性能,对大分子有高的交换容量,可用于对蛋白质、酶等大分子的分离提纯。朱伯儒^[23]等采用纤维素黄原酸酯为原料的制备路线,加入 CaCO_3 作致孔剂,结合Kuga和Stamberg等人发明的“热溶胶转相法(Thermal-Sol-Gel-Transition, TSGT)”,制备了大孔球形纤维素离子交换剂。采用这种方法制备大孔球形纤维素,既可以调整孔结构,又可以控制粒度。球状纤维素还可通过化学改性方法,引进新的官能团,赋予材料新的功能^[24~28]。

近年来,磁性高分子微球(magnetic polymer microspheres)因其巨大的应用潜力,特别是在生物医学、生物工程等领域的应用引起了各国研究者的高度重视,成为生物医学材料研究领域中的一个热门课题^[29]。磁性高分子微球是一类能稳定地分散在介质中,在外加磁场作用下又能从介质中分离出来的一类功能高分子微球,它除具有高分子微粒子的特性,还可通过共聚、表面改性,赋予其表面多种反应性功能基,如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等,还因具有磁性,可在外加磁场的作用下方便地分离,被形象地称为动力粒子(dynabead)。纤维素磁性微球的制备一般通过包埋法^[30]和共混法^[31],方法简单,但所得粒子粒径分布宽,形状不规则,粒径不易控制。我国何炳林教授等人,采用包埋法成功地制备了磁性珠状纤维素MCB^[32]。

2.2 化学方法

通过分子设计包括结构设计和官能团设计是使高分子材料获得具有化学结构本征性功能团特征的主要方法,因而又称为化学方法。纤维素的化学反应主要分为两大类,纤维素的降解反应和与纤维素羟基有关的衍生化反应,前者指纤维素的氧化降解、酸降解、碱降解、机械降解、光降解、离子辐射和生物降解等,而后者包括纤维素的酯化、醚化、亲核取代、接枝共聚和交联等化学反应。纤维素化学反应是纤维素化学改性和功能材料合成的基础,它既与有机化学反应和高分子化学反应颇为相似,但作为多糖类反应,又具有其特色。

2.2.1 氧化反应 化学上,几乎所有的氧化剂均能氧化纤维素。纤维素完全氧化的最终产物是二氧化碳和水,但人们感兴趣的是部分氧化作用,它可以把新的官能团——醛基、酮基、羧基或烯醇基等引入纤维素大分子,生成不同性质的水溶性或不溶性的氧化物,称之为氧化纤维素(oxycellulose)。其中,以纤维素的选择性氧化反应,如高碘酸盐攻击 C_2 或 C_3 生成高还原性的二醛基的选择性氧化反应受到人们的高度重视^[33~35],因为二醛纤维素(dialdehyde cellulose, DAC)是制备不含葡萄糖环骨架的纤维素衍生物的好原料,利用高分子化学反应,二醛纤维素分子中的醛基可以方便地转变为其他官能团,这样便可得到具有新功能和新用途的纤维素衍生物。例如,叶君、梁文芷^[34,36]等将二醛纤维素(DAC)、二醛羧甲基纤维素与胺类反应,制备了具有较强荧光发射的一系列纤维素Schiff碱, Schiff碱是一类非常有实用价值的材料,在激光、荧光、太阳能储存及一些防伪技术领域都有广阔的应用前景。将二醛纤维素进一步氧化,可得到羧酸纤维素。羧酸纤维素作为生物医用高分子材料具有优良的水溶性和抗凝血性,可用于血液透析、血浆分离及人工肾等方面^[37],羧酸纤维素还是一种优良的贵金属提取分离螯合剂^[38,39]。

制备高氧化度DAC的传统方法往往需要一周多时间,因为多相氧化反应需要较长时间才能

使结晶结构崩裂。而且这样长的反应时间会进一步引起纤维素的强烈降解。80 年代,日本学者 Okamoto^[33] 采用三取代羟甲基纤维素为原料,解决了纤维素水溶性难题,实现了纤维素的均相高碘酸盐氧化反应,可缩短氧化反应的时间,且不发生纤维素链降解。但此法也存在着原料制备要求高、条件苛刻,氧化反应过程中甲醛的产生造成成本上升、污染环境等缺点。最近,熊健^[40] 研究了经微波和超声波处理后纤维素试样被高碘酸高选择性氧化的氧化反应的反应活性,结果显示,微波和超声波处理可以大大改善高碘酸高选择氧化纤维素的反应条件,具有反应速率快、反应试剂用量少的优点。将先进的微波和超声波技术应用于纤维素学科的研究中,对提高纤维素化学反应活性、开通新的反应通道、合成新的纤维素功能材料,具有非常重要的意义。

2.2.2 酯化、醚化 纤维素分子链上的羟基可与酸反应生成酯,与烷基化试剂反应生成纤维素醚。纤维素的酯、醚化反应是最为重要的纤维素衍生化反应,于本世纪五、六十年代相继实现工业化。纤维素酯中,以纤维素硝酸酯、纤维素醋酸酯和纤维素黄原酸酯最为普遍和重要,目前已广泛应用于涂料、日用化工、制药、纺织、塑料、烟草、粘合剂、膜科学等工业部门和研究领域中。在纤维素醚产品中,以羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基纤维素(HPC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)等为代表,其产品也已商品化。尽管对纤维素酯、醚化反应的研究历史悠久,但近年来,基于对环境保护、资源充分利用考虑以及纤维素新溶剂的研究成果,仍有大量关于纤维素酯、醚化反应研究和应用的报道,主要有:向优化生产工艺方向发展^[41],达到节约能源、降低成本和污染的目的;合成新的纤维素酯、醚化衍生物^[42],开拓新功能和应用领域。在纤维素酯的合成工艺中,一般采用优质棉短绒或亚硫酸盐溶解浆为原料,而原料溶解浆的制备能耗、化学药品消耗都很大,污染也很严重。最近有报道采用较低级的阔叶木硫酸盐(Hardwood)溶解浆^[43]、机械浆^[44],甚至用由蔗渣^[45]制得的溶解浆为原料,进行均相酯化来制备纤维素酯,为蔗渣资源的充分利用提供了一条新的途经。在纤维素酯、醚的应用研究中,纤维素酯的银盐可作抗菌剂(Antimicrobial)^[46];纤维素酯与聚苯胺复合,可制备透明、高导电性材料^[47]。而低取代度 CMC 可作为纺织纤维^[48],具高吸水性。日本 Ishikuro^[42] 制备了纤维素磺烷基(sulfoalkyl)醚衍生物,并对材料的抗血拴(Anti-HIV, anti-human immunodeficiency virus)性能进行研究。

纤维素功能材料的分子设计是涉及到有机化学、高分子化学、无机化学等多门学科的交叉科学,其中,根据结构与性能关系,合成出具有指定分子结构、链结构和超分子结构的新的纤维素功能材料的立体选择性功能化(regioselective functionalization)^[14,49]是目前纤维素化学的研究热点,也是合成功能材料的一条重要途径。对纤维素的衍生化反应来说,"立体选择性"指的是两方面的内容,其一指的是在纤维素结构单元——无水葡萄糖单元(anhydroglucose unit, AGU)上 C₂、C₃ 和 C₆ 位的三个羟基中的一个或两个选择性地参与衍生化反应;其二指的是它们在分子链上的选择性分布(见图 2)^[49]。

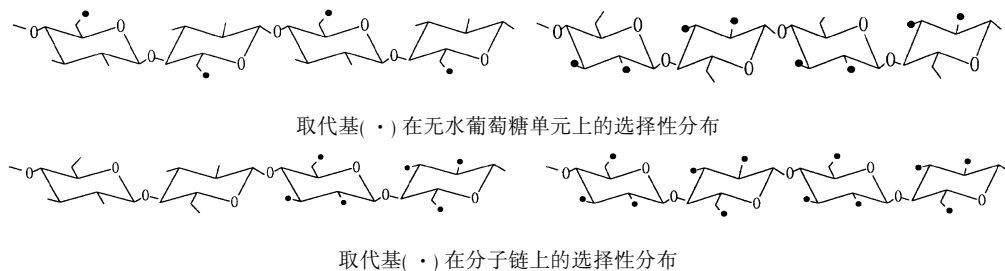


图 2 纤维素立体选择性功能化方式示意图

通过引入大体积基团或者环化试剂、对 AGU 上羟基加以屏蔽或活化、超分子水平上可及度的控制以及选择性催化剂的使用等即可实现纤维素的选择性功能化。例如,控制适当的反应条件,将纤维素与三苯甲基氯化物(triphenylmethyl chloride)、甲氧基取代的三苯甲基氯化物(methoxy-substituted triphenylmethyl chloride)进行均相三苯甲基化反应(tritylation)。由于立体位阻的影响,纤维素的三苯甲基化反应选择性地取代 C₆ 位羟基,这样 C₆ 位羟基就被屏蔽保护起来。因此,它们相应的纤维素取代物是进一步进行选择性功能化、制备 2,3 位取代的功能化纤维素的重要中间体(intermediates)。利用这一性质,控制适当的反应条件,将三苯甲基纤维素经碱化、醚化,再在酸性条件下,将三苯甲保护基移去,就可得到 2,3 取代的羧甲基纤维素。反应过程如图 3 所示。

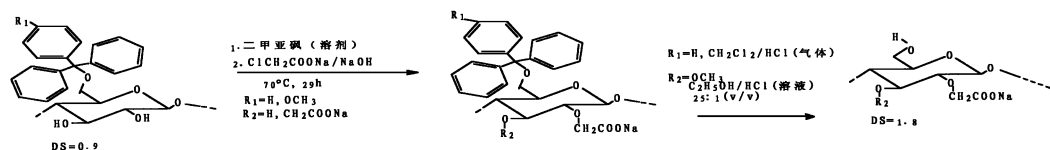


图 3 2,3 位取代的羧甲基纤维素醚的制备反应过程

利用三甲基硅烷纤维素为中间体,还可制备出具有梳形结构(comb-like structure)的感紫外光的纤维素肉桂酸酯^[50]。纤维素的一些酯如纤维素三亚硝酸酯、纤维素甲酸酯、纤维素三氟醋酸酯、纤维素醋酸酯等也可作为中间体,经进一步的酯化反应,得到高立体选择性的纤维素酯取代产物^[48]。

2.2.3 亲核取代 在糖类化学中,羟基的亲核取代反应(主要为 S_N2 取代)起着相当重要的作用,采用这种反应,可以合成新的纤维素衍生物,其中包括 C 取代的脱氧纤维素衍生物(deoxycellulose derivatives),如脱氧纤维素卤代物(halodeoxycellulose)和脱氧氨基纤维素(aminodeoxycellulose)。首先,将纤维素转化为相应的甲苯磺酸酯或甲基磺酸酯,然后,用卤素或卤化物、氨、一级胺和二级胺或三级胺等亲核试剂,将易离去基团(CH₃C₆H₅SO₃)取代,即可得到脱氧纤维素卤代物和脱氧氨基纤维素。

Aoki 等^[25,26,51~53]研究了纤维素在异相和均相条件下的卤代反应,所用原料为纤维素球(cellulose beads)。研究指出,在均相反应条件下,纤维素溴化反应只有 C₆ 位羟基被取代,而氯化反应则 C₆、C₃ 上羟基均可被取代;在异相反应条件下,溴化和氯化的选择性较差,C₆ 及 C₃ 位均有可能被取代,但 C₆ 位反应性大于 C₃ 位。Kasuya^[54]等研究了部分取代的纤维素酯的均相氟代反应,制备了脱氧氟代纤维素,有较高的取代度(D·S=0.6),反应过程中,纤维素不发生明显的降解。纤维素及其衍生物分子链上引入氟原子,可改善材料的透气性、拒水拒油性及介电损耗等。¹³C-NMR 研究表明,主要是 C₆ 位上羟基被取代。由此看来,在纤维素均相衍生化反应中,选择适当的溶剂,采用不同反应条件,就有可能控制纤维素中不同位置羟基的反应选择性。

脱氧纤维素卤代物是制备纤维素功能衍生物的原料。例如,通过亲核取代,与硫醇或氨(胺)反应,可制得含硫或含氮的纤维素材料。含硫或含氮的纤维素材料与 Lewis 酸有强的亲合力,因此,可作为重金属离子的吸取剂,可用于含金属离子的废水处理^[27,54,55]。例如 Nakamura 等人^[27]制备的肼基脱氧纤维素(hydrazinodeoxycellulose, HZDC)和羧烷基肼基脱氧纤维素(carboxyalkyl hydrazinodeoxycellulose, CAHZDC),侧基上有两个氮原子,能与金属离子形成五元环状络合物,对 Cu²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Co²⁺ 等金属离子有较好的吸附能力,其中对 Cu²⁺ 的选择性吸附性最好。含氮纤维素衍

生物还可用于酶的固定化^[28],某些含氮纤维素衍生物与离子型染料有良好的亲合力,可望用作染料废水的处理剂^[54]。李卓美^[56]等制备了含硫的纤维素衍生物,可从废水中回收金。而侯贤灯^[57]等则利用氨基硫脲纤维素衍生物对金的分离富集作用,将之用于金的痕量分析。

上述各种含氮、含硫的纤维素衍生物对重金属离子具有选择性吸附性能,可用于多种重金属废水的处理。由于纤维素离子交换剂具有发达的比表面积、成本低、使用方便等优点,在环境监测、水污染治理中的分离富集应用日趋增多。随着研究和开发工作的不断深入和发展,纤维素功能材料在环保中将作出更大的贡献。

2.2.4 接枝共聚 在纤维素功能化的分子设计中,通过接枝共聚改性赋予纤维素功能性,是一条常用的途径^[58~61],它能赋予纤维素某些预想的性能而不改变纤维素的原有特征。纤维素的接枝共聚反应可分为三个基本类型,游离基聚合、离子型聚合以及缩合或加成聚合。其中大量的研究报告集中在游离基引发方法上。关于纤维素的接枝共聚改性,汤烈贵等对改性的方法、接枝共聚的表征及接枝工艺的发展作了比较全面的论述与总结^[5,59]。

接枝共聚是改善纤维素及其衍生物的结构与性质,以便能与日益增长的高分子合成材料相竞争的一种新颖而有效的技术。不同类型单体与纤维素的接枝共聚物,具有不同性能而应用于不同领域。例如,甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐等单体与纤维素醋酸酯的共聚物,为优良的离子交换剂^[62];某些共聚单体与纤维素的接枝物则是优质的吸油剂,用于净化海面 and 厂矿^[63];将水溶性或含亲水基团的聚合物接枝于纤维素骨架上,便形成不溶于水但高度吸水而膨胀的聚合物材料^[24,64],可作为医疗保健一次性高级卫生材料;将丙烯腈接枝于珠(球)状纤维素,再偕胺肟化(Amidoximation),可制得吸附重金属离子如铀、金等的离子交换树脂。杨超雄和吴锦远^[65~70]在这方面做了大量工作,他们用包埋了 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的纤维素基磁芯,与丙烯腈接枝改性并偕胺肟化,制备了纤维素基聚胺肟树脂,系统地研究了树脂对 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 等二价重金属离子及 $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 、 HAuCl_4 和 PdCl_2 等贵金属配阴离子和溴的吸附行为和吸附机理。他们的研究为纤维素作为离子交换和吸附树脂的应用提供了基础。

2.2.5 交联 交联是纤维素及其衍生物改性获得功能化的重要途径之一。纤维素结构中含有大量醇羟基,植物纤维物理结构上的多毛细管性,大的比表面积,使天然纤维素自身就具有较强的吸水性,因而作为吸水材料得到一定的应用。通过交联反应,使纤维素具有更适宜的亲水结构,可进一步提高纤维素及其衍生物如CMC、HEC、MC等的吸水性,因此可制备高吸水性高吸附材料,目前有大量关于纤维素高吸水性材料的制备研究报道^[2,71~73]。例如苏茂尧^[71]等采用皮层交联的原理,首先使纤维素纤维外层低度酯醚化,然后在非润胀介质中使之交联,既大大提高纤维的吸湿性、离子交换性,又保持纤维和织物的强度性质。在纤维素的交联改性的研究中,一些水溶性纤维素衍生物如羟丙基甲基纤维素(HPMC)、羟丙基纤维素(HPC)、羟乙基纤维素(HEC)的交联产物,对外界环境刺激具应答性,在目前引起各国科学家广泛兴趣和追求的智能聚合物(intelligent polymer)中占有一席之地^[73~75]。利用智能聚合物的环境应答性,可以将热能、光能、电刺激等转化为电力和电能,可得到各种感能、感应力的功能材料,同时也可应用于人工关节、智能药物释放体系^[76]。这类聚合物往往是具有交联网状结构的聚合物系统,例如,纤维素衍生物等天然高分子聚电解质的钠盐在含单体的水溶液中混合或者与多官能团试剂,发生交联反应,可以得到包含有天然高分子的智能水凝胶(hydrogel)^[74,75]。

2.3 表面、界面化学修饰法

材料表、界面的性质对材料的性质影响很大,因此可以通过对材料进行各种表面处理以获得新

功能。处理的方法有各种化学或物理的表面改性方法,如表面涂饰、用火焰、电晕放电、辉光放电或酸蚀等方法进行的氧化处理,等离子体处理,利用表面活性剂、表面化学反应以及高能辐射、紫外(UV)等引发的接枝共聚合,等等。50年代末60年代初,纤维素材料的表面接上某些烯类单体的均聚物,可改善材料的吸水性、浸润性、染色性、粘接性、抗霉菌腐烂性和生物活性。研究发现^[77,78],纤维素膜、手抄纸经电晕放电(corona)处理后,可在膜和纸表面的主要分子链上引入羧基基团。此外,微晶纤维素、纤维素微球等也可进行表面化学改性处理,获得所需要的功能。可以预见,运用现代科学技术对纤维素材料表面进行优化处理,必将涌现大批具有特异功能的新型材料,它们将广泛应用于高技术领域。

3 展 望

近十年来,在纤维素科学的研究园地中,各国科学家共同努力,取得了丰硕的成果。各种纤维素非水溶剂(nonaqueous solvent)的发现,提供了纤维素均相衍生化的新途径,为开发高性能纤维素衍生物创造了良机;纤维素衍生物液晶及手性拆分能力的发现,可望使纤维素应用于液晶材料、光学材料等新材料领域;聚合物仪器分析水平的提高,增长了人们对纤维素结构及其对非均相化学反应的影响的认识。所有这一切促进了纤维素功能材料研究水平的发展和提高,以纤维素为基质的功能材料,已广泛用作高吸水材料、各种医用药用材料、离子吸附与交换材料、生物功能材料等,并有望制备出具有光、电、磁等性能的纤维素功能材料以及纤维素LB膜^[49]等,其潜在用途是选择性功能膜、液晶聚合物、敏感元件、智能识别系统、生物活性及生物相容性材料等。纤维素的功能化是一个涉及到化学、物理、生物化学、医药化学、材料科学和工程等学科的、具有创造性开拓性的研究领域,需要各领域的专业人员进一步的共同努力,以开发出性能更优的纤维素功能化新材料。相信随着科技的进步和研究的深入,更多的具有特异功能的新型纤维素功能材料将得到开发和利用,纤维素功能材料在二十一世纪将发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] 汤烈贵,朱玉琴·纤维素功能材料,第三届全国纤维素化学学术讨论会,1994,23~25.
- [2] 荒井健一郎·高分子加工,1994,43(3):12~15.
- [3] 严瑞芳,梁锋,宋肇棠,胡汉杰·高分子时代的天然高分子·见:施良和,胡汉杰编,北京:化学工业出版社,1994年十月第一版,高分子科学的今天和明天,104~15.
- [4] 熊捷,叶君,梁文芷等·大自然探索,1998,17(2):15.
- [5] 高洁,汤烈贵主编·纤维素科学,北京:科学出版社,1996年第一版,41.
- [6] Buschle-Diller G, Zeronian S H·J Polym Sci, 1992, 45:969~979.
- [7] Focher B, Marzetti A, Marsano E, et al·J Appl Polym Sci, 1998, 67(6):961~974.
- [8] Samaranagake G, Xiaoming Li, Glasser W G·Holzforschung, 1994, 48 supplement, 69~71.
- [9] Yamada H, Kowsaka K, Matsui T, et al·Cellulose Chem Technol, 1992, 26:141~150.
- [10] Yamashiki T, T Matsui, Saitoh M, Okajima K, Kamide K·British Polymer J, 1990, 22(1):73~83.
- [11] Turbak A F·Tappi, 1984, 67:94.
- [12] Nehls Irene, Wagenknecht Wolfgang, Philipp B·Cellul Chem Technol, 1995, 29(3):243~251.
- [13] Isogai A, Atalla R H·J Polym Sci, Part A:Polym Chem, 1991, 29(1):113~119.
- [14] Heinze T, Libert T·Cellul Chem and Technol, 1998, 32:3~18.
- [15] 黄继才,大矢晴彦,根岸洋一·纤维素科学与技术,1993,1(4):36~44.
- [16] Sivakumar M·J Appl Polym Sci, 1998, 67(11):1939~1946.

- [17] Fang J, Huang J C, Chen L K, et al. International Symposium on Cellulose and Lignocellulosice'96, Guangzhou, China, 1996, 82~83.
- [18] Herrick Franklin W, Casebier Ronald L et al. J Appl Polym Sci, Appl Polym Sym, 1983, 37:797~813.
- [19] Miyagawa A. 纤维学会志, 1992, 48(10):566~567.
- [20] 陈玉放, 谢来苏. 纸和造纸, 1998, (4):55~56.
- [21] 印寿根, 李朝兴, 徐欢驰等. 高分子通报, 1996, (2):100~104.
- [22] 张中勤, 宋清. 离子交换与吸附, 1998, 14(1):23~30.
- [23] 朱伯儒, 史作清. 何炳林. 离子交换与吸附, 1996, 1296):522~525.
- [24] Hitoshi K, Shin H, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 64(11):2259~2263.
- [25] Aoki N, Suzuki S, Furuhashi K, Sakamoto M. 纤维学会志, 1994, 50(11):515~519.
- [26] Furuhashi K, Aoki N, et al. 纤维学会志, 1993, 49(11):563~568.
- [27] Nakamura S, Amano M. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1997, 35(16):3359~3363.
- [28] Aoki N, Taniguchi T, Arai N. 纤维学会志, 1994, 50(11):520~525.
- [29] 于小斌, 孙宗华, 万国祥. 化学通报, 1997, (1):1~6.
- [30] Gupta P K, Hong C T, Lam C F, et al. Int J Pharm, 1988, 43:16.
- [31] Nidon L. Chem Mater, 1992, 4(1):177.
- [32] 李欣, 李朝兴, 何炳林. 离子交换与吸附, 1997, 13(4):378~384.
- [33] Morooka T, Okamoto M, Yamada T. J Appl Polym Sci, 1989, 38:849.
- [34] 叶君, 梁文芷, 等. 化学研究与应用, 10(4):384~387.
- [35] Rahn K, Heinze T H. Cellul Chem Technol, 1998, 32:173~183.
- [36] 叶君. 发光纤维素衍生物的研究, 博士学位论文, 华南理工大学, 广州, 1998.
- [37] 熊健, 叶君, 吴奏谦等. 功能高分子学报, 1997, 4:559~563.
- [38] 熊健, 叶君, 梁文芷. 功能材料, 1998, (10):555.
- [39] 叶君, 熊健, 梁文芷. 功能高分子学报, 1997, 4:475.
- [40] 熊健. 微波·超声波辐射下纤维素超分子结构及反应性能的变化, 博士学位论文, 华南理工大学, 广州, 1998.
- [41] Spasojevic L D, Majdanac L D, Petrovic S D, et al. Cellul Chem Technol, 1997, 31:297~308.
- [42] Ishikuro T, Inoul S, Meshitsuka G, et al. 纤维学会志, 1995, 51(12):571~579.
- [43] Saka S, Takamashi K. J Appl Polym Sci, 1998, 67(2):289~297.
- [44] Barkalow D G, Rowell R M, Young R A. J Appl Polym Sci, 1989, 37(4):1009~1018.
- [45] Ibrahim A A, Nada A M A, Hagemann V, et al. Holzforschung, 1996, 50(3):221~225.
- [46] Koichi S, Shoji Y, Norio I, et al. Jpn Kokai Tokkyo Koho Jp 0940, 701, 1997.
- [47] Pron A, et al. Synth Met, 1997, 84(1~3):89~90.
- [48] Borsa J, Racz I. Cellul Chem Technol, 1995, 29(6):657~663.
- [49] Klemm D, Heinze T, Philipp B, et al. Acta Polymer, 1997, 48(8):277~297.
- [50] Klemm D, Niemann M, Ritter H, et al. in Lignocellulosics- Science, Technology, Development and Use. eds: Kennedy J F, Philipps G O and Williams P A. Ellis Horwood Limited. 1992:495~504.
- [51] Furuhashi K, Koganei K, Chang Hu-Sheng, Aoki N. Carbohydr Res, 1992, 230:165~177.
- [52] Furuhashi K, Chang Hu-sheng, Aoki N, et al. Carbohydr Res, 1992, 230:151~164.
- [53] Furubeppu S, Kondo T, Ishizu A. 纤维学会志, 1991, 47(11):592~597.
- [54] Kasuya N, Iiyama K, Ishizu A. Carbohydrate Research, 1992, 229:131~139.
- [55] Makamura S, Sanada N. 纤维学会志, 1997, 53(10):467~470.
- [56] 曾晖, 李卓美. 高分子材料与工程, 1995, 11(6):13~18.
- [57] 侯贤灯, 李从容, 张淑萍, 等. 化学通报, 1994, (6):50~51.
- [58] 朱玉琴, 汤烈贵. 化学通报, 1995, 9:18~21.
- [59] 同 5:126~157.
- [60] Okieimen F Z, Ogbefun D E. J Appl Polym Sci, 1996, 59(6):981~986.

- [61] Chatterjee S, Sarkar S, Bhattacharyya S N, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 59(3) : 1973~1978.
- [62] Lee M K, Biermann C J. J Wood Chem Technol, 1992, 12: 231.
- [63] 伊藤良二. 纤维学会志, 1992, 48(10) : 537~540.
- [64] Yoshinobu M, Morita M, Sakata I. J Appl Polym Sci, 1992, 45(5) : 805~812.
- [65] 杨超雄, 吴锦远, 杜光军. 离子交换与吸附, 1994, 10(6) : 523~527.
- [66] 杨超雄, 吴锦远. 功能高分子学报, 1997, 10(2) : 161~166.
- [67] 吴锦远, 杨超雄. 功能高分子学报, 1997, 10(2) : 245~252.
- [68] 杨超雄, 吴锦远. 功能高分子学报, 1997, 10(3) : 307~312.
- [69] 杨超雄, 吴锦远. 功能高分子学报, 1997, 10(3) : 345~352.
- [70] 杨超雄, 吴锦远. 高分子学报, 1998, (1) : 43~48.
- [71] 苏茂尧, 高光, 施露明. 纤维素科学与技术, 1994, 2: 39.
- [72] 荒井健一郎, 乡田英树. 纤维学会志, 1993, 49(9) : 482~485.
- [73] Su M Y, Wu W W, Gao G, et al. in International Symposium on Cellulose and Lignocellulosic, Guangzhou 1996, 53.
- [74] 嘉悦熏. 高分子加工, 1995, 44: 318~322.
- [75] Yang Z Z, Tang A M, Li J, et al. in International Symposium on Cellulose and Lignocellulosics'96, Guangzhou, China, 1996: 18~19.
- [76] 姚康德. 智能高分子材料. 见: 黄维垣, 闻建勋主编, 高技术有机高分子材料进展, 北京: 化学工业出版社, 1994 年第一版: 554~569.
- [77] Sawatari A, Nakamura H. 纤维学会志, 1993, 49(6) : 279~286.
- [78] Nishiyama S, Funado N, Sawatari A. 纤维学会志, 1993, 49(7) : 357~366.

The Functionalization of Cellulose

TANG Ai-min, LIANG Wen-zhi

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of
Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Recent progress, in cellulose functionlization and cellulose functional materials, is reviewed with emphasis on different new synthesis paths and concepts. Various functional methods clarified as chemical, physical, and surface modification are discussed. The applications and the potential uses of cellulose functional materials are also presented.

Key words: Cellulose; Cellulose functionalization; Cellulose functional materials; Application