

纤维素在碱/尿素复合溶剂中的低温溶解及纺丝研究进展

高 敏,程春祖,张 东,吴振兴,迟克栋,徐纪刚,孙玉山*

(生物源纤维制造技术国家重点实验室 中国纺织科学研究院有限公司,北京 100025)

摘要:低温碱/尿素复合溶剂体系对纤维素具有独特的溶解性能,为再生纤维素纤维的制备提供了新方法。这种新型的纤维素纤维制备工艺具有生产流程短、生产成本低、对环境无污染等优点,发展前景十分广阔。但低温碱/尿素溶剂体系溶解纤维素的溶解机理复杂,溶解条件苛刻,纤维素溶解度低,纺丝液的稳定性差,成品纤维的强度还有待提高。本文综述了纤维素在低温碱/尿素复合溶剂中的最新研究进展,并对其溶解机理做了简单介绍,在此基础上展望了碱/尿素复合溶剂体系未来的发展趋势和工业化前景。

关键词:纤维素;碱/尿素复合溶剂;低温溶解;溶解机理;纺丝

纤维素作为一种天然可再生资源和环境友好材料,其有效利用对解决日益严重的资源短缺问题具有重大意义。但由于纤维素分子内和分子间存在强烈的氢键作用,使其难以溶解在普通溶剂中,也不能直接通过熔融法纺制成纤维^[1],这在很大程度上限制了纤维素的应用。传统的纤维素溶解方法主要是粘胶法^[2]。用粘胶法制得的粘胶纤维具有良好的物理机械性能和服用性能,但这种方法生产流程长、能源消耗大、生产成本低,并且在生产中还会产生大量的酸性和碱性废水、废渣,对环境造成严重污染。近年来,世界各国相继开展了一系列新型纤维素资源的开发利用以及纤维素高效绿色清洁化溶剂体系的研究,并取得了显著的成效。这些纤维素新溶剂体系包括 NaOH 水溶液^[3]、ZnCl₂ 水溶液^[4]、NH₃/NH₄SCN 水溶液^[5]、LiCl/DMAc^[6]、N-甲基氧化吗啉^[7,8]以及离子液体^[9]等。其中,N-甲基氧化吗啉(NMMO)/水溶液体系被认为是目前最有前途,并能真正实现规模化生产的纤维素溶剂体系。该体系可以获得高浓度的纤维素溶液,制得的纤维具有高强度、高湿模量和优良尺寸稳定性,但 NMMO 昂贵的价格及纤维生产工艺条件的苛刻限制了这种溶剂体系的快速发展。离子液体也是一类具有应用前景的环境友好溶剂,该溶剂体系对纤维素表现出良好的溶解性能。利用此特性,很多新型功能材料及均相反应相继得到开发^[10,11],但离子液体的毒性、生物降解性等指标尚未理清,同时利用离子液体体系溶解纤维素仍然存在成本昂贵、分离和回收困难、溶液稳定性较差等问题。碱/尿素复合溶剂体系^[12]作为一种绿色的非衍生化溶剂体系,可用于生产纤维素纤维,具有溶剂成本低,无毒无污染等特点,这种新型溶剂体系为纤维素纤维的清洁化溶解纺丝技术开辟了一条新的道路。近年来,基于碱/尿素复合溶剂体系的研究主要集中于以下两种。

1 碱/尿素或硫脲/水溶剂体系

低温条件下碱/尿素法制备再生纤维素纤维最早由武汉大学张俐娜教授于 2000 年提出^[13~15]。该研究指出,低温条件下,6%(wt) NaOH/4%(wt)尿素水溶液以及 1.5mol·L⁻¹ NaOH/0.65mol·L⁻¹ 硫脲水溶液对天然纤维素有一定的溶解能力。溶解时,首先将干燥的天然纤维素分散在混合溶剂中搅拌形成纤维素悬浮液,然后放置在一8℃下保持 12h,在室温中解冻并高速搅拌,可得到澄清的纤维素溶液。该工艺溶剂浓度低,且天然纤维素无需进行活化处理,但是这种工艺条件需要经过冷冻-解冻循环过程,工业

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.05.007

收稿:2020-00-00;修回:2020-00-00;

作者简介:高敏(1987-),女,工程师,硕士,主要研究方向为纤维素纤维制备工艺。

* 通讯联系人:孙玉山(1957-),男,研究员,博士,主要研究方向为生物源纤维材料制备及应用,E-mail:sunyushan@cta.com.cn。

化生产有很大难度。

2004年,张俐娜团队对上述溶剂体系进行了改进^[16~18],通过调节尿素的含量,改变了溶剂配比和工艺过程,直接快速溶解了纤维素。新的工艺流程主要为:首先配制7wt% NaOH/12wt%尿素水溶液或9.5%(wt) NaOH/4.5%(wt) 硫脲水溶液,将混合溶剂体系预冷至-8~-10℃左右,然后将一定量粉碎后的干燥棉短绒迅速分散在其中,室温下高速搅拌数分钟即可完全溶解,得到均匀透明的纤维素溶液。改进后的溶剂体系既可以溶解天然纤维素(棉短绒、草纤维浆、甘蔗渣浆等),又可溶解再生纤维素(无纺布、玻璃纸、粘胶短纤等),但对于未经干燥的纤维素原料,由于其中所含的水分对溶剂体系具有一定的稀释作用,因此纤维素的溶解度偏低。在此基础上他们对低温溶解后的纤维素溶液的实用性展开了深入研究,并利用纤维素溶液在硫酸等凝固浴中再生得到了性能较好的新型纤维素纤维和薄膜^[19,20],同时成功开发出纤维素磁性材料和纤维素水凝胶等其它新型纤维素材料^[21,22],进一步开拓了可再生资源纤维素的应用。

2010年,江苏某公司与武汉大学合作进行了中试试验并开发了此种新型纤维素纤维。浆粕的溶解采用了7%(wt) NaOH/12%(wt) 尿素水溶液体系,完全溶解的溶液中纤维素含量最高为4.3%(wt),进一步提高纤维素的含量后,纤维素不能完全溶解。纤维素溶液经过滤、脱泡后成为纺丝溶液,随后经含H₂SO₄/Na₂SO₄水溶液的凝固浴湿法纺丝成功制得了纤维素纤维。尽管采用NaOH/尿素/水溶液体系生产的纤维干强值较低,而且纤维容易脆断,目前还无法作为纺织用纤维,但该生产工艺纤维素溶解快,工艺流程简单,整个生产周期约8h,明显低于目前为几天时间的粘胶纤维生产周期。同时,这种生成再生纤维素纤维的新方法,整个过程中没有化学反应,具有无污染的特点,比传统的粘胶法少了碱化、老成、磺酸化和熟成等工艺,且所用的溶剂主要是廉价、低毒的NaOH、尿素等化学品,因此,该工艺将有望取代目前污染严重的粘胶法,这对于构建绿色环保与可持续发展的环境具有重要意义。

1.1 碱/尿素或硫脲/水溶剂体系的溶解特性

采用碱/尿素复合溶剂体系制备的新型纤维素纤维具有圆形截面,无明显皮芯结构,结晶度接近天然纤维,且初生纤维的强度高于未拉伸粘胶纤维的强度。但这种纤维没有经过高倍的拉伸作用,取向度不高,纤维性能不理想。另一方面,该溶剂体系的溶解能力有限,对聚合度大于1200的棉浆粕该体系没有溶解能力,对聚合度为600左右的棉短绒,所得到的纺丝液中纤维素浓度最高为5%,对聚合度为400左右的棉短绒,纺丝液浓度为7.5%,而中试试验采用聚合度为380的棉短绒时,得到的纺丝液中纤维素的最高浓度仅为4.3%。纤维的物理性能在很大程度上取决于纺丝液中纤维素的分子量和浓度,因此,碱/尿素溶剂体系制备的再生纤维素纤维力学性能较差。

除了溶剂的溶解能力不高外,碱/尿素溶剂体系制备的纤维素溶液很不稳定,当温度过高或过低时,纺丝液极易凝胶化,这种凝胶行为与时间、温度相关,温度越高,凝胶形成时间越短^[23,24],且这种凝胶化具有不可逆性,因此对后续纺丝极为不利。同时,由该体系制备的纺丝原液浓度大于4%时,过滤、脱泡比较困难,溶液的可纺性差,稳定性也很差(常温十几个小时即凝胶)。张俐娜团队系统研究了纤维素溶液的凝胶行为,发现采用NaOH/尿素/水溶剂体系制作的纤维素溶液产生凝胶化的时间随溶液中纤维素聚合度的增大或浓度的增加而缩短,并在接近冰点时最稳定,温度过高或过低均易导致凝胶化,且其实验表明该纤维素溶液在0~5℃的范围内能够长时间(约1周)保持最稳定的溶液状态^[25,26]。但是由于纤维素聚合度和纺丝液浓度的限制,制得的纤维机械性能并不理想^[13~15]。

为了提高纤维素在碱复合溶剂体系中的溶解度和纺丝液的稳定性,近年来,科研人员做了大量基础研究。Yan^[27]和Han等^[28]指出聚乙二醇(PEG)能提高纤维素在NaOH/水溶液中的溶解度。研究结果表明,1wt% PEG/9wt% NaOH水溶液最大可溶解13%(wt)的纤维素(平均分子量为 1.32×10^5),且溶液的稳定性有很大的提高。周晓东等^[29]发现纤维素经由二甲基乙酰胺(DMAc)、水或超声波3种方式活化后均可提高其在NaOH/尿素/水溶液中的溶解性能,且以超声波活化处理后的纤维素溶解性能最好。对于聚合度为500左右的棉短绒,溶解度可由活化前的13.8%提高到67.3%。但超声波的作用会不可

避免的造成纤维素降解,导致纤维素分子量降低。Yang^[30]则通过实验指出在 NaOH/尿素/水溶液中加入 0.5%(wt) ZnO 即可有效提高纤维素的溶解度和纺丝液的稳定性。对聚合度为 400 左右的棉短绒,纤维素溶液浓度最高可达 8%,当聚合度增加到 1000 左右时,该体系对纤维素仍有溶解能力。Liu 等^[31]也指出 ZnO 可作为纤维素—NaOH 体系的稳定剂,ZnO 浓度越高,纤维素溶液的凝胶时间越长,溶液越稳定。但在实际的生产工艺中,ZnO 的加入会在后续凝固浴中引入 Zn^{2+} ,从而增加锌离子的回收和含锌废水处理的成本。Wang^[32]指出酶预处理可以提高纤维素在 NaOH/尿素/水溶液中的溶解度。经过酶预处理的棉短绒,溶解度从原棉纤维的 30%提高到 65%。而酶处理的实质就是通过稍微改变纤维素结晶度的大小以降低纤维素的分子量,从而提高溶液中纤维素浓度。

在上述研究的基础上,研究者陆续开发了 LiOH/尿素/水溶液和 LiOH/硫脲/水溶液等多种纤维素溶剂体系^[33,34],这些溶剂体系配比和预冷温度不同,溶解能力也各有差异。相较于 NaOH/尿素或硫脲/水溶液,LiOH/尿素/水溶液体现出更为优异的溶解性能,这种溶剂体系能通过冷冻-解冻方法或者直接溶解法溶解聚合度高达 2300 的天然纤维素和再生纤维素,并可得到高溶解度的透明纤维素浓溶液。

1.2 纤维素在碱/尿素溶剂体系中的溶解机理

纤维素在碱/尿素溶剂体系中是直接溶解,没有生成纤维素的衍生物。对于其溶解机理,张俐娜团队认为^[34],NaOH 在水溶液中是以 $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ 和 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ 两种离子水合物形式存在,室温时自由水和结合水之间的快速交换使 $[\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ 和 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ 难以形成和保持新络合物结构。在低温条件下,由于自由水与结合水的交换变慢从而可以保持离子水合物的结构,使 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ 更容易与纤维素上的-OH 基团结合形成新的氢键网络,从而破坏纤维素自身分子内和分子间的氢键,且低温创建了较为稳定的氢键网络结构。另一方面,尿素或硫脲分子不直接与纤维素分子作用,而是通过动态自组装快速的包覆在 NaOH 和纤维素的氢键网络外部,形成管道包合物,阻止纤维素分子自聚合,正是这种稳定快速自组装的形式使得纤维素可以快速溶解,形成透明的纤维素溶液。当溶解温度升高时,包覆层被破坏,纤维素大分子极易发生聚集及链缠结,形成物理交联网络结构,随即发生凝胶。当 NaOH 替换成 LiOH 时,溶解机理一致,但 LiOH/尿素/水溶剂体系溶解能力更强,这是因为 Li^+ 半径小,电荷密度高,相对于 Na^+ 更容易渗入纤维素内部。同时, Li^+ 与水和纤维素的偶极作用力相比 Na^+ 更大,且溶剂化程度更高。Song 等^[35]结合 ^{13}C 核磁共振谱及休克尔分子轨道理论研究了纤维素在 NaOH/尿素/水溶液中的溶解机理,提出尿素分子和纤维素分子之间存在有利于纤维素溶解的相互作用,但并未得到相互作用的直接证据。Egal 等^[36]则认为在 NaOH/尿素/水溶液中,尿素既不与纤维素作用,也不与 NaOH 直接作用。Xiong 等^[37]同样采用 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振法研究了纤维素在该溶液中的溶解机理,指出尿素分子与纤维素及 NaOH 之间没有直接的相互作用,尿素分子之间的相互作用力有可能会阻止溶解后的纤维素发生自聚。Lindmand 等^[38]则认为纤维素能在特定溶剂体系中溶解是基于其两亲性,在 NaOH/尿素/水溶液中,尿素分子通过与纤维素疏水部分相结合以降低纤维素的疏水效应从而导致其溶解^[39]。Isobe 等^[40~41]利用 XRD 及 WAXD 等方法研究了纤维素在 LiOH/尿素/水溶液中的溶解及再生过程,指出尿素的加入能促进碱水合物渗透到纤维素的结晶区,有利于纤维素的溶解。同时,尿素会聚集在纤维素疏水层表面以防止溶解后的纤维素分子链发生自聚,从而增加纺丝原液的稳定性。目前,关于碱/尿素溶剂体系溶解纤维素的机理,特别是尿素或硫脲分子在溶解过程中所起到的具体作用,尚没有一种普遍适用的理论。

2 碱/硫脲/尿素/水溶剂体系

在张俐娜团队的研究基础上,东华大学顾丽霞等提出^[42,43]:NaOH/硫脲/尿素/水溶剂体系能更加快速的溶解纤维素。为提高该溶剂体系对纤维素的溶解能力,顾丽霞提出了两步低温快速搅拌溶解方法。具体过程为:将一定量粉碎后的干燥棉短绒迅速加入预冷至 $-10\sim-12^\circ\text{C}$ 的 8%(wt) NaOH/6.5%(wt)

硫脲/8%(wt) 尿素水溶液中,室温下快速搅拌 3~5min,然后置于-2~0℃的冰盐水浴中继续搅拌 10~15min 左右,能得到质量分数为 6%的透明纤维素溶液。实验表明,纤维素的溶解基本在-8℃左右进行,且发生在较短时间内,采用该体系制备的纤维素溶液在 0℃左右能够长时间保持稳定,并具有良好的过滤性能。张帅等^[44~46]对该溶剂体系进行了溶解-纺丝工艺研究。研究发现,当 NaOH/硫脲/尿素/水溶剂体系配比为 8%(wt):6.5%(wt):8%(wt):77.5%(wt),且溶剂预冷温度为-10℃时,该溶剂体系对天然纤维素有最佳的溶解能力。对于聚合度为 600 左右的棉短绒,优化后的工艺条件可以制备浓度达 7%的纤维素纺丝溶液,且所得溶液在常温下即可进行过滤和脱泡处理,相同浓度条件下,纤维素溶液的凝胶化温度也更高。

2.1 碱/硫脲/尿素/水溶剂体系的溶解特性

相较于 NaOH/尿素或硫脲/水溶液三组分体系,由于硫脲、尿素的协同效应能更加有效的破坏纤维素分子间和分子内氢键,NaOH/硫脲/尿素/水溶液体系具有更强的溶解能力。尿素、硫脲与纤维素三者之间形成的氢键作用还能有效阻止纤维素分子链的自缠结,从而防止纤维素凝胶的形成,所以该体系溶解纤维素后得到的纺丝溶液具有更好的稳定性。同时,两步低温快速搅拌溶解法避免了室温条件下高速搅拌引起的溶液升温,在一定程度上减缓了溶液的凝胶化。

尽管 NaOH/硫脲/尿素/水溶液组成的四组分溶剂体系比 NaOH/尿素/水溶液三组分溶剂体系更易溶解纤维素,但在中试实验中,其相对比较稳定的纤维素质量浓度为 4%左右,且纺丝液在低高温条件下均易发生凝胶化。其他研究人员也发现^[47],NaOH/尿素/水溶液以及与此类似的 NaOH/硫脲/尿素/水溶液在低温条件下溶解天然纤维素并得到相对稳定的溶液时其最大溶解浓度仅为 5%,这可证明由碱/尿素复合溶剂体系制备的纤维素纺丝溶液最大浓度为 4%~5%,而粘胶法中纺丝液浓度为 7.8%~8.5%,NMMO/水溶液体系中纺丝液浓度为 11%~13%,所以该复合溶剂体系的溶解能力仍然很有限,远小于生产粘胶纤维和 Lyocell 纤维的纺丝液浓度。虽然可以通过降低纤维素分子量以提高其在碱/尿素溶剂体系中的浓度,但若纤维素分子量太小,易使制备的纤维强度偏低,只有纤维素的分子量和浓度达到一定值,才能使所纺制的纤维达到相关标准,具备实际的使用价值。

2.2 纤维素在碱/硫脲/尿素/水溶剂体系中成纤关键技术研究

针对纤维素溶解度低、溶解温度低、纺丝液易凝胶等难题,东华大学余木火团队对低温条件下 NaOH/硫脲/尿素/水溶剂体系溶解纤维素关键技术的工程化瓶颈进行了攻关,并申请了系列专利^[48~51]。在上述低温溶解研究的基础上,研究团队直接将纤维素浆粕和 NaOH/硫脲/尿素/水溶液配成悬浮液,然后快速将温度降至溶解温度^[52]。溶解过程中,研究团队开发了用双螺杆及其辅助设备对纤维素低温溶解以及动态脱泡、高粘度纺丝液过滤等单元新技术^[48~50]。该技术利用双螺杆低温高剪切作用使物料充分混合溶解,缩短了纤维素的溶解时间,提高了纤维素的溶解度和纺丝液的均匀性,同时通过在溶解输送过程中多段抽真空的动态脱泡方式,克服了纺丝液在静止脱泡过程中易凝胶化的难题^[53]。据报道^[50],采用该技术可使纤维素的溶解度从 4%提高到 8%,溶解温度从-12℃提高到-5℃以上,凝胶时间从 45min 延长到 72h,纤维的干态断裂强度可达 1.6~2.3cN/dtex,已接近普通粘胶纤维的水平(2.15cN/dtex)。但是由于纺丝液粘度较大,双螺杆脱泡效果并不理想,且该方法在工程化放大中仍存在生产效率低、能耗高、投资成本高等问题。同时,针对硫脲、尿素、 H_2SO_4 /NaSO₄ 等消耗量较大的化学原料,目前仍没有有效的回收利用方式。

纤维素在碱/尿素复合溶剂体系中的低温溶解纺丝技术在国内已经过了十多年的发展,基础研究也较成熟,但当前低温溶解纺丝技术的工程化试验仍处于起步阶段,还需解决工艺、设备及溶剂回收等众多关键问题,目前基本没有工业化产品面世。

3 展望

从碱/尿素复合溶剂体系生产技术发展角度来看,尽管 NaOH/硫脲/尿素/水溶液是所有碱/尿素体

系中溶解能力最强、形成的溶液稳定性最好的体系,但硫脲属于高毒化学品,在纤维素纤维生产过程中极易造成环境污染,不利于环境保护和可持续发展,因此环保性好、成本低的 NaOH/尿素/水溶液更具发展优势。虽然该溶剂体系溶解温度低,能耗高,纤维力学性能不理想,但该体系中各组分原料易得,成本低廉,溶解时不发生降解,无有毒害副产物生成,整个工艺过程对环境污染极小,绿色环保,可被认为是理想的纤维素溶剂。

相信通过选择合适的纤维素原料、合理控制纤维素溶液温度和组成,可以进一步提高纤维素溶液的溶解度和稳定性。在改善溶解工艺条件的同时,开发和设计能同时实现低温和高速剪切的连续式溶解设备及多级牵伸工艺,并在优化后的纺丝工艺和纺丝设备的基础上进行纺丝,对改善纤维的物理机械性能具有重要的意义。该项成果如果能成功转化为工业生产,将彻底改变传统纤维素产业的制造模式,对纤维素纤维的绿色化发展起到巨大的推动作用。因此,碱/尿素复合溶剂体系作为纤维素的绿色溶剂,可被视为未来绿色纤维素纤维的发展方向,通过工艺与设备技术的不断完善和改进,其必将为开发新型高品质的纤维素制品带来更加广阔的前景。

参考文献:

- [1] Heinze T, Koschella A. *Polimeros*, 2005, 15(2): 84~90.
- [2] 杨之礼, 蒋听培, 王庆瑞, 郭国铭. 纤维素与粘胶纤维. 北京: 纺织工业出版社, 1981, 37.
- [3] Kamida K, Okajima K, Matsui T, Kowsaka K. *Polym J*, 1984, 16(12): 857~866.
- [4] Chegolya A S, Grinshpan D D, Burd E Z. *Text Res J*, 1989, 59(9): 501~506.
- [5] Cuculo J A, Smith C B, Sangwatanaroj U, Stejskal E O, Sankar S S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1994, 32: 229~239.
- [6] McCormick C L, Callais P A, Hutchinson Jr B H. *Macromolecules*, 1985, 18(12): 2394~2401.
- [7] Loubinoux D, Chaunis S. *Text Res J*, 1987, 57(2): 61~65.
- [8] Fink H P, Weigel P, Purz H J, Ganster J. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(9): 1473~1524.
- [9] Li L, Lin Z B, Yang X, Wan Z Z, Cui S X. *Chin Sci Bull*, 2009, 54(9): 1622~1625.
- [10] Turner M B, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. *Biomacromolecules*, 2004, 5(4): 1379~1384.
- [11] Yasuhiko I, Toshiyuki N. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15/16): 2611~2622.
- [12] 武汉大学, 湖北化纤集团有限公司. 中国, CN200410013389. X. 2006-11-22.
- [13] Zhang L N, Ruan D, Zhou J P. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 5923~5928.
- [14] Zhang L N, Ruan D, Gao S J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2002, 40(14): 1521~1529.
- [15] Zhou J P, Zhang L N, Cai J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2004, 42: 347~353.
- [16] Ruan D, Zhang L N, Zhou J P, Jin H M, Chen H. *Macromol Biosci*, 2004, 4(12): 1105~1112.
- [17] 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.
- [18] Cai J, Zhang L N, Zhou J P, Li H, Chen H, Jin H M. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25: 1558~1562.
- [19] 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.
- [20] Li R, Zhang L N, Xu M. *Carbohydr Polym*, 2012, 87(1): 95~100.
- [21] Lue A, Zhang L N, Ruan D. *Macromol Chem Phys*, 2007, 208(21): 2359~2366.
- [22] Zhou J P, Chang C Y, Zhang R P, Zhang L N. *Macromol Biosci*, 2007, 7: 804~809.
- [23] Weng L H, Zhang L N, Ruan D, Shi L H, Xu J. *Langmuir*, 2004, 20(6): 2086~2093.
- [24] Cai J, Zhang L N. *Biomacromolecules*, 2006, 7(1): 183~189.
- [25] 吕昂, 张俐娜. 高分子学报, 2007, (10): 937~944.
- [26] 武汉大学. 中国, CN00128162. 3. 2003-11-5.
- [27] Yan L F, Gao Z J. *Cellulose*, 2008, 15(6): 789~796.
- [28] Han D L, Yan L F. *Carbohydr Polym*, 2010, 79(3): 614~619.
- [29] 周晓东, 朱平, 王炳, 张建波. 现代纺织技术, 2008, (5): 4~7.
- [30] Yang Q L, Qi H S, Lue A, Hu K, Cheng G Z, Zhang L N. *Carbohydr Polym*, 2011, 83(3): 1185~1191.
- [31] Liu W Q, Tatiana B, Patrick N. *Cellulose*, 2011, 18(4): 911~920.
- [32] Wang Y, Zhao Y L, Deng Y L. *Carbohydr Polym*, 2008, 72(1): 178~184.
- [33] 武汉大学. 中国, CN200310111567. 8. 2006-04-19.

[34] Cai J, Zhang L N, Liu S L, Liu Y T, Xu X J, Chen X M, Chu B, Guo X L, Xu J, Cheng H, Han C C, Kuga S. *Macromolecules*, 2008, 41(23): 9345~9351.

[35] Song J H, Ge H, Xu M, Chen Q, Zhang L N. *Cellulose*, 2014, 21(6): 4019~4027.

[36] Egal M, Budtova T, Navard P. *Cellulose*, 2008, 15(3): 361~370.

[37] Xiong B, Zhao P P, Hu K, Zhang L N, Cheng G Z. *Cellulose*, 2014, 21(3): 1183~1192.

[38] Medronho B, Romano A, Miguel M G, Stigsson L, Lindman B. *Cellulose*, 2012, 19(3): 581~587.

[39] Wohlerl M B, Berglund L A, Brady J W, Larsson P T, Westlund P O, Wohlerl J. *Cellulose*, 2012, 19(1): 1~12.

[40] Isobe N, Kimura S, Wada M, Kuga S. *Carbohydr Polym*, 2012, 89(4): 1298~1300.

[41] Isobe N, Noguchi K, Nishiyama Y, Kimura S, Wada M, Kuga S. *Cellulose*, 2013, 20(1): 97~103.

[42] Jin H J, Zha C X, Gu L X. *Carbohydr Res*, 2007, 342(6):851~858.

[43] 查纯喜, 金华进, 顾丽霞. *东华大学学报(自然科学版)*, 2008, 34(1): 20~23.

[44] Zhang S, Yuan B L, Li F X, Yu J Y, Gu L X. *Cellul Chem Technol*, 2008, 42(4/6): 147~157.

[45] Zhang S, Cheng F W, Li F X, Yu J Y, Gu L X. *J Donghua Univ*, 2008, 25(5): 533~537.

[46] Zhang S, Li F X, Yu J Y, Gu L X. *Fiber Polym*, 2009, 10(1): 34~39.

[47] 何爱见, 宋君龙. *江苏造纸*, 2012, (2): 29~32.

[48] 东华大学. 中国, CN201220540168. 8. 2013-04-17.

[49] 东华大学, 恒天纤维集团有限公司. 中国, CN201610646737. X. 2016-12-14.

[50] 东华大学. 中国, CN201210496602. 1. 2014-07-02.

[51] 东华大学. 中国, CN201310244994. 7. 2015-08-12.

[52] 童贤涛, 钟璇, 何小云, 李欣达, 兰媛, 余木火. *高分子通报*, 2013, (10): 151~155.

[53] 钟璇, 童贤涛, 李欣达, 张玥, 余木火. *纤维素科学与技术*, 2013, 21(3): 62~69.

Dissolution and Spinning Research Progress of Cellulose in Alkali/Urea Compound Solvents at Low Temperature

GAO Min, CHENG Chun-zu, ZHANG Dong, WU Zhen-xing, CHI Ke-dong, XU Ji-gang, SUN Yu-shan*

(*State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing Technology, China Textile Academy Co., Ltd., Beijing 100025, China*)

Abstract: The alkali/urea compound solvents have excellent solubility for cellulose at low temperature, and provide a new method for the preparation of regenerated cellulose fibers. The novel preparation process of these fibers has the advantages of less production process, low production cost and cause no pollution to the environment, which has a broad development prospect. But the dissolution mechanism of cellulose in alkali/urea compound solvents at low temperature is complex, and has harsh solubility conditions, while cellulose has low solubility and stability, and the fiber strength remains to be improved. In this paper, the latest research progress of cellulose in alkali/urea compound solvents at low temperature is reviewed, and the dissolution mechanism is briefly introduced. Based on this, the future research trends and industrialization prospects of alkali/urea compound solvents are suggested.

Key words: Cellulose; Alkali/urea compound solvents; Low temperature dissolution; Dissolution mechanism; Spinning