

半纤维素酯化和醚化改性研究进展

王海涛, 耿增超*, 孟令军, 殷金岩, 余 雕

(西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨陵 712100)

摘 要:近些年,从可再生资源获得新的功能性材料引起了广泛关注。半纤维素通过改性后可替代传统化石材料制备新型功能材料。从酯化和醚化两方面论述半纤维素化学改性的研究现状,并对半纤维素改性应用前景进行展望。半纤维素酰氯酯化赋予半纤维素斥水性能而酸酐酯化赋予亲水性能,羧甲基化、甲基化、季碱化和苄基化在半纤维素醚化方面取得很大进展。新的技术应用将会更大程度提高改性半纤维素取代度,为发掘其鲜为人知的用途提供了新窗口。

关键词:半纤维素;化学改性;酯化;醚化

中图分类号:S789

文献标志码:A

文章编号:1001-7461(2012)05-0146-07

Progress in Modification of Hemicelluloses by Esterification and Etherfication

WANG Hai-tao, GENG Zeng-chao*, MENG Ling-jun, YIN Jin-yan, SHE Diao

(College of Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract:Preparation of novel and functional biopolymers from biomass has attracted extensive attention in recent years. Through modification, hemicelluloses can replace environmentally unfriendly fossil hydrocarbons as novel and functional biomaterials. This paper mainly reviewed esterification and etherification of hemicelluloses, and discussed prospects for modified hemicellulose application. Esterification with acyl chloride increases hydrophilic property of hemicelluloses, but anhydride decreases its hydrophobic property. Great progress has been made in carboxymethylation, methylation, quaternization and benzylation in the etherification modification of hemicelluloses. The new technology will improve the DS of modified hemicelluloses. These potential application and unexploited functions will open up new window for the utilization of hemicelluloses.

Key words:hemicellulose; chemical modification; esterification; etherfication

随着化石资源贮量的日益枯竭,很多国家特别是发达国家已将从生物质等可再生资源转化利用获得新材料和新能源,弥补不可再生资源的短缺列为经济和社会发展的重大战略^[1-2]。通过对天然生物质资源及其废弃物资源的合理利用,使之成为 21 世纪主要的新材料和新能源,具有良好的经济、社会和生态效益^[3]。通过生物质高效转化利用,不仅可使其转化的生物质材料替代逐渐减少的化石基材料,而且还可以克服传统利用方式的利用效率低且易引起严重环境污染的缺陷^[4]。

半纤维素在生物质资源中的含量居第 2 位,仅

次于纤维素,约占植物资源的 1/4~1/3^[5]。半纤维素主要是由两种或两种以上单糖组成的不均一的、由 β -1,4 苷键连接的聚糖。组成半纤维素的糖基主要有葡萄糖、半乳糖、木糖、甘露糖、阿拉伯糖等,原料不同,复合聚糖的组分和结构也不同;与纤维素和淀粉相比,半纤维素含有不同类型的单糖(杂多糖)和不同类型的官能团(如羟基、乙酰基、羧基、甲氧基等),具有不同的化学行为,限制了它们在工业中的应用。为了促进半纤维素作为新的生物聚合物为功能性生物材料应用,通过改性后制备可降解的新型材料,替代传统的化石材料^[6-10]。还可以作为适合

收稿日期:2012-02-03 修回日期:2012-03-13

基金项目:国家重点基础研究 973 计划(2010CB732202)。

作者简介:王海涛,男,在读硕士,主要研究方向:农林废弃物资源转化。

* 通讯作者:耿增超,教授,硕士生导师,主要研究方向:森林土壤及农林废弃物转化。E-mail:gengzengchao@126.com

生物医学应用的材料,应用在药物释放系统和组织工程方面^[11-13]。目前许多研究已经集中在化学改性的功能化半纤维素研究,如季铵盐半纤维素^[14-16],羧甲基半纤维素^[17-18],半纤维素月桂酰酯^[19,35]和半纤维素醋酸酯^[20-21]。化学改性探索半纤维素未被发现的价值属性为最大限度利用半纤维素提供了新机会,对天然再生资源合理利用、减少其引起的环境污染具有重要意义,并为植物资源工业化利用开创新途径^[22-24]。目前,半纤维素研究主要集中在半纤维素改性及新型聚合物的特性研究方面。主要介绍了近年来半纤维素化学改性的研究状况,并对未来研究进行了展望。

1 半纤维素结构及其分类

半纤维素是低分子量的支链聚合物,其聚合度

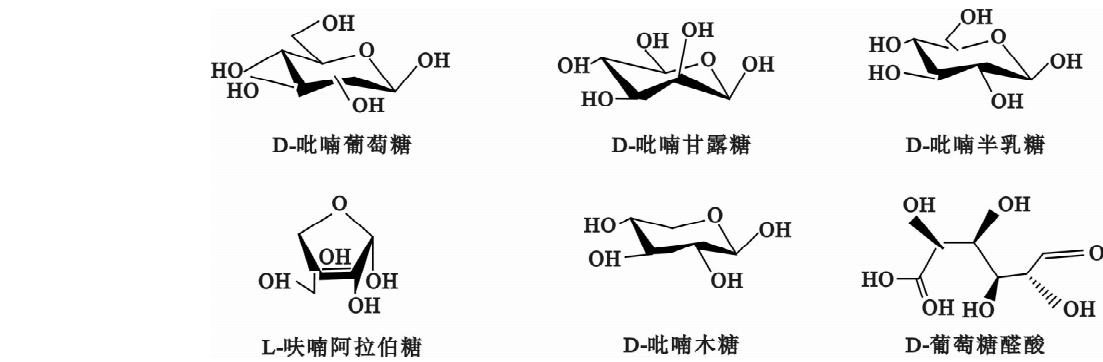


图 1 半纤维素基本糖单元

Fig. 1 Basic of hydroxylose unit from hemicellulose

2 半纤维素化学改性

半纤维素沿着骨架和边链有大量的自由羟基,通过氧化、水解、还原、醚化、酯化及交联等改性的方法产生许多新的功能团,是化学功能化的理想材料,具有广泛的潜在应用前景。半纤维素上的羟基与低分子醇类化学性质相似,可与酸反应生成半纤维素酯,与烷基化试剂反应生成半纤维素醚,酯化与醚化是最重要的半纤维素衍生反应。取代度(DS)是衡量半纤维素改性的一个重要技术指标,取代度越大,被改性的半纤维素越多,就有越多的取代基物质接枝到半纤维素上^[28]。

2.1 半纤维素酯化

目前研究发现半纤维素与一般酰氯类(如硬脂酰化、丁酰氯、苯甲酰氯、辛酰氯和月桂酰氯等)酯化剂反应赋予半纤维素抗水性能,而与酸酐类(包括乙酸酐、琥珀酸酐和马来酸酐等)赋予半纤维素亲水性能。部分半纤维素酯化反应机理(表 1)大致相同,差异在于反应条件改变,DS 会发生明显的差异。

过去研究发现半纤维素在异相体系中化学改性

是 80~200,由大量的非晶戊糖($C_5H_8O_4$)_n 和己糖($C_6H_{10}O_5$)_n 组成^[25](图 1)。半纤维素结构具有多样性,既有均一聚糖也有非均一聚糖,也有不同的单糖基以不同的联接方式联接成结构互不相同的多种结构的各种聚糖。主要由聚木糖类(以 1,4-β-D-吡喃型木糖构成的主链,以 4-O-甲基-吡喃型葡萄糖醛酸为支链的多糖)、聚葡萄糖甘露糖类(以 D-吡喃型葡萄糖基和吡喃型甘露糖,以 1,4-β 型键连接成主链的多糖)和聚半乳糖葡萄糖甘露糖类(D-吡喃型甘露糖基和 D-吡喃型葡萄糖基上用支链的形式以 1,6-α 型键连接 D-吡喃型半乳糖基的多糖)组成^[26]。半纤维素通过氢键与纤维素联接,以共价键(主要是 α-苯甲基醚键)与木素联接,以酯键与乙酰基单元和羟基肉桂酸联接^[27]。

获得较低的 DS。为了提高半纤维素衍生物的特征,有必要寻找适合的反应媒介使衍生反应发生并且半纤维素的取代能获得高的得率和最小的降解。研究发现,在均相系统对半纤维素进行改性,可以获得理想的得率的同时减少半纤维素主链的解聚,反应速度可提高 5~10 倍,且提高了产量降低了生产成本。在半纤维素酯化反应中,乙酰基比羟基更加疏水,最为常见的是半纤维素的乙酰化反应,乙酰化是一种被广泛应用的改善聚合物疏水性能的方法,能够增强半纤维素的抗水性能。孙润仓^[29]以 4-二甲氨基吡啶(DMAP)为催化剂在二甲基乙酰胺(DMAc)/LiCl 均相体系依据反应条件(6~72 h, 60~85℃)中合成了 DS 在 0.74~1.49 的小麦半纤维素醋酸酯并由红外光谱(FT-IR)和核磁质谱(¹H-NMR 和 ¹³C-NMR)表征产品结构特征。结果显示,在最佳反应条件下(85℃, 6 h)超过 80% 半纤维素羟基被乙酰化,凝胶渗透色谱(GPC)分析显示在 72 h 之后产品出现一个明显的降解和水解,热重分析(TGA/DTG)分析显示酯化半纤维素的热稳定性高于半纤维素。

极性更强的非质子溶剂 DMF 能阻止活性半纤维素聚合,促进反应物和基质的相互作用。Fang^[30]以 DMAP 为催化剂在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)/LiCl 均相体系中通过反应条件(2~6 h, 60~85℃)合成了 DS 在 0.59~1.25 小麦半纤维素醋酸酯。研究发现在最佳反应条件下(85℃, 6 h)大约 75% 半纤维素的自由羟基被乙酰化,低取代度的半纤维素溶解在二甲基亚砷(DMSO)和 DMAc,而高取代度的样品溶解在二氧六环和四氯化碳。孙晓峰等^[31]以溴代琥珀酰亚胺(NBS)为催化剂依据试验条件(琥珀酰酐/半纤维素水解木糖单元摩尔比 1:1~9:1, 25~85℃, 0.5~6 h, NBS 0.5%~3.0%),获得 DS 在 0.19~1.39 的蔗渣半纤维琥珀酸酯,并且比较 NBS 和吡啶、DMAP、H₂SO₄、MPI(N-methyl pyrrolidine)和 MPO(N-methyl pyrrolidinone)等催化剂的催化效率。结果显示,最佳反应条件是摩尔比 6:1, 50℃, 5 h, 在 DMF/LiCl 体系中 NBS 是一种高效地化学改性催化剂。琥珀酰化半纤维素的热稳定性改性后反而下降。许凤^[32]等以 NBS 为催化剂通过改变反应温度(18~80℃)和反应时间(0.5~5.0 h),获得得率在 66.2%~83.5%和取代度在 0.27~1.15 半纤维素醋酸酯。研究发现 NBS 不仅是一种快速高效的乙酰化催化剂,而且可在中性温和反应条件下催化反应。这些研究发现在 DMF/LiCl 体系中 NBS 是一种高效的化学改性催化剂。

一般长链酰氯类酯化剂反应赋予半纤维素抗水性能,Fang^[33]等以小麦半纤维素和不同的酰氯(C₃-C₁₈)为研究对象,通过改变反应条件(30 min, 70~75℃)用 4-氰基吡啶为催化剂,三乙胺为酸接受体的获得 DS 在 0.38~1.75 之间的酯化半纤维素。结果显示,半纤维素酰化的最佳反应条件为半纤维素单元和酰氯的摩尔比 1:3,三乙胺为 160%, 75℃, 30 min。热重分析显示不同的硬脂化半纤维素的热稳定性比反应前有所提高。在此基础上,孙润仓教授^[34]研究了小麦秸秆半纤维素和硬脂酰氯在反应条件(30 min, 75℃)下的化学改性反应,发现大约 92% 半纤维素自由羟基发生硬脂酰化。GPC 值显示 8% 的半纤维素链取代在 10~30 min, 75℃下迅速反应,20%在反应温度 85℃被获得。热重分析显示改性后硬脂化半纤维素的热稳定性比改性前增加。彭锋^[35]以 DMAP 为催化剂合成了小麦秸秆半纤维素月桂酸酯,并研究其他的催化剂如 NBS、MPI、MPO 和吡啶的催化效率。研究发现,相比其他催化剂 DMAP 获得较高的 DS,在最佳反应

条件下(羟基单元/月桂酰氯 1:2, 三乙胺摩尔比 1:2, 5% DMAP, 40℃, 35 min),获得了 DS 1.54 月桂酰化半纤维素。结果显示在半纤维素 β-D-Xy-lp units 的 C-3 羟基上最容易发生月桂酰化。月桂酰化半纤维素热稳定性增加。

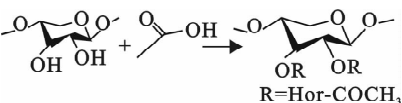
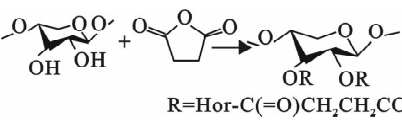
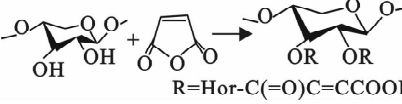
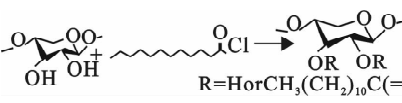
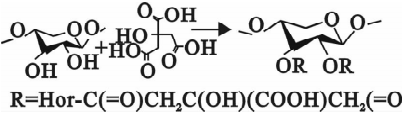
超声和微波等技术在天然聚合物改性方面的应用,大大缩短了反应的时间,提高反应效率^[36-37],如在微波辅助下,纤维素酯^[38]和淀粉醋酸酯^[39]等不同多糖衍生物的合成。任俊丽^[19]研究了微波照射下小麦秸秆半纤维素在 DMF/LiCl 体系中的月桂酰化。结果显示,获得 DS 1.63 的最佳反应条件是半纤维素木糖单元和月桂酰氯的摩尔比 1:3、半纤维素木糖单元和三乙胺的摩尔比 1:2, 5% DMAP, 78℃, 相比普通加热仅用了 5 min。热重分析发现低取代度的热稳定性低于半纤维素,而高取代度相反。王广征^[40]等通过微波和超声波辅助制备半纤维素柠檬酸酯,发现微波和超声波能够加快半纤维素改性的反应速率,产量最大时的条件是微波功率为 460 W,处理时间为 3 min,超声波功率为 25 W,处理时间为 20 min,柠檬酸为 0.01 mol, DMAP 为 0.2 g。研究表明半纤维素与柠檬酸酯化后的产物具有很高的粘性和韧性,采用其作膜材料和粘合剂具有很好的环境保护作用。

离子液体作为环境友好反应媒介而引起公众广泛的关注^[41]。它是一种在室温下熔融的盐,通常是由有机阳离子和无机、有机阴离子组成;阳离子一般包括 1,3-二烷基取代咪唑离子、N-烷基取代吡啶离子、季胺离子、季膦离子;常见的阴离子有:Cl⁻、Br⁻、I⁻、Al₂Cl₇⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、CH₃COO⁻、CF₃COO⁻等。它不同于电解质溶液,在这种液体里没有中性的分子,100%是阴离子和阳离子。由于其具有良好溶剂性、强极性、不挥发、难被氧化,对水和空气稳定及组成可设计性等优良性能^[42],且能回收^[43],在诸多领域得到了广泛应用,已成为一种极具应用前景的绿色溶剂^[44]。任俊丽以碘作催化在 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([C₄mim]Cl)离子液体中通过改变反应温度、反应时间、催化剂用量和乙酸酐用量合成了得率介于 70.5%~90.8%之间,DS 介于 0.49 到 1.53 之间小麦秸秆半纤维素醋酸酯^[45]。最佳反应条件(半纤维素/乙酸酐摩尔比 1:2, 100℃, 30 min, 15%碘液)下,大约 83% 半纤维素羟基被酯化。这也是第 1 次证明离子液体作为环境友好溶剂可用于半纤维素化学改性。彭新文^[46]等以 LiOH 为催化剂在离子液体([Bmim]Cl)中通过改变反应温度、反应时间、催化剂量和马来酸酐和木糖单元的摩尔比合成了含有碳碳双键和羧

基富含木糖,DS 在 0.095~0.75 之间的半纤维素马来酸酯。获取最高取代度的最佳条件是 80℃,80 min,马来酸酐和木糖单元 4 : 1,0.02 g LiOH。在 [Bmim]Cl 中不加任何催化剂获得了的 DS 在 0.61~1.80 的半纤维素琥珀酸酯。反应最佳条件是琥珀酸酐和半纤维素木糖摩尔比 6 : 1,反应温度 100℃,反应时间 40 min。热重分析显示琥珀酰化半纤维素的热稳定性低于半纤维素^[47]。程合丽^[48]等在 [Bmim]

Cl 不加任何催化剂采用正交试验探讨了半纤维素均相酯化过程中的各种因素(酯化剂用量、反应温度和反应时间)合成了玉米秸秆半纤维素琥珀酸酯,优选出酯化条件。结果表明,改性半纤维素对水溶液重金属离子具有较好的螯合能力。这也证实 [BMIM]Cl 不加催化剂是一种理想合成功能化半纤维素的反应条件。

表 1 部分半纤维素酯反应
Table 1 Reaction of part esterification hemicellulose

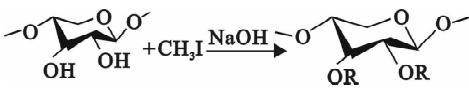
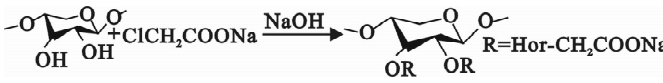
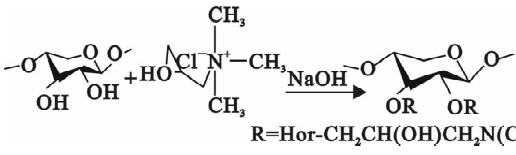
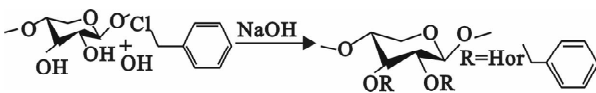
| 名称 | 反应试剂 | 酯化反应 | 取代度 (DS) |
|--------------|----------------------------|---|--|
| 半纤维素 醋酸酯 | 醋酸 Acetic acid |  R=Hor-COCH ₃ | 0.74~1.49 ^[29] 0.59~1.25 ^[30] 0.27~1.15 ^[32] 0.49~1.53 ^[45] |
| 半纤维素 琥珀酸酯 | 琥珀酸酐 Succinic anhydride |  R=Hor-C(=O)CH ₂ CH ₂ COOH | 0.19~1.39 ^[31] 0.61~1.81 ^[47] |
| 半纤维素 马来酸酯 | 马来酸酐 Maleic anhydride |  R=Hor-C(=O)C=CCOOH | 0.059~0.75 ^[46] |
| 半纤维素 月桂酯 | 月桂酰氯 Lauroyl chloride |  R=HorCH ₂ (CH ₂) ₁₀ C(=O) | 1.54 ^[35] 1.63 ^[19] |
| 半纤维素 柠檬酸酯 | 柠檬酸 Citric acid |  R=Hor-C(=O)CH ₂ C(OH)(COOH)CH ₂ C(=O)- | — ^[40] |

2.2 半纤维素醚化

半纤维素的醚化反应是使用各种醚化剂,如卤代物、环氧化合物以及烯类单体与半纤维素反应,常见的半纤维素醚化反应有羧甲基化、甲基化、季碱化

反应、苄基化反应和磺烷基化反应等(表 2)。均相体系醚化反应提供了反应的均一性和比多相反应产生更为均匀分布的产物,可获得满意的得率,并且可降低半纤维素主链的解聚程度。

表 2 部分半纤维素醚反应
Table 2 Reaction of part etherification hemicellulose

| 名称 | 醚化反应 | 应用前景 |
|---------|--|---------------------------|
| 甲基半纤维素 |  R=Hor-CH ₃ | 食品包装膜 ^[52] |
| 羧甲基半纤维素 |  R=Hor-CH ₂ COONa | 高吸水性树脂 ^[49-51] |
| 季铵化半纤维素 |  R=Hor-CH ₂ CH(OH)CH ₂ N(CH ₃) ₃ Cl | 生物可降解膜 ^[53-54] |
| 苄基化半纤维素 |  R=Hor-CH ₂ C ₆ H ₅ | 生物可降解膜 ^[55-57] |

羧甲基半纤维素的合成一直是人们研究的热点。全金英^[49]等研究了麦草碱制浆黑液中提取的变性半纤维素的羧甲基化,通过一氯醋酸和氢氧化钠的用量控制反应产物的取代度制备了羧甲基变性半纤维素。当一氯醋酸的用量为 5~10 mol/mol,氢氧化钠的用量为一氯醋酸的 2 倍(摩尔),可使产品 DS 达到 0.3~0.6,经多方药理验证,产品具有提高免疫功能的作用,在制药行业具有广阔的前景。任俊丽使用氯代醋酸钠和氢氧化钠在乙醇/水中通过不同温度、时间、碱性活化的倍数、加入碱的方式、氢氧化钠和氯代醋酸铵的数量控制反应取代度,合成蔗渣了羧甲基半纤维素。研究发现,产品的最大 DS 是 0.56,发现聚合物在羧甲基过程中发生明显的降解。并且羧甲基半纤维素的热稳定性明显高于半纤维素^[50]。彭新文利用微波诱导在乙醇/水中通过控制反应时间、温度、氯代醋酸钠含量和氢氧化钠对产品取代度的影响合成羧甲基小麦半纤维素,并研究产物的流变性特征和化学结构。结果发现,相比常规方法,1.02 的取代度能在短时间内获得,微波辐射能明显促进半纤维素羧甲基化的效率。由于分子量低和羧甲基集团的作用减少了半纤维素链缠绕,羧甲基半纤维素流变性特征的分析显示在剪切速率范围内减力减少,相比半纤维素具有较低的粘性和模数,羧甲基半纤维素流变性特征的分析显示在剪切速率范围内减力减少^[51]。

甲基化半纤维素作为半纤维素分枝非还原性末端诊断的方法引起了很大关注,最近 Fang^[52]等对麦草半纤维素以氢氧化钠作为催化剂在二甲基亚砷体系中与甲基碘进行均相醚化反应研究,获得 1.7 的取代度,并发现半纤维素 90% 的自由羟基被甲基化。通过热重分析显示麦草半纤维素通过甲基化后热稳定性提高。但是取代度低于最大理论值,可能是由于一些半纤维素在反应中降解和半纤维素在 DMSO 中不能完全润胀。

季铵化的半纤维素具有较高的取代度以及与阳离子聚合物和两性聚合物相似的化学特征,能够增加它们的水溶性、得率及其阳离子性或两性离子性等。任俊莉^[53]等对从蔗渣提取的半纤维素使用 3-氯-2 羟丙基三甲基氯化铵(CHMAC)以水和乙醇溶剂为反应体系分别进行了醚化。并分别讨论了反应条件及其醚化剂与半纤维素的摩尔比、NaOH 和醚化剂之间的摩尔比对取代度的影响。研究发现尤其对水不溶的半纤维,遵循其他阳离子型聚糖的合成路线,通过碱来活化半纤维素,以便发生亲核反应,增加聚糖超微结构的可及度。对半纤维的预处理即(在热水中预溶胀)是为了快速使得聚木糖转变成

更加均一的凝胶。如果没有预处理,仅仅聚木糖颗粒外层高度溶胀与加入的碱直接接触,反应物进入到聚木糖颗粒内部将会延缓。同理,当其他聚木糖衍生物以凝胶状进行反应时,将会得到均一、高取代度的聚合物。她通过在乙醇溶液中的改性研究发现,促进反应平稳进行、产品得率和取代度的最佳条件是 CHMAC/半纤维素单元摩尔比 1:1,NaOH/CHMAC 摩尔比 1:2,并发现改性后的半纤维素的热稳定性和平均分子量在改性后降低^[54]。

苯甲基醚是有效的多羟基化合物的取代基团,在酸碱性条件下较稳定,具有适度的表面活性。A. Ebringerova^[55]通过山毛榉树木聚糖和对-羧基甲基苯溴在碱性条件下的醚化反应,得到取代度 0.25 的水溶性的聚木糖衍生物。他还研究了木粉提取的木糖的苄基化作用并发现这种衍生物表现了显著的乳化性和蛋白泡沫稳定性,更多的集中在苄基化半纤维素在诸多行业潜在应用^[56-57]。M. J. Vincendon^[58]等在碱性条件下使用冠醚做催化剂合成出了木聚糖-2,3-双(苯甲基醚),由于木聚糖两个羟基发生反应,使得它的溶解性和热性能得到很大改变。热分析结果表明,在 205~225 ℃ 之间无聚合物链降解的衍生物可以作为热塑性原料而用于工业生产。

3 结论及展望

通过酯化和醚化改性为半纤维素进一步开发利用提供了新的机会,但是目前研究工作仍处于试探和试验性阶段,有关反应机理、溶解机理、结构与性能关系等基础理论还缺乏深入的研究。改性过程中存在能耗高、污染大、生成副产物、产物取代度低、半纤维素易降解和产物得率低等问题,从性能或成本方面与工业应用均有一定距离。

今后的研究应该从探寻溶剂、催化剂和新加热方法入手,优化反应条件,促使反应获得高的取代和得率并减少反应过程中的降解。并注重机理的研究,为工业化利用生物质资源提供理论支持。

参考文献:

[1] HALLAC B B, SANNIGRAHI P, PU Y, *et al.* Biomass characterization of *Buddleja davidii*: a potential feedstock for biofuel production[J]. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(4): 1275-1281.

[2] FITZPATRICK M, CHAMPAGNE P, CUNNINGHAM M F, *et al.* A biore finery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products[J]. *Bioresoure Technology*, 2010, 101(23): 8915-8922.

[3] MARSH K, BUGUSU B. Food packaging-roles, materials, and environmental issues[J]. *Journal of Food Science*, 2007,

- 72(3): 39-55.
- [4] 余雕, 耿增超. 农业秸秆生物质转化利用的研究进展[J]. 西北林学院学报, 2010, 25(1): 157-161.
- SHE D, GENG Z C. Progress in biomass conversion and utilization of agricultural cereal straw[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2010, 25(1): 157-161. (in Chinese)
- [5] SUN R C, SUN X F, TOMKINSON J. ACS symposium series[M]. Hemicelluloses; Science Technology, 2003, 864: 1-23.
- [6] GRÖNDAHL M, ERIKSSON L, GATENHOLM P. Material properties of plasticized hardwood xylans for potential application as oxygen barrier films[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(4): 1528-1535.
- [7] GOKSU E I, KARAMANLIOGLU M, BAKIR U, *et al.* Production and characterization of films from cotton stalk xylan[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(26): 10685-10691.
- [8] HANSEN N M L, PLACKETT D. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: a review[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(6): 1493-1505.
- [9] HÖIJE A, STERNEMALM E, HEIKKINEN S, *et al.* Material properties of films from enzymatically tailored arabinoxylans[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(7): 2042-2047.
- [10] OKAMOTO Y, KAWASHIMA M, HATADA K. Chromatographic resolution. 7. Useful chiral packing materials for high-performance liquid chromatographic resolution of enantiomers: phenylcarbamates of polysaccharides coated on silica gel[J]. Journal of the American Chemical Society, 1984, 106(18): 5357-5359.
- [11] COVIELLO T, MATRICARDI P, MARIANECCI C, *et al.* Polysaccharide hydrogels for modified release formulations[J]. Journal of Controlled Release, 2007, 119(1): 5-24.
- [12] LINDBLAD M S, RANUCCI E, ALBERTSSON A C. Biodegradable polymers from renewable sources. new hemicellulose-based hydrogels[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2001, 22(12): 962-967.
- [13] LINDBLAD M S, SJÖBERG J, ALBERTSSON A C, *et al.* Hydrogels from polysaccharides for biomedical applications [M]// D. S. Argyropoulos, Ed., Materials, chemicals, and energy from forest biomass. Washington: ACS. Series 954, 2007: 153-167.
- [14] EBRINGEROVÁ A, HORMADKOVA Z, KACURACOVA M, *et al.* Quaternized xylans: synthesis and structural characterization[J]. Carbohydrate Polymers, 1994, 24(4): 301-308.
- [15] REN J L, SUN R C, LIU C F, *et al.* Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(11): 2579-2587.
- [16] SCHWIKAL K, HEINZE T, EBRINGEROVA A, *et al.* Cationic xylan derivatives with high degree of functionalization[J]. Macromolecular Symposia, 2006, 232(1): 49-56.
- [17] PETZOLD K, SCHWIKAL K, GÜNTHER W, *et al.* Carboxymethyl xylans control of properties by synthesis[J]. Macromolecular Symposia, 2006, 232(1): 27-36.
- [18] REN J L, SUN R C, PENG F. Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(4): 786-793.
- [19] REN J L, XU F, SUN R C, *et al.* Studies of the lauroylation of wheat straw hemicelluloses under heating[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(4): 1251-1258.
- [20] SUN X F, SUN R C, ZHAO L, *et al.* Acetylation of sugarcane bagasse hemicelluloses under mild reaction conditions by using NBS as a catalyst[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(1): 53-61.
- [21] BARTHEL S, HEINZE T. Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2006, 8(3): 301-306.
- [22] JAIN R K, SJOSTEDT M, GLASSER W. Thermoplastic xylan derivatives with propylene oxide[J]. Cellulose, 2000, 7: 319-336.
- [23] LIMA D U, OLIVEIRA R C, BUCKERIDGE M S. Seed storage hemicelluloses as wetend additives in papermaking[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(4): 367-373.
- [24] COVIELLO T, MATRICARDI P, MARIANECCI C, *et al.* Polysaccharide hydrogels for modified release formulations[J]. Journal of Controlled Release, 2007, 119(1): 5-24.
- [25] NATANYA M L, HANSEN, DAVID P. Sustainable films and coatings from hemicelluloses: a review[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(6): 1493-1505.
- [26] 高振华, 邸明伟. 生物质材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 132-136.
- [27] SUN R C, SUN X F, TOMKINSON J. Hemicellulose: science and technology[M]. Washington: American Chemical Society, 2004: 2-22.
- [28] EBRINGEROVA O, HEINZE T. Xylan and xylan derivatives biopolymers with valuable properties[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2000, 21(9): 542-556.
- [29] SUN R C, FANG J M, TOMKINSON J, *et al.* Acetylation of wheat straw hemicelluloses in N, N-dimethylacetamide/LiCl solvent system[J]. Industrial Crops and Products, 1999, 10(3): 209-218.
- [30] FANG J M, SUN R C, TOMKINSON J, *et al.* Acetylation of wheat straw hemicelluloses B in a new non-aqueous swelling system[J]. Carbohydrate Polymer, 2000, 41(4): 379-387.
- [31] SUN X F, SUN R C, TOMKINSON J, *et al.* Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succinates using NBS as a catalyst[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 53(1): 483-495.
- [32] XU F, SUN R C, SUN J X. Acetylation of sugarcane bagasse hemicelluloses under mild reaction conditions by using NBS as a catalyst[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(4): 53-61.
- [33] FANG J M, SUN R C, FOWLER P, *et al.* Esterification of wheat straw hemicelluloses in the N, N-Dimethylformamide/Lithium Chloride homogeneous system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(9): 2301-2311.
- [34] SUN R C, FANG J M, TOMKINSON J. Stearoylation of hemicelluloses from wheat straw[J]. Polymer Degradation

and Stability, 2000, 67(2): 345-353.

[35] PENG F, REN J L, PENG B, *et al.* Rapid homogeneous lauroylation of wheat straw hemicelluloses under mild conditions[J]. Carbohydrate Research, 2008, 343 (17): 2956-2962.

[36] LEWANDOWICZ G, FORNAL J, WALKOWSKI A, *et al.* Starch esters obtained by microwave radiation-structure and functionality[J]. Industy Crops Production, 2000, 11(2-3): 249-257.

[37] LIU L, LI Y P, LI Y, *et al.* Rapid N-phthaloylation of chitosan by microwave irradiation[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57(1): 97-100.

[38] KOROSKYN I B, MCCARTHY S P. Microwave assisted solvent free or aqueous based synthesis of biodegradable polymers[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2002, 10(3): 93-104.

[39] LOUPY A, PETIT A, RAMDANI M, *et al.* The synthesis of esters under microwave irradiation using dry-media conditions[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1993, 71: 90-95.

[40] 王广征, 孙晓峰, 王璐, 等. 微波和超声波辅助下半纤维素柠檬酸酯的制备[J]. 应用化工, 2011, 40 (7): 1117-1120.

WANG G Z, SUN X F, WANG L, *et al.* Preparation of hemicelluloses-citric ester under microwave and ultrasonic conditions[J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40 (7): 1117-1120. (in Chinese)

[41] KILPELAINEN I, XIE H B, KING A, *et al.* Dissolution of wood in ionic liquids[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(22): 9142-9148.

[42] PINKERT A, MARSH K N, PANG S, *et al.* Ionic liquids and their interaction with cellulose[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(12): 6712-6728.

[43] ROGERS R D, SEDDON K. Ionic liquids - solvents for future[J]. Science, 2003, 302 (31):792-793.

[44] PHILLIPS D M, DRUMMY L F, CONRADY D G, *et al.* Dissolution and regeneration of *Bombyx* Mori silk fibro in using ionic liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(44): 14350-14351.

[45] REN J L, SUN R C, LIU C F, *et al.* Acetylation of wheat straw hemicelluloses in ionoc liquid using iodine as a catalyst [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(4):406-414.

[46] PENG X W, REN J L, SUN R C. Homegeneous esterification of xylan-rich hemicelluloses with maleic anhydride in ionic liquid[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(12): 3519-3524.

[47] PENG X W, REN J L, ZHONG L X, *et al.* Homogeneous synthesis of hemicellulosic succinates with high degree of substitution in ionic liquid[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86 (4):1768-1774.

[48] 程含丽, 林春香, 朱平安, 等. 半纤维素在离子液体中的均相改性研究[J]. 中国造纸学报, 2010, 25(1): 44-46.

CHENG H L, LIN C X, ZHU P A, *et al.* Homogeneous modification of hemicellulose in an ionic liquid[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2010, 25(1): 44-46. (in Chinese)

[49] 全金英, 王佩卿. 羧甲基变性半纤维素的制备及应用前景 [J]. 林产化学与工业, 1997, 7 (4) :25-31.

QUAN J Y, WANG P Q. Preparation of carboxymethyl modified hemicellulose and its application potential [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 1997, 7 (4): 25-31. (in Chinese)

[50] REN J L, SUN R C, PENG F. Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse polymer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(4):786-793.

[51] PENG X W, REN J L, ZHONG LX, *et al.* Microwave-induced synthesis of carboxymethyl hemicelluloses and their rheological properties[J]. Journal agricultural and food chemistry, 2011, 59(2): 570-576.

[52] FANG J M, FOWLER P, TOMKINSON J, *et al.* Preparation and characterization of methylated hemicelluloses from wheat straw[J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 47(3): 285-293.

[53] REN J L, SUN R C, LIU C F. Etherification of hemicelluloses from sugarcane bagasse[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(6): 3301-3308.

[54] REN J L, SUN R C, LIU C F, *et al.* Synthesis and characterization of novel cationic SCB hemicelluloses with a low degree of substitution[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67 (3): 347-357.

[55] EBRINGEROVA A, NOVOTNA Z, KACURAKOVA M, *et al.* Chemical modification of beechwood xylan with p-carboxybenzyl bromide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62(7): 1043-1047.

[56] EBRINGEROVA A, HROMADKOVA Z, MALOÍKOVA A, *et al.* Structure and properties of water-soluble p-carboxybenzyl polysaccharide derivatives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(6): 1191-1199.

[57] EBRINGEROVA A, ALFOLDI J, HROMADKOVA Z, *et al.* Water soluble p-carboxyl benzylated beechwood 4-O-methyl glucuronoxylan; structural features and properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 42(2): 123-131.

[58] VINCENDON M J. Xylan derivatives: benzyl ethers, synthesis, and characterization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67(3): 455-460.