

· 特约综述 ·

## 基于纤维素的先进功能材料\*

张金明 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** 收集整理了近几年间发表在国内外重要期刊上的约 360 篇文献,以纤维素功能材料的制备方法为线索,简要综述了该领域的最新进展,对纤维素基纤维材料、膜材料、光电材料、杂化材料、智能材料、生物医用材料等功能材料的制备过程、功能和应用前景做了概括性描述。

**关键词** 纤维素, 先进功能材料, 复合材料

纤维素是自然界中分布最广、储量最大的天然高分子,是构成植物细胞壁的基础物质。每年植物通过光合作用产生数千万吨的纤维素,可以说纤维素是一种取之不尽、用之不竭的可再生资源。与合成高分子相比,纤维素还具有可完全生物降解、无毒、无污染、易于改性、生物相容性好、可再生等优势,被认为是未来世界能源、化工的主要原料。有关纤维素材料的研究对于发展绿色化学、促进人类可持续发展具有重要意义。

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,即加工性能差,这极大地限制了纤维素材料的开发和利用。传统的纤维素材料生产方法主要采用黏胶法和铜氨溶液法。其中,黏胶法从 1904 年在英国建厂生产至今已有 100 多年的历史,其工艺成熟,至今仍然在再生纤维素生产领域占主要地位。但是黏胶工艺大量使用烧碱、硫酸、二硫化碳,并且生产过程中会产生大量的硫化氢、二硫化碳等有毒气体和含锌废水,环境污染严重。因此,一定程度上可以认为,开发清洁高效的纤维素溶剂体系是促进纤维素材料发展的重要途径。

近年来,随着煤、石油、天然气等不可再生资源的逐步枯竭以及环境问题的日益严重,有关纤维素材料的研究重新成为当今国际科学研究的前沿领域之一,其中,新型纤维素基先进功能材料(如光电材料、杂化材料、生物医用材料、智能材

料等)正成为纤维素科学的研究热点。本文从纤维素功能材料制备方法的角度,简要综述了近年来纤维素基先进功能材料的最新进展,对纤维素基纤维材料、膜材料、光电材料、杂化材料、智能材料、生物医用材料等功能材料的制备过程、功能和应用前景做了概括性描述。

### 1 物理法制备纤维素功能材料

#### 1.1 纯纤维素功能材料

1.1.1 再生纤维素纤维 纤维素纤维是服用性能优良的纺织原材料。黏胶法是制备再生纤维素纤维最普遍的方法,但是污染严重,急需新的加工工艺来代替。氯化锂/二甲基乙酰胺(LiCl/DMAc)体系由于溶剂自身特点(回收困难、价格昂贵等)很难实现工业化生产。4-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)体系已经实现了真正意义上的工业化,由此生产出的再生纤维素纤维命名为 Lyocell 纤维。这种纤维不仅继承了天然纤维素纤维手感柔软、湿强高、模量高、延伸性好、穿着舒适等特点,而且弥补了黏胶纤维强度低、耐磨性差等不足,适合用做高档服装面料、医用织物和个人卫生用品等。但该溶剂价格相当昂贵,对回收技术要求苛刻,回收设备投资巨大,所以目前该工艺还无法代替黏胶工艺。

1998 年,Isogai 等<sup>[1]</sup>发现低分子量的纤维素在 NaOH 水溶液中经冷冻处理可溶解。近年来,张俐娜等<sup>[2,3]</sup>发现氢氧化钠/尿素体系、氢氧化钠/

\* 2010-08-04 收稿,2010-09-21 修稿;国家自然科学基金(基金号 50821062,50873111)、国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2010CB934705)和中国科学院方向性创新项目(项目号 KJCX2. YW. H16)资助; \*\* 通讯联系人, E-mail: jzhang@iccas. ac. cn  
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.10238

硫脲体系低温下能很快溶解纤维素,并提出了在低温下由氢键驱动的溶剂小分子(氢氧化钠、尿素、水)和纤维素大分子之间动态自组装引起纤维素溶解的机理<sup>[5]</sup>。采用该方法可以得到无硫的纤维素复丝纤维,所得纤维的表面光滑、结构致密、染色性好,截面为圆形,力学性能与商品化的黏胶纤维接近。与黏胶工艺相比,这种方法所需溶剂价格低廉、对环境污染小,纤维生产工艺简单易行、生产周期短,是一种有望代替黏胶工艺的生产纤维素纤维的新方法。最近一种采用生物安全的聚乙二醇(PEG)代替尿素与硫脲的新纤维素溶剂体系也被报道,有望用于纤维素纤维的绿色化制备<sup>[6]</sup>。

离子液体是近年来人们发现的一类新型绿色溶剂,具有不挥发、化学稳定性和热稳定性好、溶解能力强、结构和性质可调、回收简单等特点。最近,人们发现一些结构的离子液体可以高效地溶解纤维素<sup>[7-14]</sup>。以离子液体为溶剂、水做为沉淀剂,通过干喷湿纺工艺可以方便地制备出再生纤维素纤维。人们考察了纤维素在 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BmimCl)<sup>[5-18]</sup>、1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(AmimCl)<sup>[6]</sup>、1-乙基-3-甲基咪唑氯盐(EmimCl)<sup>[7,18]</sup>、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐(BmimAc)<sup>[7,18]</sup>和 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐(EmimAc)<sup>[7-19]</sup> 5 种离子液体中的再生成纤情况。所得再生纤维素纤维的力学性能优于黏胶纤维,和 Lyocell 纤维相仿,甚至更高。而且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保持不变。总之,以离子液体为介质制备纤维素材料的生产工艺,具有环境友好、生产周期短、溶剂回收方便等优势,是一种很有潜力的纤维素加工的新方法。但有关纤维素/离子液体溶液性质的基础研究以及纺丝工艺和溶剂回收的工程技术研究仍需加强。图 1 所示为氢氧化钠/尿素体系和离子液体法生产出的再生纤维素纤维的外观照片。

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、太阳能电池等方面有潜在的应用前景。Viswanathan 等<sup>[20]</sup>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 1~15  $\mu\text{m}$  之间,且纤维间粘连严重。Xu 等<sup>[21]</sup>发现二甲



Fig. 1 Photographs of regenerated cellulose fibers

a) Multifilament fibers manufactured by a pilot machine from cellulose dope using NaOH and urea; b) Regenerated cellulose fibers produced from cellulose/AmimCl solution

基亚砜(DMSO)加入可以大大改善纤维素/离子液体溶液的可纺性,在 AmimCl/DMSO 混合溶剂中进行纤维素静电纺丝,可得到均匀的纤维素纳米纤维,通过改变纤维素浓度,所得纤维直径可在 100~800 nm 之间调节。Quan 等<sup>[22]</sup>也发现将 DMSO 加入纤维素/BmimCl 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,电导率增加,溶液可纺性和所得纤维均匀性得到明显改善。

1.1.2 纤维素膜材料 再生纤维素膜是一类重要的膜材料,可应用于透析、超滤、半透、药物的选择性透过、药物释放等方面。但以往纤维素膜主要是通过醋酸纤维素水解或者是通过化学衍生化溶解再生的方法制备的,制备过程繁琐、有机试剂消耗量大、污染较严重。最近,人们利用新型的纤维素非衍生化溶剂,如 NMMO<sup>[23]</sup>、LiCl/DMAc<sup>[24]</sup>、氢氧化锂/尿素<sup>[25]</sup>、离子液体<sup>[26]</sup>,将纤维素溶解,然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,浸泡在相应的沉淀剂中再

生,可以得到透明、均匀、力学性能优异的再生纤维素膜(图2),可用于异丙醇脱水纯化、超滤、选择性气体分离、细胞的吸附和增殖等方面. Cao等<sup>[27]</sup>以农业废弃物玉米秸秆为原料,以 AmimCl 和 EmimAc 离子液体为介质,制得了再生秸秆纤维素膜,其力学性能甚至可以与浆粕纤维素再生的纤维素膜相当. 此外, Nyfors 等<sup>[28]</sup>提出了一种制备纤维素膜的新方法,他们以纤维素三甲基硅醚为原料,通过与少量聚苯乙烯共溶,然后旋涂制成超薄膜,再用稀盐酸进行水解,得到了超薄的纤维素纳孔膜,孔径大小可以通过调节聚苯乙烯的含量来改变.

细菌纤维素是由醋酸菌属、土壤杆菌属、无色杆菌属、固氮菌属、根瘤菌属或八叠球菌属等中的微生物合成的纤维素的统称. 细菌纤维素的结晶度高、抗拉强度高、透水透气性好、生物相容性较常规纤维素更好,可以用作食品添加剂、声音振动膜、人造皮肤、人造血管、组织工程支架和其它功能性材料等<sup>[29,30]</sup>. Czaja 等<sup>[31]</sup>将制得的细菌纤维素膜用作伤口敷料(图2). Gatenholm 等<sup>[32]</sup>用多孔细菌纤维素膜来制作骨再生的支架材料. Cremona 等<sup>[33]</sup>利用木醋杆菌直接得到了细菌纤维素膜,其力学性能较好,可作为有机发光二极管(OLED)的基体材料,以制备柔性有机光电器件.

纤维素纳米纤维<sup>[34~36]</sup>,又称纤维素纳米晶、晶

须、微纤等,是指由纤维素晶胞所组成的纤维状聚集集体,包括纤维素基元原纤和微原纤,直径在 2~50 nm 之间. 纤维素纳米纤维力学性能优异,理论上其杨氏模量可达 150 GPa,而且来源广泛,对棉花、木头、麻、细菌纤维素、被囊动物、秸秆、树皮、椰壳、废纸浆等进行酸解、碱解、酶解或机械处理<sup>[34,35]</sup>,均可得到纤维素纳米纤维. 新制备的纤维素纳米纤维可以在水中均匀分散. 以纤维素纳米纤维为原料,以水为分散剂,通过简单的溶剂挥发,可得到高力学强度的纤维素纳米纤维膜,拉伸强度 214 MPa,杨氏模量 14.7 GPa,断裂伸长率 10%,断裂能 15 MJ/m<sup>3</sup>,纳米纤维的分离制备过程和纳米纤维膜的孔隙率会影响纳米纤维膜的最终力学性能<sup>[37]</sup>. Thielemans 等<sup>[38]</sup>通过这种方法制备得到了用纤维素纳米纤维薄膜修饰的玻璃电极,其阻碍负电荷的传递、对正电荷物质具有选择富集效果,可用作电化学传感器或选择性渗透膜. Deguchi 等<sup>[39]</sup>也制得了纤维素纳米纤维膜,可用于细胞培养. Nogi 等<sup>[40]</sup>通过过滤、加热干燥、加压、抛光等步骤,制备了柔性、透明的纤维素纳米纤维膜,拉伸强度为 223 MPa,杨氏模量为 13 GPa,透光率 71.6% (600 nm),热膨胀系数也很低(CTE < 8.5 × 10<sup>-6</sup> /K),与玻璃相当,因此可作为可卷绕的柔性电子器件来使用,如柔性显示器、电子纸、太阳能电池、柔性电路、玻璃基体的替代品等.

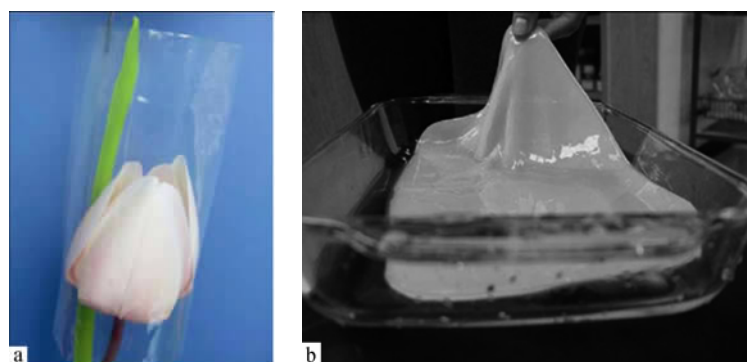


Fig. 2 Photographs of cellulose films

a) Regenerated cellulose films produced from cellulose/NaOH/urea solution<sup>[38]</sup> (Copyright (2009) Royal Society of Chemistry);

b) The never-dried microbial cellulose membrane<sup>[31]</sup> (Copyright (2006) Elsevier)

**1.1.3 纤维素凝胶和气凝胶材料** 纤维素由于自身有很多羟基,所以凝胶的制备过程可以非常简单,无需交联剂,通过氢键进行物理交联即可制得. 张俐娜课题组以氢氧化钠/尿素<sup>[41]</sup>、氢氧化钠/硫脲<sup>[42]</sup>为溶剂,低温下将纤维素溶解,然后升高温度即可实现溶胶-凝胶转变,得到纤维素凝

胶. Östlund 等<sup>[43]</sup>以四丁基氟化铵(TBAF)/DMSO为溶剂,将纤维素溶解,通过调节纤维素的浓度和溶液中水的含量制备出透明凝胶和不透明凝胶. Li 等<sup>[44]</sup>以 AmimCl 离子液体为溶剂,通过溶解、水中再生,得到透明的纤维素水凝胶.

气凝胶具有孔隙率高、比表面积大、密度小、

隔热(音)性好等特点,在众多领域具有潜在应用,如催化、分离、储存、电池、航天、食品、包装、建筑、陶瓷、药物传输、组织工程等.纤维素气凝胶是继硅基气凝胶、合成高分子基气凝胶之后新一代气凝胶材料,除了具有气凝胶的普遍特性之外,还具有原料绿色、天然、可再生、储量巨大、可生物降解、生物相容性好等新的优点.

纤维素气凝胶的制备方法相对简单,首先通过溶解、再生,得到纤维素凝胶,然后通过冷冻干

燥或超临界流体干燥,即可得到纤维素气凝胶<sup>[5-50]</sup>.其孔隙率高于95%,比表面积可达200~500 m<sup>2</sup>/g,密度低于0.3 g/cm<sup>3</sup>.人们以天然的纤维素微纤(纤维素I晶)为原料,通过凝胶、干燥,制备出柔性的纤维素气凝胶,压缩应变高达70%(图3)<sup>[51,52]</sup>.将其浸入聚苯胺溶液,然后洗涤干燥,可得到导电性的气凝胶,导电率高达 $1 \times 10^{-2}$  S/cm. Liebner 等<sup>[53]</sup>以细菌纤维素为原料,制备出了超轻纤维素气凝胶,密度只有8 mg/cm<sup>3</sup>.

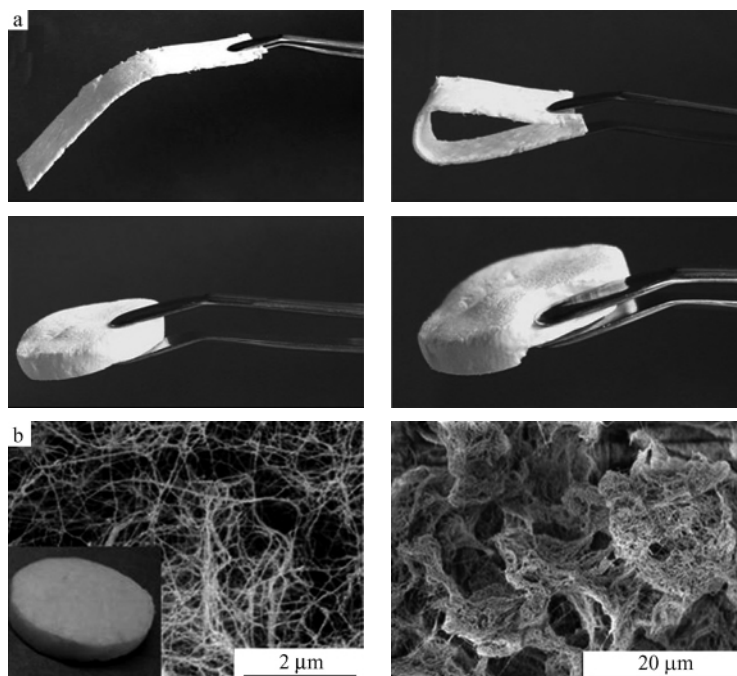


Fig. 3 Photographs (a) and SEM micrographs (b) of flexible, deformable and cellulose nanofibrillar aerogels<sup>[51]</sup>

(Copyright (2008) Royal Society of Chemistry)

#### 1.1.4 以纤维素作为模板制备金属材料 and 碳材料

模板法是制备具有特定结构功能材料的一种常用、有效的方法.纤维素由于其具有众多活性基团、多级结构以及特有形貌,可作为模板来制备不同形貌的金属材料.以天然的木材、木浆、滤纸、纤维素纳米晶或细菌纤维素膜为模板,将其浸入金属氧化物前驱体水溶液或经过溶胶-凝胶过程得到纤维素/金属氧化物前驱体复合膜或凝胶,然后加热煅烧除掉纤维素模板,即可得到多孔的金属氧化物材料,如TiO<sub>2</sub>纳米纤维素网络<sup>[54,55]</sup>、SiC陶瓷材料<sup>[56]</sup>、纳米管状的SnO<sub>2</sub>材料<sup>[57]</sup>、管状钨锡金属氧化物(ITO)层<sup>[58]</sup>等.这些材料具有高比表面积、低密度等特性,可用于催化、光伏电池、组织工程、气体传感器等领域.其中,管状ITO层导电率达0.53 S/cm,比其它纳米结构的ITO都高,密度却只有纯ITO的3.3%. Liu等<sup>[59]</sup>以氢氧化钠/尿素水溶液为

溶剂湿纺得到的纤维素纤维为模板,将其依次浸入FeCl<sub>3</sub>溶液、氢氧化钠溶液,然后煅烧得到纤维状Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>大孔纳米材料.XRD结果显示纤维状Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>大孔纳米材料是高纯度的 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,具有高的电化学活性,放电容量达2750 mA·h/g. Miao等<sup>[60]</sup>直接煅烧四丁酸钛/纤维素/AmimCl离子液体溶液也可以得到介孔的TiO<sub>2</sub>膜,其具有高的催化活性,UV照射可将Ag<sup>+</sup>、Au<sup>3+</sup>还原成Ag、Au. Gu等<sup>[61]</sup>采用双模板的方法,以滤纸做为纳米管模板、以聚苯乙烯或硅基微球做为球模板,制得了TiO<sub>2</sub>纳米管/空心球杂化材料,发现其光催化效果比TiO<sub>2</sub>纳米管更好. Sharifi等<sup>[62]</sup>以天然纤维素纤维为模板、以蔗糖为还原剂,通过银镜反应、加热煅烧除模板,制得了纳米结构银纤维,可与石墨复合用作燃料电池的电极材料.

除了煅烧法之外,以纤维素为模板制备金属纳

米材料的其它方法也有较多报道. Gu 等<sup>[63]</sup>通过 LbL 法在滤纸模板上形成  $\text{TiO}_2$ /聚乙烯醇(PVA)复合膜,然后用氢氧化钠/尿素水溶液将滤纸溶解,即可得到多孔、分级结构的  $\text{TiO}_2$ /PVA 复合薄膜,再用酸将  $\text{TiO}_2$  除去可得 PVA 多孔膜.  $\text{TiO}_2$ /PVA 和 PVA 多孔膜不仅保持了纸纤维的形貌和分级结构,还保持了纤维素的一些物理性质,如柔性、溶胀性等. Zhou 等<sup>[64]</sup>将  $\text{TiCl}_4$  滴入纤维素纳米晶水溶液中在 90 °C 保持 4.5 h,离心分离可得新奇的立方形  $\text{TiO}_2$  纳米晶,纤维素纳米晶作为模板和形状诱导剂. 同样以纤维素纳米晶为模板,Shin 等<sup>[65]</sup>用  $\text{NaBH}_4$  同时还原  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{HAuCl}_4$ ,离心分离可得到金银合金纳米颗粒,直径 3 ~ 7 nm. 除了做为模板,纤维素也可做为还原剂,通过水热反应、离心分离得到硒纳米带<sup>[66]</sup>,通过在 BmimCl 离子液体溶液中与  $\text{HAuCl}_4$  反应、反复离心分离可得金微晶<sup>[67]</sup>.

纤维素衍生物也可以做为模板来制备金属纳米材料. Wu 等<sup>[68]</sup>将纤维素微纤氧化得到表面含有醛基的纤维素微纤,以此为模板通过银镜反应得到 Ag 纳米颗粒. Ifuku 等<sup>[69]</sup>以 2,2,6,6-四甲基哌啶 *N*-氧化自由基(TEMPO)氧化的细菌纤维素为模板,通过加热还原也得到了 Ag 纳米颗粒. Schattka 等<sup>[70]</sup>以纤维素醋酸酯、纤维素硝酸酯为模板,通过溶胶-凝胶过程制得了多孔的  $\text{TiO}_2$  膜、 $\text{TiO}_2$ / $\text{ZrO}_2$  膜、 $\text{TiO}_2$ /SiO<sub>2</sub> 膜. Song 等<sup>[71]</sup>以纤维素醋酸酯为模板、以乙二醇为还原剂,将  $\text{SeO}_2$  还原得到竹筏形单晶硒. Sánchez-Mendieta 等<sup>[72]</sup>以纤维素硝酸酯膜为模板,用  $\text{NaBH}_4$  还原  $\text{RuCl}_3$  得到 Ru 纳米颗粒. Shukla 等<sup>[73]</sup>将  $\text{SnCl}_2$  与羟丙基纤维素一起电纺,得到的纳米纤维经过加热煅烧可得到纳米和亚微米级  $\text{SnO}_2$  纤维,可用作气体传感器. Thongtem 等<sup>[74]</sup>以羟乙基纤维素为模板通过溶热反应得到了 CdS 纳米棒. Vysotsky 等<sup>[75,76]</sup>以羟乙基纤维素为模板,通过改变反应条件可以得到不同尺寸和形貌的纳米 Ag 和  $\text{BaCO}_3$ .

纤维素材料在惰性气氛下热解可以得到不同形式的碳材料,如碳纤维、碳纳米管、活性炭、石墨、碳气凝胶等. 将纤维素纤维(天然纤维、黏胶纤维、Lyocell 纤维等)在高温下热解可制备碳纤维<sup>[77]</sup>. 最近, Ishida 等<sup>[78]</sup>以纤维素微纤为原料进行热解得到了新型的石墨状碳纤维,其保持了纤维素晶体的结构,碳纤维沿着晶体中纤维素链的方向规整排列. Phan 等<sup>[79]</sup>以天然纤维素纤维为原料热解得到了活性碳纤维,其比表面积高达 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ ,吸附能力

强,可用于水处理领域. Sevilla 等<sup>[80,81]</sup>对纤维素进行水热炭化处理得到炭化微球,其核疏水,而其壳亲水;然后用镍盐溶液浸泡,即可在较低温度下将纤维素热解得到石墨碳纳米结构. Lie 等<sup>[82,83]</sup>对再生纤维素膜进行热解,得到可用于气体分离的碳膜. Vuorema 等<sup>[84]</sup>将纤维素纳米纤维膜炭化,得到了对 ITO 基体有良好附着力的超薄碳膜电极材料. Shishmakov 等<sup>[85]</sup>将纤维素浸泡金属氧化物前驱体,然后热解,可得到碳/ $\text{TiO}_2$ 、碳/ $\text{ZrO}_2$ 、碳/SiO<sub>2</sub> 等杂化材料. Guilminot 等<sup>[86]</sup>通过热解纤维素醋酸酯气凝胶得到了负载 Pt 纳米颗粒的碳气凝胶,可作为质子交换膜燃料电池的电极. Grzyb 等<sup>[87]</sup>通过热解纤维素醋酸酯气凝胶也得到了碳气凝胶材料,通过进一步衍生化可制得功能化的碳气凝胶材料.

## 1.2 纤维素复合材料

纤维素复合材料的种类很多,按其组成可分为纤维素/合成高分子复合材料、纤维素/天然分子复合材料、纤维素/导电聚合物复合材料、纤维素/碳纳米管复合材料、纤维素/金属杂化材料、纤维素/硅杂化材料等等;按照功能性可分为,力学材料、光学材料、电学材料、生物医用材料、分离纯化材料、传感材料等. 由于篇幅限制,本文仅介绍一些具有代表性的功能性纤维素复合材料.

### 1.2.1 具有光电活性的纤维素复合材料

张俐娜等<sup>[88]</sup>以氢氧化钠/尿素水溶液为溶剂,制得了纤维素/染料复合膜,其显示出较强的光致发光性能或荧光性能(图 4),而且复合膜具有良好的透明性,透光率可达 90%. 通过拉伸取向可使复合膜的力学性能显著提高,拉伸强度可达 138 MPa. Sarrazin 等<sup>[89]</sup>将天然纤维素在发光剂溶液中浸泡,然后离心干燥,即可得到光致发光纸,保持

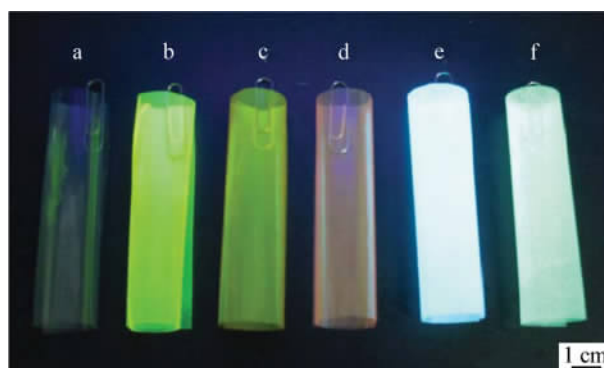


Fig. 4 Fluorescence images of regenerated cellulose composite films excited by a UV lamp at 302 nm<sup>[88]</sup> (Copyright (2009) Royal Society of Chemistry)

了纸的力学性能和发光剂的发光特性. 而且作者发现天然纤维素经 TEMPO 氧化可提高其对发光剂的吸附能力, 所得复合纸发光性能也得到提高. 纤维素发光材料有望用于有机发光二极管 (OLED)、有机薄膜晶体管、防伪和包装等领域.

基于纤维素的压电效应和离子迁移效应, Kim 等<sup>[90~92]</sup>开发了一系列电话性纸 (EAPap), 由最初的商品化的玻璃纸到各种溶剂法再生纤维素膜, 再到纤维素/导电聚合物复合材料、纤维素/碳

纳米管复合材料、纤维素/离子液体复合材料等, 如图 5. 这些电话性纸表现出较好的电致响应性, 而且具有原料来源广泛、制作简单、质量轻、价格低廉、弯曲性能优异、能耗低、驱动电压低、可生物降解、可再生等优点, 可应用于驱动器、传感器、微型机器人、微型飞行器、微机械系统 (MEMS)、柔性器件、扩音器、扬声器、变频器、人造肌肉、微波遥控驱动器等领域.

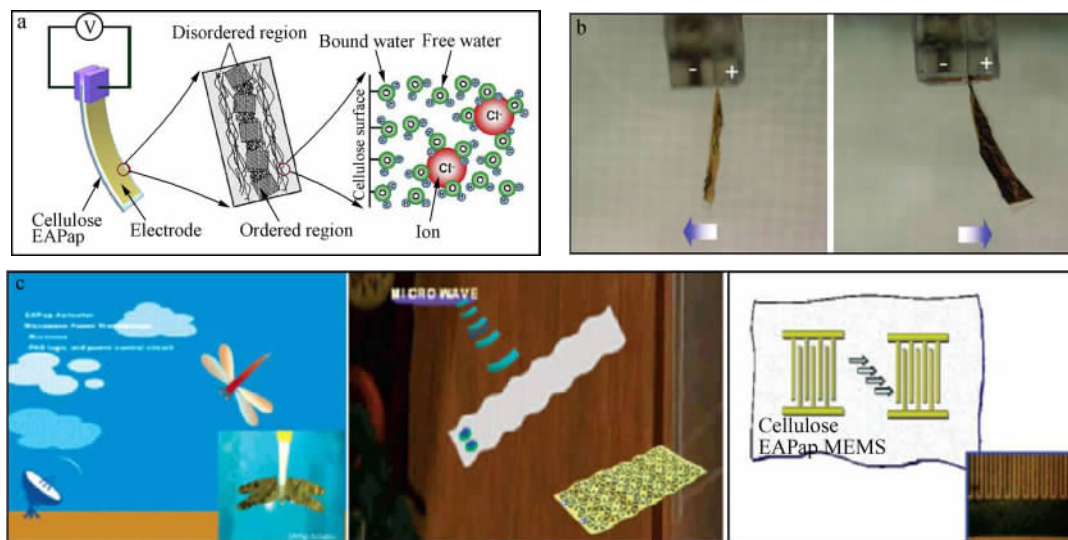


Fig. 5 Schematic (a)<sup>[21]</sup> (Copyright (2010) Molecular Diversity Preservation International-MDPI), electromechanical behaviour (b)<sup>[1]</sup> (Copyright (2009) American Chemical Society) and applications (c)<sup>[0]</sup> (Copyright (2006) American Chemical Society) of cellulose electroactive paper

基于纤维素的绝缘性和优异的力学性能, Pushparaj 等<sup>[93]</sup>利用纤维素/BmimCl 离子液体溶液包埋规整排列的多壁碳纳米管 (MWCNT) 制得了柔性的锂电池、超级电容器等能量储存器件 (图 6a). Nyström 等<sup>[94]</sup>将聚吡咯 (PPy) 包附在海藻纤维素纤维上, 然后以海藻纤维素/聚吡咯为两极、浸过盐水的滤纸为电解质, 制得了超轻、超快纸电池 (图 6b), 充电速度非常快, 几秒钟即可完成. Hu 等<sup>[95]</sup>以商业化的纸为基体, 通过简单的涂膜技术制得了碳纳米管 (CNT)/纸复合材料 (图 6c), 制备方法简单、无需除去表面活性剂和其它添加剂, 所得 CNT/纸复合材料电阻小、导电性能较塑料基体优异、稳定性好、机械性能优良、能随意弯曲, 可用做柔性的锂电池、超级电容器等能量储存器件. Hashim 等<sup>[96]</sup>以滤纸为原料, 制得了纤维素/PVA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 杂化电解质, 并以此电解质制得了双层电容器. 以商业化的纸为基体, 还可以制得电化学晶体管<sup>[97]</sup>、有机薄膜晶体管<sup>[98]</sup>、硅电

路<sup>[99]</sup>等有机光电器件.

基于纤维素优异的力学性能, 人们通过原位聚合, 得到了天然纤维素纤维/聚吡咯复合材料<sup>[100,101]</sup>和纤维素/聚苯胺复合材料<sup>[102,103]</sup>, 复合材料显示出高的力学性能和导电性, 可用作离子交换材料、纸基储能器件、电极、发光二极管、传感器等. 此外, 通过物理共混, 也可得到导电性的纤维素/导电高分子复合物<sup>[104,105]</sup>.

1.2.2 纤维素/碳纳米管复合材料 碳纳米管具有出色的力学性能和电性能, 一直受到人们高度重视, 广泛应用于电子器件、生物传感器、储氢材料、复合材料等领域. 基于离子液体可以很好地分散碳纳米管, Zhang 等<sup>[106]</sup>以 AmimCl 离子液体为溶剂通过干喷湿纺法制备了再生纤维素/MWCNT 复合纤维 (图 7), 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 335 MPa, 与纯纤维素纤维相比提高了 40%. 纤维素/MWCNT 复合纤维还具

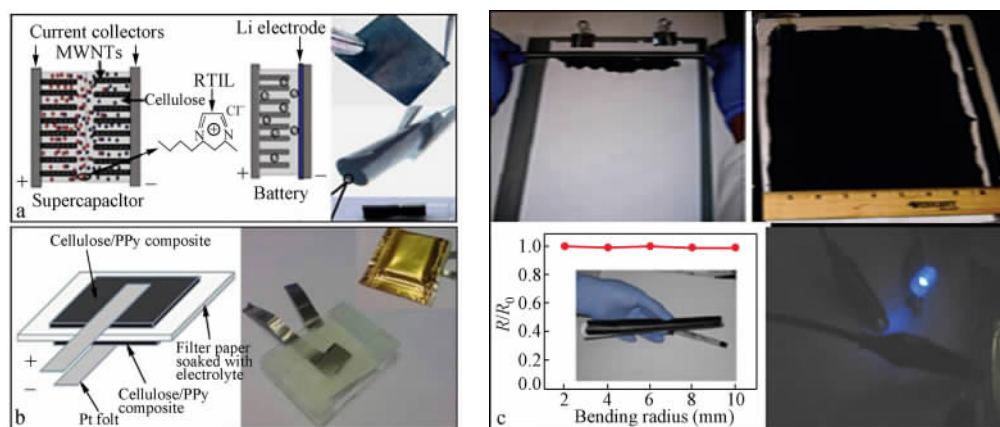


Fig. 6 Flexible energy storage devices based on cellulose composites

a) Cellulose/BmimCl/MWCNT composite<sup>[31]</sup> (Copyright (2007) National Academy of Sciences, USA); b) The paper battery cell of *Cladophora* cellulose/PPy composite<sup>[41]</sup> (Copyright (2009) American Chemical Society); c) CNT/paper composite manufactured by Meyer rod coating<sup>[51]</sup> (Copyright (2009) National Academy of Sciences, USA)

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<sup>[7]</sup>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,同样 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 257 MPa,而且其导电率非常出色,可达 3075 S/m. Wu 等<sup>[8]</sup>以 EmimAc 离子液体为溶剂,制得了再生纤维素/MWCNT 复合膜,可用来固定葡萄糖氧化酶,做为生物传感器来使用. Wan 等<sup>[9]</sup>以 BmimAc 离子液体为溶剂,通过溶解再生得到了纤维素/单壁碳纳米管 (SWCNT) 复合材料,其可将白血病细胞 K562 固

定在金电极上,做为细胞传感器使用. Li 等<sup>[10]</sup>以 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐 (BmimBr) 离子液体为介质超声分散 SWCNT,然后与纤维素/BmimBr 离子液体溶液混合,再生得到纤维素/SWCNT 复合材料,其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.

通过溅射、类 LB 膜技术、浸渍等方法,人们还得到了纤维素纺织品/SWCNT 复合材料<sup>[11]</sup>和细菌纤维素/MWCNT 复合材料(图 7)<sup>[12]</sup>,这类材料均具有高的导电性,导电率可达 13.8 S/cm. Fugetsu 等<sup>[13]</sup>通过造纸工艺制得了高导电性、高电磁屏蔽性、柔性的纤维素/CNT 复合材料. Wei

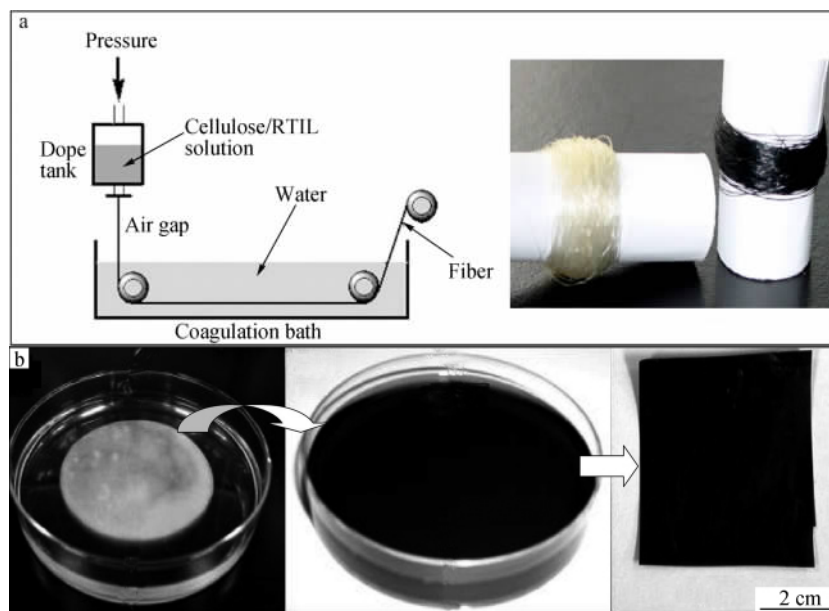


Fig. 7 Cellulose/MWCNT composites

a) Fibers; b) Films<sup>[12]</sup> (Copyright (2006) American Chemical Society)

等<sup>[14]</sup>制得了可作为电流检测器使用的纤维素/CNT复合膜和复合纤维。Anderson等<sup>[15]</sup>用羧甲基纤维素做分散剂来分散SWCNT,制得了具有较高导电性和阻燃性的纤维素/SWCNT复合材料。

1.2.3 纤维素复合材料膜 Wu等<sup>[16,117]</sup>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<sup>[18]</sup>以BmimCl和EmimAc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/聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜。这种超滤膜具有高通量,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。

Turner等<sup>[19]</sup>选用憎水性的离子液体对生物酶进行胶囊化处理,再与纤维素/BmimCl离子液体溶液共混、再生,制得了包含漆酶的再生纤维素膜及微球。该方法在一定程度上保持酶的活性,但是与水溶液中自由酶的活性相比仍要低得多。随后他们改进制备方法,首先通过离子液体溶液制备出再生纤维素/含伯胺基聚合物复合膜和微球,然后通过化学交联的方法将漆酶固定在膜和微球表面。这种方法使酶的活性大幅提高,可以达到水溶液中自由酶活性的50%<sup>[20]</sup>。Liang等<sup>[21]</sup>以氢氧化钠/硫脲为溶剂,制得了具有大孔结构的再生纤维素/甲壳素复合膜,有望用于药物的包覆、传递。Benavente等<sup>[22]</sup>制得了类脂纳米颗粒/再生纤维素膜,可用于药物的控制释放领域。

以纤维素为基体,Chwojnowski等<sup>[23]</sup>制得了纤维素/聚砜半透膜,可用于分析果汁、蔬菜汁等悬浊液。Morita<sup>[24]</sup>制得了纤维素/聚吡咯复合膜,可作为阴离子渗透膜来使用。Hult等<sup>[25]</sup>制得了虫漆/纤维素微纤/纸复合膜,对空气、水蒸气等气体具有很好的阻隔性,可作为食品包装材料来使用。Gea等<sup>[26]</sup>将PVA加入到细菌纤维素后得到了透明、韧性的复合膜。Xing等<sup>[27]</sup>通过LbL法得到了酶含量较高的纤维素复合材料,较高地保持了酶的活性。

通过熔融加工、溶液加工、共混、原位聚合等方法,人们还制备了多种纤维素/高分子复合材料,如纤维素/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)<sup>[28]</sup>、纤维素/高密度聚乙烯(HDPE)<sup>[29]</sup>、纤维素/聚乳酸(PLA)<sup>[30]</sup>、纤维素/羊毛<sup>[31]</sup>、纤维素/木聚糖<sup>[32]</sup>、纤维素/甲壳素<sup>[33,134]</sup>、纤维素/淀粉<sup>[35]</sup>、

纤维素/聚离子液体<sup>[36,137]</sup>等。通过在天然纤维素纤维表面培养细菌纤维素可以得到高力学性能的全纤维素复合膜<sup>[38,139]</sup>,拉伸强度可达396 MPa。

1.2.4 纤维素复合材料凝胶和气凝胶 通过溶解-凝胶、溶胶-凝胶等方法可制得纤维素复合凝胶。Kadokawa等<sup>[40]</sup>将纤维素/BmimCl离子液体溶液室温放置7天即可得到纤维素/BmimCl/H<sub>2</sub>O复合凝胶(图8),这种复合凝胶在120℃时软化,150℃时可以流动,冷却到室温放置2天会再次形成凝胶,而且更加透明。使用这样的方法,他们还得到了纤维素/淀粉/BmimCl/H<sub>2</sub>O复合凝胶<sup>[41]</sup>、纤维素/甲壳素/BmimCl/1-烯丙基-3-甲基咪唑溴盐(AmimBr)/H<sub>2</sub>O复合凝胶<sup>[42]</sup>。他们将卡拉胶和纤维素溶解在BmimCl离子液体中,然后降温还得到了纤维素/卡拉胶/BmimCl复合凝胶<sup>[43]</sup>,此凝胶经乙醇、丙酮处理后得到干凝胶。Liang等<sup>[44]</sup>以NaOH/硫脲为溶剂制得纤维素凝胶,然后用小分子量PEG溶胀,得到高强度的纤维素/PEG复合凝胶,断裂伸长率可达100%,透光率达80%。他们还将纤维素/氢氧化钠/硫脲溶液和甲壳素/氢氧化钠溶液混合,经过预凝胶处理,制得纤维素/甲壳素复合水凝胶<sup>[45]</sup>,断裂伸长率可达113%,可用于药物释放、组织工程、生物分离等领域。Nakayama等<sup>[46,147]</sup>利用细菌纤维素(BC)网络结构,制得了BC/明胶、BC/海藻酸钠、BC/卡拉胶、BC/结冷胶、BC/聚丙烯酰胺(PAAm)等高力学强度的双重网络水凝胶,拉伸强度可达40 MPa。Saha等<sup>[48]</sup>通过溶胶-凝胶过程制备了甲基纤维素与核黄素水凝胶(图8),其对温度和pH值同时敏感,表现出“AND”逻辑门行为。Lin等<sup>[49]</sup>将乙基纤维素做为增稠剂加入到高氯酸锂和碳酸丙稀酯中来提高液态电解质的黏度,改善液态电解质的泄漏性,所制得的聚合物电解质凝胶具有高的导电率和透光率。

纤维素复合气凝胶可以通过溶解再生先得到纤维素复合凝胶然后进行冷冻干燥或超临界流体干燥制得,如木质纤维素复合气凝胶<sup>[50]</sup>、纤维素/羟基磷灰石复合气凝胶<sup>[51]</sup>、纤维素/SiO<sub>2</sub>复合气凝胶<sup>[52]</sup>等。也可以以天然的纤维素微纤为原料,通过水凝胶、冷冻干燥或超临界干燥,得到高力学性能的气凝胶,如纤维素微纤/木聚糖复合气凝胶<sup>[53]</sup>、纤维素微纤/蒙脱土复合气凝胶<sup>[54]</sup>、纤维素微纤/蒙脱土/PVA复合气凝胶<sup>[55]</sup>。还可以通过控制溶解条件,部分溶解微晶纤维素,再生干

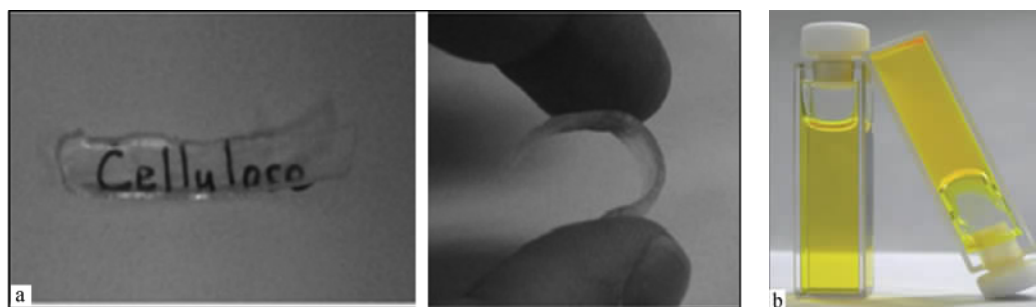


Fig. 8 Cellulose composites gels

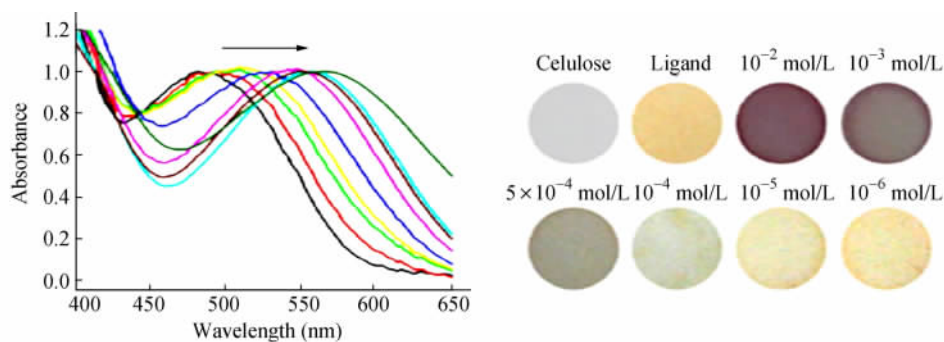
a) Cellulose/BmimCl/H<sub>2</sub>O gel<sup>[40]</sup> (Copyright (2008) Elsevier);b) Temperature sensitive riboflavin-methyl cellulose hydrogel<sup>[48]</sup> (Copyright (2009) Royal Society of Chemistry)

燥得到力学性能较好的全纤维素复合气凝胶<sup>[52]</sup>. 甚至通过多次熔融冷却, 也可以得到大孔、硬壁的蜂窝状纤维素纳米纤维/淀粉/PVA 复合气凝胶<sup>[53]</sup>.

1.2.5 检测吸附材料 负载偶氮类、二茂铁类或其它类型染料分子的纤维素复合材料可用作传感器, 检测溶液中金属离子的浓度<sup>[54~157]</sup>, 如 Hg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup> 等, 检测极限可达 10<sup>-6</sup> mol/L. 其中纤维素/1,4-二茂铁连氮复合材料对 Hg<sup>2+</sup> 离子非常敏感, 不同 Hg<sup>2+</sup> 离子浓度的水溶液会导致复合膜不同的颜色变化, 肉眼观察即可判断 Hg<sup>2+</sup> 离子的浓度(图 9). Souza 等<sup>[58]</sup> 制得了负

载聚苯胺纳米球的纤维素复合材料, 可做为酸度传感器. Bonn   等<sup>[59]</sup> 制得了纤维素/聚二烯丙基二甲基氯化铵复合膜, 可以检测、富集水溶液中三氯苯氧氯酚的浓度.

纤维素/PVA 复合膜<sup>[60]</sup>、纤维素/甲壳素复合膜<sup>[61,162]</sup>、纤维素/褐藻酸复合膜<sup>[63]</sup>、羧甲基纤维素/聚苯乙烯(PS)复合膜<sup>[64]</sup>、农业废弃物复合膜<sup>[65]</sup> 等均可吸附除去水溶液中重金属离子, 如 Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> 等. Wang 等<sup>[66]</sup> 制备的纤维素/木质素复合膜可吸附芳香有机物. Chen 等<sup>[67]</sup> 用纤维素三醋酸酯/海藻酸盐复合物固定细菌, 得到的复合材料可降解丙腈.

Fig. 9 "Naked-eye" detection of different concentrations of Hg<sup>2+</sup> cation using the cellulose indicator papers<sup>[56]</sup>

(Copyright (2007) Molecular Diversity Preservation International-MDPI)

1.2.6 生物医用材料 基于纤维素出色的生物相容性、生物可降解性和优异的力学性能, 人们开发了很多纤维素生物医用材料, 在伤口修复、抗菌消毒、细胞培养、药物释放、组织工程等诸多领域都有广泛的应用. 纤维素/聚环氧乙烷(PEO)和纤维素/PEG 复合材料具有良好的生物相容性, 在生物工程<sup>[68]</sup>、药物释放<sup>[69]</sup> 等方面应用广泛; 纤维素/硅酸钠复合材料可用于药物缓释领域<sup>[70]</sup>; 纤维素/玉米蛋白<sup>[71]</sup>、纤维素/壳聚

糖<sup>[72]</sup>、纤维素/乳糖<sup>[73]</sup> 可用于细胞的培养; 纤维素/蒙脱土凝胶<sup>[74]</sup>、纤维素/磷酸钙<sup>[75]</sup> 和纤维素/壳聚糖(图 10)<sup>[76]</sup> 可用做组织工程支架、骨修复材料. Park 等<sup>[77]</sup> 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, 在误服药物、服药过量等药物中毒时进行解毒.

1.2.7 含纤维素纳米纤维的复合材料 如前所述, 纤维素纳米纤维是天然纤维素 I 晶所组成

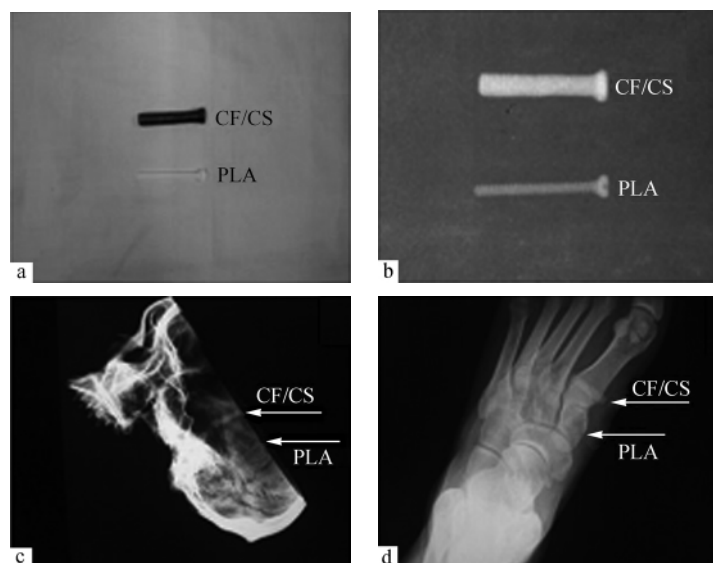


Fig. 10 Photographs of the cellulose/chitosan screw and PLA screw

a) By digital camera and (b ~ d) by X-ray<sup>[76]</sup> (Copyright (2009) John Wiley and Sons)

的纤维状聚集体,力学性能优异,可用作复合材料的增强相,提高材料的力学性能. 纤维素纳米纤维已被用来增强聚乙烯(PE)<sup>[78]</sup>、聚丙烯(PP)<sup>[79,180]</sup>、聚氨酯(PU)<sup>[81~183]</sup>、PVA<sup>[84]</sup>、嵌段共聚物<sup>[85~187]</sup>、PLA<sup>[88]</sup>、聚己内酯(PCL)<sup>[89]</sup>、导电聚合物<sup>[90]</sup>等合成高分子,也可以用来增强淀粉<sup>[91,192]</sup>、壳聚糖<sup>[93]</sup>、DNA<sup>[94]</sup>等天然高分子,所

得复合材料力学性能均得到显著提高. 通过控制溶解过程或将纤维素纳米纤维加入到纤维素溶液,然后再生,得到纤维素纳米纤维增强的全纤维素复合材料(图11)<sup>[95~199]</sup>. 通过模仿细胞壁组成和结构,人们还制得了一些多组分的纤维素仿生复合材料,其力学强度和抗压性能优异<sup>[200,201]</sup>.

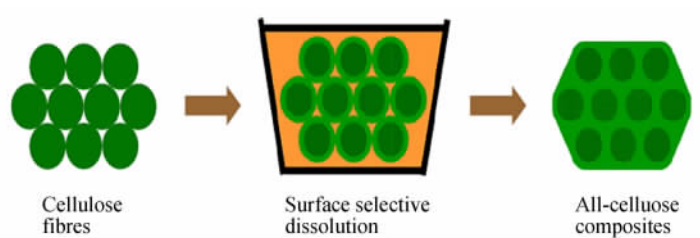


Fig. 11 Surface selective dissolution process to prepare all-cellulose composites<sup>[97]</sup> (Copyright (2009) Elsevier)

由于纤维素纳米纤维直径很小,在2~50 nm之间,将其与聚合物复合对聚合物的透明性影响较小,而且这类复合材料质量轻、强度高、柔性好,在柔性光电器件、精密光学仪器、太阳能电池、包装材料等方面有着广阔的应用前景. Tang等<sup>[202]</sup>制得了纤维素纳米纤维/PVA复合膜,透光率可达90%,与纯PVA膜差别不大. Shimazaki等<sup>[203]</sup>制得了纤维素纳米纤维/环氧树脂复合膜,透光率达80%,而且复合膜还具有出色的导热性,导热率超过了 $1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . 细菌纤维素具有很高的结晶度,也可以做为纤维素纳米纤维使用. Fernandes等<sup>[204]</sup>制得了细菌纤维素/壳聚糖复合

膜,具有高透明性、高柔韧性、高机械性能和低氧气透过率. Nogi等<sup>[205,206]</sup>制得了细菌纤维素/丙烯酸树脂、细菌纤维素/环氧树脂等复合膜,这些复合膜除了透光率可达90%之外,热膨胀系数也非常低,只有 $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,在光电器件领域应用前景广阔.

为了得到纤维素纳米纤维均匀分散的纳米复合材料,Capadona等<sup>[207,208]</sup>提出了纳米纤维自组装模板法,即通过溶胶-凝胶过程得到纤维素纳米纤维凝胶,然后浸入聚合物溶液、干燥,可得到纳米纤维均匀分散的聚合物/纤维素纳米复合材料. 采用该法,Capadona等<sup>[209]</sup>制备了像海参一样软

硬变化自如的具有刺激响应性的新型聚合物纳米复合材料,在生物医学领域具有潜在的应用前景.

1.2.8 基于纤维素的有机-无机杂化材料 有机无机杂化材料近年来引起了人们的广泛关注,因为其不仅保持了有机材料的性质,还具有了无机材料的特性,如超强的光、电、磁、催化等性能,在光电、催化、生物、医药、传感等领域有着广泛的应用.纤维素有机-无机杂化材料的常规制备方法可分为4类,(1)在纤维素或纤维素衍生物溶液中原位合成纳米颗粒,然后再生得到纤维素/纳米颗粒复合材料;(2)将纤维素膜或纤维浸入纳米颗粒前驱体溶液中,然后原位合成纳米颗粒,最后将纤维素材料取出、干燥;(3)将纤维素膜或纤维直接浸入纳米颗粒悬浮液,然后将纤维素材料取出、干燥;(4)将纳米颗粒分散到纤维素或纤维素衍生物溶液中,然后再生得到纤维素/纳米颗粒复合材料.

纤维素/量子点杂化材料:通过上述4种常规制备方法,人们得到了纤维素/量子点杂化材料,如纤维素/CdS<sup>[10,211]</sup>、纤维素/ZnS<sup>[12]</sup>、纤维素/(CdSe) ZnS<sup>[13]</sup>、树枝状分子功能化的纤维素/CdS<sup>[14]</sup>等.它们均保持了量子点的荧光特性,同时又具有了纤维素材料的特性,可用于生物、医药、光电器件、传感器等领域.Chang等<sup>[15]</sup>通过化学交联法制备了(CdSe) ZnS/纤维素水凝胶,其具有高的透光率和压缩强度,并保持了量子点的荧光特性,光激发下水凝胶的颜色随着量子点的尺度不同而不同.

纤维素/TiO<sub>2</sub>杂化材料:纤维素/TiO<sub>2</sub>杂化材

料具有独特的紫外线屏蔽、光催化作用、光电活性、抗菌和自清洁能力等优越性能,在太阳能电池、光电器件、废水处理、空气净化、生物医药、杀菌等方面有着广阔的应用前景.Kemell等<sup>[16]</sup>利用原子层沉积法制得纤维素/TiO<sub>2</sub>杂化材料,其可光催化还原银盐,得到Ag纳米颗粒.将此纤维素/TiO<sub>2</sub>杂化材料煅烧除纸还可得到管状TiO<sub>2</sub>.通过常规制备方法,人们得到了负载TiO<sub>2</sub>的纤维素纤维<sup>[17,218]</sup>、膜<sup>[19,220]</sup>和微球<sup>[21,222]</sup>,显示出很好的光催化、自清洁等性能.纤维素/TiO<sub>2</sub>杂化材料外层可再负载蛋白,用于分离萃取、生物防护等领域<sup>[23]</sup>.

纤维素/金属、金属氧化物杂化材料:通过常规制备方法,纤维素/Ag<sup>[24,225]</sup>、纤维素/Au<sup>[26~228]</sup>、纤维素/Pt<sup>[27]</sup>、纤维素/Pd<sup>[27]</sup>、纤维素/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[29~234]</sup>等多种纤维素杂化材料也已经被制备出来.纤维素/Ag纳米颗粒杂化材料具有很好的抗菌性,可作为抗菌性创伤敷料、组织工程支架、抗菌膜等来使用.纤维素/Au纳米颗粒杂化材料是一种智能材料,可作为电子器件、固体催化剂、化学传感器来使用,还可以负载生物酶,用于生物电分析、生物电催化、生物传感等领域,如细菌纤维素/Au纳米颗粒杂化材料负载酶可作为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>检测器,检测极限达1 μmol/L.Cai等<sup>[35]</sup>通过在纤维素溶液中进行水热反应,然后超临界CO<sub>2</sub>干燥,制得了纤维素/Ag、纤维素/Au和纤维素/Pt杂化气凝胶(图12),该材料具有高的透光率、孔隙率和比表面积,机械强度良好.

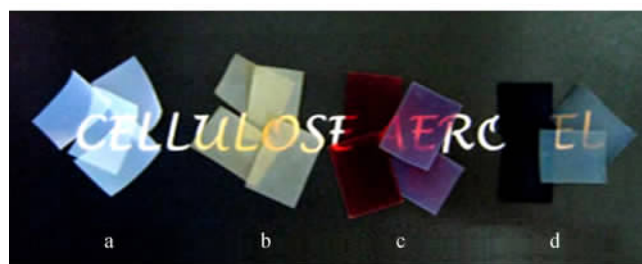


Fig. 12 Photographs of cellulose (a), silver- (b), gold- (c), and platinum- (d) cellulose aerogels<sup>[35]</sup>  
(Copyright (2009) American Chemical Society)

纤维素/铁氧化物杂化材料具有强的铁磁性,饱和磁化强度甚至可达70 emu/g,可作为安全纸、信息存储材料、电磁屏蔽材料、药物的靶向传递和释放材料等来使用.Small等<sup>[29]</sup>通过将牛皮纸浸入Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>悬浮液,制得了负载Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的牛皮纸;Rubacha<sup>[30]</sup>以NMMO为溶剂湿纺得到磁性纤

维素杂化纤维;Sun等<sup>[31]</sup>以EmimCl离子液体为介质通过干喷湿纺法得到纤维素/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>杂化纤维.Liu等以NaOH/urea为介质,制备了纤维素/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>杂化纤维<sup>[36]</sup>、纤维素/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合膜<sup>[32,233]</sup>和纤维素/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>微球<sup>[34]</sup>.纤维素/铁氧化物磁性纤维和磁性微球如图13所示.

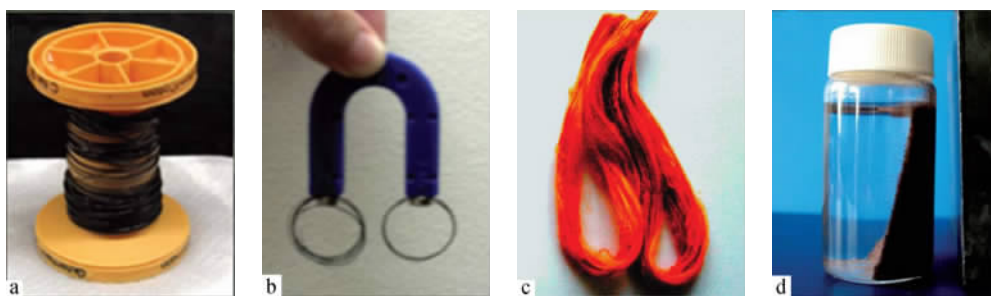


Fig. 13 Magnetite-embedded cellulose fibers and microspheres

a and b) Cellulose/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fibers<sup>[31]</sup> (Copyright (2008) Royal Society of Chemistry); c) Cellulose/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fibers<sup>[36]</sup> (Copyright (2008) American Chemical Society); d) Cellulose/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres<sup>[34]</sup> (Copyright (2009) Royal Society of Chemistry)

此外,人们还制备了纤维素/ $\text{Cu}$ <sup>[37]</sup>、磁性的纤维素/ $\text{Co}$ <sup>[38]</sup>、纤维素/ $\text{Pd-Cu}$ <sup>[39]</sup>、纤维素/ $1$ -丁基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺(Bmim( $\text{NTf}_2$ ))/Pt<sup>[40]</sup>、纤维素/Bmim( $\text{NTf}_2$ )/Rh<sup>[40]</sup>、纤维素/ $\text{ZrO}_2$ <sup>[41]</sup>、纤维素/ $\text{ZnO}$ <sup>[42,243]</sup>、纤维素/ $\text{TiN}$ <sup>[44]</sup>、羧甲基纤维素/ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ <sup>[45]</sup>等杂化材料,可用作燃料电池、催化剂、选择性吸附分离材料、透明电极、传感器、光伏器件、表面波器件等。

**纤维素/硅杂化材料:**硅材料具有高力学强度、高绝缘性、耐高温性好、耐氧化、耐腐蚀、难燃、无毒无味以及生理惰性优异特性。通过物理共混,可以得到多种功能性的纤维素/硅杂化材料,如纤维素/ $\text{SiO}_2$ 复合材料<sup>[246-248]</sup>可用于隔热、生物碱识别与分离、药物负载等领域。再如,Cámer等<sup>[49]</sup>制备的纳米硅/纤维素纤维/碳杂化材料具有高的电荷容量和低膨胀收缩率,可做为锂电池电极材料使用。Bayer等<sup>[50]</sup>制备了超疏水的纤维素硝酸酯/环硅氧烷/ $\text{ZnO}$ /含氟丙烯酸酯树脂多组分复合材料。Aulin等<sup>[51]</sup>通过纤维素纳晶表面复合三氯硅烷和硅模板技术,得到了超疏油型复合材料。

**纤维素/天然矿物质杂化材料:**通过物理共混,人们还可以得到多种纤维素/天然矿物质杂化材料,纤维素/云母<sup>[52]</sup>、纤维素/纳米羟基磷灰石<sup>[53,254]</sup>、纤维素/ $\text{CaCO}_3$ <sup>[55]</sup>、纤维素/黏土<sup>[56,257]</sup>等杂化材料。纤维素/天然矿物质杂化材料不仅保留了纤维素的特性,如柔性、力学性能、生物相容性、可降解性等,还具备了天然矿物质的一些特性,如高力学强度、抗冲击、抗疲劳、抗老化、隔热阻气性、耐化学腐蚀性、高吸附活性等,因此,可用作食品包装材料、组织工程支架、人造骨、气体分离膜等。

## 2 化学法制备纤维素功能材料

天然纤维素由于聚集态结构的特点,不熔融、难溶解,不利于工业应用。而且作为一种天然高分子,纤维素性能上存在某些不足,如耐化学腐蚀性差、强度低、尺寸稳定性不高等等。通过化学改性的方法可以显著改善纤维素材料的溶解性、强度等物理性质,并赋予其新的性能,扩展纤维素材料的应用领域。因为纤维素分子链上有很多羟基,所以人们很容易通过化学改性的方法制得各式各样的纤维素衍生物。目前,纤维素衍生物材料广泛地应用于涂料、日用化工、膜科学、医药、生物、食品等领域。纤维素衍生物的制备方法分为非均相法和均相法。由于纤维素的难溶性,工业上生产纤维素衍生物都是通过非均相法制备的,存在产物结构不均一、不可控等缺点,且产率低,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。为此,人们尝试在纤维素溶液中通过均相衍生化反应生产纤维素衍生物。近年来一些新型高效的纤维素溶剂的发现为纤维素均相衍生化反应提供了新的介质。在纤维素溶液中进行衍生化反应可以得到结构均一、可控的各种功能性的纤维素衍生物,如纤维素酯、纤维素醚、纤维素接枝共聚物和纤维素接枝树枝状大分子等,而且反应快速、高效,产物易于分离。

纤维素衍生物种类繁多,近几年来新的合成方法、新的功能更是层出不穷,本节仅介绍部分有代表性的研究工作。

### 2.1 纤维素酯

纤维素酯是纤维素与羧酸或羧酸衍生物经过酯化反应制得的一类纤维素衍生物。纤维素酯种类繁多,附加值高,在医药、生物、材料、食品、涂料等领域都有广泛的应用。近几年来,人们合成了一

些新的具有功能性的纤维素酯. 如 Sakakibara 等<sup>[58]</sup>通过酯化反应将卟啉分子接在纤维素上得到了光电转换材料, 卟啉还赋予了纤维素材料抗菌性能<sup>[59]</sup>. Qu 等<sup>[60]</sup>通过酯化反应在乙基纤维素上接枝上三苯基胺, 得到了溶致变色的纤维素衍生物, 其显示出蓝-绿荧光, 在氯仿溶液中的量子效率达 65%, 可在光电器件领域获得应用.

Aoki 等<sup>[61]</sup>合成了具有形状记忆特性的含硫基纤维素混合酸酯, 如图 14 所示. Trombino 等<sup>[62]</sup>合成了 3 种具有抗氧化活性的纤维素酯, 即纤维素阿魏酸酯、硫辛酸酯和生育酚酯. Wang 等<sup>[63,264]</sup>在离子液体中均相合成了纤维素硫酸酯, 具有抗血液凝结的功能. Zhang 等<sup>[65-267]</sup>合成了各种取代度的纤维素苯甲酸酯和氨基甲酸酯, 有望用于高效液相色谱 (HPLC) 的手性固定相分离材料. Bras 等<sup>[68]</sup>合成了全取代的纤维素长链酯, 其对水蒸气有很好的阻隔作用, 可用于食品包装. Valente 等<sup>[69]</sup>将杯 [4] 吡咯接枝在纤维素醋酸酯膜上, 可用于食品包装、废水处理等领域.

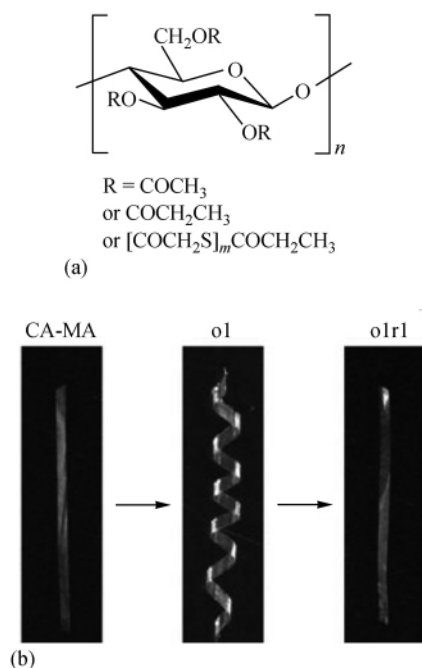


Fig. 14 (a) Structure of the CA-MA; (b) The shape memory-recovery behavior for a CA-MA<sub>0.23</sub> film ca. 6  $\mu\text{m}$  thick<sup>[61]</sup> (Copyright (2007) American Chemical Society)

为了有效地利用生物质资源, 以天然材料 (如木头、草等) 或农业废弃物 (如秸秆、稻壳、甘蔗渣、废纸等) 为原料来合成纤维素衍生物也收到人们广泛关注. Xie 等<sup>[70]</sup>将木头进行了彻底的

化学修饰. Cao 等<sup>[71]</sup>以玉米秸秆为原料制得了纤维素醋酸酯. Vismara 等<sup>[72]</sup>从亚麻短纤、稻壳和秸秆中提取纤维素, 并制得了纤维素醋酸酯. Meireles 等<sup>[73]</sup>以报纸、芒果种子为原料制得了纤维素醋酸酯不对称膜. Liu 等<sup>[74-276]</sup>以甘蔗渣为原料, 合成了多种纤维素酯.

## 2.2 纤维素醚

传统意义上的纤维素醚类品种繁多, 性能多样, 广泛用于石油开采、食品、纺织、日用化学品、医药、航空航天及造纸等工业. 引入新的功能基团, 能得到新型的功能性纤维素醚. Karakawa 等<sup>[77,278]</sup>合成了纤维素呋唑醚, 可以作为信息存储器件和 OLED 的空穴传输材料. Granström 等<sup>[79]</sup>通过醚化反应在纤维素上接联苯液晶分子, 得到了对紫外光吸收能力很强的纤维素材料.

Aulin 等<sup>[80]</sup>以纤维素微纤为原料, 制得了羧甲基纤维素膜, 其具有高的气体阻隔性、透明性, 可做为包装材料使用. Khan 等<sup>[81]</sup>以乙基纤维素为原料进行硅醚化, 得到气体分离渗透膜. Bontea 等<sup>[82]</sup>合成并考查了两种纤维素硅醚对  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附能力, 发现纤维素三甲基硅醚对  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附能力较强.

Abbott 等<sup>[83]</sup>以胆碱型离子液体为介质和反应剂, 合成了季铵盐型纤维素醚. Song 等<sup>[84,285]</sup>以 NaOH/urea 为溶剂, 也合成了季铵盐型纤维素醚, 可做为蛋白和基因的载体. Hou 等<sup>[86]</sup>合成了抗菌性的纤维素三嗪醚. Barroso 等<sup>[87]</sup>通过醚化在纤维素上接枝了合成配体, 可用于免疫球蛋白的纯化. Egusa 等<sup>[88]</sup>通过醚化在纤维素表面接枝乳糖, 在生物医药领域有潜在的应用.

对纤维素进行合适的醚化还可以用来保护纤维素羟基, 得到特定结构的纤维素衍生物. Erdmenger 等<sup>[89]</sup>发现在 BmimCl 离子液体中合成的纤维素三苯甲基醚, 可以保护 6 位羟基. Granström 等<sup>[90]</sup>发现在 AmimCl 离子液体中, 对甲氧基三苯甲基可选择性保护纤维素的 2,6 位羟基.

## 2.3 纤维素接枝共聚物

接枝共聚是制备纤维素功能材料的一种重要方法. 纤维素通过自由基聚合、开环聚合、原子转移自由基聚合 (ATRP)、可逆加成-断裂链转移聚合 (RAFT) 等聚合方式可得到多种纤维素功能材料<sup>[91]</sup>. Wan 等<sup>[92]</sup>以羟乙基纤维素 (HEC) 为原料, 通过自由基聚合制得了温度和 pH 值双响应

的羟乙基纤维素接枝聚 *N*-异丙基丙烯酸酰胺和聚丙烯酸双接枝聚合物 (HEC-*g*-PNIPAAm-*g*-PAA). Lindqvist 等<sup>[293]</sup>以滤纸为原料,通过 ATRP 进行表面接枝,得到了温度和 pH 值双响应的纤维素接枝聚(*N*-异丙基丙烯酸酰胺)-聚(4-乙烯吡啶)嵌段共聚物 (cellulose-*g*-(PNIPAAm-*b*-P4VP)). Sui 等<sup>[294]</sup>以离子液体为介质通过 ATRP 反应,也得到了温度和 pH 值双响应的纤维素接枝聚甲基丙烯酸 *N*, *N*-二甲基氨基乙酯 (cellulose-*g*-PDMAEMA).

通过 ATRP 反应还可以得到温敏性的甲基纤维素接枝聚(*N*-异丙基丙烯酸酰胺) (MC-*g*-PNIPAAm)<sup>[295]</sup>和乙基纤维素接枝聚甲基丙烯酸甲基醚聚(乙二醇)酯 (EC-*g*-PPEGMA)<sup>[296]</sup>、药物载体乙基纤维素接枝聚(甲基丙烯酸 *N*, *N*-二甲基氨基乙酯)和聚己内酯双接枝聚合物 (EC-*g*-PDMAEMA-*g*-PCL)<sup>[297]</sup>、抗蛋白吸附的纤维素接枝聚 *N*, *N*-二甲基-*N*-(4-乙烯基苄基)-*N*-(3-磺丙基)铵内盐 (cellulose-*g*-PDMVSA)<sup>[298]</sup>和纤维素接枝聚 2-甲基丙烯酸羟乙基磷酸胆碱 (cellulose-*g*-PMPC)<sup>[299]</sup>、光学材料乙基纤维素接枝聚 6-[4-(4'-甲氧基苯基)偶氮苯氧基己基]甲基丙烯酸酯 (EC-*g*-PMMAzo)<sup>[300]</sup>、纤维素接枝聚甲基丙烯酸甲酯 (cellulose-*g*-PMMA)<sup>[301]</sup>、纤维素接枝聚苯乙烯 (cellulose-*g*-PS)<sup>[301]</sup>等。

通过 RAFT 反应可以得到抗菌性的 cellulose-*g*-PDMAEMA<sup>[302,303]</sup>、cellulose-*g*-PS<sup>[304,305]</sup>等。通过辐照诱导聚合, Hao 等<sup>[306]</sup>在离子液体中合成了温敏性的纤维素接枝聚(*N*-异丙基丙烯酸酰胺) (cellulose-*g*-PNIPAAm)。通过交联反应或醚化反应, Li 等<sup>[307,308]</sup>将 PEG 接枝到纤维素上,所得纤维素接枝聚乙二醇 (cellulose-*g*-PEG) 具有较高的相变焓,有望用作相变储能材料。

Yan 等<sup>[309]</sup>在 AmimCl 离子液体中,以 4-二甲基氨基吡啶 (DMAP) 为催化剂,进行开环聚合,得到乳酸含量、接枝量在较宽范围变化的纤维素接枝聚乳酸 (cellulose-*g*-PLA), 由于均匀的接枝共聚,有效地破坏了纤维素链间氢键,一定组成的纤维素共聚物可以熔融加工。通过化学酶合成过程, Omagari 等<sup>[310]</sup>合成了直链淀粉接枝纤维素,并可制成凝胶和膜材料,力学性能良好。

纤维素接枝共聚物还可用于吸附水溶液中的重金属,如  $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等<sup>[311,312]</sup>。纤维素接枝 MWCNT 还可以从水溶液中吸附  $\text{UO}_2^{2+}$  离

子<sup>[313]</sup>。纤维素接枝杯 [4] 芳烃可用于捕获和检测  $\text{NO}_x$  气体<sup>[314]</sup>。

## 2.4 纤维素交联共聚物

通过交联反应,可在纤维素链上接枝硅氧烷<sup>[315,316]</sup>;也可以以多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 为交联剂<sup>[317,318]</sup>,与纤维素进行交联反应,合成纤维素/硅杂化材料。这些纤维素/硅杂化材料可用于绝热、绝缘、防辐射等领域。

化学交联法制备纤维素水凝胶常常用二乙烯砜 (DVS) 做为交联剂,但 DVS 是有毒的,这样不仅产品会含有有毒分子,而且生产过程中会产生很多污染物,如含 DVS 废水,限制了纤维素基水凝胶的应用<sup>[319,320]</sup>。近年来,人们发现可以用无毒的水溶性碳二亚胺做为交联剂<sup>[321]</sup>,合成羟乙基纤维素/羧甲基纤维素钠盐/透明酸酯水凝胶,可用于药物负载、智能材料、个人卫生用品、农业用品等领域。Chang 等以无毒的环氧氯丙烷为引发剂,制得了透明的大孔纤维素水凝胶<sup>[322]</sup>、纤维素/海藻酸盐水凝胶<sup>[323]</sup>、纤维素/PVA 水凝胶<sup>[324]</sup>和纤维素/羧甲基纤维素 (CMC) 水凝胶<sup>[325]</sup>,其中纤维素/PVA 水凝胶具有高的力学强度,纤维素/羧甲基纤维素水凝胶具有超吸水性,膨胀比可达 1000% (图 15)。Goetz 等<sup>[326]</sup>将纤维素纳米纤维与

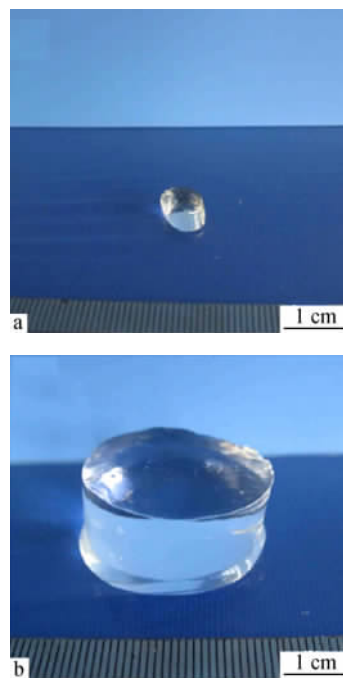


Fig. 15 The swelling property of the cellulose/CMC hydrogels: ( a ) original hydrogel, ( b ) swollen hydrogel<sup>[325]</sup> (Copyright (2010) Elsevier)

甲基乙烯基醚-马来酸共聚物(P(MVE-co-MA))或PEG交联,也得到了超吸水水凝胶,可吸水900%。Yoshimura等<sup>[627]</sup>以琥珀酸酐为交联剂,得到了超吸水性水凝胶,吸水量可达400%。Seo等<sup>[628]</sup>以硫代琥珀酸做交联剂,得到了纤维素硫代琥珀酸酯膜,可用于燃料电池。Alonso等<sup>[629]</sup>UV照射诱导纤维素与壳聚糖交联,得到了抗菌性纺织品。

## 2.5 纤维素接枝树枝状分子

树枝状分子具有很多优异的特性,可以应用于医药、传感、吸附分离等诸多领域。通过酯化、醚化、化学交联等方法可以得到纤维素接枝树枝状大分子<sup>[330~336]</sup>,其可用于酶固定、药物缓释、传感等领域。

## 2.6 纤维素表面修饰

通过对纤维素材料表面进行等离子体处理<sup>[337]</sup>、化学接枝含氟分子<sup>[338,339]</sup>或硅酸酯<sup>[340]</sup>、化学气相淀积(CVD)<sup>[341]</sup>等,可以得到具有超疏水表面的纤维素材料(图16)。纤维素表面经过三氟丙酸酐<sup>[342]</sup>或三氯甲基硅烷<sup>[343]</sup>处理,可得双疏

型的纤维素材料。Xu等<sup>[644]</sup>通过ATRP反应在纤维素纳米纤维表面接枝上聚6-[4-(4'-甲氧基苯基)偶氮苯氧基己基]甲基丙烯酸酯(PMMAzo),获得了双亲表面。

Andresen等<sup>[645]</sup>在纤维素表面接枝季铵盐得到具有抗菌效果的纤维素衍生物。Westlund等<sup>[646]</sup>通过ATRP反应在纤维素表面接枝液晶聚合物,得到了具有光电响应性的材料。Fukuzumi等<sup>[647]</sup>用TEMPO氧化纤维素得到了透明、柔性、低膨胀系数的薄膜,可用做柔性显示器、电子器件、透明包装等方面。Dong等<sup>[648]</sup>在纤维素纳米纤维表面接枝荧光分子得到了荧光纳米纤维,可用于生物图像领域。

由于存在很多羟基,纤维素表面是亲水的,这使得纤维素与很多合成高分子之间的相容性较差。对纤维素纳米纤维、纤维素纤维表面进行醚化<sup>[649]</sup>、硅烷化<sup>[650]</sup>、酰化<sup>[651~353]</sup>、接枝<sup>[654~356]</sup>等处理,可以显著改善纤维素与合成高分子之间的相容性,提高纤维素复合材料的性能。

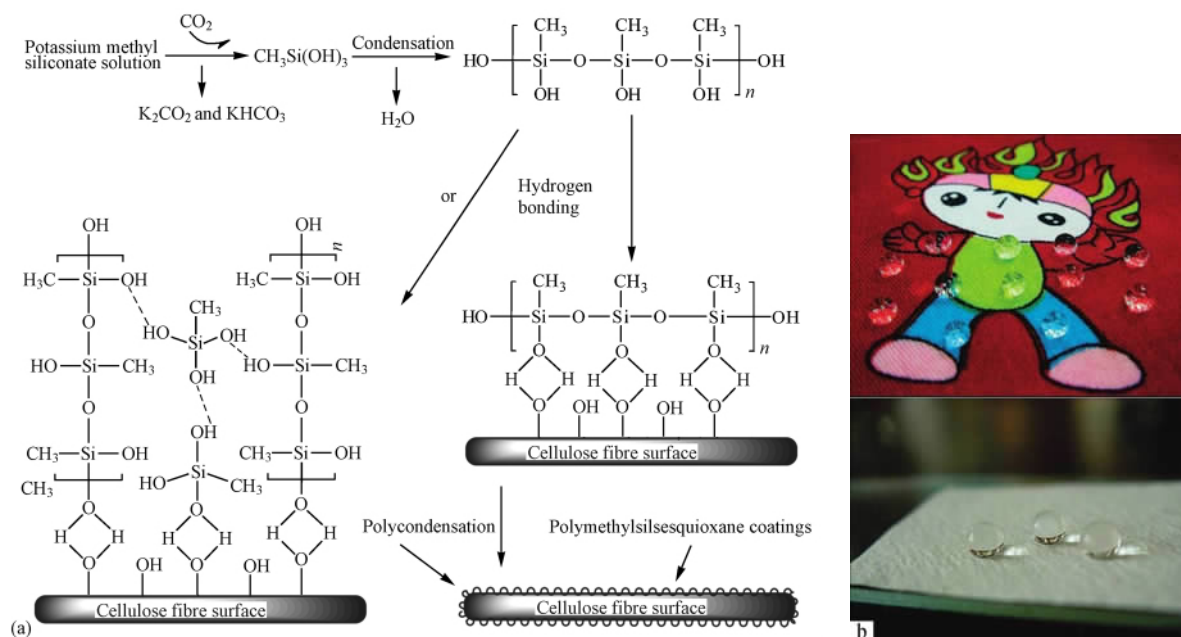


Fig. 16 (a) The formation of a superhydrophobic polymethylsilsesquioxane coating on a cellulose fiber surface; (b) The superhydrophobic properties of a modified colored cotton fabric and a modified filter paper<sup>[640]</sup> (Copyright (2008) American Chemical Society)

## 2.7 纤维素衍生化新方法——“点击”化学(click chemistry)反应

“点击”化学反应由于其快速、高效、专一、适用范围宽等特点而成为功能性分子合成的有效手段之一。通过“点击”化学反应,人们可以将一些

新奇的功能性基团接枝在纤维素上,或是合成在常规反应中难合成的纤维素功能材料。Filpponen等<sup>[657]</sup>通过“点击”化学进行交联反应,制得了纤维素纳米晶凝胶。Zhang等<sup>[658]</sup>通过“点击”化学反应将聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)-聚羟乙基丙烯酸甲

酯共聚物(P(NIPAAm-co-HEMA))接枝在纤维素上,得到了温敏性的水凝胶. Ringot 等<sup>[59]</sup>通过“点击”化学反应将卟啉分子接枝在纤维素上,得到了抗菌性纤维素材料. Pohl 等<sup>[60~362]</sup>通过“点击”化学反应,将树枝状分子接枝在纤维素上,可用做催化剂的载体、生物传感器、药物载体等. Liebert 等<sup>[63,364]</sup>通过“点击”化学反应,制得了含三唑基团或含硫基团接枝的纤维素,可用于抗 HIV 病毒、抗癌药物的负载.

### 3 展望

纤维素基先进功能材料不仅充分利用了纤维素价廉、易得、储量丰富、可再生、可生物降解、生物相容性好、力学性能高等优点,而且被赋予了光、电、磁、生物活性、吸附、分离、催化等新的功

能,因而极大地拓宽了纤维素材料的应用领域. 未来,有关纤维素基先进功能材料的研究必将进一步蓬勃发展,特别是随着新技术、新溶剂在纤维素领域的应用,将会极大地推动纤维素功能材料的开发和利用. 我们认为未来几年纤维素基先进功能材料将在以下几个方面取得更大进展:以天然的生物质(如木材、竹材等)、农业废弃物(如秸秆、甘蔗渣等)和高强度、高结晶度的细菌纤维素和纤维素纳米纤维为原料制备纤维素功能材料;通过高效、环境友好的新技术和新工艺方法制备纤维素功能材料;基于新型分子设计和结构设计制备纤维素功能材料;与纳米、生命科学等学科充分交叉设计和制备纤维素功能材料;以及纤维素功能材料的实用化.

### REFERENCES

- 1 Isogai A, Atalla R H. Cellulose, 1998, 5: 309 ~ 319
- 2 Cai J, Zhang L N, Zhou J P, Qi H S, Chen H, Kondo T, Chen X M, Chu B. Adv Mater, 2007, 19: 821 ~ 825
- 3 Ruan D, Zhang L N, Lue A, Zhou J P, Chen H, Chen X M, Chu B, Kondo T. Macromol Rapid Commun, 2006, 27: 1495 ~ 1500
- 4 Cai J, Zhang L N, Liu S L, Xu X J, Chen X M, Chu B, Guo X L, Xu J, Cheng H, Han C C, Kuga S. Macromolecules, 2008, 41: 9345 ~ 9351
- 5 Lü Ang (吕昂), Zhang Lina (张俐娜). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (10): 937 ~ 944
- 6 Yan L F, Gao Z J. Cellulose, 2008, 15: 789 ~ 796
- 7 Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. J Am Chem Soc, 2002, 124: 4974 ~ 4975
- 8 Ren Qiang (任强), Wu Jin (武进), Zhang Jun (张军), He Jiasong (何嘉松), Guo Meili (过梅丽). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2003, (3): 448 ~ 451
- 9 Wu J, Zhang J, Zhang H, He J S, Ren Q, Guo M L. Biomacromolecules, 2004, 5: 266 ~ 268
- 10 Fukaya Y, Sugimoto A, Ohno H. Biomacromolecules, 2006, 7: 3295 ~ 3297
- 11 Fukaya Y, Hayashi K, Wada M, Ohno H. Green Chem, 2008, 10: 44 ~ 46
- 12 Zhang J M, Zhang H, Wu J, Zhang J, He J S, Xiang J F. Phys Chem Chem Phys, 2010, 12: 1941 ~ 1947
- 13 Zhao H, Baker G A, Song Z Y, Olubajo O, Crittle T, Peters D. Green Chem, 2008, 10: 696 ~ 705
- 14 Xu A R, Wang J J, Wang H Y. Green Chem, 2010, 12: 268 ~ 275
- 15 Michels C, Kosan B. Lenzinger Berichte, 2005, 84: 62 ~ 70
- 16 Laus G, Bentivoglio G, Schottenberger H, Kahlenberg V, Kopacka H, Röder T, Sixta H. Lenzinger Berichte, 2005, 84: 71 ~ 85
- 17 Kosan B, Michels C, Meister F. Cellulose, 2008, 15: 59 ~ 66
- 18 Wendler F, Kosan B, Krieg M, Meister F. Macromol Symp, 2009, 280: 112 ~ 122
- 19 Hermanutz F, Gähr F, Uerdingen E, Meister F, Kosan B. Macromol Symp, 2008, 262: 23 ~ 27
- 20 Viswanathan G, Murugesan S, Pushparaj V, Nalamasu O, Ajayan P M, Linhardt R J. Biomacromolecules, 2006, 7: 415 ~ 418
- 21 Xu S S, Zhang J, He J S, Li J X, Zhang H, Han C C. Polymer, 2008, 49: 2911 ~ 2917
- 22 Quan S, Kang S, Chin I. Cellulose, 2010, 17: 223 ~ 230
- 23 Mao Z M, Cao Y M, Jie X M, Kang G D, Zhou M Q, Yuan Q. Sep Purif Technol, 2010, 72: 28 ~ 33
- 24 Eckelt J, Wolf B A. Macromol Chem Phys, 2005, 206: 227 ~ 232
- 25 Liu S L, Zhang L N, Sun Y X, Lin Y, Zhang X Z, Nishiyama Y. Macromol Biosci, 2009, 9: 29 ~ 35
- 26 Zhang H, Wu J, Zhang J, He J S. Macromolecules, 2005, 38: 8272 ~ 8277
- 27 Cao Y, Li H Q, Zhang Y, Zhang J, He J S. J Appl Polym Sci, 2010, 116: 547 ~ 554
- 28 Nyfors L, Suchy M, Laine J, Kontturi E. Biomacromolecules, 2009, 10: 1276 ~ 1281
- 29 Czaja W K, Young D J, Kawecki M, Brown R M. Biomacromolecules, 2007, 8: 1 ~ 12
- 30 Wu S C, Lia Y K. J Mol Catal B: Enzym, 2008, 54: 103 ~ 108

- 31 Czaja W, Krystynowicz A, Bielecki S, Brown R M. *Biomaterials*, 2006, 27: 145 ~ 151
- 32 Zaborowska M, Bodin A, Bäckdahl H, Popp AJ, Goldstein A, Gatenholm P. *Acta Biomater*, 2010, 6: 2540 ~ 2547
- 33 Legnani C, Vilani C, Calil V L, Barud H S, Quirino W G, Achete C A, Ribeiro S J L, Cremona M. *Thin Solid Films*, 2008, 517: 1016 ~ 1020
- 34 Eichhorn S J, Dufresne A, Aranguren M, Marcovich N E, Capadona J R, Rowan S J, Weder C, Thielemans W, Roman M, Renneckar S, Gindl W, Veigel S, Keckes J, Yano H, Abe K, Nogi M, Nakagaito A N, Mangalam A, Simonsen J, Benight A S, Bismarck A, Berglund L A, Peijs T. *J Mater Sci*, 2010, 45: 1 ~ 33
- 35 Habibi Y, Lucia L A, Rojas O. *Chem Rev*, 2010, 110: 3479 ~ 3500
- 36 Nishiyama Y. *J Wood Sci*, 2009, 55: 241 ~ 249
- 37 Henriksson M, Berglund L A, Isaksson P, Lindström T, Nishino T. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1579 ~ 1585
- 38 Thielemans W, Warbey C R, Walsh D A. *Green Chem*, 2009, 11: 531 ~ 537
- 39 Deguchi S, Tsudome M, Shen Y, Konishi S, Tsujii K, Ito S, Horikoshi K. *Soft Matter*, 2007, 3: 1170 ~ 1175
- 40 Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito A N, Yano H. *Adv Mater*, 2009, 21: 1595 ~ 1598
- 41 Cai J, Zhang L N. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 183 ~ 189
- 42 Ruan D, Lue A, Zhang L N. *Polymer*, 2008, 49: 1027 ~ 1036
- 43 Östlund Å, Lundberg D, Nordstierna L, Holmberg K, Nydén M. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 2401 ~ 2407
- 44 Li L, Lin Z B, Yang X, Wan Z Z, Cui S X. *Chinese Sci Bull*, 2009, 54: 1622 ~ 1625
- 45 Innerlohinger J, Weber H K, Kraft G. *Macromol Symp*, 2006, 224: 126 ~ 135
- 46 Hoepfner S, Ratke L, Milow B. *Cellulose*, 2008, 15: 121 ~ 129
- 47 Cai J, Kimura S, Wada M, Kuga S, Zhang L N. *ChemSusChem*, 2008, 1: 149 ~ 154
- 48 Gavillon R, Budtova T. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 269 ~ 277
- 49 Tsiopisias C, Stefopoulos A, Kokkinomalis I, Papadopoulou L, Panayiotou C. *Green Chem*, 2008, 10: 965 ~ 971
- 50 Deng M L, Zhou Q, Du A K, van Kasteren J, Wang Y Z. *Mater Lett*, 2009, 63: 1851 ~ 1854
- 51 Pääkkö M, Vapaavuori J, Silvennoinen R, Kosonen H, Ankerfors M, Lindström T, Berglund L A, Ikkala O. *Soft Matter*, 2008, 4: 2492 ~ 2499
- 52 Sehaqui H, Salajković M, Zhou Q, Berglund L A. *Soft Matter*, 2010, 6: 1824 ~ 1832
- 53 Liebner F, Haimer E, Wendland M, Neouze M, Schlüter K, Miethe P, Heinze T, Potthast A, Rosenau T. *Macromol Biosci*, 2010, 10: 349 ~ 352
- 54 Shin Y, Exarhos G J. *Mater Lett*, 2007, 61: 2594 ~ 2597
- 55 Zhang D Y, Qi L M. *Chem Commun*, 2005, 21: 2735 ~ 2737
- 56 Shin Y, Exarhos G J. *Cellulose*, 2007, 14: 269 ~ 279
- 57 Huang J, Matsunaga N, Shimanoe K, Yamazoe N, Kunitake T. *Chem Mater*, 2005, 17: 3513 ~ 3518
- 58 Aoki Y, Huang J G, Kunitake T. *J Mater Chem*, 2006, 16: 292 ~ 297
- 59 Liu S L, Zhang L N, Zhou J P, Xiang J F, Sun J T, Guan J G. *Chem Mater*, 2008, 20: 3623 ~ 3628
- 60 Miao S D, Miao Z J, Liu Z M, Han B X, Zhang H, Zhang J. *Micropor Mesopor Mater*, 2006, 95: 26 ~ 30
- 61 Gu Y Q, Liu X Y, Niu T, Huang J G. *Mater Res Bull*, 2010, 45: 536 ~ 541
- 62 Sharifi N, Tajabadi F, Taghavinia N. *Int J Hydrogen Energ*, 2010, 35: 3258 ~ 3262
- 63 Gu Y Q, Huang J G. *J Mater Chem*, 2009, 19: 3764 ~ 3770
- 64 Zhou Y, Ding E Y, Li W D. *Mater Lett*, 2007, 61: 5050 ~ 5052
- 65 Shin Y, Bae I, Arey B W, Exarhos G J. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 4844 ~ 4848
- 66 Lu Q Y, Gao F, Komarneni S. *Chem Mater*, 2006, 18: 159 ~ 163
- 67 Li Z H, Friedrich A, Taubert A. *J Mater Chem*, 2008, 18: 1008 ~ 1014
- 68 Wu M, Kuga S, Huang Y. *Langmuir*, 2008, 24: 10494 ~ 10497
- 69 Ifuku S, Tsuji M, Morimoto M, Saimoto H, Yano H. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 2714 ~ 2717
- 70 Schattka J H, Wong E H M, Antonietti M, Caruso R A. *J Mater Chem*, 2006, 16: 1414 ~ 1420
- 71 Song J M, Zhan Y J, Xu A W, Yu S H. *Langmuir*, 2007, 23: 7321 ~ 7327
- 72 Sánchez-Mendieta V, Morales-Luckie R A, García-Tobón P, López-Castañares R, Huerta L, Arenas-Alatorre J A. *Mater Lett*, 2008, 62: 2063 ~ 2066
- 73 Shukla A, Brinley E, Cho H J, Seal S. *Polymer*, 2005, 46: 12130 ~ 12145
- 74 Thongtem T, Pilapong C, Thongtem S. *Curr Appl Phys*, 2009, 9: 1272 ~ 1277
- 75 Vysotsky V V, Uryupina O Y, Roldughin V I, Plachev Y A. *Colloid J*, 2009, 71: 156 ~ 162
- 76 Li W, Sun S T, Yu Q S, Wu P Y. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 2685 ~ 2692
- 77 Kaburagi Y, Hosoya K, Yoshida A, Hishiyama Y. *Carbon*, 2005, 43: 2817 ~ 2833
- 78 Ishida O, Kim D Y, Kuga S, Nishiyama Y, Brown R M. *Cellulose*, 2004, 11: 475 ~ 480
- 79 Phan N H, Rio S, Faur C, Le Coq L, Le Cloirec P, Nguyen T H. *Carbon*, 2006, 44: 2569 ~ 2577
- 80 Sevilla M, Fuertes A B. *Carbon*, 2009, 47: 2281 ~ 2289

- 81 Sevilla M, Fuertes A B. *Chem Phys Lett*, 2010, 490: 63 ~ 68
- 82 Lie J A, Hägg M. *Carbon*, 2005, 43: 2600 ~ 2607
- 83 Lie J A, Hägg M. *J Membrane Sci*, 2006, 284: 79 ~ 86
- 84 Vuorema A, Sillanpää M, Rassaei L, Wasbrough M J, Edler K J, Thielemans W, Dale S E C, Bending S, Wolverson D, Marken F. *Electroanalysis*, 2010, 22: 619 ~ 624
- 85 Shishmakov A B, Erankin S V, Mikushina Y V, Koryakova O V, Valova M S, Petrov L A. *Russ J Appl Chem*, 2010, 83: 307 ~ 311
- 86 Guilminot E, Fischer F, Chatenet M, Rigacci A, Berthon-Fabry S, Achard P, Chainet E. *J Power Sources*, 2007, 166: 104 ~ 111
- 87 Grzyb B, Hildenbrand C, Berthon-Fabry S, Bégin D, Job N, Rigacci A, Achard P. *Carbon*, 2010, 48: 2297 ~ 2307
- 88 Qi H S, Chang C Y, Zhang L N. *Green Chem*, 2009, 11: 177 ~ 184
- 89 Sarrazin P, Valecce L, Beneventi D, Chaussy D, Vurth L, Stephan O. *Adv Mater*, 2007, 19: 3291 ~ 3294
- 90 Kim J, Yun S, Ounaies Z. *Macromolecules*, 2006, 39: 4202 ~ 4206
- 91 Mahadeva S K, Kim J. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 12523 ~ 12529
- 92 Kim J, Yun S, Mahadeva S K, Yun K, Yang S Y, Maniruzzaman M. *Sensors*, 2010, 10: 1473 ~ 1485
- 93 Pushparaj V L, Shaijumon M M, Kumar A, Murugesan S, Ci L, Vajtai R, Linhardt R J, Nalamasu O, Ajayan P M. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104: 13574 ~ 13577
- 94 Nyström G, Razaq A, Strømme M, Nyholm L, Mihranyan A. *Nano Lett*, 2009, 9: 3635 ~ 3639
- 95 Hu L B, Choi J W, Yang Y, Jeong S, Mantia F L, Cui L F, Cui Y. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 21490 ~ 21494
- 96 Hashim M A, Majid S R, Ibrahim Z A, Arof A K. *Ionics*, 2005, 11: 464 ~ 467
- 97 Andersson P, Nilsson D, Svensson P, Chen M X, Malmström A, Remonen T, Kugler T, Berggren M. *Adv Mater*, 2002, 14: 1460 ~ 1464
- 98 Eder F, Klauk H, Halik M, Zschieschang U, Schmid G, Dehm C. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 2673 ~ 2675
- 99 Kim D, Kim Y, Wu J, Liu Z J, Song J Z, Kim H, Huang Y Y, Hwang K, Rogers J A. *Adv Mater*, 2009, 21: 3703 ~ 3707
- 100 Huang J G, Ichinose I, Kunitake T. *Chem Commun*, 2005, 13: 1717 ~ 1719
- 101 Nyström G, Mihranyan A, Razaq A, Lindström T, Nyholm L, Strømme M. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 4178 ~ 4182
- 102 Mo Z L, Zhao Z L, Chen H, Niu G P, Shi H F. *Carbohydr Polym*, 2009, 75: 660 ~ 664
- 103 Qaiser A A, Hyland M M, Patterson D A. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 14986 ~ 14993
- 104 Wistrand I, Lingström R, Wågberg L. *Eur Polym J*, 2007, 43: 4075 ~ 4091
- 105 Ohno T, Nishio Y. *Macromolecules*, 2007, 40: 3468 ~ 3476
- 106 Zhang H, Wang Z G, Zhang Z N, Wu J, Zhang J, He J S. *Adv Mater*, 2007, 19: 698 ~ 704
- 107 Rahatekar S S, Rasheed A, Jain R, Zammarano M, Koziol K, Windle A H, Gilman J W, Kumar S. *Polymer*, 2009, 50: 4577 ~ 4583
- 108 Wu X, Zhao F, Varcoe J R, Thumser A E, Avignone-Rossa C, Slade R C T. *Bioelectrochemistry*, 2009, 77: 64 ~ 68
- 109 Wan J, Yan X, Ding J J, Ren R. *Sensors Actuators B-Chem*, 2010, 146: 221 ~ 225
- 110 Li L, Meng L J, Zhang X K, Fu C L, Lu Q H. *J Mater Chem*, 2009, 19: 3612 ~ 3617
- 111 Hecht D S, Hu L B, Grüner G. *Curr Appl Phys*, 2007, 7: 60 ~ 63
- 112 Yoon S H, Jin H, Kook M, Pyun Y R. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 1280 ~ 1284
- 113 Fugetsu B, Sano E, Sunada M, Sambongi Y, Shibuya T, Wang X S, Hiraki T. *Carbon*, 2008, 46: 1253 ~ 1269
- 114 Wei B G, Guan P P, Zhang L Y, Chen G. *Carbon*, 2010, 48: 1380 ~ 1387
- 115 Anderson R E, Guan J W, Ricard M, Dubey G, Su J, Lopinski G, Dorris G, Bourne O, Simard B. *J Mater Chem*, 2010, 20: 2400 ~ 2407
- 116 Wu R L, Wang X L, Wang Y Z, Bian X C, Li F. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 7132 ~ 7136
- 117 Wu R L, Wang X L, Li F, Li H Z, Wang Y Z. *Bioresour Technol*, 2009, 100: 2569 ~ 2574
- 118 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
- 119 Turner M B, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 1379 ~ 1384
- 120 Turner M B, Spear S K, Holbrey J D, Daly D T, Rogers R D. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 2497 ~ 2502
- 121 Liang S M, Zhang L N, Xu J. *J Membrane Sci*, 2007, 287: 19 ~ 28
- 122 Benavente J, Vázquez M I, Hierrezuelo J, Rico R, López-Romero J M, López-Ramírez M R. *J Membrane Sci*, 2010, 355: 45 ~ 52
- 123 Chwojnowski A, Dudziński K, Wojciechowski C, Łukowska E. *J Membrane Sci*, 2008, 313: 296 ~ 303
- 124 Morita M. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 2139 ~ 2145
- 125 Hult E, Iotti M, Lenes M. *Cellulose*, 2010, 17: 575 ~ 586
- 126 Gea S, Bilotti E, Reynolds C T, Soykeabkeaw N, Peijs T. *Mater Lett*, 2010, 64: 901 ~ 904
- 127 Xing Q, Eadula S R, Lvov Y M. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 1987 ~ 1991
- 128 Kontturi E, Johansson L, Laine J. *Soft Matter*, 2009, 5: 1786 ~ 1788
- 129 Mulinari D R, Voorwald H J C, Cioffi M O H, de Silva M L C P, Luz S M. *Carbohydr Polym*, 2009, 75: 317 ~ 321
- 130 Ganster J, Fink H. *Cellulose*, 2006, 13: 271 ~ 280
- 131 Hameed N, Guo Q P. *Carbohydr Polym*, 2009, 78: 999 ~ 1004

- 132 Jean B, Heux L, Dubreuil F, Chambat G, Cousin F. *Langmuir*, 2009, 25: 3920 ~ 3923
- 133 He C J, Ma B M, Sun J F. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113: 2777 ~ 2784
- 134 Almeida E V R, Frollini E, Castellani A, Coma V. *Carbohydr Polym*, 2010, 80: 655 ~ 664
- 135 Martins I M G, Magina S P, Oliveira L, Freire C S R, Silvestre A J D, Neto C P, Gandini A. *Compos Sci Technol*, 2009, 69: 2163 ~ 2168
- 136 Murakami M, Kaneko Y, Kadokawa J. *Carbohydr Polym*, 2007, 69: 378 ~ 381
- 137 Kadokawa J, Murakami M, Kaneko Y. *Compos Sci Technol*, 2008, 68: 493 ~ 498
- 138 Juntaro J, Pommet M, Kalinka G, Mantalaris A, Milo S P S, Bismarck A. *Adv Mater*, 2008, 20: 3122 ~ 3126
- 139 Pommet M, Juntaro J, Heng J Y Y, Mantalaris A, Lee A F, Wilson K, Kalinka G, Shaffer M S P, Bismarck A. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1643 ~ 1651
- 140 Kadokawa J, Murakami M, Kaneko Y. *Carbohydr Res*, 2008, 343: 769 ~ 772
- 141 Kadokawa J, Murakami M, Takegawa A, Kaneko Y. *Carbohydr Polym*, 2009, 75: 180 ~ 183
- 142 Takegawa A, Murakami M, Kaneko Y, Kadokawa J. *Carbohydr Polym*, 2010, 79: 85 ~ 90
- 143 Prasad K, Kaneko Y, Kadokawa J. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 376 ~ 382
- 144 Liang S M, Wu J J, Tian H F, Zhang L N, Xu J. *ChemSusChem*, 2008, 1: 558 ~ 563
- 145 Wu J J, Liang S M, Dai H J, Zhang X Y, Yu X L, Cai Y L, Zhang L N, Wen N, Jiang B, Xu J. *Carbohydr Polym*, 2010, 79: 677 ~ 684
- 146 Nakayama A, Kakugo A, Gong J P, Osada Y, Takai M, Erata T, Kawano S. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 1124 ~ 1128
- 147 Hagiwara Y, Putra A, Kakugo A, Furukawa H, Gong J P. *Cellulose*, 2010, 17: 93 ~ 101
- 148 Saha A, Manna S, Nandi A K. *Soft Matter*, 2009, 5: 3992 ~ 3996
- 149 Lin S, Wang C, Hsieh P, Chen Y C, Liu C, Shih S. *Colloid Polym Sci*, 2009, 287: 1355 ~ 1358
- 150 Aaltonen O, Jauhainen O. *Carbohydr Polym*, 2009, 75: 125 ~ 129
- 151 Gawryla M D, van den Berg O, Weder C, Schiraldi D A. *J Mater Chem*, 2009, 19: 2118 ~ 2124
- 152 Duchemin B J C, Staiger M P, Tucker N, Newman R H. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115: 216 ~ 221
- 153 Wang Y X, Chang C Y, Zhang L N. *Macromol Mater Eng*, 2010, 295: 137 ~ 145
- 154 Carofiglio T, Fregonese C, Mohr G J, Rastrelli F, Tonellato U. *Tetrahedron*, 2006, 62: 1502 ~ 1507
- 155 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
- 156 Díez-Gil C, Caballero A, Ratera I, Tórraga A, Molina P, Veciana J. *Sensors*, 2007, 7: 3481 ~ 3488
- 157 Egorov V M, Smirnova S V, Formanovsky A A, Pletnev I V, Zolotov Y A. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387: 2263 ~ 2269
- 158 Souza F G, Oliveira G E, Anzai T, Richa P, Cosme T, Nele M, Rodrigues C H M, Soares B G, Pinto J C. *Macromol Mater Eng*, 2009, 294: 739 ~ 748
- 159 Bonné M J, Edler K J, Buchanan J G, Wolverson D, Psillakis E, Helton M, Thielemans W, Marken F. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 2660 ~ 2666
- 160 Çifci C, Kaya A. *Desalination*, 2010, 253: 175 ~ 179
- 161 Sun X Q, Peng B, Ji Y, Chen J, Li D Q. *AIChE J*, 2009, 55: 2062 ~ 2068
- 162 Li C X, Bai R B. *J Membrane Sci*, 2006, 284: 313 ~ 322
- 163 Çifci C, Şanlı O. *J Appl Polym Sci*, 115: 616 ~ 623
- 164 Soares K V, Masini J C, Torresi R M, Carmona-Ribeiro A M, Petri D F S. *Langmuir*, 2005, 21: 8515 ~ 8519
- 165 Garcia-Reyes R B, Rangel-Mendez J R. *J Chem Technol Biotechnol*, 2009, 84: 1533 ~ 1538
- 166 Wang X L, Yang K, Tao S, Xing B S. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 185 ~ 191
- 167 Chen C Y, Chen S C, Fingas M, Kao C M. *J Hazard Mater*, 2010, 177: 856 ~ 863
- 168 Brown E E, Laborie M P G. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 3074 ~ 3081
- 169 Shen Q, Liu D S. *Carbohydr Polym*, 2007, 69: 293 ~ 298
- 170 Ponader S, Brandt H, Vairaktaris E, von Wilmowsky C, Göthel W, Lutz R, Schlegel K A, Neukam F W, Greil P, Müller F A, Nkenke E. *Adv Eng Mater*, 2009, 11: B89 ~ B97
- 171 Yang Q L, Lue A, Qi H S, Sun Y X, Zhang X Z, Zhang L N. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 849 ~ 856
- 172 Deng H B, Zhou X, Wang X Y, Zhang C Y, Ding B, Zhang Q H, Du Y M. *Carbohydr Polym*, 2010, 80: 474 ~ 479
- 173 Esaki K, Yokota S, Egusa S, Okutani Y, Ogawa Y, Kitaoka T, Goto M, Wariishi H. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 1265 ~ 1269
- 174 Haroun A A, Gamal-Eldeen A, Harding D R K. *J Mater Sci: Mater Med*, 2009, 20: 2527 ~ 2540
- 175 Müller F A, Müller L, Hofmann I, Greil P, Wenzel M M, Staudenmaier R. *Biomaterials*, 2006, 27: 3955 ~ 3963
- 176 Wang Z K, Hu Q L, Dai X G, Wu H, Wang Y X, Shen J C. *Polym Composite*, 2009, 1517 ~ 1522
- 177 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
- 178 de Menezes A J, Siqueira G, Curvelo A A S, Dufresne A. *Polymer*, 2009, 50: 4552 ~ 4563
- 179 Ljungberg N, Bonini C, Bortolussi F, Boisson C, Heux L, Cavaillé J Y. *Biomacromolecules*, 2005, 6: 2732 ~ 2739

- 180 Ljungberg N, Cavaillé J Y, Heux L. *Polymer*, 2006, 47: 6285 ~ 6292
- 181 Cao X D, Habibi Y, Lucia L A. *J Mater Chem*, 2009, 19: 7137 ~ 7145
- 182 Wu Q J, Henriksson M, Liu X H, Berglund L A. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 3687 ~ 3692
- 183 Cao X D, Dong H, Li C M. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 899 ~ 904
- 184 Peresin M S, Habibi Y, Zoppe J O, Pawlak J J, Rojas O J. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 674 ~ 681
- 185 Ten E, Turtle J, Bahr D, Jiang L, Wolcott M. *Polymer*, 2010, 51: 2652 ~ 2660
- 186 Zhou Q, Brumer H, Teeri T T. *Macromolecules*, 2009, 42: 5430 ~ 5432
- 187 Utsel S, Malmström E E, Carlmark A, Wågberg L. *Soft Matter*, 2010, 6: 342 ~ 352
- 188 Suryanegara L, Nakagaito A N, Yano H. *Compos Sci Technol*, 2009, 69: 1187 ~ 1192
- 189 Siqueira G, Bras J, Dufresne A. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 425 ~ 432
- 190 van den Berg O, Schroeter M, Capadona J R, Weder C. *J Mater Chem*, 2007, 17: 2746 ~ 2753
- 191 Lu Y S, Weng L H, Cao X D. *Macromol Biosci*, 2005, 5: 1101 ~ 1107
- 192 Teixeira E M, Pasquini D, Curvelo A A S, Corradini E, Belgacem M N, Dufresne A. *Carbohydr Polym*, 2009, 78: 422 ~ 431
- 193 Fernandes S C M, Freire C S R, Silvestre A J D, Neto C P, Gandini A, Berglund L A, Salmén L. *Carbohydr Polym*, 2010, 81: 394 ~ 401
- 194 Mangalam A P, Simonsen J, Benight A S. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 497 ~ 504
- 195 Nishino T, Arimoto N. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 2712 ~ 2716
- 196 Qi H S, Cai J, Zhang L N, Kuga S. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 1597 ~ 1602
- 197 Soykeabkarw N, Nishino T, Peijs T. *Compos Part A-Appl S*, 2009, 40: 321 ~ 328
- 198 Duchemin B J C, Mathew A P, Oksman K. *Compos Part A-Appl S*, 2009, 40: 2031 ~ 2037
- 199 Han D L, Yan L F. *Carbohydr Polym*, 2010, 79: 614 ~ 619
- 200 Svagan A J, Samir M A S A, Berglund L A. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 2556 ~ 2563
- 201 Svagan A J, Samir M A S A, Berglund L A. *Adv Mater*, 2008, 20: 1263 ~ 1269
- 202 Tang C Y, Liu H Q. *Compos Part A-Appl S*, 2008, 39: 1638 ~ 1643
- 203 Shimazaki Y, Miyazaki Y, Takezawa Y, Nogi M, Abe K, Ifuku S, Yano H. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 2976 ~ 2978
- 204 Fernandes S C M, Oliveira L, Freire C S R, Silvestre A J D, Neto C P, Gandini A, Desbrières J. *Green Chem*, 2009, 11: 2023 ~ 2029
- 205 Nogi M, Yano H. *Adv Mater*, 2008, 20: 1849 ~ 1852
- 206 Yano H, Sugiyama J, Nakagaito A N, Nogi M, Matsuura T, Hikita M, Handa K. *Adv Mater*, 2005, 17: 153 ~ 155
- 207 Capadona J R, van de Berg O, Capadona L A, Schroeter M, Rowan S J, Tyler D J, Weder C. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2: 765 ~ 769
- 208 Capadona J R, Shanmuganathan K, Trittschuh S, Seidel S, Rowan S J, Weder C. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 712 ~ 716
- 209 Capadona J R, Shanmuganathan K, Tyler D, Rowan S J, Weder C. *Science*, 2008, 319: 1370 ~ 1374
- 210 Ruan D, Huang Q L, Zhang L N. *Macromol Mater Eng*, 2005, 290: 1017 ~ 1024
- 211 Ke D N, Liu S L, Dai K, Zhou J P, Zhang L N, Peng T Y. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 16021 ~ 16026
- 212 Small A C, Johnston J H. *Curr Appl Phys*, 2008, 8: 512 ~ 515
- 213 Abitbol T, Gray D. *Chem Mater*, 2007, 19: 4270 ~ 4276
- 214 Hwang S, Moorefield C N, Wang P S, Jeong K, Cheng S Z D, Kotta K K, Newkome G R. *Chem Commun*, 2006, 33: 3495 ~ 3497
- 215 Chang C Y, Peng J, Zhang L N, Pang D W. *J Mater Chem*, 2009, 19: 7771 ~ 7776
- 216 Kemell M, Pore V, Ritala M, Leskelä M, Lindén M. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14178 ~ 14179
- 217 Venkataramanan N S, Matsui K, Kawanami H, Ikushima Y. *Green Chem*, 2007, 9: 18 ~ 19
- 218 Yu Q S, Xu P, Li L, Liu T, Zhao L. *Green Chem*, 2008, 10: 1061 ~ 1067
- 219 Zeng J, Liu S L, Cai J, Zhang L N. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 7806 ~ 7811
- 220 Marsh D H, Riley D J, York D, Graydon A. *Particuology*, 2009, 7: 121 ~ 128
- 221 Nagaoka S, Arinaga K, Kubo H, Hamaoka S, Sakurai T, Takafuji M, Ihara H. *Polym J*, 2005, 37: 186 ~ 191
- 222 Nelson Kimberly, Deng Y L. *Macromol Mater Eng*, 2007, 292: 1158 ~ 1163
- 223 Huang J G, Ichinose I, Kunitake T. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 2883 ~ 2886
- 224 Maneerung T, Tokura S, Rujiravanit R. *Carbohydr Polym*, 2008, 72: 43 ~ 51
- 225 Ferrara A M, Boufi S, Battaglini N, do Rego A M B, Vilar M R. *Langmuir*, 2010, 26: 1996 ~ 2001
- 226 Liu Z M, Li M, Turyanska L, Makarovskiy O, Patanè A, Wu W J, Mann S. *Chem Mater*, 2010, 22: 2675 ~ 2680
- 227 Dong H, Hinestroza J P. *ACS Appl Mater Inter*, 2009, 1: 797 ~ 803
- 228 Zhang T J, Wang W, Zhang D Y, Zhang X X, Ma Y R, Zhou Y L, Qi L M. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1152 ~ 1160
- 229 Small A C, Johnston J H. *J Colloid Interf Sci*, 2009, 331: 122 ~ 126
- 230 Rubacha M. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101: 1529 ~ 1534
- 231 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
- 232 Zhou J P, Li L, Liu S L, Li Q, Zhang L Z, Zhang L N, Guan J G. *J Appl Polym Sci*, 2009, 111: 2477 ~ 2484

- 233 Liu S L, Zhou J P, Zhang L N, Guan J G, Wang J B. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 2084 ~ 2089
- 234 Luo X G, Liu S L, Zhou J P, Zhang L N. *J Mater Chem*, 2009, 19: 3538 ~ 3545
- 235 Cai J, Kimura S, Wada M, Kuga S. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 87 ~ 94
- 236 Liu S L, Zhang L N, Zhou J P, Wu R X. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 4538 ~ 4544
- 237 Zabetakis D, Dinderman M, Schoen P. *Adv Mater*, 2005, 17: 734 ~ 738
- 238 Pirkkalainen K, Leppänen K, Vainio U, Webb M A, Elbra T, Kohout T, Nykänen A, Ruokolainen J, Kotelnikova N, Serimaa R. *Eur Phys J D*, 2008, 49: 333 ~ 342
- 239 Sun D P, Yang J Z, Li J, Yu J W, Xu X F, Yang X J. *Appl Surf Sci*, 2010, 256: 2241 ~ 2244
- 240 Gelesky M A, Scheeren C W, Foppa L, Pavan F A, Dias S L P, Dupont J. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 1888 ~ 1893
- 241 Shishmakov A B, Mikushina V, Valova M S, Koryakova O V, Parshina E V, Petrov L A. *Russ J Appl Chem*, 2009, 82: 2113 ~ 2117
- 242 Mumalo-Djokic D, Stern W B, Taubert A. *Cryst Growth Des*, 2008, 8: 330 ~ 335
- 243 Bobowska I, Wojciechowski P, Halamus T. *Polym Adv Technol*, 2008, 19: 1860 ~ 1867
- 244 Hyde G K, McCullen S D, Jeon S, Stewart S M, Jeon H, Lobo E G, Parsons G N. *Biomed Mater*, 2009, 4: 025001
- 245 Chang P R, Yu J G, Ma X F. *Macromol Mater Eng*, 2009, 294: 762 ~ 767
- 246 Gill R S, Marquez M, Larsen G. *Micropor Mesopor Mater*, 2005, 85: 129 ~ 135
- 247 Benmouhoub N, Simonet N, Agoudjil N, Coradin T. *Green Chem*, 2008, 10: 957 ~ 964
- 248 Portugal I, Dias V M, Duarte R F, Evtuguin D V. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 4047 ~ 4055
- 249 Cámer J L G, Morales J, Sánchez L, Ruch P, Ng S H, Kötzt R, Novák P. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 6713 ~ 6717
- 250 Bayer I S, Steele A, Martorana P J, Loth E, Miller L. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 163902
- 251 Aulin C, Yun S H, Wågberg L, Lindström T. *ACS Appl Mater Inter*, 2009, 1: 2443 ~ 2452
- 252 Jang S, Kim J, Chang J. *Cellulose*, 2009, 16: 445 ~ 454
- 253 Hong L, Wang Y L, Jia S R, Huang Y, Gao C, Wan Y Z. *Mater Lett*, 2006, 60: 1710 ~ 1713
- 254 Tsiptsias C, Panayiotou C. *Carbohydr Polym*, 2008, 74: 99 ~ 105
- 255 Vilela C, Freire C S R, Marques P A A P, Trindade T, Neto C P, Fardim P. *Carbohydr Polym*, 2010, 79: 1150 ~ 1156
- 256 Park H, Liang X M, Mohanty A K, Misra M, Drzal L T. *Macromolecules*, 2004, 37: 9076 ~ 9082
- 257 Cerruti P, Ambrogio V, Postiglione A, Rychly J, Matisová-Rychlá L, Carfagna C. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 3004 ~ 3013
- 258 Sakakibara K, Ogawa Y, Nakatsubo F. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1270 ~ 1275
- 259 Krouit M, Granet R, Krausz P. *Eur Polym J*, 2009, 45: 1250 ~ 1259
- 260 Qu J Q, Liao W B, Chen H Q, Masuda T. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 563 ~ 567
- 261 Aoki D, Teramoto Y, Nishio Y. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 3749 ~ 3757
- 262 Trombino S, Cassano R, Bloise E, Muzzalupo R, Leta S, Puoci F, Picci N. *Macromol Biosci*, 2008, 8: 86 ~ 95
- 263 Wang Z M, Li L, Xiao K J, Wu J Y. *Bioresource Technol*, 2009, 100: 1687 ~ 1690
- 264 Gericke M, Liebert T, Heinze T. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 343 ~ 353
- 265 Zhang J M, Wu J, Cao Y, Sang S M, Zhang J, He J S. *Cellulose*, 2009, 16: 299 ~ 308
- 266 Barthel S, Heinze T. *Green Chem*, 2006, 8: 301 ~ 306
- 267 Amarasekara A S, Owereh O S. *Carbohydr Polym*, 2009, 78: 635 ~ 638
- 268 Bras J, Vaca-Garcia C, Borredon M, Glasser W. *Cellulose*, 2007, 14: 367 ~ 374
- 269 Valente A J M, Jiménez A, Simões A C, Burrows H D, Polishchuk A Y, Lobo V M M. *Eur Polym J*, 2007, 43: 2433 ~ 2442
- 270 Xie H B, King A, Kilpeläinen I, Granström M, Argyropoulos D S. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 3740 ~ 3748
- 271 Cao Y, Wu J, Li H Q, Zhang Y, Zhang J, He J S. *Carbohydr Polym*, 2007, 69: 665 ~ 672
- 272 Vismara E, Gastaldi G, Valerio A, Bertini S, Cosentino C, Eisle G. *J Mater Chem*, 2009, 19: 8678 ~ 8686
- 273 Meireles A S, Filho G R, Ferreira M F, Cerqueira D A, Assunção R M N, Ribeiro E A M, Poletto P, Zeni M. *Carbohydr Polym*, 2010, 80: 954 ~ 961
- 274 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
- 275 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
- 276 Li W Y, Jin A X, Liu C F, Sun R C, Zhang A P, Kennedy J F. *Carbohydr Polym*, 2009, 78: 389 ~ 395
- 277 Karakawa M, Chikamatsu M, Yoshida Y, Azumi R, Yase K, Nakamoto C. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 1479 ~ 1484
- 278 Karakawa M, Chikamatsu M, Nakamoto C, Maeda Y, Kubota S, Yase K. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208: 2000 ~ 2006
- 279 Granström M, Havimo M, Heikkilä M, Kilpeläinen I. *J Mater Chem*, 2009, 19: 639 ~ 644
- 280 Aulin C, Göllstedt M, Lindström t. *Cellulose*, 2010, 17: 559 ~ 574
- 281 Khan F Z, Sakaguchi T, Shiotsuki M, Nishio Y, Masuda T. *Macromolecules*, 2006, 39: 6025 ~ 6030
- 282 Bontea D, Mita C, Humelnicu D. *J Radioanal Nucl Chem*, 2006, 268: 305 ~ 311
- 283 Abbott A P, Bell T J, Handa S, Stoddart B. *Green Chem*, 2006, 8: 784 ~ 786

- 284 Song Y, Zhou J P, Li Q, Guo Y, Zhang L N. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 857 ~ 863
- 285 Song Y, Sun Y X, Zhang X Z, Zhou J P, Zhang L N. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2259 ~ 2264
- 286 Hou A Q, Zhou M, Wang X J. *Carbohydr Polym*, 2009, 75: 328 ~ 332
- 287 Barroso T, Temtem M, Hussain A, Aguiar-Ricardo A, Roque A C A. *J Membrane Sci*, 2010, 348: 224 ~ 230
- 288 Egusa S, Yokota S, Tanaka K, Esaki K, Okutani Y, Ogawa Y, Kitaoka T, Goto M, Wariishi H. *J Mater Chem*, 2009, 19: 1836 ~ 1842
- 289 Erdmenger T, Haensch C, Hoogenboom R, Schubert U S. *Macromol Biosci*, 2007, 7: 440 ~ 445
- 290 Granström M, Olszewska A, Mäkelä V, Heikkinen S, Kilpeläinen I. *Tetrahedron Lett*, 2009, 50: 1744 ~ 1747
- 291 Roy D, Semsarilar M, Guthrie J T, Perrier S. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2046 ~ 2064
- 292 Wan S, Jiang M, Zhang G Z. *Macromolecules*, 2007, 40: 5552 ~ 5558
- 293 Lindqvist J, Nyström D, Östmark E, Antoni P, Carlmark A, Johansson M, Hult A, Malmström E. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 2139 ~ 2145
- 294 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
- 295 Ifuku S, Kadla J F. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 3308 ~ 3313
- 296 Li Y X, Liu R G, Liu W Y, Kang H L, Wu M, Huang Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 6907 ~ 6915
- 297 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: 2033 ~ 2042
- 298 Liu P S, Chen Q, Liu X, Yuan B, Wu S S, Shen J, Lin S C. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 2809 ~ 2816
- 299 Yan L F, Ishihara K. *J. Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 3306 ~ 3313
- 300 Tang X D, Gao L C, Fan X H, Zhou Q F. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 1653 ~ 1660
- 301 Meng T, Gao X, Zhang J, Yuan J Y, Zhang Y Z, He J S. *Polymer*, 2009, 50: 447 ~ 454
- 302 Roy D, Knapp J S, Guthrie J T, Perrier S. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 91 ~ 99
- 303 Roy D, Guthrie J T, Perrier S. *Soft Matter*, 2008, 4: 145 ~ 155
- 304 Roy D, Guthrie J T, Perrier S. *Macromolecules*, 2005, 38: 10363 ~ 10372
- 305 Barsbay M, Güven O, Stenzel M H, Davis T P, Barner-Kowollik C, Barner L. *Macromolecules*, 2007, 40: 7140 ~ 7147
- 306 Hao Y, Peng J, Li J Q, Zhai M L, Wei G S. *Carbohydr Polym*, 2009, 77: 779 ~ 784
- 307 Li Y X, Wu M, Liu R G, Huang Y. *Sol Energ Mat Sol C*, 2009, 93: 1321 ~ 1328
- 308 Li Y X, Liu R G, Huang Y. *J Appl Polym Sci*, 2008, 110: 1797 ~ 1803
- 309 Yan C H, Zhang J M, Lv Y X, Yu J, Wu J, Zhang J, He J S. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 2013 ~ 2018
- 310 Omagari Y, Matsuda S, Kaneko Y, Kadokawa J. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 450 ~ 455
- 311 Wojnárovits L, Földvály C M, Takács E. *Radiat Phys Chem*, 2010, 79: 848 ~ 862
- 312 Lin C X, Zhan H Y, Liu M H, Fu S Y, Lucia L A. *Langmuir*, 2009, 25: 10116 ~ 10120
- 313 Shao D D, Jiang Z Q, Wang X K, Li J X, Meng Y D. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 860 ~ 864
- 314 Hines J H, Wanigasekara E, Rudkevich D M, Rogers R D. *J Mater Chem*, 2008, 18: 4050 ~ 4055
- 315 Cunha A G, Freire C S R, Silvestre A J D, Neto C P, Gandini A. *Carbohydr Polym*, 2010, 80: 1048 ~ 1056
- 316 Xie K L, Yu Y H, Shi Y Q. *Carbohydr Polym*, 2009, 78: 799 ~ 805
- 317 Xie K L, Zhang Y L, Yu Y H. *Carbohydr Polym*, 2009, 77: 858 ~ 862
- 318 Xie K L, Gao X R, Zhao W G. *Carbohydr Polym*, 2010, 81: 300 ~ 304
- 319 Linetto F, Sannino A, Maffezzoli A. *Polymer*, 2005, 46: 1796 ~ 1803
- 320 Marci G, Mele G, Palmisano L, Pulito P, Sannino A. *Green Chem*, 2006, 8: 439 ~ 444
- 321 Sannino A, Pappadà S, Madaghiale M, Maffezzoli A, Ambrosio L, Nicolais L. *Polymer*, 2005, 46: 11206 ~ 11212
- 322 Zhou J P, Chang C Y, Zhang R P, Zhang L N. *Macromol Biosci*, 2007, 7: 804 ~ 809
- 323 Chang C Y, Duan B, Zhang L N. *Polymer*, 2009, 50: 5467 ~ 5473
- 324 Chang C Y, Lue A, Zhang L N. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 1266 ~ 1273
- 325 Chang C Y, Duan B, Cai J, Zhang L N. *Eur Polym J*, 2010, 46: 92 ~ 100
- 326 Goetz L, Mathew A, Oksman K, Gatenholm P, Ragauskas A J. *Carbohydr Polym*, 2009, 75: 85 ~ 89
- 327 Yoshimura T, Matsuo K, Fujioka R. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99: 3251 ~ 3256
- 328 Seo J A, Kim J C, Koh J K, Ahn S H, Kim J H. *Ionic*, 2009, 15: 555 ~ 560
- 329 Alonso D, Gimeno M, Olayo R, Vázquez-Torres H, Sepúlveda-Sánchez J D, Shiral K. *Carbohydr Polym*, 2009, 77: 536 ~ 543
- 330 Zhang C D, Price L M, Daly W H. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 139 ~ 145
- 331 Bagheri M, Rodríguez H, Swatloski R P, Spear S K, Daly D T, Rogers R D. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 381 ~ 387
- 332 Montañez M I, Perez-Inestrosa E, Suau R, Mayorga C, Torres M J, Blanca M. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1461 ~ 1466
- 333 Bonné M J, Galbraith E, James T D, Wasbrough M J, Edler K J, Jenkins A T A, Helton M, McKee A, Thielemans W, Psillakis E, Marken F. *J Mater Chem*, 2010, 20: 588 ~ 594
- 334 Heinze T, Pohl M, Schaller J, Meister F. *Macromol Biosci*, 2007, 8: 1225 ~ 1231
- 335 Hassan M L, Moorefield C N, Newkome G R. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1999 ~ 2002

- 336 Hassan M L, Moorefield C N, Kotta K, Newkome G R. *Polymer*, 2005, 46: 8947 ~ 8955
- 337 Balu B, Breedveld V, Hess D W. *Langmuir*, 2008, 24: 4785 ~ 4790
- 338 Cunha A G, Freire C S R, Silvestre A J D, Neto C P, Gandini A, Orblin E, Fardim P. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 1347 ~ 1352
- 339 Ly B, Belgacem M N, Bras J, Brochier Salon M C. *Mater Sci Eng C*, 2010, 30: 343 ~ 347
- 340 Li S H, Zhang S B, Wang X H. *Langmuir*, 2008, 24: 5585 ~ 5590
- 341 Li S H, Xie H B, Zhang S B, Wang X H. *Chem Commun*, 2007, 4857 ~ 4859
- 342 Cunha A G, Freire C S R, Silvestre A J D, Neto C P, Gandini A, Orblin E, Fardim P. *Langmuir*, 2007, 23: 10801 ~ 10806
- 343 Cunha A G, Freire C, Silvestre A, Neto C P, Gandini A, Belgacem M N, Chaussy D, Beneventi D. *J Colloid Interf Sci*, 2010, 344: 588 ~ 595
- 344 Xu Q X, Yi J, Zhang X F, Zhang H L. *Eur Polym J*, 2008, 44: 2830 ~ 2837
- 345 Andresen M, Stenstad P, Møretørp T, Langsrud S, Syverud K, Johansson L, Stenius P. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 2149 ~ 2155
- 346 Westlund R, Carlmark A, Hult A, Malmström E, Saez I M. *Soft Matter*, 2007, 3: 866 ~ 871
- 347 Fukuzumi H, Saito T, Iwata T, Kumamoto Y, Isogai A. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 162 ~ 165
- 348 Dong S P, Roman M. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 13810 ~ 13811
- 349 Hasani M, Cranston E D, Westman G, Gray D G. *Soft Matter*, 2008, 4: 2238 ~ 2244
- 350 Andresen M, Jahansson L, Tanem S B, Stenius P. *Cellulose*, 2006, 13: 665 ~ 677
- 351 Çetin N S, Tingaut P, Özmen N, Henry N, Harper D, Dadmun, Sèbe G. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 997 ~ 1003
- 352 Berlioz S, Molina-Boisseau S, Nishiyama Y, Heux L. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 2144 ~ 2151
- 353 Siqueira G, Bras J, Dufresne A. *Langmuir*, 2010, 26: 402 ~ 411
- 354 Morandi G, Heath L, Thielemans W. *Langmuir*, 2009, 25: 8280 ~ 8286
- 355 Habibi Y, Goffin A, Schiltz N, Duquesne E, Dubois P, Dufresne A. *J Mater Chem*, 2008, 18: 5002 ~ 5010
- 356 Hafrén J, Córdova A. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 82 ~ 86
- 357 Filpponen I, Argyropoulos D S. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 1060 ~ 1066
- 358 Zhang J, Xu X D, Wu D Q, Zhang X Z, Zhou R X. *Carbohydr Polym*, 2009, 77: 583 ~ 589
- 359 Ringot C, Sol V, Granet R, Krausz P. *Mater Lett*, 2009, 63: 1889 ~ 1891
- 360 Pohl M, Schallar J, Meister F, Heinze T. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 142 ~ 148
- 361 Pohl M, Heinze T. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 1739 ~ 1745
- 362 Pohl M, Michaelis N, Meister F, Heinze T. *Biomacromolecules*, 2009, 10: 382 ~ 389
- 363 Liebert T, Hänsch C, Heinze T. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 208 ~ 213
- 364 Zhao G L, Hafrén J, Deiana L, Córdova A. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 740 ~ 744

## ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON CELLULOSE

ZHANG Jinming, 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)

**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. Therefore, cellulose has been considered as the sustainable raw material of energy and chemical engineering in the future. Nowadays, cellulose has attracted a worldwide attention as a renewable resource that can be converted into high value products, in which specific attention has been paid on cellulose-based advanced functional materials. Based on about 360 relevant papers published during the past 5 years, this review highlights recent progress in cellulose-based advanced functional materials from the view of fabrication methodologies. The various cellulose-based functional materials, such as fiber materials, membrane materials, photoelectric materials, hybrid materials, smart materials, and biomedical materials, are described, along with their preparation, properties and applications. Finally, a perspective on this promising family of materials and the research that needs to be done in the future are briefly discussed. It is hoped that this review work will stimulate research and collaborations that will lead to significant progress in this area.

**Keywords** Cellulose, Advanced functional materials, Composites