

纤维素在 NMMO 水溶液中的溶解机理研究进展

靳 宏, 崔世强, 张玉梅*

(东华大学材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘要:被称之为绿色纤维的 Lyocell 纤维, 其成功开发的基础在于纤维素溶剂 N-甲基吗啉-N-氧化物 (NMMO) 的发现。尽管在发现初期, 就有人根据溶解现象和实验证实纤维素在 NMMO 水溶液中的溶解过程是一个大分子间氢键被破坏的物理过程, 但人们对其溶解机理的认识还是经历了一个长期的过程。以往的实验方法局限于纤维素分子与溶剂分子间弱相互作用的研究, 随着计算机技术的发展, 分子模拟的方法填补了这一空白, 使纤维素的溶解机理得到了新的认识, 例如纤维素分子和 NMMO 分子的两亲性, 以及疏水缔合相互作用。纤维素溶解机理的深入认识不仅可以促进 Lyocell 过程稳定性、溶剂回收效率的提升, 还会为新溶剂的开发奠定理论基础。本文从 NMMO 的认识过程、纤维素在 NMMO 水溶液中溶解过程的实验发现和分子模拟计算等方面, 全面总结和理解纤维素在 NMMO 水溶液中的溶解机理。

关键词:纤维素; Lyocell; NMMO; 溶解机理

引言

纤维素广泛存在于自然界, 储量丰富, 地球上的纤维素年产量达上千万吨; 然而, 自然界可直接利用的纤维素纤维种类少、产量有限, 包括棉、麻这类的天然纤维素纤维, 全球年产量约为 2200 万吨, 远远不能满足全球 75 亿多人口的穿衣需求^[1]。尽管合成纤维的产量逐年递增, 但纤维素纤维因其吸湿性所带来的抗静电性和穿着舒适性、以及无毒无害、废弃物可降解等优点, 长久以来一直是贴身衣物、婴幼儿服装、家纺用品等的首选纤维材料。因此, 为充分利用天然可再生的资源优势, 纤维素的再加工是必由之路^[2]。

早在 19 世纪末期, 就发明了铜氨纤维^[3]、粘胶纤维^[4]的制备技术并实现了工业化生产, 这样除了棉、麻等可以直接利用的天然纤维素纤维, 也可以利用其它含有纤维素的资源进行再加工, 制备再生纤维素纤维, 其中以粘胶法为主, 目前全球产量大约在 400 万吨/年左右^[5], 与天然纤维、合成纤维相比, 这个产量并不大, 究其原因在于, 整个技术流程为化学再生法、路线冗长、生产过程中需要使用大量的浓碱、浓酸、二硫化碳等化学品, 固、液、气废易造成环境污染, 不利于社会的可持续发展。寻求纤维素再生的清洁化加工方法, 一直是科学界和工业界共同努力的目标^[6]。

然而, 纤维素的再加工并不容易, 因纤维素大分子内和分子间的强烈氢键作用及其高度结晶的结构特性, 致使纤维素的熔点高于分解温度, 不能采用熔融的方法进行再加工; 而且, 纤维素的这种结构特点也决定了其在常规溶剂中的溶解难度。直到 20 世纪 90 年代中期, 在发现叔胺氧化物对纤维素溶解的基础上^[7], 研究开发了以 N-甲基吗啉-N-氧化物 (NMMO) 水溶液为溶剂的再生纤维素纤维的制备方法和技术, 开启了再生纤维素纤维清洁化制备的新篇章, 这一技术被命名为 Lyocell^[8]。其独特的技术优势在于: (1) NMMO 水溶液无毒无害, 回收利用率高; (2) 纤维素在 NMMO 水溶液中的溶解是一个物理过程, 体系的主要成分只有纤维素和 NMMO 水溶液, 再生纤维素纤维的制备技术流程大大缩短; (3) 经过几十年的发展, 实现了溶剂制备、纤维素溶解和纺丝成形以及溶剂回收利用的工艺和装备的工业化, 产品的规

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.05.003

收稿: 2020-03-16; 修回: 2020-12-21;

基金项目: 国家自然科学基金 (51773032);

作者简介: 靳宏 (1993-), 男, 博士生, 研究方向为纤维素纤维;

* 通讯联系人: 张玉梅, 博士生导师。E-mail: zhangym@dhu.edu.cn.

模化效益逐步提升^[9]。

可以说 Lyocell 技术的开发是基于纤维素溶解机理的突破,纤维素与 NMMO 的相互作用是一个物理过程,目前普遍接受的溶解机理是 NMMO 与纤维素的强相互作用破坏了纤维素分子间的氢键作用导致溶解的发生,但是对于纤维素大分子、NMMO 和 H₂O 三者之间的相互作用关系的认识实际上经历了一个长期的发展过程。充分理解纤维素在 NMMO 水溶液中的溶解机理,对于进一步提升和优化 Lyocell 纤维的溶解技术会有重要的促进作用。因此,本文在前人的研究基础上,总结了对 Lyocell 溶解过程和机理的探索和认知历程、以及得到的重要结论。

1 Lyocell 溶剂的发现与认识

1939 年, Graenacher 等报道了叔胺氧化物可溶解纤维素^[7]; 1969 年, Eastman Kodak 公司的 Johnson 等研究了有关环状胺氧化物的溶解性,特别申请了以 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)作为纤维素溶剂的专利^[10]。

NMMO 的合成一般分为两步,首先由二甘醇与甲胺或者由吗啉和甲醇在镍-铜催化剂的作用下反应得到 *N*-甲基吗啉,然后以过氧化氢为氧化剂、在催化剂作用下合成 NMMO^[11]。NMMO 常温下为固态,淡黄色,呈弱碱性(对酚酞无明显变色现象),无毒,无腐蚀^[12]。它的结构式如图 1 所示,其中 N 原子为 *sp*³ 杂化分子轨道。在不同的条件下 NMMO 存在 5 种构象,其中两个氧原子在对位的椅式构象能量最低,是 NMMO 最主要的构象形式^[13]。

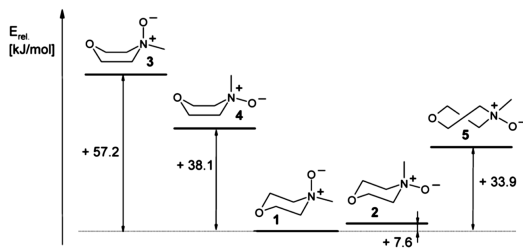


图 1 NMMO 结构式及 5 种构象的能量差^[13]

Figure 1 NMMO structure and the energy difference between the five conformations^[13]

由广角 X 射线衍射测试表明, NMMO 是单斜晶体,晶胞中两个椅式构象的 NMMO 分子,其 N—O 键呈反平行排列,有效降低了偶极相互作用^[14]。NMMO 的熔点高达 184℃,高于自身分解温度(130℃)和过热反应温度(175℃)^[15]。

从这一点来看,纯的 NMMO 根本不可能作为溶剂使用;不过,由于 NMMO 的强极性,使之有很强的吸湿性,在空气中很快吸水,平衡浓度达到 65% 以上。NMMO 与水互溶形成水溶液,当 NMMO 含量较高时形成稳定的水合物。研究发现,当水含量为 13.3% 时,可以形成稳定的 NMMO·H₂O 结构,熔点为 78℃,一水合物同样为单斜晶体,但其中 NMMO 分子是由水分子通过氢键连接,形成类似高分子的链状结构^[14];水含量为 28% 时,则形成稳定的 NMMO·2.5H₂O 结构,熔点为 39℃,其氢键网络更为复杂,且 N—O 键中氧原子可以同时作为两个氢键的受体原子^[16];当水含量为 40% 时,形成五水合物,熔点为 -20℃,水含量增加会使 NMMO 熔点继续下降,因此,为生产、输送、储存等操作方便,商品化 NMMO 通常是 50% 水溶液。不同结构中 NMMO 的 N—O 键键长(0.1388nm 左右)基本不受氧原子所形成的氢键影响^[14]。

NMMO 分子中 N—O 键偶极矩为 4.38D,键能为 222kJ·mol⁻¹,是该分子中极性最强且最容易断裂的键^[17]。研究表明 NMMO 的 N—O 键在极性体系、离子存在或高温下易断裂,生成活性自由基,进一步促使 NMMO 和纤维素分解,并放出热量,最终生成吗啉,氮甲基吗啉,甲醛等副产物^[18],影响 Lyocell

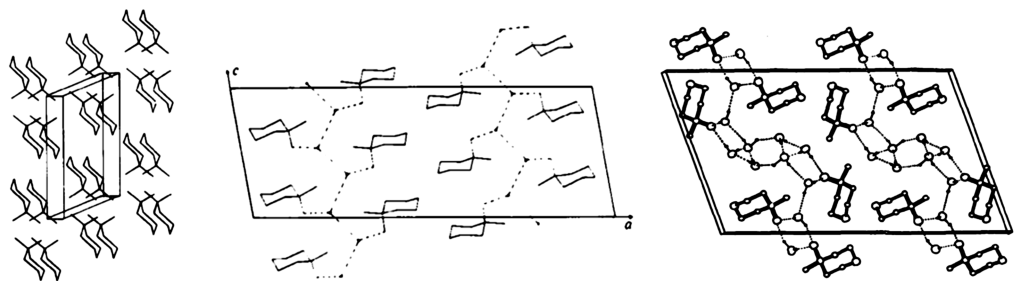


图 2 NMMO,NMMO·H₂O,NMMO·2.5H₂O 晶体结构^[14,16]

Figure 2 Crystal structure of NMMO, NMMO·H₂O, NMMO·2.5H₂O^[14, 16]

溶液体系的稳定性和溶剂的回收利用率。

由上面结果可知,能够作为纤维素溶解和稳定使用的溶剂是 NMMO 的水溶液。研究发现,水含量的升高会降低溶解能力,综合溶解能力以及熔点,通常溶解纤维素时 NMMO 水含量应在 4~17% 范围内,三元体系相图如图 3 所示^[19]。报道的实验中,5% 水含量的 NMMO 最高可溶解 30% 高分子量的纤维素^[20]。此外,溶胀和溶解工艺对纤维素在 NMMO 水溶液中的溶解时间和质量有较大的影响,例如 NMMO 浓度会影响溶胀和溶解效果,实验表明不同纤维素原料最大溶胀程度对应的溶剂浓度不同,通常 NMMO 含量在 60%~80% 之间比较合适,过高的 NMMO 浓度会导致纤维表面过快溶解而形成凝胶化皮层,阻碍溶剂分子向纤维素内部的进一步扩散,不利于制备均匀的溶液^[21]。

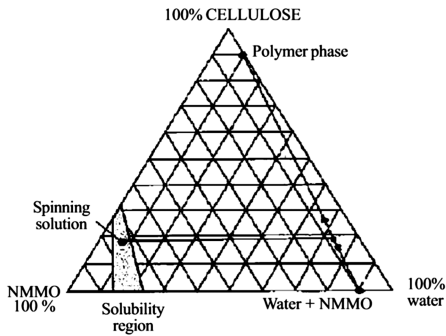


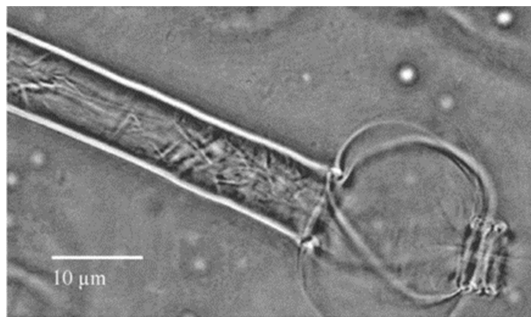
图 3 NMMO/水/纤维素三元相图^[19]

Figure 3 Phase diagram of NMMO/water/cellulose ternary system^[19]

2 纤维素在 NMMO 水溶液中溶解机理的实验研究

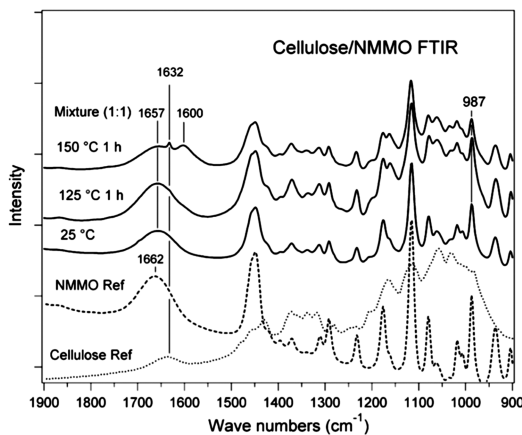
早期根据纤维素溶解和再生后,NMMO 回收率高这一点进行推测,认为纤维素在 NMMO 水溶液中的溶解完全是物理过程。羟基反应法研究表明小分子试剂(*N,N*-二乙基氮丙啶氯化物)与纤维素羟基的可及程度只有 10%~15%,且大部分在无定形区^[22]。因此纤维素在 NMMO 水溶液中的溶解过程,首先是 NMMO 及水分子先进入结构不规整的非晶区,破坏纤维素大分子链间的氢键,分子间距离增大,使非晶区溶胀和溶解,这点可以从偏光显微镜中观察到,天然纤维素纤维通常先局部胀大,逐步断裂为更多的小片断。随着时间的延长,晶区逐渐破坏,氢键解除,纤维素完全溶解^[23,24],这样的溶解过程符合一般高分子的溶解过程。尽管也有人^[25]研究过棉在 NMMO 水溶液中的溶解过程,指出因天然纤维素纤维因由外至内复杂的形态结构产生了独特的溶解过程,但通常用来制备 Lyocell 溶液的都是采用木浆粕,其天然形态结构在制浆过程受到较大破坏,普遍还是接受纤维素从非晶区到晶区的溶解过程。

同所有的纤维素再生过程一样,广角 X 射线衍射和核磁共振分析表明,纤维素在 NMMO 水溶液中

图 4 显微镜下天然纤维素的溶解过程^[24]Figure 4 Dissolution process of natural cellulose under microscope^[24]

的溶解过程使 I 型纤维素晶体破坏,再生过程形成新的 II 型纤维素晶体,但 NMMO 的结晶结构和化学结构在去除纤维素之后维持不变,证明溶解过程中没有发生明显的化学反应^[26]。

Zhao 等^[27]利用红外光谱表征纤维素、NMMO、水之间的相互作用。如图 5 所示,1662 cm^{-1} 为水分子与 NMMO 形成氢键的振动吸收峰,1632 cm^{-1} 为水分子与纤维素形成氢键的振动吸收峰。当温度达到 150 $^{\circ}\text{C}$ 时,在 1600 cm^{-1} 处出现了接近于气态水分子(无氢键)的振动吸收峰,这个可以解释为高温时 NMMO 与纤维素大分子的氢键数增加,替代了水与纤维素所形成的氢键,这部分水分子受到空间限制而以游离状态(微弱氢键)存在其中。以此推测体系中 3 种氢键强度关系: $\text{NMMO-H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{O-H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{O-Cellulose}$ 。值得注意的是,987 cm^{-1} 处 N—O 键的振动峰没有因氢键而发生变化,这与 XRD 测得的 N—O 键键长变化结果相似^[14],可以说明 Lyocell 的溶解过程是一个物理过程,但光谱学的方法并没有给出更多的有关纤维素、NMMO 和水三者之间相互作用关系。

图 5 纤维素与 NMMO 水溶液相互作用过程中红外光谱^[27]Figure 5 Infrared spectrum of the interaction between cellulose and NMMO aqueous solution^[27]

另外,有关 Lyocell 稀溶液的研究表明,纤维素在 NMMO 水溶液中并不是单分子分散的状态。例如 Roder 等^[28]用光散射研究了 Lyocell 稀溶液,即使在浓度很低的稀溶液中,纤维素都不是以单个分子分散在 NMMO 水溶液中的,其聚集尺寸远超过粘胶溶液或纤维素衍生物溶液,对于预活化的纤维素,其聚集的分子链数目达到 70~130(未活化的达到 700~1300),且对比实验发现,纤维素醚之类的衍生物在 NMMO 水溶液中可以实现单分子分散。

对于上述现象,Yamane 等^[29]用 XRD 和接触角等实验证明纤维素分子同时拥有亲水和疏水两部分,即两亲性,如图 6 所示,纤维素晶体由于分子链取向规整排列,亲水和疏水面会更加明显。其中(110)晶面的取向程度会对薄膜表面接触角有极大影响。目前的研究认为纤维素在溶液中的疏水缔合作用是形

成凝胶粒子的原因,不同溶剂对这种效应的减弱程度不同,因此不同溶剂中光散射结果也会有差异。

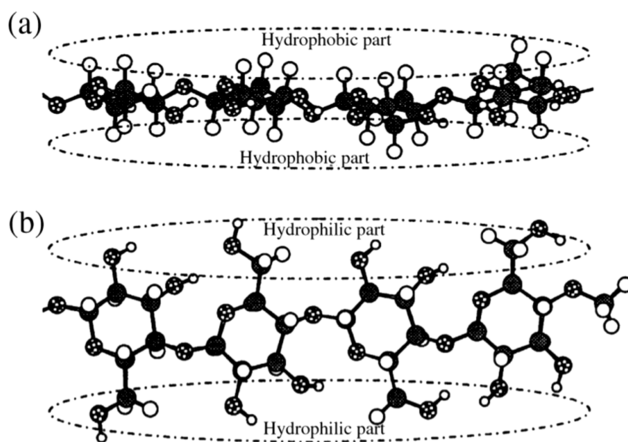


图 6 纤维素分子链亲水和疏水部分示意图^[29]

Figure 6 Schematic diagram of hydrophilic and hydrophobic parts of cellulose molecule^[29]

3 分子模拟计算探讨纤维素在 NMMO 水溶液中的溶解机理

对于纤维素在 NMMO 水溶液中的溶解机理,无论是由溶解现象的推测还是光谱学的测试,都认为是纤维素与 NMMO 的分子间相互作用,但对于水在其中起到了什么作用,都没有提及。众所周知,虽然纤维素有大量的羟基,可以吸附一定量的水分,但纤维素并不能够溶解在水中。那么在纤维素/NMMO/ H_2O 三元体系中,水起到怎样的作用? 三组分之间的作用关系如何? 现有的实验方法很难解析。分子模拟计算提供了我们理解分子间相互作用的有效手段。

3.1 纤维素与水的相互作用

主流的观点认为氢键网络是使同样强极性纤维素在水中不可溶的原因,但仍有人认为这不是唯一的原因。模拟计算可以从热力学上对溶解过程进行分析,并认为由 β -D-葡萄糖通过 1-4 糖苷键连接的纤维素链的高度刚性使其构象熵减小,在溶解过程中难以调整构象而促进溶解^[30]。相对于其它结构相似的柔性链,例如水溶性的支链淀粉,纤维素在水中的溶解更难发生^[31]。纤维素的衍生物,例如羟甲基纤维素和羧乙基纤维素,它们可以形成和纤维素几乎同样多的分子间氢键,且极性较低,但在水中是可溶的,这一问题常用结晶度来解释,纤维素晶区对溶解的阻碍程度较大,而衍生化的纤维素会影响分子链的规整排列,降低了结晶能力。但事实上,即使结晶度很低的纤维素,也不能够实现在水中的溶解^[32]。

除了氢键与结晶度的影响,两亲性是影响相容性非常重要的性质。对于像纤维素这样的均聚物,这种性质不容易引起重视,但它在纤维素溶解过程中可能起着重要作用。实验研究已经表明纤维素晶体中在某些晶面方向的疏水性更加明显^[29]。相关的分子动力学模拟结和原子力显微镜的研究也表明疏水部分对纤维素表面亲水性的影响不容忽视^[33]。自由能的模拟计算结果表明疏水作用对纤维素聚集的贡献是氢键的 8 倍之多,且溶解过程中纤维素分子间氢键比水分子与纤维素间氢键更稳定^[34]。一些可以溶解纤维素的溶剂如 NMMO、离子液体、碱尿素体系等均有不同程度的两亲性,可以削弱纤维素的疏水缔合作用^[35]。纤维素中的弱极性区的存在及其空间位置可能是纤维素分子在水中聚集且不可溶的原因之一^[36]。

3.2 纤维素/NMMO/水三组分的相互作用

在前人对 NMMO 分子结构和力场优化以及实验参数对比的基础上^[37],Rabideau 等^[30]模拟计算了溶解前后溶液状态并进行焓、熵、Gibbs 自由能的对比,获得了量化的结果,如图 7 所示。在 NMMO 与水分子摩尔比为 2 : 3 时,溶解过程 Gibbs 自由能为 0,进一步降低水含量到摩尔比为 1 : 1 时,Gibbs 自由

能为较明显的负值,表明该条件下溶解可自发进行。这些模拟结果与测试得到的三元相图相吻合。更细致的研究表明,在水含量高时,水分子的熵是影响自由能的显性因素,而氢键的形成使熵值降低,导致-TΔS 项增大,更不利于自由能的降低。当 NMMO 含量升高后,焓变绝对值足够大,使熵值相对成为影响 Gibbs 自由能的隐性因素,最终自发溶解^[30]。正常情况下,极性相近的两组分应该易互溶,但溶解过程中的热力学计算结果表明事实上纤维素与水的极性并不完全相近,这一结果也指向了上文提到的纤维素疏水性一面的理论。

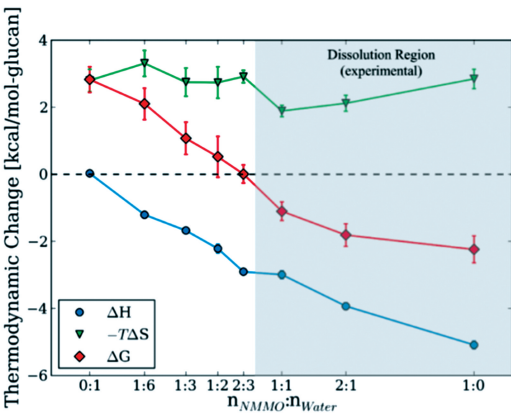


图 7 纤维素在 NMMO 水溶液中焓、熵、Gibbs 自由能随水含量的变化^[30]

Figure 7 Changes in enthalpy, entropy and Gibbs energy of the mixture as a function of the water content^[30]

纤维素溶液中的氢键情况,如氢键位置,数量,键长,键能等数据也可以通过模拟计算和统计得到量化。一些基于量子学的计算认为氮氧化合物与水分子的氢键键能绝对值是影响纤维素溶解的原因之一,过高或过低的氢键键能均不利于纤维素的溶解^[38]。在 Lyocell 溶液中,N—O 键是 NMMO 与水 and 纤维素形成氢键的主要位置。水分子与纤维素的结合在溶解过程中并不能避免,但因为 NMMO 与水之间的强相互作用(氢键),导致部分 NMMO 可以通过水分子与纤维素产生间接相互作用,并继续溶解。相互作用能量模拟计算表明,随着水含量的减少,NMMO 与纤维素间的相互作用能增加,在水含量为 20% 时,NMMO 与纤维素的相互作用能开始大于水分子,并在水含量为 13.3% 时,NMMO 与纤维素的相互作用能占绝对优势。这些模拟结果与测试结果有很多相似性,且数据更加详细,同时也证明了该方法的可靠性^[30]。

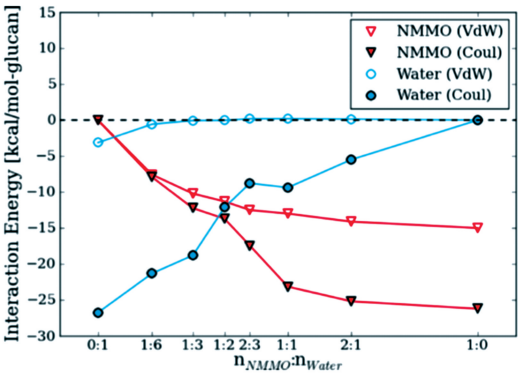


图 8 溶解过程中不同水含量下 H₂O、NMMO 分子与纤维素的相互作用能^[30]

Figure 8 Interaction energies between water, NMMO and cellulose as a function of water content^[30]

模拟计算的方法获得了纤维素/NMMO/水溶液中氢键网络结构和相互作用关系。发现 NMMO 存在多种与羟基的结合方式,且统计发现它们的比例差异较大,但这也许是 NMMO 区别于其它极性溶剂

可以很好的溶解纤维素的原因之一^[30]。Rabideau^[30] 以及 Marhofer^[39] 等的模拟计算结果表明,当 NMMO 与纤维素直接作用时,有 80% 概率为 N—O 键与羟基形成单独的氢键,但仍有极少量 NMMO 可以通过环上的氧原子与羟基形成氢键,当水含量极少时,N—O 键有 10% 的概率同时与两个羟基形成氢键,如表 1 所示。从纤维素与溶剂的界面结构图来看(表 2),当 NMMO 与 H₂O 摩尔比为 1 : 1 时,纤维素分子 85% 的表面被 NMMO 分子覆盖,随着 H₂O 含量增加,纤维素表面所覆盖的 H₂O 分子也增加;然而,氢键统计表明,当 NMMO 与 H₂O 摩尔比为 1 : 1 时,尽管 H₂O 分子仅覆盖 15% 的纤维素表面,但这些水分子参与了几乎一半的纤维素氢键的形成,随着 H₂O 含量的增加,纤维素与 H₂O 所形成的氢键数增加、与 NMMO 所形成的氢键数减少,但 H₂O 与 NMMO 所形成的氢键数几乎不变。根据这些分子模拟计算的结果,可以总结出纤维素/NMMO/H₂O 三者之间的作用关系和空间位置:当水含量较低时,在纤维素大分子表面,NMMO 分子中的 O1(N—O 键中的氧原子,约 80%)和 O4(环中的氧原子,约 10%)与纤维素大分子的羟基形成氢键,H₂O 同样与纤维素大分子的羟基形成氢键,纤维素最终在 NMMO 水溶液中的溶解(或分散),由于 NMMO 与纤维素形成氢键之后产生了疏水性的外表面,这样的结构并不能够阻碍小分子接近纤维素表面的羟基,但能够阻止纤维素大分子之间相互靠近。

表 1 NMMO 与纤维素形成氢键构象示意图及其占比^[30]

Table 1 Fraction of H-bonds with different conformations between NMMO and cellulose^[30]

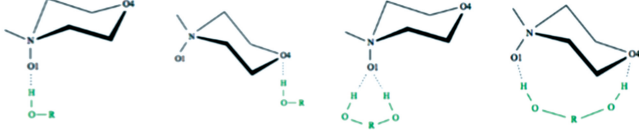
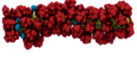
				
1:0	0.780	0.084	0.131	0.004
2:1	0.755	0.110	0.130	0.004
1:1	0.811	0.101	0.084	0.003
2:3	0.803	0.115	0.078	0.004
1:2	0.783	0.136	0.077	0.003
1:3	0.779	0.151	0.067	0.003
1:6	0.754	0.189	0.054	0.003

表 2 不同水含量下纤维素表面水分子与 NMMO 分子覆盖比例,NMMO(红),水(蓝),纤维素(黄)^[30]

Table 2 Fractional coverage of the cellulose surface by NMMO and water, NMMO (Red), water (Blue), cellulose (Yellow)^[30]

$n_N:n_w$	Coverage	Surface
1:0	1.000	
2:1	0.947	
1:1	0.850	
2:3	0.780	
1:2	0.783	
1:3	0.590	
1:6	0.540	
0:1	0.000	

4 结 论

根据溶解现象和光谱学等实验,可以说明纤维素在 NMMO 水溶液中的溶解是纤维素大分子间氢键破坏的物理过程,但所有的实验证据都无法区别纤维素、NMMO 和 H_2O 三者之间的作用关系和相对空间位置。分子模拟揭示出纤维素不能够溶解在水中的原因,水分子可以最快速的与纤维素羟基作用,但其氢键作用能力不足以抵消纤维素间疏水缔合作用;与水分子不同,NMMO 分子同时拥有亲水和疏水的两端,NMMO 分子中的 O1 与 O4 分别与纤维素大分子上的羟基形成单独的氢键,产生疏水的外表面,阻碍纤维素大分子相互靠近,但这并不能阻止 H_2O 与纤维素大分子的羟基接近并形成强烈的氢键作用。由此可见,纤维素的良溶剂不仅要求能有效与纤维素的羟基形成氢键,同时应存在亲油部分与纤维素中疏水部分相互作用,在这个过程中,溶剂形成氢键的能力及方式、亲油能力所占比例(NMMO 含量)均会影响对纤维素的溶解能力。对纤维素溶解机理的更深层认识,将有助于溶解工艺的改进及新溶剂的开发。

致谢 感谢国家自然科学基金(51773032)的资助!

参考文献:

- [1] 胡发祥,翁重. 纺织导报,2008,(11): 42~44.
- [2] 贺连萍,胡开堂. 天津化工,2006,20(1): 7~10.
- [3] 杨立艾. 济南纺织化纤科技,1997,000(3): 49~56.
- [4] 佟维力. 人造纤维,1997,(3): 3~7.
- [5] 房迪. 纺织导报,2015,(8): 57~59.
- [6] 高延东,周梦怡. 造纸科学与技术,2013,(4): 41~46.
- [7] Graenacher C, Basel, Sailmann R. Switzerland, Invention, 134454, 1937.
- [8] 朱芯娅,闻井会,汤雅琪,钟畅. 辽宁丝绸,2020,2: 50~51.
- [9] Zhang S K, Chen C, Duan C, Hu H, Ni Y. BioResources, 2018, 13(2): 4577~4592.
- [10] Johnson D L. America, Invention, 3508941, 1969.
- [11] 孙英娟. 华北科技学院学报,2007,4(2): 33~35.
- [12] Meister G, Wechsler M. Biodegradation, 1998, 9(2): 91~102.
- [13] Rosenau T, Hofinger A, Potthast A, Kosma P. Polymer, 2003, (44): 6153~6158.
- [14] Maia E, Peguy A, Perez S. Acta Cryst, 1981, B37: 1862~1867.
- [15] Chanzy H, Nawrot S, Peguy A, Smith P, Chevalier J. Polym Phys, 1982, 20(10): 1909~1924.
- [16] Maia E. Acta Cryst, 1982, B38: 849~852.
- [17] Linton, E P. J Am Chem Soc, 1940, 62(8): 1945~1948.
- [18] Konkin A, Wendler F, Meister F, Roth H K, Aganov A, Ambacher O. Cellulose, 2007, 14(5): 457~468.
- [19] Perepelkin K E. Fiber Chem, 2007, 39(2): 163~172.
- [20] Meister F, Kosan B. Nord Pulp Paper Res J, 2015, 30(1): 112~120.
- [21] Cuissinat C, Navard P. Macromol Symp, 2006,244: 1~18.
- [22] Rowland S P, Roberts E J, Bose J L. J Polym Sci Part A-1 Polym Chem, 1971, 9(5): 1431~1440.
- [23] Hudson S M, Cuculo J A. J Macromol Sci, Part C, 1980, 18(1): 1~82.
- [24] Medronho B, Romano A, Miguel M G, Stigsson L, Lindman B. Cellulose, 2012, 19(3): 581~587.
- [25] Peng H, Dai G, Wang S, Xu H. J Mol Liq, 2017, 241: 959~966.
- [26] Biganska O, Navard P, Olivier B. Polymer, 2002, 43(23): 6139~6145.
- [27] Zhao H, Kwak J H, Wang Y, Franz J A, White J M, Holladay J E. Carbohydr Polym, 2007, 67(1): 97~103.
- [28] Roder T, Morgenstern B. Polymer, 1999, 40(14): 4143~4147.
- [29] Yamane C, Aoyagi T, Ago M, Sato K, Okajima K, Takahashi T. Polym J, 2006, 38(8): 819~826.
- [30] Rabideau B D, Ismail A E. J Phys Chem B, 2015, 119(48):15014~15022.
- [31] 刘怀乐. 中学化学教学参考,1994(7):26~27.
- [32] Lindman B, Karlstr M G, Stigsson L. J Mol Liq, 2010, 156(1): 76~81.

- [33] Dipl.-Chem O B, Erich H, Dr S K. Angew Chem Int Edit, 2010, 40(20): 3822~3825.
- [34] Bergenstr M, Wohler J, Himmel M E, Brady J W. Carbohydr Res, 2010, 345(14): 2060~2066.
- [35] 许凤, 陈阳雷, 游婷婷, 毛健贞, 张逊. 林业工程学报, 2019, 4(1): 8~14.
- [36] Medronho B, Lindman B. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2014, 19(1): 32~40.
- [37] Kast K M, Brickmann, Kast S M, Berry R S. J Phys Chem A, 2003, 107(27): 5342~5351.
- [38] Kast K M, Reiling S, Jürgen B. J Mol Struct THEOCHEM, 1998, 453(1/3): 169~180.
- [39] Marhofer R J, Kast K M, Schilling B, Br H J, Brickmann J. Macromol Chem Phys, 2000, 201(15): 2003~2007.

Research Progress in the Dissolution Mechanism of Cellulose in Aqueous NMMO Solution

JIN Hong, CUI Shi-qiang, ZHANG Yu-mei*

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Material
Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: As one of the environmentally friendly fibers, the development of Lyocell fiber is based on the discovery of aqueous *N*-methylmorpholine-*N*-oxide (NMMO) solution as a good solvent for cellulose. Although at the early stage, the dissolution of cellulose in aqueous NMMO solution has been confirmed to be an entirely physical process by destroying the hydrogen bonds between cellulose macromolecules based on the dissolving phenomenon and experimental data, the understanding of the dissolving mechanism of cellulose in aqueous NMMO solution is still a long process. With the development of computer technology, the molecular simulation method has filled the field of weak interactions between cellulose molecule and solvent molecule, which makes the dissolution mechanism of cellulose get a new understanding, for example, the discovery of the amphiphilic of the solvent and cellulose molecules and the hydrophobic association interactions. The further understanding of cellulose dissolution mechanism can not only improve the stability of Lyocell process and solvent recovery efficiency, but also lay a theoretical foundation for the development of new solvents. In this paper, the dissolution mechanism of cellulose in aqueous NMMO solution is comprehensively summarized from the aspects of the cognition process of NMMO, experimental discovery and molecular simulation of the dissolution process.

Key words: Cellulose; Lyocell; NMMO; Dissolution mechanism