

离子液体在纤维素化学中的应用研究新进展

张金明, 吕玉霞, 罗楠, 武进, 余坚, 何嘉松, 张军*

(中国科学院化学研究所, 工程塑料重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100190)

摘要: 纤维素是自然界中储量最大的天然高分子, 具有可再生、可完全生物降解、生物相容性好等诸多优点, 被认为是未来能源、化工的主要原料。由于聚集态结构的特点, 天然纤维素不熔融、难溶解, 使其应用受到极大限制。近年来, 人们发现一定结构的离子液体可以高效地溶解纤维素, 这为纤维素的加工与功能化提供了一个崭新和多用途的平台。以离子液体为介质, 通过溶解再生和均相衍生化反应可以制得一系列纤维素基高分子材料; 通过催化分解等方法, 可以得到不同类型的生物质能源以及平台化合物等, 从而极大地拓展了纤维素资源的应用领域, 促进了纤维素科学的发展。本文收集整理了近十年间发表在国内外期刊上的相关文献, 综述了关于离子液体在纤维素化学中应用研究的最新进展。

关键词: 纤维素; 离子液体; 衍生化; 功能化; 水解

1 概述

纤维素是自然界中分布最广、储量最大的天然高分子, 具有可完全降解、易于改性、生物相容性好、低价、无污染等诸多优点。每年植物通过光合作用产生 1000 亿吨的纤维素, 因此纤维素可以说是一种取之不尽、用之不竭的可再生资源, 被人们认为是未来世界能源、化工的主要原料。特别是, 近年来随着煤、石油等非可再生资源的枯竭以及环境问题的日益严重, 有关纤维素应用的研究已经成为当今国际科学研究的前沿领域之一。对纤维素材料的研究和开发将为绿色化学、生物可降解材料、医药材料、生物能源、纳米技术等领域的发展提供新的契机, 对于改善生态环境、改变能源结构、促进人类社会的可持续发展具有重要意义。但是, 由于自身聚集态结构的特点(较高的结晶度、分子间和分子内存在很多的氢键), 天然纤维素不能熔融, 也很难溶于常规溶剂, 可加工性差, 这极大地限制了纤维素材料的发展。开发清洁、高效的纤维素溶剂体系一直是纤维素科学中的重要研究内容。

离子液体是一类在室温或接近室温(低于 100 °C)下呈液态、完全由离子组成的物质, 一般由有机阳离子和无机或有机阴离子组成, 又被称为室温离子液体、低温熔融盐、可设计性溶剂等。离子液体具有不挥发、热稳定性和化学稳定性高、溶解性好、性能可调、易于分离、易回收和循环使用等特点, 被认为是一类性能优良的“绿色”溶剂, 在化学合成、萃取分离、电化学、材料制备、环境工程、能源化学等诸多领域具有重要的应用前景。

近年来, 人们发现具有一定结构的离子液体可以很好地溶解纤维素, 这为纤维素的加工与功能化提供了一个崭新的多用途平台。以离子液体为介质, 通过溶解再生和均相衍生化反应, 人们可以得到一系列高分子材料(如纤维素纤维、膜材料、复合材料、纤维素衍生物等), 特别是一些新型的、传统方法难以合成的纤维素基材料; 通过均相催化分解, 可以得到不同类型的生物质能源和平台化合物等。这将拓展纤维素材料的种类和应用领域, 促进纤维素科学的发展, 对于改善生态环境、发展绿色化学、促进人类社会的可持续发展具有重大意义。本文针对离子液体在纤维素化学中的应用研究, 综述了近年来该领域的最新进展。

收稿: 2011-08-15; 修回: 2011-08-31;

基金项目: 国家自然科学基金(50973124, 50873111)、国家 973 项目(2010CB934705)、国家 863 项目(2009A A033601)和中国科学院方向性创新项目(KJCX2-YW-H30-03);

作者简介: 张金明, 博士, 研究方向为功能性多糖类高分子材料, E-mail: zhjm@iccas.ac.cn;

*通讯联系人: E-mail: jzhang@iccas.ac.cn.

2 可溶解纤维素的离子液体

早在1934年Graenecher^[1]就发现*N*-乙基吡啶氯盐(熔点: 118 °C)可以溶解纤维素。但当时由于人们对它的结构及性质知之甚少, 而且其熔点很高, 对纤维素的溶解能力一般, 所以并未引起人们的重视。

2002年, Swatloski等^[2]发现二烷基咪唑卤盐型离子液体可以溶解纤维素, 其中1-甲基-3-丁基咪唑氯盐([Bmim] Cl)对纤维素表现出优异的溶解能力, 用微波加热的方法可以得到25%(wt)的纤维素/离子液体溶液。

2003年, Zhang等^[3,4]发现1-甲基-3-烯丙基咪唑氯盐([Amim] Cl)和二烷基咪唑醋酸盐型离子液体([Rmim] Ac)同样能够很好地溶解纤维素。而且, 与[Bmim] Cl相比, [Amim] Cl和[Rmim] Ac具有熔点低、黏度小、溶解纤维素能力更强、溶解所需温度低以及纤维素降解程度轻等优点。仅在低于100 °C加热条件下, 纤维素在上述两种离子液体中的溶解浓度即可以达到30%(wt)。

随后, Ohno等发现阴离子为天然氨基酸根的咪唑型离子液体^[5]、二烷基咪唑甲酸型离子液体([RR'im][HCOO])^[6]和1-甲基-3-乙基咪唑磷酸甲酯型离子液体([Emim][(MeO)(R)PO₂])^[7]都具有很强的氢键形成能力, 可以溶解纤维素、DNA、碳水化合物等生物质材料。其中, [Amim][HCOO]和[Emim][(MeO)(R)PO₂]黏度较低, 溶解纤维素所需温度低, 溶解纤维素能力较强。

2008年, Zhao等^[8]将烷氧基引入到离子液体阳离子上, 选用醋酸根作为阴离子, 得到了既可以溶解纤维素又可以使酶保持活性的离子液体, 一定程度上克服了以往离子液体由于含有高浓度的卤素阴离子而使酶失活的缺点。作者还在这类离子液体中进行了酶催化合成反应, 取得了较好的效果。

2009年, Amarasekara等^[9]将磺酸基引入到离子液体阳离子上, 选用Cl⁻作为阴离子, 得到了在室温下即可快速溶解纤维素的离子液体。同时, 该类离子液体在升温时会催化水解纤维素得到还原性糖。

2010年, Xu等^[10]比较了8种离子液体(阳离子为[Bmim]⁺、阴离子是Brønsted碱)对纤维素的溶解能力, 发现[Bmim] Ac、[Bmim][HSCH₂COO]、[Bmim][HCOO]、[Bmim][(C₆H₅)COO]、[Bmim][H₂NCH₂COO]、[Bmim][HOCH₂COO]、[Bmim][CH₃CHOHCOO]都能溶解纤维素, 它们的溶解能力与其阴离子氢键接受能力(β)成线性关系。锂盐(LiCl、LiBr、LiAc、LiNO₃、LiClO₄)的加入可以增大[Bmim] Ac的溶解能力, 因为Li⁺与纤维素羟基氧形成氢键, 进一步破坏了纤维素分子间氢键, 促进了纤维素的进一步溶解。

除上述离子液体以外, 人们仍然在不断开发新的离子液体来溶解纤维素, 到目前为止, 已知的能溶解纤维素的离子液体有几十种。这些离子液体的阴离子都是具有强氢键接受能力的阴离子, 如Cl⁻(β≈0.87)、Ac⁻(β≈1.09)、[HCOO]⁻(β≈1.01)、[(MeO)(R)PO₂]⁻(β≈1.00)等^[6,7,11], 而且阴离子氢键接受能力越强(β值越大), 离子液体溶解纤维素能力越大^[12,13]。这些离子液体的阳离子则往往是二烷基取代的咪唑型阳离子, 而且随着咪唑环上取代基链长或取代基数目的增加, 离子液体溶解纤维素的能力下降甚至不能溶解纤维素^[14]。在这些离子液体中, [Bmim] Cl、[Amim] Cl和[Emim] Ac是目前纤维素材料制备过程中最为常用的三种离子液体, [Emim] Ac溶解纤维素最为有效, 而[Amim] Cl对木材的溶解能力最强^[15]。人们还发现施加超声^[16]、微波^[2,17,18]等能量手段可有效促进纤维素在离子液体中的溶解。此外, Xiao等^[19]发现1,3-二甲基咪唑氯盐([Dmim] Cl)和1-氢-3-甲基咪唑氯盐([Hmim] Cl)组成的二元离子液体也可溶解纤维素。Rinaldi等^[20~22]发现能溶解纤维素的离子液体与DMSO、DMI、DMF等一些有机溶剂所形成的混合溶剂也可以溶解纤维素。

3 纤维素在离子液体中的溶解机理

目前人们对纤维素在离子液体中的溶解机理还没有完全认识清楚。一般认为, 离子液体与纤维素羟基形成氢键相互作用, 破坏了纤维素分子内和分子间原有的氢键, 导致了纤维素的溶解(如图1所示)。但是, 对于具体的溶解过程、离子液体阴阳离子在溶解过程中各自所起的作用, 特别是阳离子所起的作用, 人们还没有清晰的认识或形成共识。

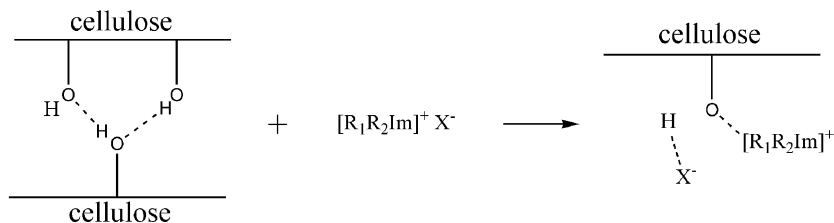


图 1 纤维素在离子液体中的溶解机理

Figure 1 Dissolution mechanism of cellulose in ionic liquids

Swatloski 等^[2]认为[Bmim] Cl 离子液体中高浓度、具有强氢键形成能力的 Cl⁻ 阴离子是纤维素溶解的决定性因素, 阳离子并不起任何作用。Remsing 等^[23, 24]通过¹³C 和 ^{35/37}Cl 核磁弛豫研究认为, [Bmim] Cl 离子液体中的 Cl⁻ 与纤维素羟基形成了氢键相互作用, 而阳离子与纤维素之间没有相互作用。

然而, 另外一些学者则认为阳离子的作用不容忽视, 因为“仅阴离子起作用”的观点很难解释很多溶解现象^[25~28]。例如, 能溶解纤维素的离子液体, 其阳离子主要是咪唑型和吡啶型离子^[28]; 阴离子不变, 仅阳离子改变时, 离子液体溶解纤维素的能力将改变甚至不能溶解纤维素^[14]; 咪唑环上 2 位氢被甲基取代后, 离子液体溶解纤维素能力就会大大下降^[29]。Zhang 等^[4, 6, 30~33]认为纤维素在离子液体中的溶解是由于阴阳离子同时与纤维素羟基作用所导致的, 阴离子与纤维素羟基氢形成氢键相互作用, 阳离子通过咪唑环上的活泼氢(特别是 2 位氢)与纤维素羟基氧作用, Zhang 等近期通过系统的核磁研究验证了上述机理^[30]。

分子模拟同样给出了不同的研究结果。Youngs 等^[34]对葡萄糖在[Dmim] Cl 中的溶剂化进行分子模拟, 认为只有阴离子与羟基之间形成了氢键相互作用, 阳离子不起任何作用。但是, 他们随后的分子模拟实验却发现糖与阳离子(通过咪唑环 2 位氢)之间存在弱的氢键相互作用和范德华相互作用^[35]。Liu 等^[36]对齐聚葡萄糖与[Emim] Ac 之间的相互作用进行分子动力学研究, 结果显示, 糖与阴阳离子之间均存在相互作用, 糖羟基与阴离子形成强氢键相互作用, 而糖与阳离子形成疏水相互作用。

最近, Pinkert 等^[37]通过总结文献提出了新的溶解机理, 即离子液体阴阳离子在纤维素溶解过程中均起作用, 阴离子与纤维素形成氢键相互作用, 阳离子通过电子离域与纤维素作用, 同时离子液体需要与纤维素形成环状结构(主要是六元环结构), 这样纤维素才能溶解在离子液体中。

和其它纤维素溶剂体系一样, 目前在纤维素/离子液体体系中有很多实验现象还没有完善的理论解释, 因此对纤维素溶解机理的研究还需要深入。

4 纤维素/离子液体溶液性质研究

对纤维素/离子液体溶液性质的研究属于既比较基础又十分重要的研究内容。一方面, 通过研究纤维素/离子液体稀溶液可以得到纤维素链的诸多物理参数, 如分子量、分子量分布、链尺寸和分子链构象等; 另一方面, 研究浓溶液可得到有关纤维素/离子液体溶液的流动性、黏度等基础性质, 对纤维素加工(纺丝和拉膜等)和均相化学反应的工艺过程和参数的选择具有重要指导意义。

4.1 纤维素/离子液体稀溶液

近年来, 人们采用流变、光散射等方法研究了纤维素/离子液体稀溶液, 得到了纤维素在离子液体中的构象、分子量和链尺寸等信息。如 Kuang 等^[38]研究了可溶性木浆粕、微晶纤维素和棉短绒纤维素在[Amim] Cl 中的流变性质, 发现纤维素/离子液体稀溶液表现出两个剪切变稀现象, 作者认为高剪切速率下的剪切变稀归因于纤维素强的氢键相互作用, 而低剪切速率下的剪切变稀, 是离子液体自身氢键相互作用所形成的物理网络结构被破坏的结果。另外, 研究结果还显示木浆粕在[Amim] Cl 稀溶液中呈半柔性棒状链构象。Gericke 等^[39]研究了三种纤维素在[Emim] Ac 和[Bmim] Cl 中的流变性质, 纤维素的特性黏度与分子量均符合 Mark-Houwink 方程, 指数关系表明[Emim] Ac 是纤维素的 θ 溶剂。Sescousse 等^[40]研究了微晶纤维素/离子液体溶液不同温度下的流变性质, 并比较了微晶纤维素在两种离子液体

([Emim] Ac 和 [Bmim] Cl) 中的流动性质、分子流体力学性质和流动的活化能。在这两种溶剂中, 相同温度下微晶纤维素的特性黏度能够重合, 并且都随着温度的升高而降低, 因此认为这两种溶剂具有相同的热力学性质。Chen 等^[41] 也研究了 α -纤维素在 [Bmim] Cl 中的流变性质, 他们也发现纤维素在稀溶液下存在剪切变稀现象, 但是只发现了高频下的剪切变稀, 在低频下没有发现 Kuang 等所发现的剪切变稀现象。

另一方面, Chen 等^[42] 用光散射的方法研究了纤维素在离子液体中的性质。所用的纤维素是聚合度 (DP) 约为 2400 的棉花纤维素, 离子液体是 [Amim] Cl。动态光散射结果显示纤维素在离子液体溶液中只有一种弛豫模式, 而且这种松弛不是扩散性的, 这说明纤维素和离子液体是一起松弛的, 纤维素除了布朗运动, 还有离子液体分子所导致的额外运动。静态光散射给出了纤维素分子量、链尺寸和纤维素与溶剂的相互作用参数, 得到的纤维素分子量为 7.9×10^5 g/mol, 回转半径 75 nm, 第二微利系数大于 0, 说明 [Amim] Cl 是纤维素的良溶剂。计算得到的持续长度和 Flory 特征比分别为 14 nm 和 51.6, 因此认为纤维素在 [Amim] Cl 中是半刚性链构象或者类蠕虫链构象。

4.2 纤维素/离子液体半稀溶液

在稀溶液和浓溶液之间存在着半稀溶液, 半稀溶液的性质不同于稀溶液, 溶液中分子链开始重叠, 溶液的各种性质不再随着浓度的增加成线性关系。半稀溶液又可以分为半稀未缠结范围和半稀缠结范围。Kuang 等^[38] 认为木浆粕浓度高于 0.5% (wt) 时纤维素/离子液体溶液进入半稀溶液的范围。随着纤维素浓度的增加, 溶液由 Zimm-like 行为转变为 Rouse-like 行为, 说明随着浓度的增加溶液中出现了缠结网络结构。溶液的 Cox-Merz 拟合失效, 作者认为是离子液体与纤维素的相互作用在两种测试中被破坏的程度不同, 稳态条件下被破坏的程度大, 因此更多的纤维素链之间形成缠结, 增加了溶液的黏度。而 Gericke 等^[39] 的研究则显示纤维素/离子液体溶液在高浓度范围内表现出的是牛顿流体的特征, 偏离牛顿流体的原因可能是测试过程中溶液从夹具上甩出。纤维素/[Emim] Ac 溶液的活化能随纤维素浓度的增加而增加, 与纤维素在 NMMO 和 [Bmim] Cl 中的性质相似。Sescousse 等^[40] 认为纤维素浓度达到 2% (wt) 溶液才进入半稀范围, 并且这部分的黏度曲线也表现出牛顿流体的性质。Chen 等^[41] 认为 α -纤维素在 [Bmim] Cl 中的浓度达到 0.5% (wt) 时就进入半稀溶液范围, 在浓度为 2% (wt) 时纤维素分子开始缠结。半稀溶液范围的增比黏度、松弛时间与浓度的标度关系符合中性聚合物在 θ 溶剂中的标度关系, 因此认为 [Bmim] Cl 在室温下是纤维素的 θ 溶剂, 但纤维素/[Bmim] Cl 溶液不是简单的 θ 溶液, 因为 Cox-Merz 拟合存在偏离。

4.3 纤维素/离子液体浓溶液

研究纤维素浓溶液的流动性质, 对纤维素溶液的纺丝以及加工具有指导意义。Kosan 等^[43] 首先研究了纤维素在不同离子液体中的纺丝行为, 并与纤维素/NMMO 溶液进行比较。当纤维素/[Bmim] Cl 摩尔比与纤维素/NMMO 摩尔比相同时, 溶液具有相似的零切黏度, 并且干喷湿纺工艺也极其相似。相同摩尔比的溶液, 纤维素在 [Bmim] Cl 中的零切黏度大于 [Emim] Cl, 两者同时大于在 [Emim] Ac 和 [Bmim] Ac 中的零切黏度, 因此醋酸根型离子液体更适用于高浓度的纤维素纺丝。Sammons 等^[44~46] 分别研究了可溶性木浆粕在 [Bmim] Cl 中的溶液特点、剪切和拉伸流变, 并与纤维素/NMMO 溶液和熔融吹塑级聚丙烯 (PP) 相比较。剪切流变结果表明, 木浆粕/[Bmim] Cl 溶液的特性黏度与木浆粕/NMMO 溶液和 PP 熔体的黏度相当, 说明浆粕/[Bmim] Cl 溶液不仅可以纺丝, 还可望用于溶液吹塑^[43]。溶液的拉伸黏度随浓度的增加和温度的降低而升高, 与剪切流变的温度依赖性相似^[44]。同时溶液的剪切行为依赖于纤维素的浓度、测试温度、制备方法和纤维素的来源, 即纤维素浓度高、测试温度低、纤维素聚合度高时, 溶液的黏度大。溶液制备方法对纤维素溶液性质的影响还与纤维素的聚合度和浓度有关, 例如, 3% (wt) DP 为 3900 的木浆粕/离子液体溶液手动混合的黏度大于机械混合的黏度, 而 10% (wt) DP 为 670 的木浆粕/离子液体溶液手动混合的黏度小于机械混合的黏度。这是因为, 对于 DP 为 3900 的木浆粕, 手动混合的剪切低, 不能使木浆粕形成的凝胶分布均匀, 因此黏度大; 对于 DP 为 670 的木浆粕, 由于分子量低, 溶液中不容易形成凝胶, 但是在剪切速率较大的机械混合条件下反而会形成凝胶。同时相同的聚合物浓度下, 木质素或者木聚糖的加入会使溶液黏度增大, 而且木质素的增稠效果更明显, 这是因为

木质素分子链的结构更短^[46]。Chen 等^[47]研究了浆粕/[Bmim]Cl 浓溶液的流变行为,在高剪切速率下溶液的弹性性质有很大改变,在足够高的剪切速率下,溶液中一些分子间的缔合被破坏,使得 Cox-Merz 方程拟合失效。而且 10%(wt)溶液存在微观不均匀性。Zhang 等^[48]也研究了溶液制备方法对纤维素溶液纺丝的影响,他们用两步法制备了纤维素/[Bmim]Cl 溶液,即首先将纤维素在离子液体水溶液中溶胀,然后在真空条件下蒸发除去多余的水。研究发现,两步法制备的纤维素溶液在加工时更容易流动,它们的可纺性优于直接溶解方法得到的纤维素溶液。Song 等^[49]发现微晶纤维素/[Amim]Cl 在浓溶液范围内存在相转变,从各向同性转变到两相时的浓度为 9%(wt),两相到各向异性的转变浓度为 16%(wt)。当溶液浓度大于 14%(wt)时,溶液中大部分纤维素分子链取向并有序排列,降低了分子链之间的缠结,松弛时间变短,零切黏度也降低,这有利于纤维素纺丝。Song 等^[50]还研究了微晶纤维素/[Emim]Ac 体系,发现在高浓度下会出现液晶相转变和溶胶-凝胶转变,在各向同性区和液晶凝胶区之间存在着一个较窄的溶致液晶区间,当纤维素浓度高于 10%(wt)时出现溶致液晶相,当纤维素浓度继续升高至 12.5%(wt)时,体系出现凝胶现象。

5 离子液体用于制备再生纤维素材料

能溶解纤维素的离子液体都是亲水性的,可以与水、乙醇等极性溶剂以任意比例互溶,而纤维素不溶于水,因此,以水或醇作为凝固浴,可以从纤维素/离子液体溶液中再生得到各种纤维素材料。离子液体通过旋转蒸发、膜分离、双水相萃取等方法可有效地回收再利用,回收率达 99%以上。

5.1 再生纤维素纤维

通过干喷湿纺工艺,人们考察了纤维素在 BmimCl^[25, 43, 51~54]、AmimCl^[25]、1-甲基-3-乙基咪唑氯盐(EmimCl)^[43]、BmimAc^[43]和 EmimAc^[43, 53, 54]五种离子液体中的再生成纤情况,所得再生纤维素纤维的性能(如:断裂强度、断裂伸长率等)与 Lyocell 纤维相仿甚至略高,而明显优于传统黏胶工艺生产的黏胶丝。图 2 所示为中科院化学所与保定天鹅股份有限公司合作在工厂实验装置上制备的再生纤维素纤维照片。需要指出的是,在此工艺过程中离子液体可有效回收,采用回收的离子液体制备出的再生纤维素纤维的性能基本保持不变。另外, BmimCl 和 EmimCl 的熔点较高、容易结晶,不利于纤维素溶液制备、输送和纺丝。而 AmimCl、EmimAc 和 BmimAc 熔点低、黏度低、溶解的纤维素浓度高,适合纺丝。其中引人注意的是 EmimAc^[12],据报道这种离子液体几乎无毒,熔点低于 -20℃,而且即使在较高温度下(80~90℃)操作,纺丝原液也很稳定,无需添加稳定剂(BmimCl 需要添加稳定剂);另一方面,纺丝原液的黏度可以通过温度和纤维素的浓度在很宽的范围内调节,使得纺丝过程更加方便。溶剂在循环回收使用几次之后,纤维素纤维的强力和伸长性能仍无变化,纺丝原液的稳定性也保持不变。

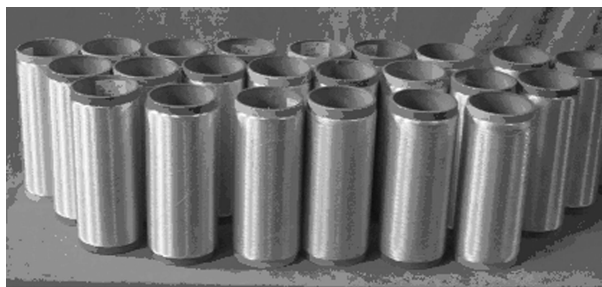


图 2 以离子液体 AmimCl 为溶剂制备的再生纤维素纤维

Figure 2 Regenerated cellulose fibers spun from cellulose/AmimCl solution

静电纺丝是一种制备聚合物超细纤维简单有效的方法。人们利用离子液体具有高离子浓度的特点,以水为凝固浴,通过静电纺丝法制得了纤维素超细纤维,在半透膜、超滤膜、生物传感器、催化剂载体、组织工程材料等方面有很好的应用前景。Viswanathan 等^[55]报道了以 BmimCl 离子液体为溶剂的纤维素的静电纺丝研究,但效果并不理想,纤维粗细不均匀,直径大都在 1~15μm 之间,且纤维间粘连严重。Xu

等^[56~58]将DMSO(或DMF)加入纤维素/离子液体溶液中作为共溶剂,可使纤维素溶液的黏度和表面张力降低,溶液可纺性和所得纤维的均匀性明显改善,得到的纳米纤维的直径在100~800nm之间。通过改变静电纺丝条件,所得纤维直径可以调节。

5.2 再生纤维素膜

再生纤维素膜是一类重要的膜材料,可应用于包装、透析、超滤、药物的选择性透过、药物释放等方面。纤维素在AmimCl中溶解后,用流延法在玻璃板或模具(玻璃模具、聚四氟乙烯模具)中铺膜,然后浸泡在水中再生,真空加热干燥,可以得到力学性能优异的再生纤维素膜(拉伸强度可达204MPa),X射线衍射显示再生纤维素是由无定型纤维素和纤维素II晶所组成^[4]。Cao等^[59]研究了秸秆在AmimCl和EmimAc离子液体中的溶解再生,得到了性能良好的再生秸秆纤维素膜,其拉伸强度可以达到120MPa,完全可以与以浆粕为原料制得的纤维素膜相媲美。另外,通过控制纤维素的溶解条件,可以使纤维素在BmimCl中部分溶解,保留部分纤维素I晶(纤维素纳米晶),然后进行再生,得到以纤维素I晶作为增强相的全纤维素复合膜,与完全溶解然后再生的纤维素膜相比,其力学性能有所提高^[60]。Ma等^[61]通过将纤维素纳米晶加入到纤维素/离子液体溶液然后再生的方法,也制得了全纤维素复合膜。

5.3 再生纤维素凝胶、气凝胶和微球

由于纤维素自身有很多羟基,所以其凝胶的制备过程非常方便,无需交联剂,通过自身氢键进行物理交联即可制得。Li等^[62]将纤维素/离子液体溶液直接置于水中,得到了透明的纤维素水凝胶,其在可见光区透光率达60%~90%。

将由纤维素/离子液体溶液制得的纤维素水凝胶(或醇凝胶)进行冷冻干燥或超临界干燥,可得纳米孔径的纤维素气凝胶^[63~65]。Scott等^[66]将两性离子型化合物咪唑-2-碳酸盐作为发泡剂加入到纤维素/离子液体溶液中,然后在水中再生,得到了微米孔径的大孔纤维素泡沫材料。

Du等^[67]以BmimCl离子液体为溶剂通过双重乳化过程,制得了大孔纤维素微球,尺寸约71 μ m,含有两个孔尺寸(大孔800~2000nm,扩散孔10~20nm)。牛血清白蛋白在该微球中扩散速度是常规纤维素微球中的8~9倍,而且该微球吸附能力出众,因此,该微球可用于快速色谱材料。

5.4 再生纤维素复合功能材料

通过在离子液体/纤维素溶液中添加功能性填料可以方便地制备不同类型的功能化再生纤维素材料,如具有导电性、生物活性、磁性、催化活性的纤维素基功能材料。

利用离子液体和碳纳米管之间存在较强的相互作用——“阳离子 π ”作用,Zhang等^[68]以AmimCl离子液体为溶剂,通过干喷湿纺法制备了再生纤维素/多壁碳纳米管(MWCNT)复合纤维,MWCNT在复合纤维中分散良好、存在一定取向,4%(wt)MWCNT可使复合纤维拉伸强度达到335MPa,与纯纤维素纤维拉伸强度相比提高了40%。纤维素/MWCNT复合纤维还具有优良的热稳定性,在热分解过程中有很高的残余质量,可用做纤维素基碳纤维前驱体。Rahatekar等^[69]以EmimAc离子液体为溶剂,也通过干喷湿纺法制备了再生纤维素/MWCNT复合纤维,MWCNT在复合纤维中分散良好、高度取向,复合纤维拉伸强度可达257MPa,导电率非常出色,可达3075S/m。Chen等^[70]利用AmimCl/DMSO混合溶剂静电纺丝得到了细菌纤维素(BC)/MWCNT纳米复合纤维,直径在200~500nm之间,MWCNT的加入使纤维素纳米纤维的拉伸强度、拉伸模量和导电性能大幅提高。Miyauchi等^[71]以EmimAc为溶剂,通过同轴电纺制得了皮芯结构的纤维素/MWCNT纳米复合纤维,导电的MWCNT位于芯层,皮层是绝缘的纤维素,类似于电缆结构,该复合纤维导电性优异,导电率可达107S/m。

基于纤维素的绝缘性和优异的力学性能,Pushparaj等^[72]利用纤维素/BmimCl离子液体溶液包埋规整排列的MWCNT制得了柔性的锂电池、超级电容器等能量储存器件。Yamazaki等^[73~75]用纤维素/甲壳素/离子液体/H₂SO₄杂化凝胶做电解质制得性能优异的电双层电容器,充放电在100000次以上仍能保持原有电容量的80%。Kim等^[76~79]将纤维素、离子液体与导电聚合物制成电活性纸或凝胶,这些材料表现出较好的电致响应性和耐用性,可应用于驱动器、传感器、微型机器人、微机械系统、扬声器、变频器、人造肌肉、微波遥控驱动器等领域。

Park 等^[80]以离子液体为溶剂,制得了纤维素/肝磷脂/活性炭多孔微球,可以吸附药物分子,可用于人类在误服药物、服药过量等药物中毒时进行解毒。Wu 等^[81~83]制得的再生纤维素/碳纳米管(CNT)复合材料可固定酶和生物细胞,做为生物传感器来使用。Li 等^[83]制得的纤维素/单壁碳纳米管(SWCNT)复合材料具有出色的生物相容性,可促进细胞生长,有望用于生物材料支架、细胞内药物释放等领域。Tsiptsias 等^[84~86]利用离子液体制得了纤维素/纳米羟基磷灰石复合材料,其生物相容性好,可用于组织工程和药物的包覆。此外,人们还利用离子液体制备了很多具有生物医用价值的再生纤维素功能材料,如纤维素/碳化钨复合微球(用于捕获目标生物分子)^[87]、纤维素/酶复合膜(用作生物传感器)^[88~91]、细菌纤维素/纤维蛋白复合材料(用作人造血管)^[92]、纤维素/聚乙烯基吡咯烷酮复合材料(用作药物缓释材料)^[93]等等。

Egorov 等^[94,95]利用离子液体制备了再生纤维素/分析试剂复合膜,可以有效检测废水中重金属离子(Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Hg^{2+})的含量,检测极限可以达到 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Sun 等^[96]制备了环境友好的再生纤维素/壳聚糖复合膜,可以有效吸收多种重金属,如 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 等。Wu 等^[97,98]以 AmimCl 离子液体为溶剂,通过溶解再生,制得了纤维素/大豆蛋白复合膜和纤维素/淀粉/木质素复合膜,所得膜材料均具有高的气体阻隔性,可用作食品包装材料、涂层材料等。Ma 等^[99,100]以离子液体为溶剂,制得了三层结构的超滤膜,即再生纤维素/聚丙烯腈(PAN)纳米纤维支架/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜和再生纤维素/甲壳素/PAN 纳米纤维支架/PET 膜。这类超滤膜具有高通量,是商业超滤膜的数倍,而且截留率达 99.5%,可用于油水分离等方面。

除了上述材料,人们以离子液体为介质还制备出多种再生纤维素复合功能材料,如具有磁性的再生纤维素/ Fe_3O_4 复合纤维^[101]、具有光催化活性的再生纤维素/ TiO_2 复合纤维^[102]、再生纤维素/PAN 复合纤维^[103]、纤维素/淀粉复合凝胶和纤维^[104]、纤维素/甲壳素复合材料^[19,105]、纤维素/稻壳复合材料^[106]、纤维素/魔芋葡甘露聚糖复合膜^[107]、纤维素/卡拉胶/BmimCl 复合凝胶^[108]、纤维素/羊毛复合膜^[109,110]、木质纤维素气凝胶^[33,111]、纤维素/ ZnO 杂化材料^[112]、纤维素/金纳米颗粒杂化材料^[113]、纤维素/BmimCl/ H_2O 复合凝胶^[114]、纤维素/淀粉/BmimCl/ H_2O 复合凝胶^[115]、纤维素/甲壳素/离子液体/ H_2O 复合凝胶^[116]、纤维素/聚离子液体复合材料^[117~119]和多孔材料^[120]等。上述这些研究大大拓展了纤维素的应用领域。

6 纤维素均相反应

目前,工业上生产纤维素衍生物都是通过非均相反应得到的,所以产物结构不均一、不可控,而且反应产率低,有大量副产物产生,使得纤维素衍生物的种类和应用都受到了限制。纤维素的均相反应具有反应均匀、高效和可控的优点,已成为纤维素衍生化反应的一个重要研究方向。虽然纤维素已经有很多溶剂体系,但大都因为价格昂贵、溶解能力有限、回收困难、反应稳定性差等问题无法用于纤维素衍生化的大规模工业生产。

作为一类新型、高效的纤维素溶剂,离子液体为纤维素提供了一类极具应用前景的均相衍生化反应介质。在纤维素/离子液体溶液中进行衍生化反应可以得到结构均一、性能优良的各种纤维素衍生物,如纤维素酯、纤维素醚、纤维素接枝共聚物、纤维素接枝树枝状分子等(如图 3 所示)。而且反应快速、高效,产物结构可控、易于分离,无需或仅需少量催化剂,溶剂可有效回收再利用,引起了学术界和企业界的高度关注。

6.1 纤维素酯化

作为一类非质子型纤维素溶剂,离子液体在应用于均相合成纤维素酯方面是非常成功的。Wu 等^[3,122]首先研究了纤维素在离子液体中的均相乙酰化反应,结果表明,无需任何催化剂,与酸酐或酰氯通过一步反应即可得到不同取代度的纤维素乙酸酯,而且该反应在高浓度纤维素/离子液体溶液中乙酰化也能顺利进行。与工业制备二醋酸纤维素流程相比,该均相反应过程大大简化,而且不使用浓硫酸等强腐蚀性的催化剂,仅仅通过改变反应条件,即可得到具有不同取代度的纤维素醋酸酯。Cao 等^[123]以玉米

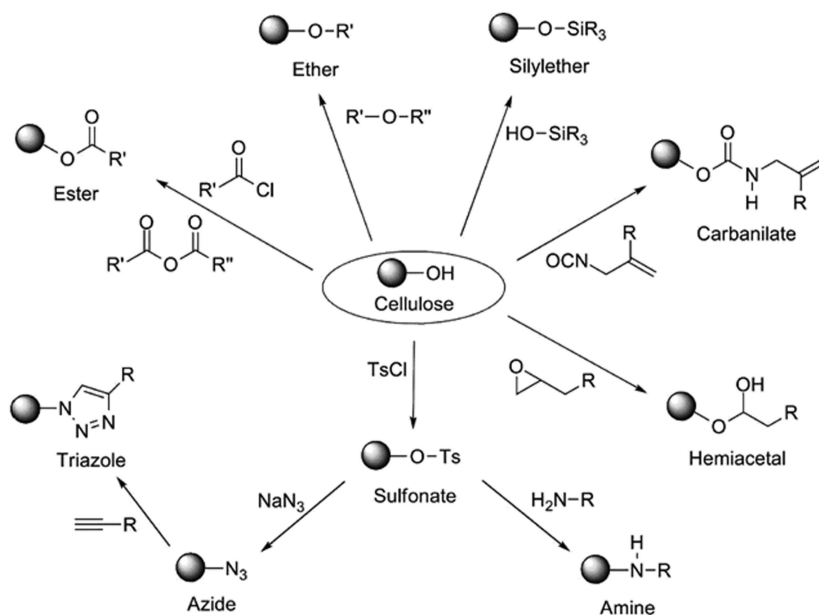
图 3 纤维素在离子液体中的均相衍生化反应^[121]

Figure 3 Homogeneous functionalization routes for cellulose in ionic liquids (Reprinted with permission from reference 121 Copyright (2009) American Chemical Society)

秸秆纤维素为原料也很容易制得不同取代度的纤维素乙酸酯。Cao 等^[124] 还在离子液体中成功地制备出纤维素混合酸酯——纤维素乙酸丁酸酯 (CAB)。Zhang 等^[125] 考察了多种纤维素酯化反应, 制备出了多种功能性纤维素酯, 如纤维素苯甲酸酯、纤维素苯基氨基甲酸酯、纤维素蒽酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素氯乙酸酯等。

Heinze 等在多种离子液体中进行了纤维素衍生化反应, 合成了纤维素乙酸酯^[29, 126, 127]、纤维素丙酸酯^[127]、纤维素丁酸酯^[28, 127]、纤维素戊酸酯^[127]、纤维素己酸酯^[127]、纤维素苯甲酸酯^[28, 127]、纤维素月桂酸酯^[29]、纤维素苯基氨基甲酸酯^[28, 29, 127, 128]、纤维素糠酸酯^[28, 127, 129]、纤维素硫酸酯^[130]、纤维素 3, 6, 9-三氧杂癸酸酯^[131]、3, 6-二氧杂庚酸酯^[131] 等多种纤维素酯。

El Seoud 等^[132, 133] 以 AbimCl 离子液体为介质, 在 80 °C 或微波加热条件下, 经过长时间反应得到多种纤维素羧酸酯, 并合成了纤维素混合酸酯 (纤维素乙酸丁酯、纤维素乙酸丙酯、纤维素乙酸戊酯和纤维素乙酸己酯)。Kilpelainen 等^[134, 135] 在吡啶、三乙胺、*N, N'*-羰基二咪唑 (CDI) 或 1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基) 碳二亚胺 (EDCI) 催化下制得了纤维素对甲苯磺酸酯、焦脱镁叶绿酸纤维素酯、纤维素乙酸酯、纤维素硬脂酸酯、纤维素癸酸酯。Huang 等^[136] 以 BmimCl 为介质合成了纤维素硬脂酸酯。Amarasekara 等^[137] 用 3-(三乙氧基硅烷基) 丙异氰酸酯与纤维素在 BmimCl 中反应, 得到的产物再以 NH_4OH 作为催化剂进行水解和溶胶-凝胶过程, 最终得到纤维素异氰酸酯硅杂化材料。

Sun 等以甘蔗渣为原料, 用离子液体提取纤维素, 并制备了纤维素邻苯二甲酸酯^[138, 139]、纤维素琥珀酸酯^[140~144]、纤维素硫酸酯^[145]、纤维素乙酸丁酯^[146]、纤维素乙酸丙酯^[146]。Argyropoulos 等^[147] 在离子液体中对木质纤维素进行了彻底的化学改性, 制得了木质纤维素乙酸酯、木质纤维素苯甲酸酯和木质纤维素苯基氨基甲酸酯。

6.2 纤维素醚化及硅烷化

在非水溶剂中进行纤维素的均相醚化反应一般比较困难, 这是由于纤维素醚化反应所需要的碱性催化剂在非水溶剂中的溶解性较差。在离子液体中进行纤维素醚化反应的效果也是如此。Heinze 等^[28, 126] 使用 NaOH 为催化剂, 在 BmimCl/DMSO 混合溶剂中进行纤维素的均相醚化反应, 结果只得到了取代度较低的羧甲基纤维素。随后, 他们选用环氧乙烷、环氧丙烷与纤维素反应, 在不加入无机碱条件下, 制得

了羟烷基纤维素醚^[148]。Schubert 等^[14]在吡啶催化下合成了三苯基甲基纤维素醚,该反应基本只与 6 位羟基反应,可用于保护纤维素 6 位羟基。Kilpelainen 等^[149]也选用吡啶作为催化剂,经一步反应直接得到了 2,6-二(4-甲氧基-三苯基甲基)纤维素醚,NMR 证实 3 位羟基未发生反应。通过这个反应可以有效地保护纤维素 2,6 位羟基基团,合成具有区域选择性的纤维素衍生物。

Heinze 等^[150,151]在 EmimCl、BmimCl 和 EmimAc 等多种离子液体中通过六甲基二硅烷(HMDS)与纤维素反应,合成了三甲基硅烷纤维素,取代度可以达到 2.89。

6.3 纤维素接枝共聚物及树枝状分子

在纤维素/离子液体溶液中,可以通过均相接枝共聚合的方法制备出新型纤维素接枝共聚物,不同于以往在纤维素固体表面的接枝改性和在纤维素衍生物上的接枝共聚合,这里得到的是一系列直接基于纤维素主链的新型接枝共聚物,接枝聚合物链的接枝密度、接枝链长以及接枝聚合物种类均可以有效地加以调控。如借助于在离子液体中的纤维素均相酯化的成功经验,Meng 等^[152]在离子液体中合成出了多种纤维素大分子引发剂(纤维素溴异丁酸酯、纤维素氯乙酸酯等),随后通过原子转移自由基聚合(ATRP)反应得到了纤维素接枝聚甲基丙烯酸甲酯(Cell-g-PMMA)、纤维素接枝聚苯乙烯(Cell-g-PS)和纤维素接枝嵌段共聚物(Cell-g-PMMA-*b*-PS)。Sui 等^[153]采用类似方法合成出具有温敏响应和 pH 响应的纤维素接枝共聚物(Cell-g-PDMAEMA)。Yan 等^[154]在以离子液体 AmimCl 为反应介质,以 4-二甲胺基吡啶(DMAP)为催化剂,以纤维素大分子链上的羟基为引发剂,在较为温和的条件下,通过引发丙交酯开环聚合合成出具有较宽聚乳酸含量和链长范围的全生物降解型的纤维素-聚乳酸接枝共聚物(Cellulose-g-PLA)。结果表明,具有合适接枝聚乳酸含量和接枝链长度的共聚物可以熔融加工,采用熔融纺丝以及熔融压膜法成功制备了 Cellulose-g-PLA 接枝共聚物纤维和薄膜(见图 4),从而实现了无外加增塑剂条件下的纤维素基材料的熔融加工。Huang 等^[155]以 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯为交联剂,将聚乙二醇接枝到纤维素上,纤维素接枝聚乙二醇(Cell-g-PEG)具有较高的相变焓,可以作为相变储能材料使用。Peng 等^[156]通过 γ -射线辐射诱导聚合制得了纤维素接枝聚 N-异丙基丙烯酰胺(Cell-g-PNIPAAm)。Fu 等^[157]以过硫酸铵为引发剂,通过自由基聚合得到了纤维素接枝聚丙烯酸(Cell-g-PAA),其形成的微球可以吸附重金属离子(Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+})。Lin 等^[158]在微波辅助下也制得了 Cell-g-PAA。Zhu 等^[159]以辛酸亚锡为催化剂,通过开环聚合反应合成了纤维素接枝聚对氧环己酮(Cell-g-PPDO)。Lin 等^[160]在离子液体中合成了纤维素氯乙酸酯,随后通过 ATRP 反应得到了纤维素接枝聚甲基丙烯酸甲酯(Cell-g-PMMA)。

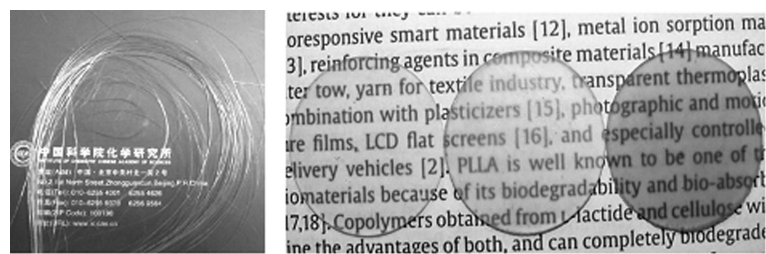


图 4 经熔融加工成型的纤维素接枝聚乳酸共聚物

Figure 4 Photographs of cellulose-g-PLLA fibers and disks produced by thermal processing

树枝状分子具有很多优异的特性,可应用于医药、传感、吸附、分离等领域。通过化学交联可将树枝状分子接枝到纤维素上,赋予纤维素材料新的性能。Bagheri 等^[161]以间苯二异氰酸酯为交联剂将聚酰胺-胺树枝状分子(PAMAM)接在纤维素上,该产物可以很好地固定漆酶(laccase),保持其活性。Heinze 等^[162]通过点击(click)反应也在纤维素上接枝了树枝状分子 PAMAM。

7 离子液体用于从植物、农业废弃物中的纤维素分离

自然界中纤维素往往不是单独存在的,而是与木质素、半纤维素等复合在一起构成了木材、草、秸秆

等植物生物质的主体结构。传统上纤维素的提取利用是通过造纸制浆过程完成的,即在酸性或碱性的条件下,经过一系列分离操作去除木质素、半纤维素和其它杂质,得到主要成分为纤维素的浆粕。但该工艺操作过程繁琐,条件苛刻,环境污染严重,能源消耗量大。因此,开发绿色、高效的纤维素分离新工艺是非常有意义的课题。近年来,有研究者发现某些离子液体可直接溶解木材、秸秆等植物生物质^[163, 164],并且具有很好的溶解能力,这为从植物、农业废弃物中分离和利用纤维素提供了新的途径。

利用生物质各组分在[Bmim] Br 离子液体中溶解度的不同, Yu 等^[165]成功分离出了纤维素和木质素,所得的纤维素纯度可达 94%,木质素的纯度达 93%。Lee 等^[166]讨论了不同离子液体对木质素及木粉的溶解情况,发现[Emim] Ac 不能直接溶解木粉,但对木质素具有很好的提取能力,从而可以很好地实现纤维素与木质素的分离。Singh 等^[167]用[Emim] Ac 离子液体预处理柳枝稷,分离木质素后得到纤维素。Fu 等^[168]利用[Emim] Ac 离子液体从麦秸秆及亚麻浆片中提取出了木质素,得到富含纤维素相。Tan 等^[169]则利用阴离子为烷基苯磺酸及二甲苯磺酸的离子液体用于从甘蔗渣中提取木质素。他们在常压及 170~190 °C 下将甘蔗渣溶于离子液体里,一定时间后将溶有木质素的离子液体与纤维素浆分离,经过调解体系的 pH 值可将木质素沉淀出来。

对于那些同时对纤维素和木质素都有很好溶解能力的离子液体来说,可以通过选择合适的沉淀剂来分离纤维素和木质素。Fort 等^[170]研究了[Bmim] Cl 对木质纤维素材料的溶解,并通过选择合适的沉淀剂(如丙酮/水、二氯甲烷、乙腈等),用再生方法实现了纤维素与其它组分的分离,而木质素和半纤维素存在于滤液中。Sun 等^[171]采用[Emim] Ac 和[Bmim] Cl 两种离子液体来溶解木材,利用体积比 1:1 的丙酮/水为沉淀剂,先把纤维素富集的材料分离出来,滤液除去溶剂得到木质素。Lateef 等^[172]选择了三种离子液体 1-(2-腈乙基)-3-甲基咪唑溴盐([Cymim] Br)、1-丙基-3-甲基咪唑溴盐([Pmim] Br)和[Bmim] Cl 对纤维素及木质素进行了溶解。首先以水为沉淀剂使纤维素先再生出来,然后再向滤液中加入乙醇使木质素再生出来,从而使两者得以分离,纤维素和木质素的回收率分别为 89%~99% 和 83%~97%。

离子液体既能对木质纤维素材料进行溶解,也能对其组分进行分离,这是与离子液体本身的溶剂性能有关系的。Doherty 等^[173]研究了离子液体的物理化学参数及其与木质纤维素材料之间的相互关系。他们利用 Kamlet-Taft 参数 α 、 β 和 π^* (分别代表溶剂的氢键给予能力、氢键接受能力和极性)来评价离子液体[Emim] Ac、[Bmim] Ac 和[Bmim] [MeSO₄] 对木材的预处理效率。结果发现参数 β 的大小对于预处理结果的好坏有直接影响。含有醋酸根的离子液体($\beta > 1.0$)可以从木粉中提取出 $> 32\%$ 的木质素,而[Bmim] [MeSO₄] 离子液体($\beta \approx 0.6$)只能分离 19% 的木质素。Xie 等^[174]研究也证明具有很强的氢键接受能力的离子液体能够有效破坏纤维素、木质素、半纤维素之间的氢键,从而促进它们的溶解。

Janesko 等^[175]采用模拟方法研究了木质纤维素与离子液体[Dmim] [Cl] 间的相互作用。认为纤维素更倾向于与 Cl⁻ 阴离子作用,而木质素与[Dmim]⁺ 阳离子之间的 π - π 相互作用和氢键作用对于木质素的溶解更加重要。因此,通过改变离子液体的阴阳离子来调节离子液体 π - π 堆积能力和氢键形成能力,就可以调控木质素和纤维素在离子液体中的溶解程度,从而实现纤维素和木质素的有效分离。

8 离子液体用于纤维素转化

低聚糖是生物燃料和生物化学品的重要原料,但其在自然界中含量有限,远远低于纤维素、淀粉等多糖的含量。而由于多糖自身有很多氢键、结晶度高,因此难于水解。最近人们发现在离子液体中可有效地水解纤维素,可得到各种还原性低聚糖。Amarasekara 等^[9]发现阳离子上含磺酸基的离子液体可在低温下溶解纤维素,向溶液中加入水并升温到 70 °C 保持一段时间即可得到还原性糖,产率 62%。随后,他们制备了酸性硅胶^[176],在离子液体中可将纤维素解聚得到还原性糖,产率 67%。Ignatyev 等^[177]研究了在离子液体中金属固体催化剂对纤维素的解聚情况,山梨醇产率可达 51%~74%。他们还考察了酸性树脂对纤维素的解聚情况^[178],得到了烷基糖苷。Watanabe 等^[179]采用酸性的商业化学品 Dowex 50W X8 解聚纤维素,可得 76.3% 的还原性糖。Zhao 等^[180~183]研究了木质纤维素(秸秆、稻草、甘蔗渣、松木等)在离子液体中的酸解,100 °C 用盐酸、固体酸(微波辅助)或硫酸酸解即可得到还原性糖,产率为 60%~

80%。Binder 等^[184]向纤维素/离子液体溶液中加入水和酸可有效水解纤维素和木质纤维素,以纤维素为原料时葡萄糖产率约 90%,以未经任何处理的玉米秸秆为原料时糖产率 70%~80%。Villandier 等^[185]采用酸性树脂仅一步即将纤维素转化成生物可降解的表面活性剂。

由于纤维素/离子液体溶液中高的离子浓度,酶往往失活,因此纤维素在离子液体中进行酶解困难。Engel 等^[186]发现 1,3-二甲基咪唑磷酸二甲酯型离子液体([Dmim][DMP])可以较好地保持纤维素酶活性,可将纤维素酶解得到葡萄糖。

Sheldrake 等^[187]研究了纤维素在离子液体中热解,在双阳离子型离子液体中纤维素可热解得到脱水单糖和呋喃衍生物,但产率很低,只有约 5%。

用离子液体对纤维素进行预处理(浸泡再生、溶解再生、提取木质素等),可有效降低纤维素的结晶度,增加纤维素可渗透性,处理后纤维素水解和酶解速率大大加快,低聚糖的产率也大大增加^[188~198]。许多农业废弃物(稻草、柳枝稷、玉米芯等)经离子液体处理后,酶解速度也大大加快^[199~203]。

5-羟甲基糠醛(HMF)是一个重要的、多用途的平台化合物,可以转化成多种石化产品,也可以转化成液体燃料代替发酵乙醇。Zhang 等^[204]以 CuCl_2 和 CrCl_3 为催化剂,在 EmimCl 离子液体中经一步反应可将纤维素转化成 HMF,平均产率可达 55%;分离 HMF 后,离子液体和催化剂可循环使用,循环使用 12 次催化转化纤维素的效率仍保持不变。Zhao 等^[205,206]在微波辅助下,以 CrCl_3 为催化剂,可将纤维素或木质纤维素转化 HMF 或糠醛,产率可达 60%以上,而且反应非常快速,仅需几分钟即可完成反应。作者认为 CrCl_3 与离子液体、纤维素配位是纤维素转化的关键。Wang 等^[207]在微波辅助下,考察了多种固体酸/金属氯化物复合催化剂将木质纤维素转化为 HMF 的能力,其中 $\text{CrCl}_3/\text{LiCl}$ 催化效果最好,HMF 产率可达 62.3%,离子液体和催化剂可循环使用。Kim 等^[208]以 $\text{CrCl}_3/\text{RuCl}_3$ 做催化剂,可有效转化纤维素,HMF 产率约 60%。Tan 等^[209]以 CrCl_3 和沸石为催化剂,在 BmimCl 离子液体中可得 47.5%的 HMF。Tao 等^[210,211]在阳离子上含有磺酸基的离子液体中,考察了 MnCl_2 和 CoSO_4 对纤维素的催化转化能力,发现纤维素转化率超过 80%,HMF 产率可达 37%,糠醛产率可达 18%。此外,Taccardi 等^[212]用钌金属催化剂,在离子液体中可将纤维素等碳水化合物转化为氢气,氢气产率 30~40 mL/h。

9 展望

作为一类新型、高效的纤维素溶剂,离子液体溶剂的出现为纤维素的有效利用和高值转化研究提供了一个崭新的和多用途的平台。以离子液体为介质,人们已经得到了一系列高分子材料(如纤维、膜材料、复合功能材料、纤维素衍生物等)、生物质能源以及平台化合物等,大大拓展了纤维素这一自然界储量最大的生物质资源的应用领域,促进了纤维素科学的发展。但目前,人们对离子液体在纤维素化学中应用的研究仍然处于初始阶段,一些重要的基础理论问题和技术问题亟待解决。例如,离子液体的高效合成、纯化和回收技术;离子液体的生物相容性、毒性和稳定性评价;纤维素在离子液体中的溶解机理;纤维素/离子液体溶液的基本性质;再生纤维素材料形态、结构与性能的控制因素等。而利用离子液体的特性创制新型纤维素功能材料,以及纤维素转化的高效催化技术研究将成为未来这一领域的研究热点。随着相关研究的深入和拓展,笔者相信离子液体必将为纤维素资源开辟更加广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Graenacher C. USP, 1934, 1943176
- [2] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. J Am Chem Soc, 2002, 124: 4974~4975
- [3] Wu J, Zhang J, Zhang H, He J S, Ren Q, Guo M L. Biomacromol, 2004, 5: 266~268.
- [4] Zhang H, Wu J, Zhang J, He J S. Macromol, 2005, 38: 8272~8277.
- [5] Fukumoto K, Yoshizawa M, Ohno H. J Am Chem Soc, 2005, 127: 2398~2399
- [6] Fukaya Y, Sugimoto A, Ohno H. Biomacromol, 2006, 7: 3295~3297
- [7] Fukaya Y, Hayashi K, Wada M, Ohno H. Green Chem, 2008, 10: 44~46
- [8] Zhao H, Baker G A, Song Z Y, Olubajo O, Crittle T, Peters D. Green Chem, 2008, 10: 696~705

- [9] Amarasekara A S, Owereh O S. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 10152 ~ 10155
- [10] Xu A R, Wang J J, Wang H Y. *Green Chem*, 2010, 12: 268 ~ 275
- [11] Ohno H, Fukaya Y. *Chem Lett*, 2009, 38: 2 ~ 7
- [12] Sun N, Rodríguez H, Rahman M, Rogers R D. *Chem Commun*, 2011, 47: 1405 ~ 1421
- [13] Kahlen J, Masuch K, Leonhard K. *Green Chem*, 2010, 12: 2172 ~ 2181
- [14] Erdmenger T, Haensch C, Hoogenboom R, Schubert U S. *Macromol Biosci*, 2007, 7: 440 ~ 445
- [15] Zavrel M, Bross D, Funke M, Büchs J, Spiess A C. *Bioresource Technol*, 2009, 100: 2580 ~ 2587
- [16] Mikkola J P, Kirilín A, Tuuf J C, Pranovich A, Holmbom B, Kustov L M, Murzina D Y, Salmi T. *Green Chem*, 2007, 9: 1229 ~ 1237
- [17] Abbott A P, Bell T J, Handa S, Stoddart B. *Green Chem*, 2005, 7: 705 ~ 707
- [18] Possidonio S, Fidale L C, El Seoud O A. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2009, 48: 134 ~ 143
- [19] Xiao W J, Chen Q, Wu Y, Wu T H, Dai L Z. *Carbohydr Polym*, 2011, 83: 233 ~ 238
- [20] Rinaldi R. *Chem Commun*, 2011, 47: 511 ~ 513
- [21] De María P D, Martinsson A. *Analyst*, 2009, 134: 493 ~ 496
- [22] Köhler S, Liebert T, Heinze T. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 836 ~ 841
- [23] Remsing R C, Swatloski R P, Rogers R D, Moyna G. *Chem Commun*, 2006, 12: 1271 ~ 1273
- [24] Remsing R C, Hernandez G, Swatloski R P, Massefski W W, Rogers R D, Moyna G. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 11071 ~ 11078
- [25] Laus G, Bentivoglio G, Schottenberger H, Kahlenberg V, Kopacka H, Röder T, Sixta H. *Lenzinger Berichte*, 2005, 84: 71 ~ 85
- [26] Shakeri A, Staiger M P. *BioResources*, 2010, 5: 979 ~ 989
- [27] Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. *Appl Catal A: Gen*, 2010, 373: 1 ~ 56
- [28] Liebert T, Heinze T. *BioResources*, 2008, 3: 576 ~ 601
- [29] Barthel S, Heinze T. *Green Chem*, 2006, 8: 301 ~ 306
- [30] Zhang J M, Zhang H, Wu J, Zhang J, He J S, Xiang J F. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 1941 ~ 1947
- [31] Zhang J M, Zhang H, Wu J, Zhang J, He J S, Xiang J F. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 14829 ~ 14830
- [32] Lovell C S, Walker A, Damion R A, Radhi A, Tanner S F, Budtova T, Ries M E. *Biomacromol*, 2010, 11: 2927 ~ 2935
- [33] Li J, Lu Y, Yang D J, Sun Q F, Liu Y X, Zhao H J. *Biomacromol*, 2010, 12: 1860 ~ 1867
- [34] Youngs T G A, Holbrey J D, Deetlefs M, Nieuwenhuyzen M, Gomes M F C, Hardacre C. *ChemPhysChem*, 2006, 7: 2279 ~ 2281
- [35] Youngs T G A, Hardacre C, Holbrey J D. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 13765 ~ 13774
- [36] Liu H B, Sale K L, Holmes B M, Simmons B A, Singh S. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 4293 ~ 4301
- [37] Pinkert A, Marsh K N, Pang S S. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 11121 ~ 11130
- [38] Kuang Q L, Zhao J C, Niu Y H, Zhang J, Wang Z G. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 10234 ~ 10240
- [39] Gericke M, Schlüter K, Liebert T, Heinze T, Budtova T. *Biomacromol*, 2009, 10: 1188 ~ 1194
- [40] Sescousse R, Le K A, Ries M E, Budtova T. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 7222 ~ 7228
- [41] Chen X, Zhang Y, Wang H, Wang S W, Liang S W, Colby R H. *J Rheol*, 2011, 55: 485 ~ 494
- [42] Chen Y, Zhang Y, Ke F, Zhou J H, Wang H P, Liang D H. *Polymer*, 2011, 52: 481 ~ 488
- [43] Kosan B, Michels C, Meister F. *Cellulose*, 2008, 15: 59 ~ 66
- [44] Sammons R J, Collier J R, Rials T G, Petrovan S. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110: 3203 ~ 3208
- [45] Sammons R J, Collier J R, Rials T G, Petrovan S. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110: 1175 ~ 1181
- [46] Collier J R, Watson J L, Collier B J, Petrovan S. *J Appl Polym Sci*, 2009, 111: 1019 ~ 1027
- [47] Chen X, Zhang Y, Cheng L, Wang H P. *J Polym Environ*, 2009, 17: 273 ~ 279
- [48] Zhang H, Cai T, Shao H, Hu X C. *Proceeding of the Second International Conference on Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology*, 2010: 103 ~ 106
- [49] Song H Z, Zhang J, Niu Y, Wang Z G. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 6006 ~ 6013
- [50] Song H Z, Niu Y H, Wang Z G, Zhang J. *Biomacromol*, 2011, 12: 1087 ~ 1096
- [51] Michels C, Kosan B. *Lenzinger Berichte*, 2005, 84: 62 ~ 70
- [52] Cai T, Zhang H H, Guo Q H, Shao H L, Hu X C. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115: 1047 ~ 1053
- [53] Hermanutz F, Gähr F, Uerdingen E, Meister F, Kosan B. *Macromol Symp*, 2008, 262: 23 ~ 27
- [54] Wendler F, Kosan B, Krieg M, Meister F. *Macromol Symp*, 2009, 280: 112 ~ 122
- [55] Viswanathan G, Murugesan S, Pushparaj V, Nalamasu O, Ajayan P M, Linhardt R J. *Biomacromol*, 2006, 7: 415 ~ 418
- [56] Xu S S, Zhang J, He J S, Li J X, Zhang H, Han C C. *Polymer*, 2008, 49: 2911 ~ 2917
- [57] Sui X, Yuan J, Yuan Y Z, Zhou M. *Chem Lett*, 2008, 37: 114 ~ 115
- [58] Quan S, Kang S, Chin I. *Cellulose*, 2010, 17: 223 ~ 230
- [59] Cao Y, Li H Q, Zhang Y, Zhang J, He J S. *J Appl Polym Sci*, 2010, 116: 547 ~ 554

- [60] Duchemin B J C, Mathew A P, Oksman K. *Compos Part A*, 2009, 40; 2031~2037
- [61] Ma H, Zhou B, Li H S, Li Y Q, Ou S Y. *Carbohydr Polym*, 2011, 84; 383~389
- [62] Lu L, Lin Z B, Yang X, Wan Z Z, Cui S X. *Chinese Sci Bull*, 2009, 9; 1622~1625
- [63] Deng M L, Zhou Q, Du A, Van Kasteren J, Wang Y Z. *Mater Lett*, 2009, 63; 1851~1854
- [64] Tsiptsias C, Stefopoulos A, Kokkinomalis I, Papadopoulou L, Panayiotou C. *Green Chem*, 2008, 10; 965~971
- [65] Sescousse R, Gavillon R, Budtova T. *Carbohydr Polym*, 2011, 83; 1766~1774
- [66] Scott J L, Unali G, Perosa A. *Chem Commun*, 2011, 47; 2970~2972
- [67] Du K F, Yan M, Wang Q Y, Song H. *J Chromatogr A*, 2010, 1217; 1298~1304
- [68] Zhang H, Wang Z G, Zhang Z N, Wu J, Zhang J, He J S. *Adv Mater*, 2007, 19; 698~704
- [69] Rahatekar S S, Rasheed A, Jain R, Zammarano M, Kozioł K, Windle A H, Gilman J W, Kumar S. *Polymer*, 2009, 50; 4577~4583
- [70] Chen P, Yun Y S, Bak H, Cho S Y, Jin H J. *Mol Cryst Liq Cryst*, 2010, 519; 169~178
- [71] Miyauchi M, Miao J J, Simmons T J, Lee J W, Doherty T V, Dordick J S, Linhardt R J. *Biomacromol*, 2010, 11; 2440~2445
- [72] Pushparaj V L, Shajumon M M, Kumar A, Munugesan S, Ci L, Vajtai R, Linhardt R J, Nalamasu O, Ajayan P M. *Proc Nat Acad Sci USA*, 2007, 104; 13574~13577
- [73] Yamazaki S, Takegawa A, Kaneko Y, Kadokawa J, Yamagata M, Ishikawa M. *Electrochem Commun*, 2009, 11; 68~70
- [74] Yamazaki S, Takegawa A, Kaneko Y, Kadokawa J, Yamagata M, Ishikawa M. *J Electrochem Soc*, 2010, 157; A203~A208
- [75] Yamazaki S, Takegawa A, Kaneko Y, Kadokawa J, Yamagata M, Ishikawa M. *J Power Sources*, 2010, 195; 6245~6249
- [76] Mahadeva S K, Kim J. *J Phys Chem C*, 2009, 113; 12523~12529
- [77] Mahadeva S K, Kim J, Jo C. *Int J Precis Eng Man*, 2011, 12; 47~52
- [78] Mahadeva S K, Kim J. *J Phys D: Appl Phys*, 2010, 43; 205502
- [79] Kunchornsup W, Sirivat A. *J Soft-Gel Sci Technol*, 2010, 56; 19~26
- [80] Park T J, Lee S H, Simmons T J, Martin J G, Mousa S A, Snezhkova E A, Sarnatskaya V V, Nikolaev V G, Linhardt R J. *Chem Commun*, 2008, 40; 5022~5024
- [81] Wu X, Zhao F, Varcoe J R, Thumser A E, Avignone-Rossa C, Slade R C T. *Bioelectrochem*, 2009, 77; 64~68.
- [82] Wan J, Yan X, Ding J J, Ren R. *Sensors Actuat B-Chem*, 2010, 146; 221~225
- [83] Li L, Meng L J, Zhang X K, Fu C L, Lu Q H. *J Mater Chem*, 2009, 19; 3612~3617
- [84] Zadehan S, Hossainipour M, Ghassai H, Rezaie H R, Naimi-Jamal M R. *Ceram Int*, 2010, 36; 2375~2381
- [85] Tsiptsias C, Panayiotou C. *Carbohydr Polym*, 2008, 74; 99~105
- [86] Zadehan S, Hossainipour M, Rezaie H R, Ghassai H, Shokrgozar M A. *Mater Sci Engin C*, 2011, 31; 954~961
- [87] Shi F, Lin D Q, Phottrathip W, Yao S J. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119; 3453~3461
- [88] Turner M B, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. *Biomacromol*, 2004, 5; 1379~1384.
- [89] Turner M B, Spear S K, Holbrey J D, Daly D T, Rogers R D. *Biomacromol*, 2005, 6; 2497~2502
- [90] Moccellini S K, Franzoi A C, Vieira I C, Dupont J, Scheeren C W. *Biosens Bioelectron*, 2011, 26; 3549~3554
- [91] Klein M P, Scheeren C W, Lorenzoni A S G, Dupont J, Frazzon J, Hertz P F. *Process Biochem*, 2011, 46; 1375~1379
- [92] Brown E E, Zhang J W, Laborie M P G. *Cellulose*, 2011, 18; 631~641
- [93] Hu X Y, Hu K, Zeng L L, Zhao M M, Huang H H. *Carbohydr Polym*, 2010, 82; 62~68
- [94] Egorov V M, Smirnova S V, Formanovsky A A, Pletnev I V, Zolotov Y A. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387; 2263~2269
- [95] Poplin J H, Swatloski R P, Holbrey J D, Spear S K, Metlen A, Grätzel M, Nazeeruddin M K, Rogers R D. *Chem Commun*, 2007, 20; 2025~2027
- [96] Sun X Q, Peng B, Ji Y, Chen J, Li D Q. *AIChE J*, 2009, 55; 2062~2069
- [97] Wu R L, Wang X L, Wang Y Z, Bian X C, Li F. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48; 7132~7136
- [98] Wu R L, Wang X L, Li F, Li H Z, Wang Y Z. *Bioresource Technol*, 2009, 100; 2569~2574
- [99] Ma H Y, Yoon K, Rong L X, Mao Y M, Mo Z R, Fang D F, Hollander Z, Gaiteri J, Hsiao B S, Chu B. *J Mater Chem*, 2010, 20; 4692~4704
- [100] Ma H Y, Hsiao B S, Chu B. *Polymer*, 2011, 52; 2594~2599
- [101] Sun N, Swatloski R P, Maxim M L, Rahman M, Harland A G, Haque A, Spear S K, Daly D T, Rogers R D. *J Mater Chem*, 2008, 18; 283~290
- [102] Venkataraman N S, Matsui K, Kawanami H, Ikushima Y. *Green Chem*, 2007, 9; 18~19
- [103] Kosan B, Nechwatal A, Meister F. *Chem Fibers Int*, 2008, 4; 234
- [104] Kadokawa J, Murakami M, Takegawa A, Kaneko Y. *Carbohydr Polym*, 2009, 75; 180~183
- [105] Takegawa A, Murakami M, Kaneko Y, Kadokawa J. *Carbohydr Polym*, 2010, 79; 85~90
- [106] Zhao Q, Yam R C M, Zhang B Q, Yang Y K, Cheng X J, Li R K Y. *Cellulose*, 2009, 16; 217~226

- [107] Yu Z J, Jiang Y Q, Zou W W, Duan J J, Xiong X P. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2009, 47: 1686 ~ 1694
- [108] Prasad K, Kaneko Y, Kadokawa J. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 376 ~ 382
- [109] Hameed N, Guo Q P. *Cellulose*, 2010, 17: 803 ~ 813
- [110] Hameed N, Guo Q P. *Carbohydr Polym*, 2009, 78: 999 ~ 1004
- [111] Aaltonen O, Jauhiainen O. *Carbohydr Polym*, 2009, 75: 125 ~ 129
- [112] Mumalo-Djokic D, Stern W B, Taubert A. *Crystal Growth Design*, 2008, 8: 330 ~ 335
- [113] Li Z H, Taubert A. *Molecules*, 2009, 14: 4682 ~ 4688
- [114] Kadokawa J, Murakami M, Kaneko Y. *Carbohydr Res*, 2008, 343: 769 ~ 772
- [115] Kadokawa J, Murakami M, Takegawa A, Kaneko Y. *Carbohydr Polym*, 2009, 75: 180 ~ 183
- [116] Takegawa A, Murakami M, Kaneko Y, Kadokawa J. *Carbohydr Polym*, 2010, 79: 85 ~ 90
- [117] Murakami M, Kaneko Y, Kadokawa J. *Carbohydr Polym*, 2007, 69: 378 ~ 381
- [118] Kadokawa J, Murakami M, Kaneko Y. *Compos Sci Technol*, 2008, 68: 493 ~ 498
- [119] Takegawa A, Murakami M, Kaneko Y, Kadokawa J. *Polym Compos*, 2009, 30: 1837 ~ 1841
- [120] Prasad K, Mine S, Kaneko Y, Kadokawa J. *Polym Bull*, 2010, 64: 341 ~ 349
- [121] Pinkert A, Marsh K N, Pang S S, Staiger M P. *Chem Rev*, 2009, 109: 6712 ~ 6728
- [122] Cao Y, Zhang J, He J S, Li H Q, Zhang Y. *Chin J Chem Eng*, 2010, 18: 515 ~ 522
- [123] Cao Y, Wu J, Li H Q, Zhang Y, Zhang J, He J S. *Carbohydr Polym*, 2007, 69: 665 ~ 672
- [124] Cao Y, Wu J, Li H Q, Zhang Y, Zhang J. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 7808 ~ 7814
- [125] Zhang J M, Wu J, Cao Y, Sang S M, Zhang J, He J S. *Cellulose*, 2009, 16: 299 ~ 308
- [126] Heinze T, Schwikal K, Barthel S. *Macromol Biosci*, 2005, 5: 520 ~ 525
- [127] Heinze T, Dorn S, Schöbitz M, Liebert T, Köhler S, Meister F. *Macromol Symp*, 2008, 262: 8 ~ 22
- [128] Schlüter K, Schmauder H P, Dorn S, Heinze T. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1670 ~ 1676
- [129] Köhler S, Heinze T. *Cellulose*, 2007, 14: 489 ~ 495
- [130] Gericke M, Liebert T, Heinze T. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 343 ~ 353
- [131] Dorn S, Pfeifer A, Schlüter K, Heinze T. *Polym Bull*, 2010, 64: 845 ~ 854
- [132] Fidale L C, Possidonio S, El Seoud O A. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 813 ~ 821
- [133] Possidonio S, Fidale L C, El Seoud O A. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 48: 134 ~ 143
- [134] Granström M, Kavakka J, King A, Majoinen J, Mäkelä V, Helaja J, Hietala S, Virtanen T, Maunu S L, Argyropoulos D S, Kilpeläinen I. *Cellulose*, 2008, 15: 481 ~ 488
- [135] King A W T, Jalomäki J, Granström M, Argyropoulos D S, Heikkinen S, Kilpeläinen I. *Anal Methods*, 2010, 2: 1499 ~ 1505
- [136] Huang K, Xia J L, Li M, Lian J W, Yang X H, Lin G F. *Carbohydr Polym*, 2011, 83: 1631 ~ 1635
- [137] Amarasekara A S, Owereh O S. *Carbohydr Polym*, 2009, 78: 635 ~ 638
- [138] Liu C F, Sun R C, Zhang A P, Qin M H, Ren J L, Wang X A. *J Agric Food Chem*, 2007, 55: 2399 ~ 2406
- [139] Liu C F, Sun R C, Zhang A P, Ren J L. *Carbohydr Polym*, 2007, 68: 17 ~ 25
- [140] Liu C F, Sun R C, Zhang A P, Ren J L, Wang X A, Qin M H, Chao Z N, Luo W. *Carbohydr Res*, 2007, 342: 919 ~ 926
- [141] Liu C F, Zhang A P, Li W Y, Yue F X, Sun R C. *J Agric Food Chem*, 2009, 57: 1814 ~ 1820
- [142] Li W Y, Jin A X, Liu C F, Sun R C, Zhang A P, Kennedy J F. *Carbohydr Polym*, 2009, 78: 389 ~ 395
- [143] Liu C F, Zhang A P, Li W Y, Yue F X, Sun R C. *Ind Crops Prod*, 2010, 31: 363 ~ 369
- [144] Liu C F, Sun R C, Zhang A P, Ren J L, Geng Z C. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 3040 ~ 3047
- [145] Wang Z M, Li L, Xiao K J, Wu J Y. *Bioresource Technol*, 2009, 100: 1687 ~ 1690
- [146] Huang K L, Wang B, Cao Y, Li H Q, Wang J S, Lin W J, Mu C S, Liao D K. *J Agric Food Chem*, 2011, 59: 5376 ~ 5381
- [147] Xie H B, King A, Kilpeläinen I, Granström M, Argyropoulos D S. *Biomacromol*, 2007, 8: 3740 ~ 3748
- [148] Köhler S, Liebert T, Heinze T, Vollmer A, Mischnick P, Möllmann E, Becker W. *Cellulose*, 2010, 17: 437 ~ 448
- [149] Granström M, Olszewska A, Mäkelä V, Heikkinen S, Kilpeläinen I. *Tetrahedron Lett*, 2009, 50: 1744 ~ 1747
- [150] Köhler S, Liebert T, Heinze T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 4070 ~ 4080
- [151] Mormann W, Wezstein M. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 369 ~ 375
- [152] Meng T, Gao X, Zhang J, Yuan J Y, Zhang Y Z, He J S. *Polymer*, 2009, 50: 447 ~ 454
- [153] Sui X F, Yuan J J, Zhou M, Zhang J, Yang H J, Yuan W Z, Wei Y, Pan C Y. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2615 ~ 2610
- [154] Yan C H, Zhang J M, Lv Y X, Yu J, Wu J, Zhang J, He J S. *Biomacromol*, 2009, 10: 2013 ~ 2018
- [155] Li Y X, Wu M, Liu R G, Huang Y. *Sol Energ Mater Sol Cells*, 2009, 93: 1321 ~ 1328
- [156] Hao Y, Peng J, Li J Q, Zhai M L, Wei G S. *Carbohydr Polym*, 2009, 77: 779 ~ 784
- [157] Lin C X, Zhan H Y, Liu M H, Fu S Y, Lucia L A. *Langmuir*, 2009, 25: 10116 ~ 10120

- [158] Lin C X, Zhan H Y, Liu M H, Fu S Y, Huang L H. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118: 399~404
- [159] Zhu J, Wang W T, Wang X L, Li B, Wang Y Z. *Carbohydr Polym*, 2009, 76: 139~144
- [160] Lin C X, Zhan H Y, Liu M H, Fu S Y, Zhang J J. *Carbohydr Polym*, 2009, 78: 432~438
- [161] Bagheri M, Rodríguez H, Swatloski R P, Spear S K, Daly D T, Rogers R D. *Biomacromol*, 2008, 9: 381~387
- [162] Heinze T, Schöbitz M, Pohl M, Meister F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 3853~3859
- [163] Kilpeläinen I, Xie H, King A, Granström M, Heikkinen S, Argyropoulos D S. *J Agric Food Chem*, 2007, 55: 9142~9148
- [164] Li B A, Sikkala J, Filpponen I, Argyropoulos D S. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 2477~2484
- [165] Yu H, Hu J, Chang J. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 7513~7519
- [166] Lee S H, Doherty T V, Linhardt R J, Dordick J S. *Biotechnol Bioeng*, 2009, 102: 1368~1376
- [167] Singh S, Simmons B A, Vogel K P. *Biotechnol Bioeng*, 2009, 104: 68~75
- [168] Fu D B, Mazza G, Tamaki Y. *J Agric Food Chem*, 2010, 58: 2915~2922
- [169] Tan S S Y, MacFarlane D R, Upfal J, Edye L A, Doherty W O S, Patti A F, Pringle J M, Scott J L. *Green Chem*, 2009, 11: 339~345
- [170] Fort D A, Remsing R C, Swatloski R P, Moyna P, Moyna G, Rogers R D. *Green Chem*, 2007, 9: 63~69
- [171] Sun N, Rahman M, Qin Y, Maxim M L, Rodriguez H, Rogers R D. *Green Chem*, 2009, 11: 646~655
- [172] Lateef H, Grimes S, Kewchamwong P, Feinberg B. *J Chem Technol Biotechnol*, 2009, 84: 1818~1827
- [173] Doherty T V, Mora-Pale M, Foley S E, Linhardt R J, Dordick J S. *Green Chem*, 2010, 12: 1967~1975
- [174] Xie H L, Shi T J. *Wood Sci Technol*, 2010, 44: 119~128
- [175] Janesko B G. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 11393~11401
- [176] Amarasekara A S, Owereh O S. *Catal Commun*, 2010, 11: 1072~1075
- [177] Ignatyev I A, Doorslaer C V, Mertens P G N, Binnemans K, De Vos D E. *ChemSusChem*, 2010, 3: 91~96
- [178] Ignatyev I A, Mertens P G N, Doorslaer C V, Binnemans K, De Vos D E. *Green Chem*, 2010, 12: 1790~1795
- [179] Watanabe H. *Carbohydr Polym*, 2010, 80: 1168~1171
- [180] Li C Z, Zhao Z B K. *Adv Synth Catal*, 2007, 349: 1847~1850
- [181] Li C Z, Wang Q, Zhao Z B K. *Green Chem*, 2008, 10: 177~182
- [182] Zhang Z H, Zhao Z B K. *Carbohydr Res*, 2009, 344: 2069~2072
- [183] Vanoye L, Fanselow M, Holbrey J D, Atkins M P, Seddon K R. *Green Chem*, 2009, 11: 390~396
- [184] Binder J B, Raines R T. *Proc Nat Acad Sci USA*, 2010, 107: 4516~4521
- [185] Villandier N, Comma A. *Chem Commun*, 2010, 46: 4408~4410
- [186] Engel P, Mladenov R, Wulffhorst H, Jäger G, Spiess A C. *Green Chem*, 2010, 12: 1959~1966
- [187] Sheldrake G N, Schleck D. *Green Chem*, 2007, 9: 1044~1046
- [188] Zhao H, Jones C L, Baker G A, Xia S Q, Olubajo O, Person V N. *J Biotechnol*, 2009, 139: 47~54
- [189] Li Q, He Y C, Xian M, Jun G, Xu X, Yang J M, Li L Z. *Bioresource Technol*, 2009, 100: 3570~3575
- [190] Zhang J X, Luo J, Tong D M, Zhu L F, Dong L L, Hu C W. *Carbohydr Polym*, 2010, 79: 164~169
- [191] Kamiya N, Matsushita Y, Hanaki M, Nakashima K, Narita M, Goto M, Takahashi H. *Biotechnol Lett*, 2008, 30: 1037~1040
- [192] Cheng G, Varanasi P, Li C L, Liu H B, Melnichenko Y B, Simmons B A, Kent M S, Singh S. *Biomacromol*, 2011, 12: 933~941
- [193] Samayam I P, Schall C A. *Bioresource Technol*, 2010, 101: 3561~3566
- [194] Kim S J, Dwiartoko A A, Choi J W, Suh Y W, Suh D J, Oh M. *Bioresource Technol*, 2010, 101: 8273~8279
- [195] Wang K, Yang H Y, Xu F, Sun R C. *Bioresource Technol*, 2011, 102: 4524~4529
- [196] Park J I, Kent M S, Datta S, Holmes B M, Huang Z H, Simmons B A, Sale K L, Sapra R. *Bioresource Technol*, 2011, 102: 5988~5994
- [197] Kuo C H, Lee C K. *Carbohydr Polym*, 2009, 77: 41~46
- [198] Datta S, Holmes B, Park J I, Chen Z W, Dibble D C, Hadi M, Blanch H W, Simmons B A, Sapra R. *Green Chem*, 2010, 12: 338~345
- [199] Li Q, Jiang X L, He Y C, Li L Z, Xian M, Yang J M. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2010, 87: 117~126
- [200] Shill K, Padmanabhan S, Xin Q, Prausnitz J M, Clark D S, Blanch H W. *Biotechnol Bioeng*, 2011, 108: 511~520
- [201] Zhao H, Baker G A, Cowins J V. *AIChE Biotechnol Prog*, 2010, 26: 127~133
- [202] Li C L, Knierim B, Manisseri C, Arora R, Scheller H V, Auer M, Vogel K P, Simmons B A, Singh S. *Bioresource Technol*, 2010, 101: 4900~4906
- [203] Nguyen T A D, Kim K R, Han S J, Cho H Y, Kim J W, Park S M, Park J C, Sim S J. *Bioresource Technol*, 2010, 101: 7432~7438
- [204] Su Y, Brown H M, Huang X W, Zhou X D, Amonette J E, Zhang Z C. *Appl Catal A: Gen*, 2009, 361: 117~122
- [205] Li C Z, Zhang Z H, Zhao Z B K. *Tetrahedron Lett*, 2009, 50: 5403~5405
- [206] Zhang Z H, Zhao Z B K. *Bioresource Technol*, 2010, 101: 1111~1114
- [207] Wang P, Yu H B, Zhan S H, Wang S Q. *Bioresource Technol*, 2011, 102: 4179~4183

- [208] Kim B, Jeong J, Lee D, Kim S, Yoon H J, Lee Y S, Cho J K. *Green Chem*, 2011, 13: 1503 ~ 1506
- [209] Tan M X, Zhao L, Zhang Y G. *Biomass Bioenerg*, 2011, 35: 1367 ~ 1370
- [210] Tao F R, Song H L, Yang J, Chou L J. *Carbohydr Polym*, 2011, 85: 363 ~ 368
- [211] Tao F R, Song H L, Chou L J. *Carbohydr Res*, 2011, 346: 58 ~ 63
- [212] Taccardi N, Assenbaum D, Berger M E M, Bösmann A, Enzenberger F, Wölfel R, Neuendorf S, Goeke V, Schödel N, Maass H J, Kistenmacher H, Wasserscheid P. *Green Chem*, 2010, 12: 1150 ~ 1156

Application Research Progress of Ionic Liquids in Cellulose Chemistry

ZHANG Jin-ming, LÜ Yu-xia, LUO Nan, WU Jin, YU Jian, HE Jia-song, ZHANG Jun

(*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Key Laboratory of Engineering Plastics (KLEP),
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), Beijing 100190, China*)

Abstract: As the most abundant natural polymer on the earth, cellulose has many attractive properties such as renewability, biodegradability, biocompatibility, and broad chemical-modifying capacity. Cellulose has been considered as the sustainable raw material of energy and chemical engineering in the future. However, because of the well-developed intra- and intermolecular hydrogen bonding network, cellulose is unmeltable and insoluble in water or conventional organic solvents, which limits its wide utilization. More recently, it is found that certain ionic liquids (ILs) have excellent dissolving capability for cellulose, which provides a new and versatile platform for cellulose processing and derivatization. A series of biopolymer-based materials, biomass energy, platform chemicals, and so on, have been produced with the aid of ILs. Based on about 210 relevant papers published during the past 10 years, this review article highlights recent progress in the field of dissolution, regeneration, derivatization, extraction and conversion of cellulose with ILs. In addition, a perspective on ILs application in cellulose chemistry in the future is briefly discussed. It is hoped that this review work will stimulate research and collaborations that will lead to significant progress in this area.

Key words: Cellulose; Ionic liquid; Derivatization; Functionalization; Hydrolysis