甲壳素和壳聚糖在离子液体中的溶解、材料化以及衍生化

张丽华¹, 王俊钦¹, 杨茂¹, 柯妮¹, 张波¹, 王海鸥¹, 郑强², 谢海波^{1*}

1. 贵州大学材料与冶金学院高分子材料与工程系, 贵阳 550025

2. 浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310058

*通讯作者, E-mail: hbxie@gzu.edu.cn

收稿日期: 2019-03-18; 接受日期: 2019-06-04; 网络版发表日期: 2019-07-11

国家自然科学基金(编号: 51803038, 21574030, 21774028)、贵州省科技厅-贵州大学联合资金(黔科合LH字[2017]7249)、贵州大学2017年度学术新苗培养及创新探索专项(黔科合平台人才[2017]5788)和贵州大学引进人才项目(贵大人基合字[2017]08)资助项目

摘要 甲壳素和壳聚糖是可再生的大分子生物质资源. 由于分子内和分子间的强烈氢键作用, 甲壳素和壳聚糖不能溶解在水或常规有机溶剂中, 这极大地限制了其在诸多领域中的应用. 离子液体作为一种新型绿色溶剂, 对甲壳素和壳聚糖具有优良的溶解作用. 本文综述了离子液体对甲壳素和壳聚糖的溶解性能和溶解机理, 概述了均相溶液体系中纤维、膜、凝胶等材料的制备以及酰化、接枝共聚、交联、降解、希夫碱化等多种衍生化反应, 总结了离子液体在甲壳素和壳聚糖化学研究中面临的挑战并对其进行了展望.

关键词 甲壳素, 壳聚糖, 离子液体, 溶解, 材料化, 衍生化

1 引言

甲壳素(chitin)也称为几丁质, 是由N-乙酰氨基-D-葡萄糖通过 β -1,4糖苷键连接的直链多糖. 甲壳素是虾、蟹、昆虫甲壳以及菌类、藻类植物细胞壁的主要成分, 是自然界中含量仅次于纤维素的天然多糖. 壳聚糖(chitosan)是甲壳素全部或部分脱乙酰的产物(脱乙酰度大于55%). 甲壳素和壳聚糖具有毒性低、生物相容性好、可生物降解性、可螯合金属离子等优良性能, 在化妆品、水处理、医药等领域具有广泛的应用^[1].

甲壳素存在的大量分子间和分子内氢键导致其不

能被熔融加工, 而且难溶于水及常规有机溶剂. 目前仅有少数溶剂能够溶解甲壳素, 如LiCl/DMAc、碱-冰体系、甲磺酸、六氟异丙醇、CaCl₂-甲醇等^[2-8]. 壳聚糖的溶解性有所改善, 大量存在的氨基使其能够溶解于稀酸溶液中^[9], 但稀酸溶液具有强腐蚀性、壳聚糖大分子链降解严重的缺点, 不利于绿色环保的工业化生产^[10]. 近些年来, 碱-尿素水体系被证明对甲壳素和壳聚糖具有良好的溶解效果, 并在此溶液中成功制备了凝胶、微球、膜、纤维等功能材料^[11-14].

离子液体是由有机阳离子和有机/无机阴离子构成的、在室温或室温附近呈现液态的低温熔融盐. 和传统的挥发性有机溶剂相比, 离子液体具有很多突出

引用格式: Zhang L, Wang J, Yang M, Ke N, Zhang B, Wang H, Zheng Q, Xie H. Dissolution, materialization and derivatization of chitin and chitosan in ionic liquids. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 1059–1072, doi: 10.1360/SSC-2019-0031

的优良性质, 如几乎无蒸气压、不挥发、不可燃、热稳定性和化学稳定性好、结构可设计、对无机和有机化合物及高分子材料具有良好的溶解能力等, 被认为是一种绿色溶剂. 2002年, Rogers等^[15]发现离子液体可以用于纤维素的溶解. 自此, 多种天然高分子如甲壳素、壳聚糖、半纤维素、木质素、角蛋白等在离子液体中的溶解和均相加工被国内外众多学者广泛研究^[16,17]. 本文针对甲壳素和壳聚糖在离子液体中的溶解和均相加工的关键问题如溶解机理、溶液性质、材料化、衍生化等的研究进展进行综述.

2 甲壳素和壳聚糖在离子液体中的溶解性和溶解机理研究

2.1 咪唑类离子液体

咪唑类离子液体是对甲壳素和壳聚糖溶解性研究应用最多的一类. 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM][Cl])、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐([BMIM][OAc])和1-烯丙基-3-甲基咪唑溴盐([AMIM][Br])常用于甲壳素的溶解^[2,18~20]; 而对纤维素具有良好溶解能力的1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([AMIM][Cl])却不能溶解甲壳素^[2]. 甲壳素的脱乙酰度、结晶度、分子量以及离子液体的阴、阳离子结构均会影响其在离子液体中的溶解^[21]. Xie等^[19]以[BMIM][Cl]为溶剂破坏了甲壳素的氢键网络结构, 在110℃下制备了10%的甲壳素溶液, 甲醇或水能够将溶解的甲壳素再生出来, 并提出可能的溶解机理是离子液体破坏了甲壳素中的分子内和分子间氢键从而导致其溶解. Wu等^[2]发现 α -甲壳素和 β -甲壳素均可溶解在[BMIM][OAc]中, WAXD结果表明再生 α -甲壳素的结晶度显著降低; 再生 β -甲壳素具有和再生 α -甲壳素相似的晶体结构, 这说明 β -甲壳素可能在溶解和再生过程中发生了向 α -甲壳素的转变. Prasad等^[22]对7 wt%的甲壳素/[AMIM][Br]体系在室温下进行流变测试, 在0.1~100 rad/s的频率范围内, 储能模量 G' 始终大于损耗模量 G'' , 符合弱凝胶的典型行为. Duan等^[23]为了降低离子液体的使用量, 采用[BMIM][OAc]/ γ -戊内酯混合体系作为甲壳素和纤维素的共同溶剂, 制备了甲壳素/纤维素复合材料, 和原始甲壳素相比, 再生甲壳素的乙酰度略微有所下降, 但并没有发生甲壳素向壳聚糖的转变.

目前提取甲壳素最常用的方法是通过酸浸脱盐、

碱煮脱蛋白和氧化脱色等工序处理虾、蟹壳, 该过程中产生大量会腐蚀设备、污染环境的强酸、强碱等废液^[24]. 利用离子液体对甲壳素的溶解性, 可以从虾壳、蟹壳中直接分离提纯甲壳素, 实现“变废为宝”, 这对海洋生物质资源的开发利用具有重要作用, 将会给社会带来巨大的经济效益. Qin等^[25]以[EMIM][OAc]为溶剂, 经过溶解和再生步骤, 可以从虾壳中提取出高纯度、高分子量的甲壳素, 微波辅助能够加速虾壳的溶解. Setoguchi等^[26]以[AMIM][Br]为溶剂提取蟹壳中的甲壳素, 产品的脱乙酰度小于7%, 提取温度和提取时间对 M_w 有较大的影响($0.7 \times 10^5 \sim 2.2 \times 10^5$).

[AMIM][Cl]、[BMIM][Cl]、[BMIM][OAc]、1,3-二甲咪唑氯盐([DMIM][Cl])以及部分二元离子液体体系常用于壳聚糖的溶解^[19,27~30]. Liu等^[31]使用偏光显微镜研究了壳聚糖在[AMIM][Cl]中的溶解过程, 随着溶解时间的延长, 壳聚糖的固体结晶逐渐消失, 说明了壳聚糖/[AMIM][Cl]均相溶液的形成. 壳聚糖在离子液体中的溶解和温度、气氛相关^[28], 当以[BMIM][OAc]为溶剂时, 壳聚糖在干空气下的溶解度(100 g离子液体所能溶解的壳聚糖)随着溶解温度的升高而升高, 在130℃下的溶解度(13.1)相当于其在80℃下的3倍(4.4), 说明温度的提升有利于壳聚糖氢键结构的破坏; 相同温度下壳聚糖在氮气和干空气气氛中的溶解度差异不大, 这是因为 N_2 和 O_2 在离子液体中的溶解度都很小, 而空气中的其他成分含量很低, 不会影响离子液体对壳聚糖的溶解; 但是在 CO_2 气氛下, 壳聚糖在高于110℃的温度条件下才具有接近于干空气或氮气气氛的溶解度, 说明在温度较低时(<110℃), CO_2 阻碍了[BMIM][OAc]和壳聚糖之间氢键的形成, 不利于壳聚糖的溶解. 段先泉等^[32]研究了不同分子量壳聚糖在[EMIM][OAc]中的溶解性能, 结果表明溶解度随壳聚糖分子量增大而减小, 低分子量的壳聚糖($M_v=3.91 \times 10^5$)在100℃下的溶解浓度可达到15.33%. Xiao等^[27]发现壳聚糖不能溶解于1-H-3-甲基咪唑氯盐([HMIM][Cl]), 但是[DMIM][Cl]/[HMIM][Cl](9/1)二元离子液体体系对壳聚糖表现出了良好的溶解性, 并且在相同温度下, 壳聚糖在[DMIM][Cl]/[HMIM][Cl]中的溶解度要高于[AMIM][Cl]/[HMIM][Cl]. Nunes等^[33]以1-H-3-3-甲基咪唑硫酸氢盐([HMIM][HSO₄])为溶剂制备了浓度为4.0 wt%/vol%的壳聚糖溶液.

2.2 其他离子液体

和咪唑类离子液体相比, 吡啶类离子液体具有较低的毒性和较快的降解性^[34], 已经被证实可以用于纤维素的溶解^[35]. Taheri等^[36]以1-羧甲基吡啶氯盐([CMPy][Cl])为溶剂, 制备了10%的壳聚糖溶液和5%的甲壳素溶液. 和咪唑类离子液体溶解体系需要严格控制水分不同, 此体系中允许含有高达40 wt%的水分, 从而降低了溶解成本.

Walther等^[37]研究表明基于四丁基磷阳离子的离子液体对甲壳素也具有溶解作用, 但是和咪唑类离子液体相比, 四丁基磷类离子液体对甲壳素的溶解度较低, 仅能形成2~4 wt%的甲壳素均相溶液, 这可能是由于四丁基磷阳离子具有较大的空间位阻, 妨碍了离子液体向甲壳素分子链的渗透以及离子液体与甲壳素之间氢键的建立.

Tolesa等^[38]采用二异丙基乙胺醋酸盐([DIPEA][OAc])、二异丙基乙胺丙酸盐([DIPEA][OPr])以及二甲基丁胺醋酸盐([DMBA][OAc])三种铵型离子液体从虾壳中提取甲壳素, 产品的蛋白质含量很低(<1.1%), M_w 为 $5.7 \times 10^4 \sim 1.16 \times 10^5$.

梁升等^[39]合成了9种氨基酸类离子液体, 并筛选出对壳聚糖具有良好溶解能力的离子液体——甘氨酸盐酸盐([Gly][Cl])离子液体. 再生壳聚糖的红外特征峰和壳聚糖原料几乎完全相同, 说明壳聚糖在[Gly][Cl]/水中的溶解过程中没有发生衍生化反应. 李训碧等^[40]以L-谷氨酸和37%的盐酸水溶液为原料制备了谷氨酸盐酸盐离子液体([Glu][Cl]), 其水溶液可以有效地溶解壳聚糖, 离子液体中的羧基和 Cl^- 可以和壳聚糖分子链上的氨基和羟基形成氢键, 从而促使壳聚糖的溶解. 溶解再生前后壳聚糖的分子结构没有发生明显变化, 因此该离子液体可作为壳聚糖的良好溶剂; 溶解再生后的壳聚糖分子量有所降低, 脱乙酰度增大, 游离氨基增多. Tian等^[41]设计了一系列的氨基酸离子液体, 阳离子分别为甘氨酸([Gly])、脯氨酸([Pro])、丝氨酸([Ser])和苏氨酸([Thr]), 有机酸阴离子分别为[HCOOH]、 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]$ 、 $[\text{CH}_2=\text{CHCOOH}]$ 、 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}]$, 化学软件计算的结果表明, $[\text{Thr}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}]$ 的 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 分别为-0.17699和-0.02997, 最容易和壳聚糖形成氢键作用促进其溶解.

2.3 溶解机理和再生过程

Uto等^[42]采用分子动力学(MD)方法研究了甲壳素在[AMIM][Br]中的溶解机理, 溴阴离子首先在分子链上的乙酰氨基和羟基周围集中, 和甲壳素形成氢键($\text{NH} \cdots \text{Br}^- \cdots \text{HO}$), 引起了分子链的扭曲和剥离, 同时咪唑鎓盐阳离子渗透到分子链间的间隙, 阻止分子链向结晶相的回复, 最终实现了甲壳素在[AMIM][Br]中分子级别的分散, 如图1所示. Chen等^[30]比较了[BMIM][HCOO]、[BMIM][CH₃COO]、[BMIM][CH₃CH₂COO]、[BMIM][CH₃CH₂CH₂COO]、[BMIM][HOCH₂COO]、[BMIM][C₆H₅COO]等多种离子液体对壳聚糖的溶解效果, 并研究了阴离子对溶解性的影响. β 参数可以用来衡量离子液体阴离子的氢键接受能力, 他们因此建立了离子液体种类和 β 参数的关系图, 如图2所示. 研究表明溶解能力几乎随着 β 参数线性增长, 其中[BMIM][CH₃COO]是最高效的壳聚糖溶剂. 醋酸根比 Cl^- 更容易和羟基或氨基中的氢原子形成氢键, [BMIM][OAc]对壳聚糖的溶解能力大于[BMIM][Cl]^[42]. Li等^[43]研究了[EMIM][OAc]/尿素体系对壳聚糖的溶解, 在相同的温度和壳聚糖含量下, 尿素的加入可以减少壳聚糖溶解所需的时间. 他们以壳二糖作为壳聚糖的结构模型, 通过密度泛函理论(DFT)讨论了[EMIM][OAc]、尿素和壳聚糖之间的氢键相互作用.

图1 甲壳素晶体表面在[AMIM][Br]中的溶解过程(500 K), 红色圆球代表 Br^- , 蓝色小棍代表 AMIM^+ . 时间为24 ns (a), 25 ns (b), 50 ns (c)^[42] (网络版彩图)

Figure 1 Dissolution process for the surface of chitin crystal in [AMIM][Br] showing Br^- (red spheres) and AMIM^+ (blue sticks) near the chains. Time=24 ns (a), 25 ns (b), and 50 ns (c) at 500 K^[42] (color online).

图2 120℃下壳聚糖的溶解度和离子液体 β 参数之间的线性关系^[30]

Figure 2 The linear correlation between solubility of chitosan at 120℃ and β parameter of the ILs investigated [30].

用, [EMIM][OAc]的醋酸根阴离子和尿素的氢原子、氮原子以及壳二糖的氧原子、酰胺基和羟基形成了强烈的氢键作用. 总之, 离子液体对甲壳素和壳聚糖的溶解机理与离子液体对纤维素的溶解机理类似, 都是通过破坏分子内和分子间的氢键网络使其溶解.

水和醇类是甲壳素和壳聚糖的非溶剂, 而溶解使用的大多离子液体和水或醇具有良好的互溶性, 因此甲壳素和壳聚糖的再生一般是在溶液中加入水或醇类等反溶剂^[19,32]. 甲壳素和壳聚糖在溶解过程中, 氢键网络经过破坏, 在再生过程中氢键网络发生不完全的重构, 结晶度较初始原料低^[2,27,30]. 离子液体能够通过减压蒸馏和干燥过程进行纯化以便再次利用, 但是分离纯化步骤会增加能耗, 为离子液体的回收和工业化应用增加了困难. 在最新的研究中, 压缩CO₂可以作为反溶剂使溶解在醋酸盐离子液体中的壳聚糖沉淀出来, 这种方法环境友好, 与反溶剂相比具有后处理简单的优势^[28].

3 甲壳素和壳聚糖在离子液体中的材料化

3.1 纤维

甲壳素纤维和壳聚糖纤维具有优良的生物相容

性、生物可降解性、抗菌性以及良好的吸湿保湿性等性能, 在医用和纺织领域具有良好的发展前景. 以甲壳素和壳聚糖的离子液体均相溶液进行纺丝还停留在实验室阶段. Rogers研究组^[25,44]以[EMIM][OAc]从贝壳中直接提取高纯度、高分子量的甲壳素, 并且能够通过干喷湿纺法以及静电纺丝法制备出甲壳素纤维. Li等^[45]以[Gly][Cl]/水作为壳聚糖的溶剂制备纺丝液, 通过湿法纺丝制备了表面光滑的壳聚糖纤维, 其断裂强度高达3.77 cN/dtex, 远高于由醋酸体系制备的壳聚糖纤维(0.86 cN/dtex).

离子液体对多种天然高分子和合成高分子具有溶解作用, 因此可以制备复合纤维. Mundsinger等^[46]以1-乙基-3-甲基咪唑丙酸盐([EMIM][OPr])为溶剂, 制备了甲壳素/纤维素纺丝液, 通过连续湿法纺丝制备了复丝纤维, 纤维断面和表面的形貌如图3所示. 和纯纤维素纤维相比, 甲壳素/纤维素纤维具有更高的保水能力. Shamshina等^[47]以[EMIM][OAc]为虾壳甲壳素和微晶纤维素(MCC, DP 270)的共同溶剂, 通过静电纺丝制备了纳米毡, 最佳的纺丝液黏度介于380和900 cP之间. 纳米纤维的成功制备对甲壳素和MCC的配比有严格的要求(介于9/1和6/4之间). 和纯的虾壳甲壳素提取液制备的纳米毡相比, 甲壳素/MCC复合纳米毡(7/3)的硬度提高了两倍, 弹性模量提高了三倍. 此外, 他们还将甲壳素和聚乳酸(PLA, $M_w=700,000$)共同溶解在[EMIM][OAc], 通过湿法纺丝制备了甲壳素/PLA复合纤维. 甲壳素的含量为1.75 wt%时, PLA的用量需要控制在1:0.1和1:0.3 (甲壳素:PLA)之间才能得到均匀的复合纤维^[48]. Shamshina等^[49]在虾壳甲壳素/[EMIM][OAc]中加入海藻酸, 采用饱和碳酸钙溶液(0.13 g CaCO₃/10 L水)作为凝固浴, 通过干湿法纺丝制备了甲壳素/海藻酸钙复合纤维, 强度和吸水性均满足伤口敷料的需要, 他们还以大鼠为模型, 验证了复合纤维作为伤口敷料的可行性. Park等^[50]以[EMIM][OAc]为溶剂, 通过静电纺丝的方法制备了壳聚糖/纤维素复合纤维, 改善了壳聚糖/[EMIM][OAc]体系不能进行静电纺丝的缺陷, 这种具有抗菌作用的复合纤维在伤口敷料领域具有潜在的应用. Ma等^[51]以[Gly][Cl]和[BMIM][Cl]二元离子液体体系用于壳聚糖和纤维素的溶解, 通过干-湿法纺丝制备了壳聚糖/纤维素复合纤维, 表现出优越的机械性能, 拉伸强度为4.63 cN/dtex.

图3 甲壳素/纤维素纤维的断面(a)和表面(b)的SEM图像, 纺丝液浓度为8 wt%, 溶剂为[EMIM][OPr]^[46]

Figure 3 SEM images of a chitin/cellulose (25/75) blend fiber breakage (a) and surface (b) spun from 8 wt% biopolymer spinning dopes in [EMIM][OPr]^[46].

3.2 凝胶材料

凝胶是具有三维网络结构的高分子材料, 以空气作为分散介质时为气凝胶(aerogel), 以水作为分散介质时为水凝胶(hydrogel), 以离子液体作为分散介质时为离子液体凝胶(ionogel)。以甲壳素/壳聚糖为原材料制备的凝胶兼具甲壳素/壳聚糖和凝胶的优点, 广泛应用在环境、医用、能源等领域。

气凝胶具有密度低、比表面积大、孔隙率高、粒径小、传热系数低等特点。目前从离子液体中制备甲壳素或壳聚糖气凝胶的研究还处于起步阶段。Silva等^[52]以[BMIM][OAc]溶解甲壳素, 以乙醇为反溶剂实现了甲壳素的再生, 结合了超临界CO₂技术制备了甲壳素多孔气凝胶材料, N₂吸附结果表明孔径介于2~50 nm, 属于介孔材料。Santos-López等^[53]分别以[BMIM][OAc]和[EMIM][OAc]为壳聚糖的溶剂, 通过反溶剂蒸汽扩散得到再生的离子液体凝胶。他们考察了离子液体种类和反溶剂对壳聚糖再生的影响, 当采用乙醇为反溶剂时, 从两种离子液体中均能得到凝胶, 而当采用水作为反溶剂时, 壳聚糖/[EMIM][OAc]体系得到了强度很弱的凝胶, 壳聚糖/[BMIM][OAc]体系则不能得到凝胶。离子液体凝胶经过液相置换和超临界CO₂干燥制备了壳聚糖气凝胶, 如图4所示。气凝胶的比表面积高于350 m²/g, 能够吸收3~6倍的水。

水凝胶能够吸收大量的水分发生溶胀, 并且溶胀达到平衡后还能保持其原有结构不被溶解, 良好的溶胀性和吸附性使其在水处理和生物医用等领域具有广阔的应用前景。Ren等^[54]以氨基酸离子液体(AAIL)的水溶液作为壳聚糖的溶剂, 经过Tween-80和真空泵油的乳化作用形成了壳聚糖-AAIL凝胶, 可用于Pb²⁺的吸附, 采用谷氨酸盐酸盐离子液体制备的凝胶吸附剂

图4 从壳聚糖/[EMIM][OAc]溶液(a)和壳聚糖/[BMIM][OAc]溶液(b)制备的离子液体凝胶、有机凝胶和气凝胶^[53] (网络版彩图)

Figure 4 Materials formed from the chitosan solutions. (a) [EMIM][OAc] and (b) [BMIM][OAc]. From left to right: ionogel, acetogel and aerogel^[53] (color online).

具有最好的吸附效果(149.25 mg/g)。Li等^[55]将壳聚糖/纤维素/[EMIM][OAc]均相溶液经过注射器挤出到乙醇中制备了壳聚糖/纤维素水凝胶球, 可以从水体系中吸附刚果红染料, 最大吸附量为40 mg/g, 吸附等温线数据表明吸附符合Langmuir模型。Liu等^[56]以[BMIM][Cl]作为壳聚糖和纤维素的共同溶剂, 一步法制备磁性壳聚糖/纤维素水凝胶微球, 壳聚糖既可以稳定Fe₃O₄避免其团聚, 含有的氨基官能团又可以用于重金属离子的去除。纤维素可以提高微球的机械性能以及在酸性环境下的稳定性。此水凝胶微球可用于Cu²⁺、Fe²⁺和Pb²⁺等多种重金属离子的吸附, 如图5所示。此外, 葡萄糖氧化酶能够通过戊二醛成功固定在此复合微球上, 和游离酶相比, 固定化酶具有更高的热稳定性、更宽的最适pH范围和更好的储存稳定性^[57]。Silva等^[58]将壳聚糖和蚕丝溶解在[BMIM][OAc]中制备了壳聚糖/蚕丝水凝胶, ESEM表明水凝胶具有均匀的宏观结构, 没有发生相分离。人真皮成纤维细胞在水凝胶上的体外培养实验表明这种水凝胶为细胞的黏附和生长提供了良好的环境, 有望用于皮肤组织工程领域。Nunes等^[33]将壳聚糖和硫酸软骨素分别溶解于[HMIM][HSO₄]中, 混合溶液经过乙醇再生、去离子水置换等步骤制备了无细胞毒性的壳聚糖/硫酸软骨素水凝胶, 在pH 1.2~10的范围内具有良好的稳定性。

离子液体凝胶作为一种新型的凝胶材料, 不仅保留了离子液体原有的性质, 还解决了离子液体泄露的问题, 可应用于锂离子电池、染料敏化太阳能电池、双层电容器等能源领域。Takegawa等^[59]将甲壳素和纤维素分别溶解在[AMIM][Br]和[BMIM][Cl]中, 两种溶液在100℃下混合得到均相溶液, 室温下放置4天经过吸水可以形成甲壳素/纤维素复合凝胶。Yamazaki等^[20]将甲壳素/[AMIM][Br]溶液和纤维素/[BMIM][Cl]溶液

图5 磁性壳聚糖-纤维素水凝胶微球的制备以及其对重金属的吸附^[56] (网络版彩图)

Figure 5 The scheme of the preparation of magnetic chitosan-cellulose hydrogel microspheres and adsorption of heavy metals ^[56] (color online).

混合后在玻璃板上浇注制备了厚度约为1.1 mm的杂化凝胶, 其中纤维素、甲壳素、[AMIM][Br]、[BMIM][Cl]和水的含量分别为2.6%、0.8%、16%、10%和70.6%。通过硫酸溶液浸泡得到的酸性纤维素-甲壳素杂化凝胶电解质可用于双层电容器(EDLC), 比电容为162 F/g, 在5000 mA/g的高电流密度下经过100000次循环后仍然保留了80%的放电容量。Kimura等^[60]以⁶⁰Co γ 射线对壳聚糖/纤维素的[EMIM][OAc]溶液进行电离辐射, 原位交联制备了复合凝胶, 在[EMIM][OAc]中充分溶胀的凝胶具有3.3 mS/cm²的电子电导率, 有望应用于柔性制动器。Trivedi等^[61]在壳聚糖/琼脂糖/[BMIM][Cl]均相溶液中加入硝酸银溶液, 100℃下搅拌6 h下原位形成氧化银纳米粒子(Ag NPs), 壳聚糖和琼脂起到了还原剂和稳定剂的作用。将溶液冷却至室温得到了离子液体凝胶(Ag NPs-AG-CH), SEM表明Ag Nps具有球形结构, 均匀地分散在凝胶中, TEM表明Ag NPs的尺寸为10~20 nm, XRD证明了Ag₂O的晶体结构如图6所示。此外, 离子液体凝胶具有很高的导电性(0.675 mS/cm), 在准固体染料敏化太阳能电池、制动器、传感器等多种领域具有潜在的应用。

3.3 膜材料

甲壳素和壳聚糖不仅来源广泛、无毒无害, 具有生物相容性, 还具有良好的成膜性和一定的抗菌性。King等^[62]将甲壳素/[BMIM][OAc]溶液通过流延法制备了甲壳素膜, 甲壳素的来源、含量以及干燥方法均会影响膜的强度、孔隙度以及吸水性。Chakravarty等^[63]以[EMIM][OAc]为甲壳素的溶剂制备了甲壳素膜, 冷冻干燥处理能够得到高度多孔结构。结果同样表明干燥方法和甲壳素浓度对膜的力学性能、孔隙度和吸水性等性质有很大影响。他们还确定了经验模型用

图6 Ag NPs-AG-CH离子液体凝胶的SEM谱图(a, b)、TEM谱图(c)和XRD谱图(d)^[61] (网络版彩图)

Figure 6 SEM (a, b) and TEM (c) images of Ag NPs-AG-CH composite, and comparison of XRD patterns of AG-CH and Ag NPs-AG-CH composite (d) ^[61] (color online).

以预测膜的拉伸强度等性质。Stefanescu等^[64]将壳聚糖/纤维素/[BMIM][OAc]溶液铺展在平板上, 通过甲醇/水的凝固浴作用制备复合膜。壳聚糖酰胺结构的羰基振动峰(1659 cm⁻¹)向低频发生移动(1640 cm⁻¹), 说明壳聚糖的羰基和纤维素产生了氢键作用; 而-NH的弯曲振动吸收峰(1597 cm⁻¹)在复合膜中消失, 说明-NH和纤维素也形成了氢键从而向高频移动, 和羰基的吸收峰发生了重叠。SEM表明复合膜具有均匀结构, 没有发生相分离。

甲壳素和壳聚糖在生物医用领域具有重要的应用。Oh等^[65]制备了甲壳素/多巴胺复合膜, 他们首先将甲壳素和多巴胺共同加入到[EMIM][OAc]中, 100℃下搅拌6 h形成溶液, 然后将溶液倒入模具中, 并在150℃下热处理15 min使多巴胺氧化, 在室温下保持一天形成凝胶, 最后通过乙醇和水的洗涤以及烘箱干燥得到

甲壳素/多巴胺复合膜. 甲壳素/多巴胺复合膜改善了单一甲壳素在湿润环境下力学性能较差这一缺点, 多巴胺的氧化导致疏水类黑色素结构的形成和甲壳素分子链之间的交联, 在PBS溶液浸泡六周后纯甲壳素膜和甲壳素/多巴胺复合膜的极限抗拉强度分别为 12 ± 1.5 和 29.4 ± 4.2 MPa, 复合膜的强度和人体韧带相匹配. Tran等^[66]以[BMIM][Cl]为壳聚糖、纤维素和角蛋白的溶剂, 从而制备了一元、二元或三元的膜材料. 壳聚糖或纤维素的引入均能提高膜的力学性能, 如纤维素/角蛋白复合膜中纤维素含量分别为15%和60%时, 复合膜的抗拉强度分别为9和37 MPa. 由于角蛋白对环丙沙星的释放慢于壳聚糖和纤维素, 所以能够通过控制角蛋白在复合材料中的含量控制对环丙沙星的释放速率. 壳聚糖/纤维素/角蛋白三元复合材料([CEL/CS+KER])结合了纤维素的高力学性能、壳聚糖的止血和杀菌性以及角蛋白的药物控释性, 作为高性能绷带能够用于治疗糖尿病患者的慢性溃疡伤口. Fu等^[67]以[AMIM][Cl]/[Gly][Cl] (9/1, w/w)二元离子液体体系作为壳聚糖和纤维素的共同溶剂, 制备了壳聚糖/纤维素共混膜. 共混膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有抗菌效果, 可用作杀菌材料.

随着膜分离技术的迅猛发展, 以天然高分子作为分离膜材料的开发利用受到当前研究的追捧. Ma等^[68]通过[EMIM][OAc]对甲壳素/纤维素的溶解制备了高通量的纳米纤维复合膜, 其中甲壳素/纤维素作为复合膜的隔层, 聚丙烯腈(PAN)纤维支架作为中层, 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)无纺毡作为底层的支撑. 他们以油/水乳剂作为船底污水的模型考察了复合膜的超滤性能, 和商业化的PAN 10超滤膜相比, 复合膜的渗透通量提高了5~10倍.

含有镧系元素的聚合物基质发光膜具有很多独特的性质, 如窄带发射、stokes位移大、透明性和加工性好等, 在传感、光电设备等领域具有潜在的应用价值, 成为近年来国内外的热点研究课题. Yang等^[69]以羧基功能化的离子液体/水为壳聚糖的溶剂, 通过包埋发光的铕(III)/纳米黏土复合材料制备了柔韧、透明的自支撑壳聚糖发光膜(HN@CS-IL), 羧基功能化离子液体不仅具有溶解壳聚糖的作用, 还可以提高发光膜的发光效率. 三乙胺蒸汽能够大幅度提高发光膜的发光强度, 而氯化氢蒸汽则具有猝灭作用, 从而能够用于蒸汽敏感的发光传感器, 如图7所示.

图7 (A) HN@CS-IL和三乙胺蒸汽接触前(a)、接触后(b)以及和氯化氢蒸汽接触后(c)的照片和360 nm激发的发射光谱; (B) 盐酸-三乙胺蒸汽循环下HN@CS-IL在612 nm的发光强度^[69] (网络版彩图)

Figure 7 (A) Photographs (inset) and emission spectra by 360 nm UV excitation of HN@CS-IL before (a) and after exposure to Et₃N (b) and HCl (c); (B) response of luminescent intensity of HN@CS-IL at 612 nm during HCl-Et₃N exposure cycles ^[69] (color online).

4 甲壳素和壳聚糖在离子液体中的衍生化

甲壳素和壳聚糖分子链上存在大量的羟基和氨基官能团, 从而能够对其进行化学修饰, 改善其性能, 扩展其应用. 但是由于溶解性的限制, 大多数化学反应在非均相条件下进行, 产物的产率较低、耗时较长^[70]. 所以甲壳素和壳聚糖的离子液体均相体系对化学改性具有重要意义.

4.1 酰化反应

甲壳素和壳聚糖的酰化反应是衍生化中最常见的化学反应. 甲壳素的羟基以及壳聚糖的羟基和氨基可

以为酰化反应提供反应位点, 通过与酰氯或酸酐反应, 所得产物的溶解性大为改善, 并能扩展甲壳素和壳聚糖的理化性能. Mine等^[71]以乙酸酐作为酰化试剂, 在甲壳素/[AMIM][Br]均相溶液中制备了甲壳素的乙酰化产物, 当乙酸酐用量为甲壳素重复单元的20当量, 反应温度为100℃时, 获得了最大的取代度(1.86), 并且能够溶解在二甲基亚砜(DMSO)中, 反应机理如图8所示. Hirayama等^[72]将甲壳素溶解在[AMIM][Br]中, 分别以吡啶和*N,N*-二甲基-4-氨基吡啶作为碱和催化剂, 以月桂酰氯为酰化试剂合成了月桂酸甲壳素酯, 他们还合成了己酸甲壳素酯、辛酸甲壳素酯、十四酸甲壳素酯和硬脂酸甲壳素酯, 所得产物均可溶于CDCl₃/CF₃-COOH混合溶剂, 可以通过¹H NMR进行结构分析. Yamamoto等^[73]在甲壳素/[AMIM][Br]溶液中通过溴丙酰溴的酰化作用合成了甲壳素大分子引发剂, 用于后续引发苯乙烯的ATRP接枝聚合. 当溴丙酰溴的用量为甲壳素重复单元的20和30倍时, 大分子引发剂能够溶于DMSO, ¹H NMR结果表明取代度分别为1.66和1.86.

Liu等^[31]以乙酰氯、丁二酸酐、辛酰氯以及马来酸酐为酰化试剂, 在壳聚糖/[AMIM][Cl]均相溶液中均能实现壳聚糖的乙酰化反应, [AMIM][Cl]离子液体经过沉淀、旋蒸和提纯的过程后可以重复利用. 张惠欣等^[74]以4%的1-乙酰基-3-甲基咪唑氯盐([AcMIM][Cl])水溶液作为壳聚糖的均相反应介质, 以马来酸酐为酰化试剂合成了马来酰化壳聚糖, 并通过静态阻垢法研究了其阻垢性能, 当用量为20 mg/L时, 对碳酸钙的阻垢率达90%. 梁升等^[75]在壳聚糖/[Gly][Cl]/水均相溶液中以丁二酸酐为酰化试剂制备了丁二酰化壳聚糖, 在最佳实验条件下取代度达到了90%以上, 丁二酰基的引入削弱了壳聚糖分子内和分子间的氢键作用, 产物的水溶性大大提高. Zhao等^[76]在壳聚糖的[EMIM][OAc]/[BMIM][BF₄]混合离子液体体系中, 以长链的棕榈酸甲酯为酯基供体, 脂肪酶(Novozym 435)为催化剂, 通过转酯化反应合成了壳聚糖棕榈酸酯, 反应选择性地发生在6-OH. [EMIM][OAc]/[BMIM][BF₄]混合离子液体体系既能较好地溶解壳聚糖, 又能较好地维持脂肪酶的催化活性, 比单一的离子液体更适合用于转酯化反应的介质. Wang等^[77]在壳聚糖/[BSMIM][CF₃SO₃]/水溶液中, 以具有抗菌性和抗氧化性的富马单甲酯修饰壳聚糖, DPPH自由基清除实验表明酰化产物的抗氧化性较壳聚糖有所提高.

图8 α -甲壳素和乙酸酐在[AMIM][Br]中的酰化反应^[71]

Figure 8 Acetylation of α -chitin using acetic anhydride in [AMIM][Br]^[71].

4.2 接枝共聚

在壳聚糖分子链上引入脂肪族聚酯可以结合壳聚糖和聚酯的优势, 扩展了壳聚糖作为功能性生物材料的应用. 韩小进等^[78]以[BMIM][Cl]和[BMIM][OAc]为壳聚糖的均相介质, 或以二甲基亚砜为非均相介质, 研究了壳聚糖和L-丙交酯的接枝共聚, 结果表明, 均相反应能够缩短反应时间, 具有更高的反应效率, 并且产物的热稳定性要高于非均相接枝产物. Ge等^[79]在壳聚糖/[AMIM][Cl]溶液中同样合成了壳聚糖和L-丙交酯的接枝共聚产物(CS-g-PLA), 产物在水溶液中自组装成为14 nm的胶束, 对天然活性成分 β -胡萝卜素具有高效的增溶能力, 并且这种包埋作用有效提高了 β -胡萝卜素的抗氧化性, 如图9所示. Wang等^[80]以[EMIM][OAc]为溶剂, 在均相环境下以辛酸亚锡为催化剂制备了壳聚糖接枝聚己内酯共聚物(CS-g-PCL), 同样发现均相反应更有利于接枝共聚的发生, 聚己内酯的接枝含量最高可达630%, 共聚物的结构和组成能够通过反应条件和投料比进行控制. Yang等^[81]首先通过邻苯二甲酸酐保护壳聚糖的氨基, 在[BMIM][OAc]中以辛酸亚锡催化己内酯的开环聚合, 最后利用水合肼脱去保护基团, 合成了保留氨基的壳聚糖接枝聚己内酯共聚物, 氨基的保留有利于保持壳聚糖的生物活性和阳离子聚合物性质. 刘丹慧等^[82]首先以2-溴异丁酰溴为反应试剂合成壳聚糖大分子引发剂, 并在[BMIM][Cl]均相环境中通过电子活化再生原子转移自由基聚合(AGET ATRP)的方法引发单体甲基丙烯酸酯氧乙基三甲基氯化铵(DMC)接枝聚合, 成功合成了壳聚糖季铵盐产物, 对织物具有优良的抗菌性能, 并优于未改性的壳聚糖.

和以上报道中采用单体进行聚合不同, Chen等^[83]将聚乙烯亚胺大分子链嫁接到壳聚糖分子链上. 他们从壳聚糖/[BMIM][OAc]均相溶液出发, 以*N,N'*-羰基二咪唑(CDI)为偶联剂, 制备了壳聚糖和聚乙烯亚胺的接枝产物(CS-g-PEI). 和壳聚糖相比, CS-g-PEI对pDNA

图9 (a) 在[AMIM][Cl]中CS-g-PLA的制备; (b) 负载β-胡萝卜素的CS-g-PLA胶束; (c) 空白胶束和负载β-胡萝卜素胶束的外观^[79] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Synthesis of CS-g-PLA in ionic liquid [AMIM][Cl]; (b) the formation of β-C/M; (c) appearance of blank micelles and β-C/M^[79] (color online).

具有更高的亲和性, 动态光散射(DLS)实验表明CS-g-PEI/pDNA具有适合细胞转染的粒径和ζ电势. Chen等^[84]首先将壳聚糖溶解在1-磺丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐([BSMIM][CF₃SO₃])/水溶液中, 加入具有亲水性侧羟基的水溶性聚酒石酸丁二醇酯(PBT), 并以1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺(EDC)作为脱水剂, 将壳聚糖的氨基和PBT的链端羧基发生偶联反应, 得到了壳聚糖的脂肪族聚酯接枝产物CS-g-PBT, 如图10所示, PBT的侧羟基可以和壳聚糖的氨基、羟基形成氢键, 并破坏了壳聚糖自身的分子内和分子间氢键, 从而大幅度提升了水溶性.

4.3 化学交联

化学交联反应能够形成三维的空间网络结构, 从而增强甲壳素/壳聚糖的力学强度, 如壳聚糖可以通过双官能的醛、酸酐、环氧化物等进行交联. 在离子液体中进行化学交联的研究较少. Kimura等^[85]通过γ射线辐照甲壳素/[BMIM][Cl]溶液制备甲壳素凝胶, 凝胶分数随辐射剂量的增大而增加, 在60 kGy的辐射强度下达到最高(86%), 继续增大辐射剂量, 凝胶分数反而呈现降低趋势, 这可能是因为甲壳素在高剂量的辐射下发生了降解. Guyomard-Lack等^[86]研究了戊二醛对[EMIM][OAc]中壳聚糖的原位交联, 红外光谱表明在离子液体中戊二醛对壳聚糖的交联和在水溶液中类似, 都是通过壳聚糖氨基和戊二醛醛基之间形成亚胺

图10 壳聚糖的脂肪族聚酯产物CS-g-PBT的制备^[84]
Figure 10 Synthesis procedure of CS-g-PBT^[84].

键, 制备的离子液体凝胶有望作为凝胶电解质应用于生物传感器等领域. Zhou等^[87]在[AMIM][Cl]中以壳聚糖和含醛基的氧化纤维素进行交联, 如图11所示. 酸性离子液体1-磺丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([SMIM][HSO₄])对反应具有催化作用, 这可能是由于[SMIM][HSO₄]的加入增强了壳聚糖的亲核性. SEM表明制备的壳聚糖/纤维素膜具有光滑紧密的结构, 并且对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出抗菌性能.

氨基化合物能够在室温下和CO₂形成氨基甲酸盐, 升温条件下即可释放CO₂, 即CO₂能够实现氨基化合物的可逆交联和解交联. Xie等^[19]将甲壳素/[BMIM][Cl]溶液和壳聚糖/[BMIM][Cl]溶液用于CO₂的可逆固定和释放, 如图12所示. [BMIM][Cl]溶剂和壳聚糖粉末几乎不能吸收CO₂, 10%的壳聚糖溶液和甲壳素溶液的对CO₂的固定效率(CO₂摩尔数/离子液体摩尔数)在平衡时分别为8.1%和3.8%. 根据理论吸附量推测甲壳素溶液对CO₂的吸收是通过物理溶解实现的, 而壳聚糖溶液是通过物理溶解和氨基的化学固定两种方式实现的. Sun等^[29]将甲壳素/[BMIM][OAc]溶液和壳聚糖/[BMIM][OAc]溶液用于CO₂的捕获, 也证实了这一推测. 但是, Mezzetta等^[88]在壳聚糖/[BMIM][OAc]中通入高压的CO₂ (40~100 bar), 在高温条件下(150~180 °C)得到了通过脲基交联的壳聚糖, 提供了一种安全的壳聚糖交联策略, 如图13所示. 他们认为[BMIM][OAc]不仅为交联反应提供了均相环境, 还对反应具有催化作用.

4.4 降解

甲壳素和壳聚糖经降解得到的低聚糖和单糖不仅

图 11 氧化纤维素和壳聚糖之间的交联反应^[87]

Figure 11 Crosslinking reaction between oxycellulose and chitosan [87].

图 12 CO₂和壳聚糖氨基的可逆共价反应^[19]

Figure 12 Reversible covalent chemistry between CO₂ and amines linked to the chitosan polymer chain [19].

图 13 以脲基交联壳聚糖的反应历程^[88] (网络版彩图)

Figure 13 Synthesis of ureido cross-linked chitosan [88] (color online).

可以溶于水,而且还具有独特的生理活性和物化性质,因此,它们的降解受到了广泛关注.例如,Zhang等^[89]以[BMIM][Cl]或[BMIM][Br]作为壳聚糖的溶剂,在浓盐酸的催化作用下可以实现壳聚糖的降解,总还原糖(TRS)的产率可以达到60%.

酶降解法可以在温和环境下进行,但是存在降解速率慢、生产周期长、价格昂贵的缺点. Husson等^[90]以离子液体[EMIM][OAc]对甲壳素进行预处理以提高选择性和酶解性能,来源于*Trichoderma viride*和*Streptomyces griseus*的甲壳素酶酶解甲壳素后分别得到了 185.0 ± 4.0 mg/g的N-乙酰氨基葡萄糖(40°C, 48 h)和

667.6 ± 20.71 mg/g的N,N'-二乙酰壳二糖(40°C, 24 h). Li等^[91]以来源于*Streptomyces albolongus* ATCC 27414的甲壳素酶对[EMIM][OAc]预处理的甲壳素进行酶解,48 h后制备了175.62 mg/g的N-乙酰氨基葡萄糖和341.70 mg/g的N,N'-二乙酰壳二糖. 预处理的甲壳素具有更为蓬松的微观结构,结晶度降低,增大了酶和底物的接触面积,有利于酶解的顺利进行. 刘坤等^[92]将壳聚糖溶解在甘氨酸四氟硼酸盐([Gly][BF₄])中,采用纤维素酶对壳聚糖进行降解. [Gly][BF₄]能够有效破坏壳聚糖中的氢键,从而增加了纤维素酶对壳聚糖的可及性. 降解产物的平均相对分子质量为2000左右(50°C, 3 h),具有良好的水溶性. Yuan等^[93]使用淀粉酶酶解溶解于[Gly][BF₄]/水体系中的壳聚糖以制备壳寡糖,壳寡糖产物对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌表现出优越的抗菌性能. [Gly][BF₄]不仅对壳聚糖具有良好的溶解性,并且对淀粉酶也具有很好的生物相容性. [Gly][BF₄]从产品中的分离很容易实现,从而能够多次重复利用.

微波辐射作为一种环境友好的方法可以显著提高反应速率^[94]. Chen等^[95]以[AMIM][Cl]/[HMIM][Cl](9/1, m/m)作为壳聚糖的溶剂,以磺酸功能化的离子液体为催化剂,结合微波辐射法在均相体系中水解壳聚糖,结果表明以HSO₄⁻为阴离子的离子液体最适宜壳聚糖的降解,在微波辐射120 s后的总还原糖产率达92%,黏均分子量从最初的560000降至450.

过氧化氢能够在非均相和均相条件下对壳聚糖进行氧化降解. 但是非均相条件下H₂O₂的渗入速度慢,反应的可及度较小,反应不均匀,而均相条件下壳聚糖的分子内和分子间氢键发生断裂,氧化作用位点增多,降解反应均匀. 单丽娟等^[96]通过H₂O₂氧化降解溶解于[Gly][Cl]/水溶液的壳聚糖,并考察了反应时间、反应温度和H₂O₂用量的影响,在最佳反应条件下甲壳低聚糖的收率达76%,黏均分子量为2005. 吴长春等^[97]以磺酸功能化离子液体3-甲基-1-(4-磺酸-丁基)-3H-咪唑硫酸氢盐([MIMBS][HSO₄])的水溶液作为壳聚糖的均相介质,采用H₂O₂进行了壳聚糖的氧化降解反应,制备了相对分子质量较低的甲壳低聚糖.

4.5 席夫碱反应

壳聚糖的氨基能够和醛酮进行席夫碱反应,生成相应的醛酮亚胺多糖. Hua等^[98]从壳聚糖/[BMIM][Cl]

均相溶液出发, 向其中加入铃兰醛/DMF溶液, 反应 24 h 后制备了壳聚糖和铃兰醛的席夫碱产物, 产率高达 95%, 这种壳聚糖的席夫碱衍生物在普通有机溶剂中具有良好的溶解性, 从而允许进一步的功能化改性, 如图 14 所示. 他们在壳聚糖-铃兰醛上修饰了温敏性的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAm), 在室温和中性 pH 环境下自组装形成了粒径为 142 ± 60 nm 的核壳纳米载体, 不溶于水的壳聚糖-铃兰醛为核, 水溶性的 PNIPAm 形成壳层. 在模拟细胞核内体或溶酶体环境下 ($T=37^\circ\text{C}$, $\text{pH}=4.5$), 壳聚糖-铃兰醛的席夫碱发生水解, 纳米载体逐渐解离, 铃兰醛逐渐释放, PNIPAm 发生亲水向疏水的转变, 壳聚糖的氨基发生质子化, 从而形成核壳结构反转的胶束, 并且胶束尺寸大幅度降低 (8 ± 3 nm). 这种基于壳聚糖的席夫碱结构为疏水性药物的静脉给药提供了一种可行的思路. 刘蒲等^[99]将壳聚糖溶解在 [BMIM][Cl] 中, 将水杨醛滴加到壳聚糖溶液中反应, 制备了壳聚糖和水杨醛的希夫碱产物, 在最佳反应条件下产物的取代度可达 29.2%. 李克让等^[100]在壳聚糖/[BMIM][Cl] 均相体系中制备了取代度为 16.3% 的壳聚糖磷酸吡哆醛希夫碱衍生物, 在生物医用领域具有潜在应用.

5 总结与展望

本文综述了离子液体对甲壳素和壳聚糖的溶解性

图 14 PNIPAm-CS-铃兰醛共聚物的制备途径^[98]

Figure 14 Synthetic route for obtaining PNIPAm-CS-lilial conjugated copolymer^[98].

能, 均相体系中纤维、膜、凝胶等材料的制备, 以及甲壳素和壳聚糖在离子液体介质中的衍生化反应. 离子液体作为一种绿色介质在甲壳素和壳聚糖材料化和衍生化领域显示出独特的优势, 但是从实验室走向工业化还有以下 3 个关键问题尚需解决: (1) 离子液体的阴、阳离子结构对甲壳素/壳聚糖分子内或分子间氢键的破坏机制还需要进行系统的研究; (2) 多数离子液体存在黏度高、熔点高、成本高、吸湿性强、分离纯化困难等问题, 开发成本更为低廉、溶解性能更为优良、后处理简单便于重复利用的离子液体仍然是今后研究的重点; (3) 离子液体的毒性以及其对人体和环境的影响亟待研究.

参考文献

- Rinaudo M. *Prog Polym Sci*, 2006, 31: 603–632
- Wu Y, Sasaki T, Irie S, Sakurai K. *Polymer*, 2008, 49: 2321–2327
- Hu X, Du Y, Tang Y, Wang Q, Feng T, Yang J, Kennedy JF. *Carbohydr Polym*, 2007, 70: 451–458
- Einbu A, Naess SN, Elgsaeter A, Vårum KM. *Biomacromolecules*, 2004, 5: 2048–2054
- Poirier M, Charlet G. *Carbohydr Polym*, 2002, 50: 363–370
- Min BM, Lee SW, Lim JN, You Y, Lee TS, Kang PH, Park WH. *Polymer*, 2004, 45: 7137–7142
- Nishi N, Noguchi J, Tokura S, Shiota H. *Polym J*, 1979, 11: 27–32
- Tamura H, Nagahama H, Tokura S. *Cellulose*, 2006, 13: 357–364
- Zhu HY, Fu YQ, Jiang R, Yao J, Xiao L, Zeng GM. *Bioresour Tech*, 2012, 105: 24–30
- Pillai CKS, Paul W, Sharma CP. *Prog Polym Sci*, 2009, 34: 641–678
- Duan J, Liang X, Cao Y, Wang S, Zhang L. *Macromolecules*, 2015, 48: 2706–2714
- Huang Y, Zhong Z, Duan B, Zhang L, Yang Z, Wang Y, Ye Q. *J Mater Chem B*, 2014, 2: 3427–3432
- Duan B, Zheng X, Xia Z, Fan X, Guo L, Liu J, Wang Y, Ye Q, Zhang L. *Angew Chem*, 2015, 127: 5241–5245
- Chang C, Chen S, Zhang L. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3865–3871
- Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4974–4975

- 16 Zhang S, Liu Y, Nie Y. *J Light Ind*, 2016, 31: 1–14 (in Chinese) [张锁江, 刘艳荣, 聂毅. 轻工学报, 2016, 31: 1–14]
- 17 Zakrzewska ME, Bogel-Lukasik E, Bogel-Lukasik R. *Energy Fuels*, 2010, 24: 737–745
- 18 Silva SS, Duarte ARC, Oliveira JM, Mano JF, Reis RL. *J Bioactive Compatible Polym*, 2013, 28: 481–491
- 19 Xie H, Zhang S, Li S. *Green Chem*, 2006, 8: 630–633
- 20 Yamazaki S, Takegawa A, Kaneko Y, Kadokawa J, Yamagata M, Ishikawa M. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 68–70
- 21 Wang WT, Zhu J, Wang XL, Huang Y, Wang YZ. *J Macromol Sci Part B*, 2010, 49: 528–541
- 22 Prasad K, Murakami M, Kaneko Y, Takada A, Nakamura Y, Kadokawa J. *Int J Biol Macromol*, 2009, 45: 221–225
- 23 Duan Y, Freyburger A, Kunz W, Zollfrank C. *Carbohydr Polym*, 2018, 192: 159–165
- 24 Zhou Y, Deng Y, Shang H. *Pap Pap Making*, 2009, 28: 40–43 (in Chinese) [周雅文, 邓宇, 尚海萍. 纸和造纸, 2009, 28: 40–43]
- 25 Qin Y, Lu X, Sun N, Rogers RD. *Green Chem*, 2010, 12: 968–971
- 26 Setoguchi T, Kato T, Yamamoto K, Kadokawa J. *Int J Biol Macromol*, 2012, 50: 861–864
- 27 Xiao W, Chen Q, Wu Y, Wu T, Dai L. *Carbohydr Polym*, 2011, 83: 233–238
- 28 Sun X, Xue Z, Mu T. *Green Chem*, 2014, 16: 2102–2106
- 29 Sun X, Huang C, Xue Z, Mu T. *Energy Fuels*, 2015, 29: 1923–1930
- 30 Chen Q, Xu A, Li Z, Wang J, Zhang S. *Green Chem*, 2011, 13: 3446–3452
- 31 Liu L, Zhou S, Wang B, Xu F, Sun R. *J Appl Polym Sci*, 2013, 129: 28–35
- 32 Duan X, Xu J, He B, Li J, Cheng C. *New Chem Mater*, 2011, 39: 56–59 (in Chinese) [段先泉, 徐纪刚, 何北海, 李军荣, 程春祖. 化工新型材料, 2011, 39: 56–59]
- 33 Nunes CS, Rufato KB, Souza PR, de Almeida EAMS, da Silva MJV, Scariot DB, Nakamura CV, Rosa FA, Martins AF, Muniz EC. *Carbohydr Polym*, 2017, 170: 99–106
- 34 Cho CW, Jeon YC, Pham TPT, Vijayaraghavan K, Yun YS. *Ecotoxicol Environ Safety*, 2008, 71: 166–171
- 35 Sashina ES, Kashirskii DA, Zaborski M, Jankowski S. *Russ J Gen Chem*, 2012, 82: 1994–1998
- 36 Taheri N, Abdolmaleki A, Fashandi H. *Carbohydr Polym*, 2018, 195: 413–419
- 37 Walther P, Ota A, Müller A, Hermanutz F, Gähr F, Buchmeiser MR. *Macromol Mater Eng*, 2016, 301: 1337–1344
- 38 Tolesa LD, Gupta BS, Lee MJ. *Int J Biol Macromol*, 2019, 130: 818–826
- 39 Liang S, Ji H, Li I, Yu S, Liu F, Xie C. *Polym Mater Sci Eng*, 2010, 26: 70–72 (in Chinese) [梁升, 纪欢欢, 李露, 于世涛, 刘福胜, 解从霞. 高分子材料科学与工程, 2010, 26: 70–72]
- 40 Li X, Zhao Q, Liao M, Li H, Zhou G. *Food Sci Technol*, 2015, 40: 242–247 (in Chinese) [李训碧, 赵钦, 廖明馨, 李贺, 周桂. 食品科技, 2015, 40: 242–247]
- 41 Tian TC, Xie CX, Li L, Wei QL, Yu ST, Zhang T. *Polym Degrad Stab*, 2016, 126: 17–21
- 42 Uto T, Idenoue S, Yamamoto K, Kadokawa JI. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 20669–20677
- 43 Li Q, Sun J, Zhuang L, Xu X, Sun Y, Wang G. *Carbohydr Polym*, 2018, 195: 288–297
- 44 Barber PS, Griggs CS, Bonner JR, Rogers RD. *Green Chem*, 2013, 15: 601–607
- 45 Li L, Yuan B, Liu S, Yu S, Xie C, Liu F, Guo X, Pei L, Zhang B. *J Mater Chem*, 2012, 22: 8585–8593
- 46 Mundsinger K, Müller A, Beyer R, Hermanutz F, Buchmeiser MR. *Carbohydr Polym*, 2015, 131: 34–40
- 47 Shamshina JL, Zavgorodnya O, Choudhary H, Frye B, Newbury N, Rogers RD. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 14713–14722
- 48 Shamshina JL, Zavgorodnya O, Berton P, Chhotaray PK, Choudhary H, Rogers RD. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 10241–10251
- 49 Shamshina JL, Gurau G, Block LE, Hansen LK, Dingee C, Walters A, Rogers RD. *J Mater Chem B*, 2014, 2: 3924–3936
- 50 Park TJ, Jung YJ, Choi SW, Park H, Kim H, Kim E, Lee SH, Kim JH. *Macromol Res*, 2011, 19: 213–215
- 51 Ma B, Zhang M, He C, Sun J. *Carbohydr Polym*, 2012, 88: 347–351
- 52 Silva SS, Duarte ARC, Carvalho AP, Mano JF, Reis RL. *Acta Biomater*, 2011, 7: 1166–1172
- 53 Santos-López G, Argüelles-Monal W, Carvajal-Millan E, López-Franco YL, Recillas-Mota MT, Lizardi-Mendoza J. *Polymers*, 2017, 9: 722
- 54 Ren H, Li B, Neckenig M, Wu D, Li Y, Ma Y, Li X, Zhang N. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 207: 737–746
- 55 Li M, Wang Z, Li B. *Desalination Water Treatment*, 2015, 158: 1–11
- 56 Liu Z, Wang H, Liu C, Jiang Y, Yu G, Mu X, Wang X. *Chem Commun*, 2012, 48: 7350–7352
- 57 Liu Z, Wang H, Li B, Liu C, Jiang Y, Yu G, Mu X. *J Mater Chem*, 2012, 22: 15085–15091

- 58 Silva SS, Santos TC, Cerqueira MT, Marques AP, Reys LL, Silva TH, Caridade SG, Mano JF, Reis RL. *Green Chem*, 2012, 14: 1463–1470
- 59 Takegawa A, Murakami M, Kaneko Y, Kadokawa J. *Carbohydr Polym*, 2010, 79: 85–90
- 60 Kimura A, Nagasawa N, Taguchi M. *Polym Degrad Stab*, 2019, 159: 133–138
- 61 Trivedi TJ, Rao KS, Kumar A. *Green Chem*, 2014, 16: 320–330
- 62 King C, Shamshina JL, Gurau G, Berton P, Khan NEAF, Rogers RD. *Green Chem*, 2017, 19: 117–126
- 63 Chakravarty J, Rabbi MF, Bach N, Chalivendra V, Yang CL, Brigham CJ. *Carbohydr Polym*, 2018, 198: 443–451
- 64 Stefanescu C, Daly WH, Negulescu II. *Carbohydr Polym*, 2012, 87: 435–443
- 65 Oh DX, Shin S, Lim C, Hwang DS. *Materials*, 2013, 6: 3826–3839
- 66 Tran CD, Mututuvvari TM. *Langmuir*, 2015, 31: 1516–1526
- 67 Fu R, Ji X, Ren Y, Wang G, Cheng B. *Fibers Polym*, 2017, 18: 852–858
- 68 Ma H, Hsiao BS, Chu B. *Polymer*, 2011, 52: 2594–2599
- 69 Yang D, Wang Y, He L, Li H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 19709–19715
- 70 Silva SS, Mano JF, Reis RL. *Green Chem*, 2016, 19: 1208–1220
- 71 Mine S, Izawa H, Kaneko Y, Kadokawa JI. *Carbohydr Res*, 2009, 344: 2263–2265
- 72 Hirayama H, Yoshida J, Yamamoto K, Kadokawa JI. *Carbohydr Polym*, 2018, 200: 567–571
- 73 Yamamoto K, Yoshida S, Mine S, Kadokawa J. *Polym Chem*, 2013, 4: 3384–3389
- 74 Zhang H, Ge L, Yi J, Zhou H, Feng L. *Chem Res Appl*, 2011, 23: 1595–1598 (in Chinese) [张惠欣, 葛丽环, 尹静, 周宏勇, 冯磊. 化学研究与应用, 2011, 23: 1595–1598]
- 75 Liang S, Li L, Yu ST, Liu F, Xie C. *J Chem Eng Chin Univ*, 2009, 23: 901–905 (in Chinese) [梁升, 李露, 于世涛, 刘福胜, 解从霞. 高校化学工程学报, 2009, 23: 901–905]
- 76 Zhao G, Lang X, Wang F, Li J, Li X. *Biochem Eng J*, 2017, 126: 24–29
- 77 Wang Z, Zheng L, Li C, Zhang D, Xiao Y, Guan G, Zhu W. *Carbohydr Polym*, 2015, 117: 973–979
- 78 Han X, Cheng C, Zhu Q, Wu C. *Polym Mater Sci Eng*, 2011, 27: 20–23 (in Chinese) [韩小进, 程春祖, 朱庆松, 武长城. 高分子材料科学与工程, 2011, 27: 20–23]
- 79 Ge W, Li D, Chen M, Wang X, Liu S, Sun R. *Carbohydr Polym*, 2015, 117: 169–176
- 80 Wang Z, Zheng L, Li C, Zhang D, Xiao Y, Guan G, Zhu W. *Carbohydr Polym*, 2013, 94: 505–510
- 81 Yang L, Zhang J, He J, Zhang J, Gan Z. *Polym Int*, 2015, 64: 1045–1052
- 82 Liu D, Lin D, Liu M. *New Chem Mater*, 2015, 43: 169–171 (in Chinese) [刘丹慧, 林春香, 刘明华. 化工新型材料, 2015, 43: 169–171]
- 83 Chen H, Cui S, Zhao Y, Zhang C, Zhang S, Peng X. *PLoS ONE*, 2015, 10: e0121817
- 84 Chen J, Zheng L, Chen X, Wang Z, Li C, Xiao Y, Guan G, Zhu W. *Int J Biol Macromol*, 2015, 74: 433–438
- 85 Kimura A, Nagasawa N, Shimada A, Taguchi M. *Radiat Phys Chem*, 2016, 124: 130–134
- 86 Guyomard-Lack A, Buchtová N, Humbert B, Le Bideau J. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 23947–23951
- 87 Zhou Y, Fan M, Luo X, Huang L, Chen L. *Carbohydr Polym*, 2014, 113: 108–114
- 88 Mezzetta A, Guazzelli L, Chiappe C. *Green Chem*, 2017, 19: 1235–1239
- 89 Zhang Z, Li C, Wang Q, Zhao ZK. *Carbohydr Polym*, 2009, 78: 685–689
- 90 Husson E, Hadad C, Huet G, Laclef S, Lesur D, Lambertyn V, Jamali A, Gottis S, Sarazin C, Nguyen Van Nhien A. *Green Chem*, 2017, 19: 4122–4131
- 91 Li J, Huang WC, Gao L, Sun J, Liu Z, Mao X. *Carbohydr Polymers*, 2019, 211: 329–335
- 92 Liu K, Li L, Yuan B, Yu S. *J Qingdao Univ Sci Technol (Nat Sci Ed)*, 2012, 33: 352–356 (in Chinese) [刘坤, 李露, 袁冰, 于世涛. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2012, 33: 352–356]
- 93 Yuan WL, Su CJ, Lei CM, Mou CY. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131: 41152
- 94 Xing R, Liu S, Yu H, Guo Z, Wang P, Li C, Li Z, Li P. *Carbohydr Res*, 2005, 340: 2150–2153
- 95 Chen Q, Xiao W, Zhou L, Wu T, Wu Y. *Polym Degrad Stab*, 2012, 97: 49–53
- 96 Shan L, Liu S, Li L, Yu S, Liu F, Xie C. *J Chem Eng Chin Univ*, 2010, 24: 980–984 (in Chinese) [单丽娟, 刘仕伟, 李露, 于世涛, 刘福胜, 解从霞. 高校化学工程学报, 2010, 24: 980–984]
- 97 Wu C, Zang H, Li D, Zhang M, Yu J, Cheng B. *Polym Mater Sci Eng*, 2014, 30: 75–79 (in Chinese) [吴长春, 臧洪俊, 李大庆, 张明川, 于建春,

- 程博闻. 高分子材料科学与工程, 2014, 30: 75–79]
- 98 Hua D, Jiang J, Kuang L, Jiang J, Zheng W, Liang H. *Macromolecules*, 2011, 44: 1298–1302
- 99 Liu P, Li K, Zhang S. *J Zhengzhou Univ (Eng Sci)*, 2013, 34: 49–53 (in Chinese) [刘蒲, 李克让, 张帅. 郑州大学学报(工学版), 2013, 34: 49–53]
- 100 00 Li KR, Xu M, Zhang S, Liu P. *CIESC J*, 2013, 64: 1499–1503 (in Chinese) [李克让, 徐民, 张帅, 刘蒲. 化工学报, 2013, 64: 1499–1503]

Dissolution, materialization and derivatization of chitin and chitosan in ionic liquids

Lihua Zhang¹, Junqin Wang¹, Mao Yang¹, Ni Ke¹, Bo Zhang¹, Haiou Wang¹, Qiang Zheng², Haibo Xie^{1*}

¹ Department of Polymeric Materials and Engineering, College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China

² Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

*Corresponding author (email: hbxiex@gzu.edu.cn)

Abstract: Chitin and chitosan are renewable biomass resources with macromolecular structures. Due to the strong intra- and inter-molecular hydrogen bonds, chitin and chitosan cannot be dissolved in water or traditional organic solvents, which tremendously limit their applications in many fields. Ionic liquid, as a novel green solvent, provides excellent solubility to chitin and chitosan. In this paper, the research progress on dissolution performance and dissolution mechanism of chitin and chitosan in ionic liquids is reviewed. Materials including fibers, films and gels created from the homogeneous solutions are summarized; meanwhile, the chemical derivatization of chitin and chitosan in ionic liquids are also discussed. Finally, the challenges and future development of ionic liquids in chitin and chitosan chemistry are proposed.

Keywords: chitin, chitosan, ionic liquid, dissolution, materialization, derivatization

doi: [10.1360/SSC-2019-0031](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0031)