

综述

# 基于金属盐溶液的纤维素溶解及其应用研究进展

周慧梅, 张莉莉\*, 马金霞, 王志国

(南京林业大学 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心 轻工与食品学院, 江苏 南京 210037)

**摘要:** 纤维素是自然界储量最丰富的可再生生物质资源, 其绿色高值化利用在实现“双碳”和“循环经济”目标中起到重要作用。纤维素的绿色高效溶解是实现其高值化利用重要途径之一。众多纤维素溶剂体系存在价格昂贵、毒性和环境威胁、溶解工艺复杂、溶解效率低、溶剂回收困难和能耗高等问题。金属盐溶液体系具有稳定性高、价格便宜, 同时溶解纤维素速度快、溶解工艺简单等特点, 是更具应用前景的低成本绿色溶剂。该文综述了不同金属盐溶液溶解纤维素的溶解机理, 总结了影响溶解性能的关键因素, 并进一步介绍了基于不同金属盐溶液溶解纤维素在薄膜材料、凝胶材料以及复合材料等领域的应用研究进展, 总结并展望了金属盐溶液在纤维素溶解及功能化应用方面的优势、不足及发展方向。

**关键词:** 纤维素; 金属盐溶液; 溶解机理; 溶解性能; 纤维素材料

中图分类号: TS-9 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 07-1393-12

## Research and application progress on dissolution of cellulose in metal salt solutions

ZHOU Huimei, ZHANG Lili\*, MA Jinxia, WANG Zhiguo

(*Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, College of Light Industry and Food Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China*)

**Abstract:** Cellulose is the most abundant renewable biomass resource in nature, and its high value green utilization plays an important role in realizing the goal of "double carbon" and "circular economy". The green and efficient dissolution of cellulose is one of the important ways to realize its high value utilization. Many cellulose solvent systems are expensive, environmentally toxic with complex dissolution process, low dissolution efficiency, difficult solvent recovery and high energy consumption. Metal salt solution system, with the advantages of high stability, low price, fast cellulose dissolution and so on, is a low-cost green solvent with promising application prospects. Herein, the cellulose dissolution mechanism in different metal salt solutions as well as key factors affecting the dissolution performance was summarized. The application research progress of cellulose dissolved by different metal salt solutions in thin film materials, gel materials and composite materials was then introduced. Finally, the advantages, disadvantages and development directions of metal salt solutions in cellulose dissolution and functional application were discussed.

**Key words:** cellulose; metallic salt solutions; dissolving mechanism; dissolve performances; cellulose materials

随着经济的迅猛发展, 全球资源与能源短缺, 环境问题日益加剧, 迫使人们聚焦于生物质资源的高效利用。纤维素是地球上储量最丰富的可再生生物质资源, 其绿色高值化利用在实现“双碳”和“循

环经济”目标中具有不容忽视的重要作用。纤维素的溶解是纤维素原料进行深加工、功能化修饰以及新材料构建不可或缺的关键步骤之一。然而, 由于纤维素分子结构中存在大量羟基, 线性链通过分子

收稿日期: 2022-10-31; 定用日期: 2022-12-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220988

基金项目: 国家自然科学基金项目 (32171723)

作者简介: 周慧梅 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 1059507112@qq.com。联系人: 张莉莉 (1991—), 女, 博士, 讲师, E-mail: zhangll@njfu.edu.cn。

内和分子间的氢键网络形成具有高度有序的超分子结构,使其不能熔融也不溶解于水或常规溶剂<sup>[1]</sup>,这极大地限制了纤维素基材料的开发与高值化利用。因此,纤维素的绿色高效溶解方法是实现纤维素高值化利用重要途径之一。

纤维素溶剂一般分为非衍生化和衍生化两类体系。非衍生化溶剂种类较多,如 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)<sup>[2-4]</sup>、氯化锂/*N,N*-二甲基乙酰胺(LiCl/DMAc)<sup>[5]</sup>、氯化锂/二甲基亚砜(LiCl/DMSO)<sup>[6]</sup>、氢氧化钠/尿素<sup>[7]</sup>、金属盐水溶液和离子液体<sup>[8]</sup>等。衍生化溶剂通常是能够与纤维素发生衍生化反应,使纤维素溶解的溶剂。常见的衍生化溶剂有无机酸和羧酸类、二甲基亚砜/多聚甲醛<sup>[9]</sup>、四氧化二氮/*N,N*-二甲基甲酰胺(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/DMF)<sup>[10]</sup>等。虽然上述溶剂都能在不同工艺条件下实现纤维素的溶解,但多数溶剂体系存在价格昂贵、毒性和环境威胁、溶解工艺复杂、溶解效率低、溶剂回收困难和能耗高等问题<sup>[11-13]</sup>。

金属盐溶液是由一种金属盐或多种金属盐复配而成的水合熔融液或水溶液,其水盐物质的量比接

近最强水合阳离子的配位数,水分子紧密结合在阳离子内部配位球上。金属盐溶液具有稳定性高、价格便宜、溶解纤维素速率快且工艺简单等特点,是更具应用前景的低成本、绿色且可回收的纤维素溶剂<sup>[14-15]</sup>。但近年来关于金属盐溶液溶解纤维素的综述与离子液体、碱脲体系及有机溶剂体系相比较少。基于此背景,本文从金属盐溶液的结构特征出发,系统综述了金属盐溶液溶解纤维素的机理,并对影响纤维素溶解的关键因素进行了归纳总结,进而综述了基于金属盐溶解体系所制得的纤维素功能材料的应用研究进展。以期为金属无机盐溶解纤维素的工艺改良及功能性材料构建的后续研究奠定基础,为本领域研究工作提供发展性和创新性思路。

## 1 基于金属盐溶液的纤维素溶解

金属盐溶液种类较多,对纤维素的作用能力也不尽相同。不同种类金属盐溶液对纤维素的作用能力差别较大,表 1 列举了金属盐溶液对纤维素的 3 种作用程度,即润胀、溶解、分解。

表 1 金属盐溶液对纤维素的作用  
Table 1 Effect of metal salt solutions on cellulose

种类	效果			溶解机理	
	润胀	溶解	分解		
一元金属盐溶液	锌盐溶液	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O <sup>[17]</sup>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O( <i>n</i> <6) <sup>[17]</sup> ZnCl <sub>2</sub> ·(3~4)H <sub>2</sub> O <sup>[20]</sup> ZnI <sub>2</sub> ·(5~6)H <sub>2</sub> O <sup>[21]</sup> ZnBr <sub>2</sub> ·(3~5)H <sub>2</sub> O <sup>[22]</sup>	—	金属阳离子-纤维素络合物; 金属阳离子-纤维素羟基氧配合物
	锂盐溶液	LiCl·(2~5)H <sub>2</sub> O <sup>[17]</sup> LiNO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O <sup>[18]</sup>	LiSCN·2H <sub>2</sub> O <sup>[23]</sup> LiClO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O <sup>[24]</sup> LiI·2H <sub>2</sub> O <sup>[24]</sup> LiBr·(3~4)H <sub>2</sub> O <sup>[25]</sup>	—	金属阳离子-纤维素羟基氧配合物; 阴离子-纤维素羟基的氢键作用
	其他金属盐溶液	Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O <sup>[19]</sup> NaClO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O <sup>[17]</sup> Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O <sup>[17]</sup>	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O <sup>[26]</sup> NaSCN <sup>[27]</sup> Ca(SCN) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O <sup>[28]</sup>	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O <sup>[19]</sup> Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O <sup>[19]</sup>	金属阳离子-纤维素羟基氧配合物; 阴离子-纤维素羟基的氢键作用
多元金属盐溶液	锌盐溶液	—	CaCl <sub>2</sub> /ZnCl <sub>2</sub> ·(3~4)H <sub>2</sub> O <sup>[29]</sup> AlCl <sub>3</sub> /ZnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O <sup>[15]</sup> FeCl <sub>3</sub> /ZnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O <sup>[15]</sup> MnCl <sub>2</sub> /ZnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O <sup>[15]</sup>	ZnCl <sub>2</sub> /MgCl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sup>[19]</sup>	金属阳离子-纤维素羟基氧配合物; 金属阳离子-纤维素羟基氧配合物
	锂盐溶液	LiClO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O/Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O( <i>n</i> ≤4) <sup>[19]</sup> LiClO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O/NaClO <sub>4</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O( <i>n</i> ≤10) <sup>[19]</sup> LiClO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O/CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O <sup>[17]</sup>	LiClO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O/MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O <sup>[19]</sup> LiClO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O/Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O( <i>n</i> ≥4) <sup>[19]</sup> LiClO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O/NaClO <sub>4</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O( <i>n</i> ≥10) <sup>[19]</sup> LiCl/ZnCl <sub>2</sub> ·(2~4)H <sub>2</sub> O <sup>[15]</sup> LiCl/CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O <sup>[30]</sup> NaSCN/KSCN/LiSCN/H <sub>2</sub> O <sup>[19]</sup>	—	金属阳离子-纤维素羟基氧配合物; 阴离子-纤维素羟基的氢键作用
	其他金属盐溶液	NaSCN/KSCN/H <sub>2</sub> O <sup>[17]</sup>	NaSCN/KSCN/Ca(SCN) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sup>[31]</sup>	—	金属阳离子-纤维素羟基氧配合物; 阴离子-纤维素羟基的氢键作用

注:“—”代表无金属盐溶剂体系与之对应。

纤维素是葡萄糖单元经 β-1,4-糖苷键连接而成的一种线型天然高分子聚合物,分子链通过分子内和分子间氢键紧密连接,排列成有序的结晶区和无序的非结晶区,从而形成其超分子结构。溶剂的润

胀和溶解作用都会破坏纤维素的超分子结构,润胀会导致纤维素物理性质发生显著变化,如体积增大、内聚力下降、纤维变软,但其外观形态保持不变;而溶解会破坏纤维素分子间和分子内的氢键连接,

使得纤维素溶解于溶剂中形成均相的溶液状态, 并实现纤维素 I 到纤维素 II 晶型结构的转变<sup>[16]</sup>。溶剂对纤维素的降解作用比溶解更加剧烈, 是指金属盐溶液中由于溶液酸度过高或加热温度过高会导致纤维素分子间的糖苷键发生断裂, 使得纤维素发生降解, 聚合度下降的现象<sup>[17]</sup>。本文仅综述纤维素在金属盐溶液中的溶解, 发现其溶解能力不仅与金属盐的组成有关, 还需考虑结合水量、配位球的水化结构、溶解温度等因素。为进一步清晰地表达出金属盐溶液对纤维素的溶解能力, 对不同金属盐溶解体系对纤维素的溶解机理和影响其溶解能力的因素进行总结。

### 1.1 金属盐溶液对纤维素的溶解机理

在金属盐溶液溶解纤维素的过程中一般不会发生衍生化反应, 属于物理溶解<sup>[32]</sup>。早期研究报道, 金属阳离子先进入纤维素网状结构使其润胀, 然后与纤维素羟基之间形成配位键<sup>[33]</sup>, 纤维素分子间和分子内的氢键断裂, 最终形成澄清透明的纤维素溶液, 其中与金属离子的配位反应是纤维素溶解的关键步骤<sup>[34]</sup>。由表 1 可知, 用于润胀和溶解纤维素的金属盐溶液以 Zn 盐和 Li 盐溶液为主, 还有一些 Fe 盐和 Mg 盐等溶液。本节将从这三类溶剂着手, 具体详实地分析金属盐溶液对纤维素的溶解机理。

#### 1.1.1 锌盐溶液对纤维素的溶解机理

溶解纤维素的锌盐主要有氯化锌 ( $\text{ZnCl}_2$ )、溴化锌 ( $\text{ZnBr}_2$ ) 和硝酸锌 [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ] 3 种。氯化锌 ( $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 水溶液是一种最常用的纤维素溶剂。大量研究表明, 三水合氯化锌 ( $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 是溶解纤维素十分有效的溶剂。WILCOX 等<sup>[35]</sup>将  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  描述为拥有  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6][\text{ZnCl}_4]$  结构的离子液体。如图 1a 所示, 此时  $\text{Zn}^{2+}$  可以有效地竞争氧的电荷密度, 使体系成为一个强大的氢键供体, 同时  $\text{Zn}^{2+}$  的路易斯酸性使得  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  成为唯一的弱氢键受体, 这种具有强氢键供给能力的溶剂非常适合溶解纤维素<sup>[36]</sup>。此外,  $\text{ZnBr}_2$  类似于  $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6][\text{ZnBr}_4]$  八面体络合结构, 其中 1 个  $\text{Zn}^{2+}$  被 6 个水分子包围, 另 1 个  $\text{Zn}^{2+}$  与 Br 连接形成四面体结构, 此时水分子作为供体基团,  $\text{ZnBr}_2$  四面体作为受体基团, 以  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  形成三维氢键网络, 这种网络与纤维素的羟基结合, 促使纤维素的氢键断裂从而实现纤维素溶解。RICHARDS 等<sup>[37]</sup>以  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖作为纤维素分子的研究模型, 对  $\text{ZnCl}_2$  水溶液溶解纤维素的机理进行了探讨。在此基础上, CHEN 等<sup>[38]</sup>研究发现, 溶解过程中,  $\text{ZnCl}_2$  与 D-吡喃葡萄糖苷环的 C-2 和 C-3 邻位羟基络合的同时也会与 C-3 和 C-4 上的邻

位羟基络合, 进而溶胀葡萄糖分子链,  $\text{ZnCl}_2$  质量分数的进一步增加提升了络合物的浓度和稳定性, 从而实现对纤维素的逐渐溶解 (图 1b)。

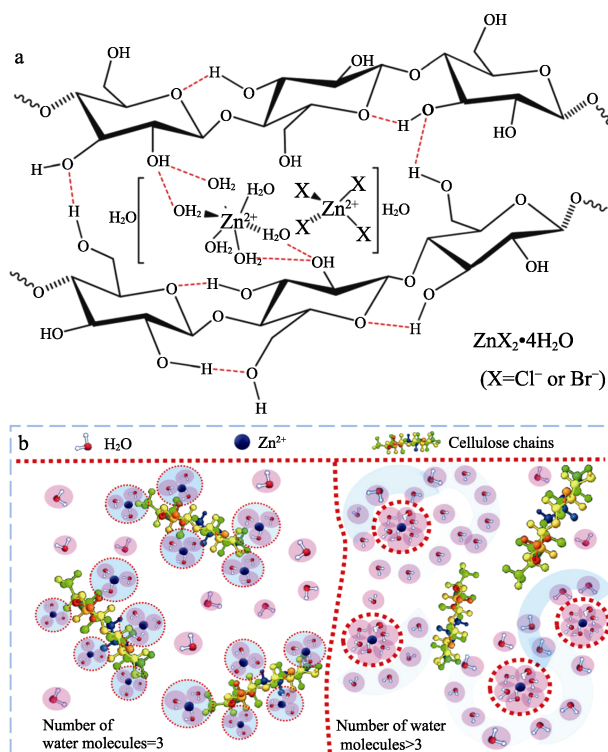


图 1  $\text{ZnX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  处理纤维素时锌-纤维素络合物的形成

(a)<sup>[36]</sup>和  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶解纤维素的机理示意图 (b)<sup>[38]</sup>

Fig. 1 Formation of zinc-cellulose complexes in cellulose treated with  $\text{ZnX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (a)<sup>[36]</sup>; Schematic diagram of the mechanism of cellulose dissolution by  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (b)<sup>[38]</sup>

除  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{ZnBr}_2$  溶液外, LEIPNER 等<sup>[17]</sup>研究了  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  溶解纤维素的体系, 发现纤维素分子与  $\text{Zn}^{2+}$  配位层中的水分子之间存在竞争, 金属离子内部与水分子形成紧密的配位球, 配位层中的水分子在蒸发过程中对纤维素产生预溶胀作用, 同时部分纤维素的羟基会取代水分子与金属离子的配位, 从而实现纤维素的溶解。

基于  $\text{Zn}^{2+}$  和结合水的协同作用, 研究者们通过调控复配金属盐和结合水之间的比例实现了纤维素的高效溶解。XU 等<sup>[29]</sup>发现, 在 Zn 水合盐溶解体系中引入其他金属离子如  $\text{Ca}^{2+}$  [氯化钙/氯化锌 ( $\text{CaCl}_2/\text{ZnCl}_2$ ) 混合盐体系] 可以促进  $\text{Zn}^{2+}$  与纤维素羟基的相互作用, 从而加速溶解进程。图 2a 显示,  $\text{Zn}^{2+}$  先分散到纤维素基质中与质子争夺纤维素链上的羟基, 形成 Zn-纤维素区, 固有的氢键网络被削弱, 纤维素链变得灵活, 进而水分子渗透到纤维素之中, 导致纤维素溶解。进而,  $\text{Ca}^{2+}$  通过协同作用将相邻的 Zn-纤维素区连接起来, 起到凝胶剂的作用。

用<sup>[39]</sup>。XI 等<sup>[15]</sup>近期开发了一种新型金属盐溶剂体系-氯化铝/氯化锌 ( $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )，该体系在室温下无需经过任何预处理就可以快速溶解聚合度高达 4080 的纤维素。与  $\text{Zn}^{2+}$  相比， $\text{Al}^{3+}$  具有较小的离子半径和较高的电荷密度，与水分子之间的吸引作用更强，水合焓更大，相应的水合离子半径更小，所以更容易进攻纤维素的羟基位点。因此，在溶解过程中水合  $\text{Al}^{3+}$  会优先进攻纤维素分子间和分子内氢键，水合  $\text{Zn}^{2+}$  再进一步断裂纤维素剩余氢键，由于  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Al}^{3+}$  只与 4 分子的水结合，金属

离子配位层处于不饱和状态，所以该体系会夺取纤维素的羟基使体系达到配位饱和状态，同时促进纤维素的溶解，最终得到澄清透明的纤维素溶液 (图 2b)。基于对此溶解机理的探讨，推断出离子半径较小的金属盐和  $\text{ZnCl}_2$  组成的二元金属盐溶液均能实现常温下溶解纤维素，研究结果也证实了如氯化锂/氯化锌 ( $\text{LiCl}/\text{ZnCl}_2$ )、氯化铁/氯化锌 ( $\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2$ )、氯化锰/氯化锌 ( $\text{MnCl}_2/\text{ZnCl}_2$ ) 复配水溶液在室温下实现了高聚合度的纤维素的有效溶解。

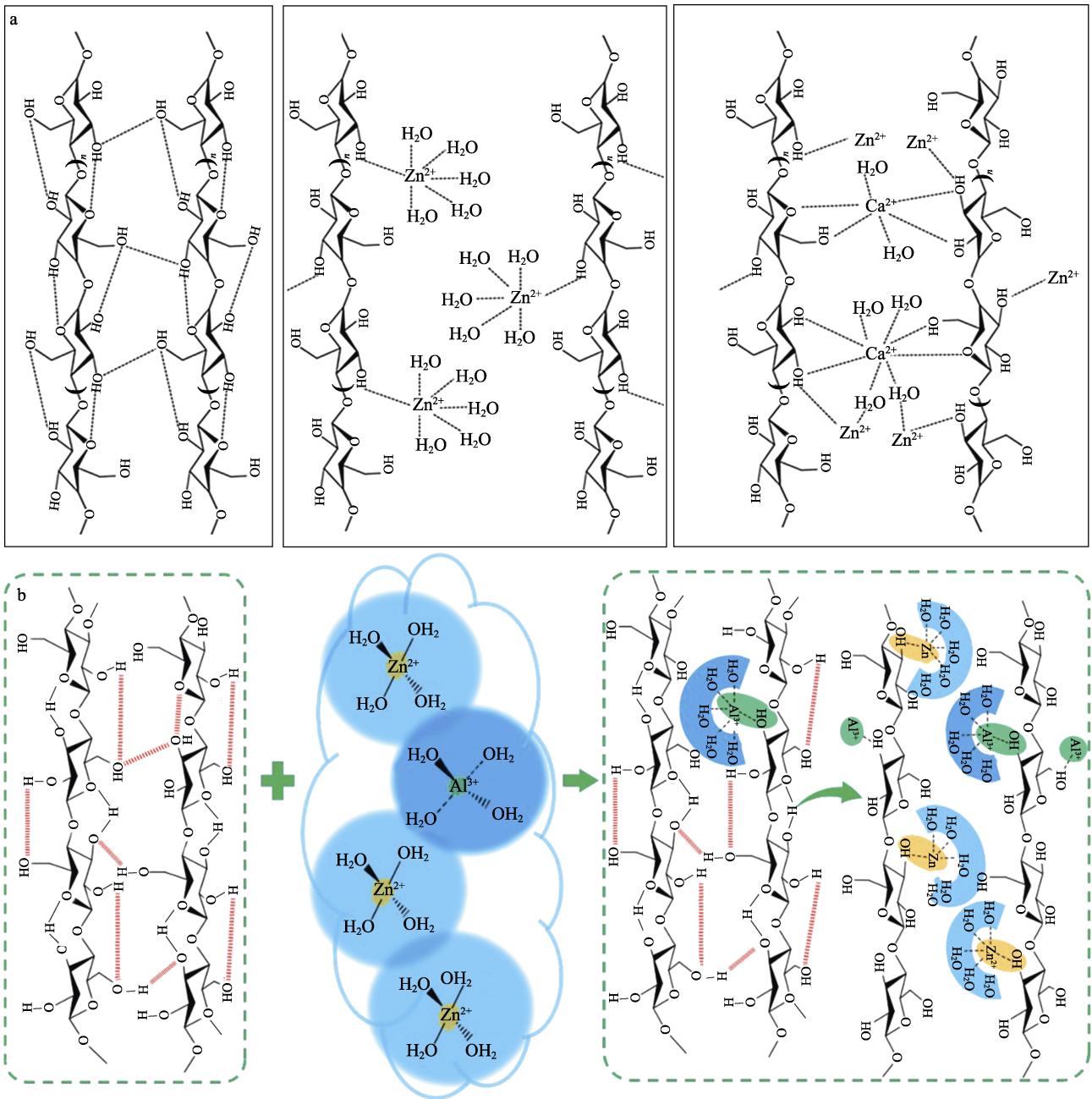


图 2  $\text{CaCl}_2/\text{ZnCl}_2$  溶解纤维素的机理示意图 (a)<sup>[39]</sup> 和  $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶解纤维素的机理示意图 (b)<sup>[15]</sup>  
 Fig. 2 Schematic diagram of the mechanism of cellulose dissolution by  $\text{CaCl}_2/\text{ZnCl}_2$  (a)<sup>[39]</sup>; Schematic diagram of the mechanism of cellulose dissolution by  $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (b)<sup>[15]</sup>



综上所述, 在 Zn 盐溶液溶解纤维素的过程中, 水合  $Zn^{2+}$  会抢夺纤维素链上的羟基, 纤维素原有的氢键网络被破坏, 进而水分子渗入纤维素链之间导致纤维素溶解。值得注意的是, 适量结合水的存在会使得水合离子活性最大化, 促进  $Zn^{2+}$  水合物与纤维素羟基上的氧原子相互作用, 攻击纤维素分子间和分子内的氢键, 最终使纤维素溶解。但是, 过量的水分子会使得  $Zn^{2+}$  配位饱和, 无法和纤维素羟基连接, 而无法实现纤维素的溶解。

### 1.1.2 锂盐溶液对纤维素的溶解机理

$Li^+$  是一种尺寸小、强极化的阳离子, 这种阳离子与尺寸大的极化阴离子结合形成的盐溶液能够与纤维素发生强烈的相互作用, 从而使得纤维素有效溶解<sup>[40]</sup>。用于溶解纤维素的 Li 盐种类比 Zn 盐更丰富, 如氯化锂 ( $LiCl$ )、溴化锂 ( $LiBr$ )、硫氰酸锂 ( $LiSCN$ ) 和高氯酸锂 ( $LiClO_4$ ) 等。由于  $Li^+$  尺寸较小, 电荷密度高, 往往亲水性较强, 会对水氢键产生强烈的作用力<sup>[41]</sup>。LI 等<sup>[42]</sup> 利用  $LiBr \cdot 3H_2O$  溶解纤维素, 在该体系中, 极具亲氧性的  $Li^+$  以 1:3 的化学计量比与水分子中的氧配位,  $Li^+$  与水分子形成紧密不饱和的配位球。水合  $Li^+$  在升温时, 水分子的蒸发脱离释放了  $Li^+$  的配位点, 与纤维素羟基中的氧重新配位缔合, 破坏纤维素分子间和分子内的氢键, 使得纤维素致密的结晶结构被破坏, 从而导致纤维素的润胀和溶解<sup>[42]</sup>。因此,  $Li^+$  的亲氧性和结合水的饱和程度对纤维素的溶解至关重要。

Li 盐类似锌盐, 也可与其他金属盐复配, 如氯化锂/氯化锌 [ $LiCl/ZnCl_2 \cdot (2\sim4)H_2O$ ]<sup>[15]</sup>、高氯酸锂

/氯化镁 ( $LiClO_4 \cdot 3H_2O/MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )<sup>[19]</sup> 体系等协同促进纤维素的溶解。LIU 等<sup>[30]</sup> 开发了一种新型绿色金属盐溶解体系即氯化锂/氯化钙 ( $LiCl/CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ), 研究发现,  $Li^+$  与纤维素的配位能力决定了其溶解纤维素的能力。溶解过程中  $Li^+$  发出 Li-1 和 Li-2 两种信号, Li-1 信号中的  $Li^+$  可以与纤维素上羟基配位形成稳定的  $LiO$ , 促进纤维素的异构化, 从而破坏纤维素链上的氢键; 同时 Li-2 信号中的  $Li^+$  在溶剂体系中自由移动, 防止纤维素链的自聚集, 这两种  $Li^+$  还会与  $Ca^{2+}$  竞争水合作用, 协同促进纤维素的溶解。

对于通用式  $LiX \cdot H_2O$  ( $X=I^-、NO_3^-、ClO_4^-、CH_3COO^-$ ) 的熔融液皆能够溶解纤维素<sup>[43]</sup>, 溶解纤维素的聚合度 (DP) 可高达 1500。研究推断, 这些具有较大尺寸的阴离子裸露在体系中处于游离状态, 会夺取纤维素羟基中的氢形成氢键, 并与  $Li^+$  配位, 从而打破纤维素的氢键结构。尽管多种水合锂盐体系都可用于溶解纤维素, 但由于含 Li 化合物价格昂贵, 限制了它们的进一步应用。

### 1.1.3 其他金属盐溶液的溶解机理

除了常见的 Zn 盐溶液和 Li 盐溶液可以溶解纤维素之外, 研究人员还发现其他金属盐也可以高效地溶解纤维素。例如: CHEN 等<sup>[38]</sup> 研究发现, 六水合氯化铁 ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) 可用于纤维素的溶解。与  $ZnCl_2 \cdot nH_2O$  相比,  $FeCl_3 \cdot nH_2O$  体系需要更多的结合水才能溶解纤维素, 否则在特定的配位球中将没有足够配位水被羟基取代。如图 3 所示, 在溶解纤维素的过程中, 纤维素可将一个未共用电子对提供给电子受体  $Fe^{3+}$  的路易斯酸, 进而导致纤维素的溶解。

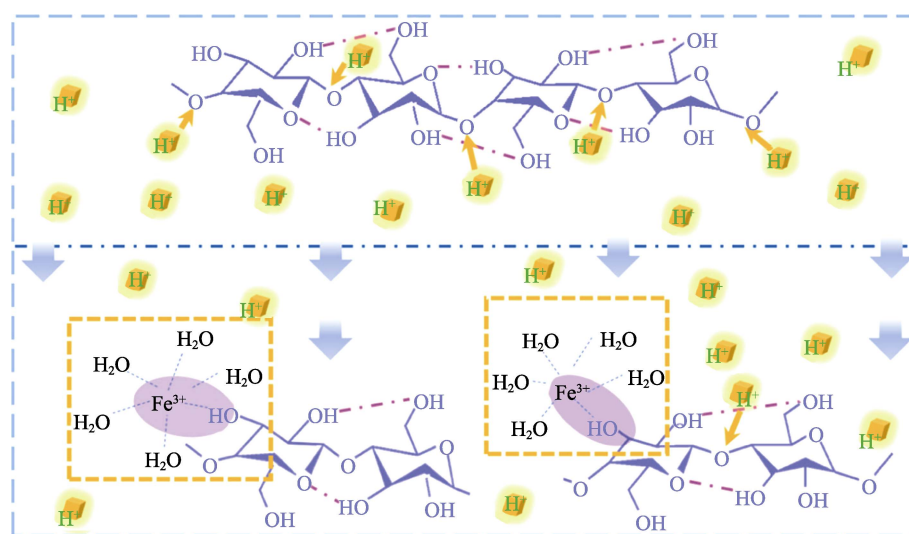


图 3  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  溶解纤维素的机理示意图<sup>[38]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of the mechanism of cellulose dissolution by  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ <sup>[38]</sup>

HATTORI 等<sup>[44]</sup> 用二水合硫氰酸钙 [ $Ca(SCN)_2 \cdot 2H_2O$ ]、二水合硫氰酸钠 ( $NaSCN \cdot 2H_2O$ ) 体系溶解纤维素, 发现  $Ca(SCN)_2 \cdot 2H_2O$  体系与锂盐

类似, 都具有较强的亲氧性,  $Ca^{2+}$  通过夺取纤维素  $C_5$  和  $C_6$  上的氧原子, 导致纤维素氢键断裂, 同时与两个水分子结合, 实现配位饱和, 最终实现纤维素

的溶解。但对于 NaSCN 而言,  $\text{Na}^+$  与纤维素吡喃糖环上的 3 个羟基上的氧相互作用形成配位键, 使得纤维素分子间和分子内的氢键断裂, 进而导致纤维素的溶解<sup>[20]</sup>。由此可见, HATTORI 等认为硫氰酸盐溶解纤维素主要是金属阳离子的作用, 其机理不同于 LEIPNER 等<sup>[17]</sup>提出的  $\text{SCN}^-$  与纤维素的作用机理, 即对于硫氰酸盐溶液而言, 阴阳离子可能都参与了与纤维素的氢键作用。

金属盐溶液对纤维素溶解作用机理有多种解析。一些学者认为, 阳离子与纤维素作用形成金属-纤维素复合物; 另一些学者认为, 阳离子或水合阳离子与纤维素上羟基的氧进行配位; 也有学者认为, 是大尺寸阴离子与纤维素上羟基的氢键作用。上述机理解释在实验数据的佐证下均有一定道理,

作者认为在一定条件下, 小尺寸不饱和水合阳离子和大尺寸阴离子均有可能与纤维素上羟基的氧和氢作用, 打开纤维素内部的氢键结合, 从而导致纤维素的溶解。由于目前的研究仍处于发展阶段, 因此, 对于金属盐溶液溶解纤维素的机理仍在挖掘中。

## 1.2 影响金属盐溶液溶解纤维素的关键因素

由以上的溶解机理可知, 金属盐溶液对纤维素的溶解主要依靠溶剂与纤维素之间的相互作用, 因此, 金属盐溶液的组成, 例如: 阴阳离子种类和结合水对纤维素的溶解至关重要, 除此之外, 纤维素原料的聚合度、溶解温度、溶解时间、机械作用以及溶剂的 pH 等也会对纤维素的溶解产生不同的影响, 总结如表 2 所示。

表 2 影响金属盐溶液溶解纤维素的关键因素  
Table 2 Key factors affecting the dissolution of cellulose in metal salt solutions

影响因素	影响效果
主要影响因素	阴、阳离子种类 小尺寸阳离子、大尺寸阴离子促进纤维素溶解
	结合水量 适量的结合水促进纤维素溶解, 太多或太少都不能溶解纤维素
	温度 较高的温度促进分子热运动提高纤维素的溶解性能, 温度过高会导致纤维素降解
其他影响因素	聚合度 提高纤维素的聚合度需同时提高溶解温度、增加溶解时间才能保证纤维素完全溶解, 溶液黏度变大
	固含量 提高纤维素的固含量需同时增加溶解时间才能保证纤维素完全溶解, 溶液黏度变大
	搅拌速率 提高搅拌速率, 纤维素完全溶解时间更短

### 1.2.1 阴、阳离子对纤维素溶解性能的影响

金属盐的组成是影响纤维素在金属盐溶液中溶解性能的重要因素。在控制温度和金属盐溶液中阴离子与水的物质的量比相同的条件下, LIU 等<sup>[45]</sup>比较了纤维二糖在不同盐溶液中的溶解情况, 发现其溶解度由大到小的顺序大致为:  $\text{ZnCl}_2 > \text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{H}_2\text{O} > \text{KCl}$ , 说明金属阳离子会影响纤维二糖在盐溶液中的溶解性, 这一发现有助于了解纤维素在盐溶液中的溶解性能。尺寸较大的金属离子具有低电荷密度, 与水分子中氧原子距离较长, 对水氢键影响较小; 尺寸小的金属离子或者多电荷离子亲水性更强, 会对水氢键产生强烈的作用力<sup>[41]</sup>。因此, 尺寸小的、水合能力强的金属阳离子, 如  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  更容易结合到纤维素的表面, 从而导致纤维素更好地溶解。本课题组<sup>[15]</sup>研究发现, 由于  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  半径都较小, 且两者电荷密度相接近, 所以  $\text{FeCl}_3/\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶解体系和  $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶解体系一样, 都可以在常温下高效溶解纤维素。相比之下,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$  半径较大, 它们与  $\text{ZnCl}_2$  复配而成的金属盐体系都无法在室温下溶解或完全溶解纤维素, 且随着金属阳离子半径的增大, 复配盐溶剂中不溶纤维束的含量增多。

FISCHER 等<sup>[18]</sup>探究了 100 °C 下纤维素在不同

的 Li 盐熔融液中的溶解情况, 发现  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  对纤维素具有最好的溶解性能, 并发现不同 Li 盐对纤维素的溶解性能随着体系中阴离子的酸度降低而下降。SERRENO-LARA 等<sup>[36]</sup>发现,  $\text{ZnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{LiBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  可以在较短时间内溶解纤维素, 而  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  则需要更长的时间, 这表明溴化物是更有效的溶剂,  $\text{Br}^-$  的尺寸较大, 更有利于纤维素的打开, 从而导致其更快地溶解。

综上, 在含水溶剂中, 阴、阳离子共同作用促进纤维素的溶解。阳离子与大部分水配位, 尺寸小的阳离子更容易被水化, 进而与纤维素结合促进溶解; 阴离子与水竞争和阳离子配位, 尺寸大的阴离子更容易破坏纤维素的氢键连接, 进而水分子更容易渗入纤维素之间导致纤维素溶解。因此, 若后期开发新型金属盐溶解体系, 可以从小尺寸阳离子和大尺寸阴离子的结合入手, 以此促进纤维素更高效地溶解。

### 1.2.2 结合水量对纤维素溶解性能的影响

在金属盐溶液溶解纤维素的过程中, 金属阳离子的结合水量是影响纤维素溶解性能的另一个重要因素, 结合水过多或过少都会使得纤维素不能溶解或不能完全溶解, 因此, 需将溶解体系的结合水量控制在一定范围内。

水合氯化锌体系 ( $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 是一种常用的纤维素溶剂, 可以溶解不同种类的纤维素, 也可以溶解高分子量的细菌纤维素, 其对纤维素的溶解能力很大程度上取决于结合水的量。SEN 等<sup>[20]</sup>研究发现, 对  $\text{Zn}^{2+}$  和结合水量进行调控可以控制纤维素的溶解度, 表明  $\text{ZnCl}_2$  水溶液对纤维素的溶解能力取决于  $\text{Zn}^{2+}$  配位球中存在的水分。熊捷等<sup>[46]</sup>发现, 当溶液中  $\text{ZnCl}_2$  质量分数低于 65% 时,  $\text{Zn}^{2+}$  被水分子完全饱和, 无法连接纤维素链, 纤维素无法溶解, 若适当提高其质量分数, 纤维素分子链上的羟基将会与水合  $\text{Zn}^{2+}$  有自由配位的位置, 进而破坏纤维素本身的氢键连接, 使得纤维素得以溶解。WEI 等<sup>[47]</sup>发现, 当  $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  中  $n=3, 4$  时, 纤维素可以完全溶解, 溶液透明且没有任何沉淀物; 而当  $n=2, 5$  时, 纤维素呈悬浮液状态, 溶液浑浊。LU 等<sup>[48]</sup>报道, 用  $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  溶解细菌纤维素, 在相同的制备条件下, 当  $n=2$  时,  $\text{ZnCl}_2$  溶液为弱溶胀剂, 只可以溶胀纤维素; 当  $n=3$  时, 最大可以溶解 5.5% 纤维素。YANG 等<sup>[49]</sup>采用浓  $\text{ZnCl}_2$  溶液作为纤维素降解反应的溶剂; 当  $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  中  $n=2$  时, 溶剂体系中有大量未溶解的纤维素, 溶液无黏性且呈雾状; 当  $n=4$  时为纤维素的最佳溶解条件, 溶解后的溶液清澈黏稠; 在结合水含量较高时, 即  $n=5\sim 6$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  对纤维素的溶解能力反而下降, 溶液黏度与透明度明显降低。

LEIPNER 等<sup>[17]</sup>研究了纤维素在金属盐熔融液中的溶解行为, 结果发现,  $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  对纤维素的溶解性能会根据体系中的含水量产生动态可逆的变化。在  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶解体系中加入 1 mol 水, 已被溶解的纤维素会再生, 但将该体系的 1 mol 水通过加热蒸发去除, 纤维素会再次溶解, 这个过程是可逆的。在用  $\text{LiCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  处理纤维素时, 结合水量将极大地影响纤维素的溶解能力; 当  $n=5$  时, 体系是一种弱溶胀剂, 再生纤维素得以改性; 当  $n=3$  时, 溶胀能力很强; 当  $n=2$  时, 可以观察到纤维素无限润胀。由此可以预期, 将体系中的水进一步减少将会导致纤维素的溶解。 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  是一种纤维素溶胀剂, 在适当条件下干燥可以得到含有 4~5 mol 水的硝酸锌溶液, 这时熔体表面张力较高, 纤维素的润湿程度低, 不能达到溶解的目的。但在 100 °C 的制备条件下加热  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解体系至 1.0~1.5 mol 水蒸发, 配位球将处于不饱和的状态, 部分配位水会被纤维素的羟基取代, 使得纤维素溶解成透明的溶液。

综上, 结合水量过多会导致纤维素溶液黏度下降甚至纤维素不能溶解; 结合水量过少使纤维素不能完全溶解而成雾状, 这两种极端情况都会造成原料的浪费或影响原料的高效利用, 进而影响纤维素

材料的各种性能。为得到澄清透明且黏度高的纤维素溶液, 在溶解过程中控制结合水量是必要的。对结合水量极其敏感是金属盐溶液溶解纤维素的一大问题, 这也是后期学者在开发新型溶解体系中不可忽略的重要因素。

### 1.2.3 温度对纤维素溶解性能的影响

除了结合水量之外, 纤维素的溶解性能与溶解温度也密切相关。KADER 等<sup>[21]</sup>发现,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶解纤维素的最佳温度为 40 °C, 辅以 400 r/min 的机械搅拌作用, 可以提升纤维素的溶解速率; 但是当温度较低 (30 °C) 时,  $\text{ZnCl}_2$  与纤维素结合的位点活性不够, 纤维素不能完全溶解; 当温度较高 (50 °C) 时, 溶液体系中产生的自由基和金属离子加快了纤维素的羟基断裂, 容易使得纤维素链降解<sup>[19]</sup>。

HATTORI 等<sup>[50]</sup>提出, 几乎所有的纤维素在 100 °C 下都可溶于  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$  溶液中, 但只有温度高于 100 °C 后,  $\text{NaSCN}$  才能少量地溶解纤维素。除了外界提供的高温使得  $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  溶解纤维素之外, 随着盐浓度的增加, 溶液的水化程度降低, 溶解过程中也会产生内部放热使溶液中的水分子蒸发, 促进  $\text{Ca}^{2+}$  与更多的纤维素羟基进行配位, 最终实现溶解<sup>[20]</sup>。

YANG 等<sup>[25]</sup>发现, 用  $\text{LiBr}$  水溶液溶解纤维素的过程中, 温度与  $\text{LiBr}$  溶液的浓度有很强的相关性, 两者共同作用影响该体系对纤维素的溶解效果。当  $\text{LiBr}$  溶液质量分数小于 60% 时, 纤维素不能在 1 h 内溶解; 当  $\text{LiBr}$  溶液质量分数大于 65% 后,  $\text{LiBr}$  固体将在室温下析出并沉淀<sup>[51]</sup>。在合适的  $\text{LiBr}$  质量分数范围内, 在较低的加热温度 (110 °C) 下能形成均匀的纤维素溶液; 随着加热温度升高, 降低  $\text{LiBr}$  的质量分数至 54% 也能形成清澈透明的纤维素溶液; 随着温度和  $\text{LiBr}$  质量分数同时降低, 需要较长时间才能完全溶解纤维素。

为探究非衍生溶剂对微晶纤维素的预处理效果, SUN 等<sup>[22]</sup>在不同温度下用  $\text{ZnBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  溶解纤维素并观察其溶解状态, 发现当结合水量确定时, 微晶纤维素的溶解时间随温度的升高而缩短。WIMBY 等<sup>[52]</sup>研究了  $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{LiBr}$  等无机盐水合物的黏度, 结果表明, 无机盐水合物的黏度随温度的升高而降低, 由此更有利于促进微晶纤维素与无机盐水合物的接触, 从而缩短微晶纤维素的溶解时间。

综上, 室温下纤维素与金属盐溶液反应的活性位点不够会导致纤维素不能溶解或不能完全溶解, 所以大多数金属盐溶液溶解纤维素时需提供较高的温度, 以此促进分子热运动, 从而提高纤维素的溶解性能。相比于常见的金属盐溶解体系, XI 等<sup>[15]</sup>开发的  $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  体系常温下就可实现对纤



纤维素的高效溶解。这是由于  $\text{Al}^{3+}$  尺寸小, 电荷密度高, 能和  $\text{Zn}^{2+}$  协同作用, 与配位球中的水分子结合更加紧密, 使得体系本身反应活性增强, 与纤维素链的反应强度更剧烈, 所以无需提供外部温度, 也不存在温度过高加速纤维素降解的问题, 该体系有利于后续纤维素基材料性能的提高。

#### 1.2.4 其他因素对纤维素溶解性能的影响

纤维素在金属盐溶液中的溶解是多种因素共同作用的结果, 为使得纤维素的溶解性能达到最佳, 除了需控制结合水量、溶解温度以及金属盐体系中阴阳离子的协同作用, 还需考虑纤维素的聚合度、溶解时的搅拌速率等因素。

KUGA<sup>[53]</sup>用  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$  水溶液溶解不同聚合度的纤维素, 发现随着纤维素聚合度的提高, 需要更长的加热时间和更高的加热温度才可以使得纤维素完全溶解。对于大部分金属盐溶液而言, 可溶的纤维素的聚合度最高达 1000 左右, 但 XI 等<sup>[15]</sup>开发的  $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  体系在常温下就可以高效溶解聚合度为 4080 的纤维素, 且随着纤维素聚合度和固含量的提升, 纤维素溶液的黏度逐渐增大。KADER<sup>[21]</sup>使用水合碘化锌溶剂体系 ( $\text{ZnI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 溶解纤维素, 研究发现, 适当提高搅拌速率 (600 r/min), 纤维素的溶解性能更好。但由于  $\text{ZnI}_2$  是一种高度光敏的化合物<sup>[54]</sup>, 自然光照下化学性质不稳定, 因此, 会限制纤维素在该体系下的溶解。

综合来看, 金属盐溶液溶解纤维素的能力更大程度上取决于金属盐的离子组成, 且溶解温度和阳离子配位球中结合水量也是影响溶解性能的重要因素, 这三大因素共同决定纤维素在金属盐溶液中是否能够完全溶解。除此之外, 为实现纤维素在金属盐溶液中更高效溶解, 还需把握好其他工艺条件如搅拌速率、纤维素的固含量、聚合度等因素, 多方面因素协同作用促进纤维素更好、更快地溶解。

## 2 基于金属盐溶液溶解的纤维素功能化应用

纤维素基材料因来源广、成本低、可再生降解以及生物相容性等特点, 其在生物医药、包装、建筑、国防、日用品以及柔性电子器件等领域具有巨大应用前景。金属盐溶液溶解纤维素速度快, 溶解工艺简单以及溶剂可回收利用, 为纤维素原料的加工、功能化修饰以及新材料的构建提供了高效绿色的手段和方式。科研人员利用金属盐溶液溶解纤维素开发出一系列性能优异的纤维素基材料如薄膜和凝胶等。

### 2.1 基于金属盐溶液溶解的纤维素薄膜材料

金属盐溶液用水为介质, 具有高溶解性、高稳定性和价格便宜特点, 并且可回收再利用, 是更具有应用前景的低成本绿色纤维素溶剂。金属盐溶液溶解纤维素制成的薄膜具有高亲水性, 优异的透光

率、生物相容性、抗污染性, 且机械性能优异, 可被应用于工业过滤<sup>[55]</sup>、食品包装<sup>[56-58]</sup>等领域, 是一种极具吸引力的石化衍生材料的替代品。

1994 年, XU 等<sup>[59]</sup>尝试利用  $\text{ZnCl}_2$  溶液溶解低聚合度的纤维素来制备纤维素薄膜, 用水洗去除薄膜中残留的  $\text{ZnCl}_2$ , 薄膜强度高于商用玻璃纸 (55.16 MPa), 在可生物降解包装材料方面具有很大的潜力。ZHANG 等<sup>[51]</sup>将纤维素溶解在质量分数为 65% 的  $\text{LiBr}$  熔融液中, 将纤维素溶液快速浇铸在玻璃板上得到水凝胶, 随即浸入去离子水中完全去除  $\text{LiBr}$ , 得到的再生纤维素膜的断裂伸长率 (26%) 和抗拉强度 (67 MPa) 都较好, 有望成为极具潜力的包装薄膜。SHU 等<sup>[60]</sup>将纤维素溶解在  $\text{ZnCl}_2/\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  中, 纤维素溶液浸入水中再生形成纤维素离子水凝胶, 用乙醇洗去凝胶中残留的  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{CaCl}_2$ , 在空气中干燥成柔韧的薄膜, 这种纤维素薄膜由于其紧密结构和高度的面内取向, 具有优异的光学、热学和机械性能, 可望运用于包装领域 (图 4a)。为使得这一纤维素薄膜可以进一步用于食品包装, 在纤维素溶液中又引入氧化石墨烯, 使得最终制备的纤维素基复合薄膜具有优良的可见光透射率和良好的紫外屏蔽性能<sup>[61]</sup>。

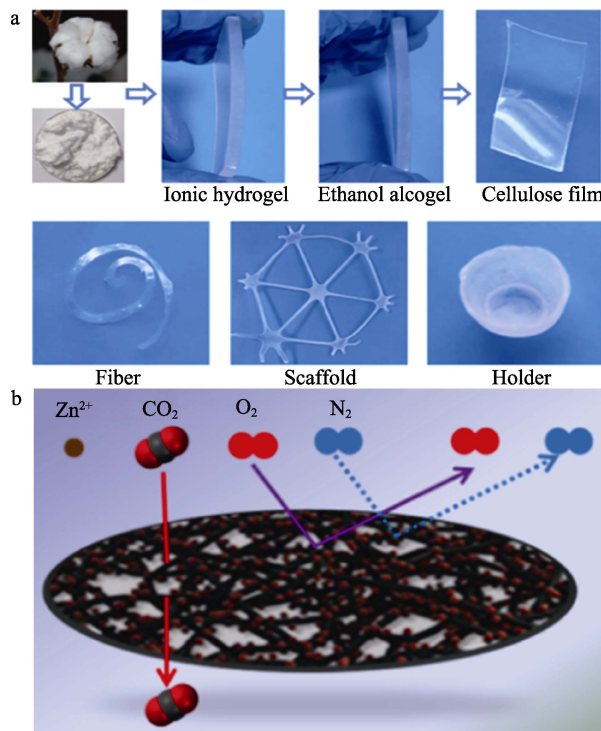


图 4  $\text{ZnCl}_2/\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  制成的纤维素薄膜的形成过程和其良好的加工性能 (a)<sup>[60]</sup>和  $\text{CO}_2$  选择性通过锌离子嵌入的纤维素膜 (b)<sup>[62]</sup>

Fig. 4 Formation process of  $\text{ZnCl}_2/\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  cellulose film and its good processing performance (a)<sup>[60]</sup>; Selective passage of  $\text{CO}_2$  through zinc ion-embedded cellulose membranes (b)<sup>[62]</sup>



金属盐溶液溶解的纤维素还可以制成负载金属离子的薄膜, 工业中可用于分离气体, 拓宽了纤维素膜的功能化应用。ZHANG 等<sup>[62]</sup>通过  $ZnCl_2/CaCl_2 \cdot 4H_2O$  溶解体系制备了用于过滤  $CO_2$  的纤维素膜, 此时不需将无机盐洗去, 薄膜中  $Zn^{2+}$  的存在可用于运输  $CO_2$ 。  $Zn^{2+}$  作为载体均匀分布在纤维素薄膜的固定位点, 可以与  $CO_2$  快速结合形成  $Zn-CO_2$  配合物, 这种配合物易分解, 也会可逆地释放  $CO_2$ , 从而可为  $CO_2$  分子构建便利的转运途径 (图 4b), 且随着薄膜中负载的  $Zn^{2+}$  含量增加, 运输  $CO_2$  的能力增强。

综上, 金属盐溶液溶解纤维素制成的薄膜具有机械性能优异, 透明度高、生物相容性好等特点, 有望代替塑料制品减少对环境的污染, 大大促进工业化发展。当制备的纤维素薄膜材料用于包装领域时, 干燥前一般需经过水洗或乙醇洗以完全去除无机盐, 保证其优异的力学性能。值得注意的是, 纤维素材料本身亲水性强, 很容易发生吸水润胀现象, 导致材料性能不稳定, 影响其进一步的发展与应用。

### 2.2 基于金属盐溶液溶解的纤维素凝胶材料

水凝胶是一种 3D 聚合物材料, 由于它具有摩擦系数低、亲水性高、生物相容性好等优势, 如今

已被广泛应用于细胞治疗、免疫调节、隐形眼镜和组织工程<sup>[63-65]</sup>等领域。除了传统水凝胶所具有的特点外, 由金属盐溶液溶解纤维素制备的水凝胶内部含有一定量的金属离子, 使得材料具有导电性, 可用作固体电解质等。水凝胶中的金属盐还会赋予材料保水和抗冻性能。

由于在 0 °C 以下的低温条件下, 传统水凝胶会变成刚性, 导致保水性能急剧下降, 并且脱水后不能自我恢复到原来的状态。研究人员发现, 甘油和金属盐是有效的防冻剂, 是赋予水凝胶抗冻性和保水性能的理想试剂<sup>[66]</sup>。CHEN 等<sup>[67]</sup>用  $ZnCl_2$  水溶液溶解纤维素, 制备的纤维素水凝胶网络中存在偶极子之间、偶极子和氢键之间的相互作用, 使得水凝胶具有较好的拉伸性能 (1730%)、抗拉强度 (160 kPa)、韧性 (1074.7 kJ/m<sup>3</sup>) 和抗疲劳性能 (图 5a、b), 同时,  $ZnCl_2$  的存在使得水凝胶具有良好的导电性 (1.54 S/m) 和防冻性能 (-20 °C) (图 5c、d)。ZHANG 等<sup>[39]</sup>受自然界防冻机制的启发, 用  $ZnCl_2/CaCl_2$  水溶液溶解棉花纤维素, 用水或甘油作为凝固液加快纤维素的凝结速度, 从而得到纤维素水凝胶, 其具有优异的抗冻性和热可逆性功能, 这种纤维素基水凝胶有望在低至 -70 °C 的超低温条件下构建柔性器件。

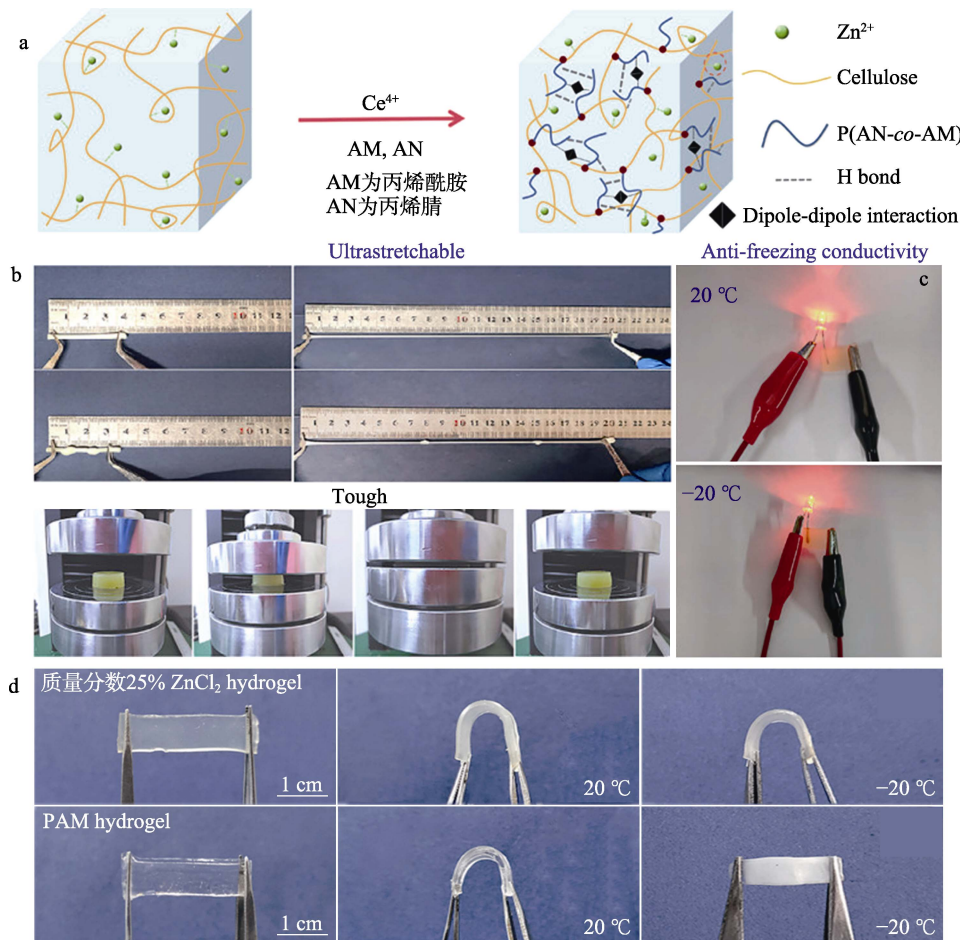


图 5  $ZnCl_2$  体系溶解纤维素制备的纤维素水凝胶的制备原理 (a); 力学性能 (b); 导电性能 (c); 抗冻性能 (d)<sup>[67]</sup>  
 Fig. 5 Preparation principle (a), mechanical properties (b), electrical conductivity (c), frost resistance (d) of cellulose hydrogel prepared by  $ZnCl_2$  system dissolved cellulose<sup>[67]</sup>

金属离子的存在还可以赋予水凝胶优异的导电性能,可运用于传感领域,例如:控制检测人体信号。XI 等<sup>[15]</sup>用  $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  体系溶解纤维素,制成的水凝胶具有优异的柔韧性、强度和弹性性能。 $\text{AlCl}_3$  和  $\text{ZnCl}_2$  除了能有效降低水的凝固点,抑制水分蒸发,使得水凝胶具有优异的抗冻保水能力之外,还可以提供金属离子,均匀分布在水凝胶高孔隙度的纤维素网络结构中,使得水凝胶具有良好的导电性。因此,此水凝胶在制造廉价、绿色、高效的人体可穿戴监测设备方面具有很大的应用潜力。

综上,基于金属盐溶液溶解的纤维素凝胶材料用于导电可穿戴领域时无需洗去残留的金属盐,大量金属离子填充在纤维素再生网络结构中,与传统纤维素凝胶材料相比,具有优异的导电性能和抗冻性能,有望应用于电子传感和人体可穿戴领域。但是凝胶材料本身力学性能较差,需要经过进一步的改性才能提高其力学性能,进而拓宽其应用领域。

### 2.3 基于金属盐溶液溶解的纤维素复合材料

通过金属盐溶液溶解纤维素,再进一步在纤维素上原位合成抗菌氧化物如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{CaO}$  等<sup>[68-70]</sup>,从而得到金属氧化物和纤维素的复合材料,以此使纤维素材料具有抗菌性能。 $\text{ZnO}$  因其抗菌性能、光催化活性和防紫外线性能而受到广泛关注, $\text{ZnO}$ -纤维素复合材料成为热门的环保复合材料之一<sup>[71-73]</sup>。将滤纸加入到 80 °C 的质量分数为 65% 的  $\text{ZnCl}_2$  溶液中, $\text{Zn}^{2+}$  与纤维素分子链上的羟基氧相互作用,削弱纤维素分子间氢键,使纤维素纤维表面部分溶解,之后用氢氧化钠水溶液将纤维素再生出来。部分溶解纤维素中的  $\text{Zn}^{2+}$  在再生过程中可以原位合成  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnO}$  核生长并固定在未溶解纤维素的表面或已溶解的纤维素内部,使得复合材料具有优异的抗菌性能<sup>[74]</sup>。

$\text{Ag}@\text{AgX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ ) 与纤维素复合能够增强纤维素基复合材料的稳定性、光催化性和抗菌性能,因此也备受关注。2015 年, DONG 等<sup>[75]</sup>首次发现了用  $\text{AgNO}_3$ 、纤维素和  $\text{ZnCl}_2$  可以合成  $\text{AgCl}@\text{纤维素}$  复合材料。用  $\text{ZnCl}_2$  水溶液溶解纤维素得到澄清透明的纤维素溶液,随后  $\text{ZnCl}_2$  作为氯源与  $\text{AgNO}_3$  形成  $\text{AgCl}$  晶体,用水和乙醇反复洗涤以去除多余的  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{ZnCl}_2$ ,干燥得到  $\text{AgCl}@\text{纤维素}$  复合材料。随着  $\text{ZnCl}_2$  浓度升高,有利于  $\text{AgCl}$  晶体的增加,从而有助于提高复合材料的热稳定性。后期研究表明,合成过程中较低的  $\text{ZnCl}_2$  浓度和较高的纤维素固含量有助于提高纤维素基复合材料的抗菌活性<sup>[76]</sup>。

相比于其他纤维素溶剂,利用无机盐水溶液溶解纤维素制备纤维素功能材料方面的报道相对较少。金属盐溶液不仅是纤维素溶剂,也是金属及

其氧化物纳米粒子的前驱体,因此,金属氧化物纳米粒子可以原位合成负载在纤维素上,赋予纤维素抗菌等功能。金属盐溶液中金属离子在纤维素水凝胶材料中还能赋予保水、抗冻和导电性能,这为高性能纤维素基材料的构建提供一种便捷绿色手段,更加有利于促进以纤维素溶解为基础的纤维素资源的高值化利用,也将对中国实现低碳循环经济发展产生积极的影响。

### 3 结束语与展望

金属盐溶液与传统纤维素溶剂的溶解工艺相比,无需任何预处理,能溶解高聚合度的纤维素,其成本低、易回收、可循环利用,是一种更绿色的溶解体系。目前,已经实现了用金属盐溶液常温溶解纤维素,同时对其溶解机理也有了深入的研究,并制备出各种纤维素基功能材料,其在特种包装、药物传递、组织工程等领域具有巨大运用前景,但还存在一定的局限性。因此,未来研究金属盐溶液溶解纤维素可通过以下两点进行深入研究:(1)对于金属盐溶液对纤维素的溶解机理有很多种解说,尚不明确,需进一步研究;(2)金属盐体系溶解纤维素的后期应用较少,可以利用金属盐的特点拓宽纤维素基材料的应用领域。

金属盐溶液作为低成本绿色纤维素溶剂,具有广泛的应用前景,而促进金属盐溶液常温溶解高聚合度纤维素更具有非凡的实际意义。因此,本文综述了金属盐溶液对纤维素的溶解机理、影响纤维素溶解的主要因素以及基于金属盐溶液溶解纤维素制备纤维素薄膜、凝胶和复合材料。旨在为设计出更加低碳绿色纤维素溶解技术提供一定的参考,从而促进以纤维素溶解为基础的纤维素资源的高值化利用。

### 参考文献:

- [1] LI T, CHEN C J, BROZENA A H, *et al.* Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material[J]. *Nature*, 2021, 590(7844): 47-56.
- [2] FINK H P, WEIGEL P, PURZ H J, *et al.* Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions[J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(9): 1473-1524.
- [3] ZHANG L L, LU H L, YU J, *et al.* Dissolution of lignocelluloses with a high lignin content in a *N*-methylmorpholine-*N*-oxide monohydrate solvent system via simple glycerol-swelling and mechanical pretreatments[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(44): 9587-9594.
- [4] ZHANG L L (张莉莉), SI Y D (司玉丹), WANG Z G (王志国), *et al.* Preparation and properties of dissolved cellulose-PVA composite gel[J]. *Transactions of China Pulp and Paper (中国造纸学报)*, 2019, 34(1): 31-35.
- [5] WILLIAMSON S L, MCCORMICK C L. Cellulose derivatives synthesized via isocyanate and activated ester pathways in homogeneous solutions of lithium chloride/*N,N*-dimethylacetamide[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 1998, 35(12): 1915-1927.

- [6] WANG Z G, LIU S L, MATSUMOTO Y, *et al.* Cellulose gel and aerogel from LiCl/DMSO solution[J]. *Cellulose*, 2012, 19(2): 393-399.
- [7] ZHANG S, LI F X, YU J Y, *et al.* Novel fibers prepared from cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution[J]. *Fibers and Polymers*, 2009, 10(1): 34-39.
- [8] ZHANG J M, WU J, YU J, *et al.* Application of ionic liquids for dissolving cellulose and fabricating cellulose-based materials: State of the art and future trends[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1(7): 1273-1290.
- [9] WU G M (邬国铭), MEI Q F (梅千芳), YANG Z L (杨之礼), *et al.* Preparation and properties of cellulose/PF/DMSO spinning solution[J]. *Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition)* (华南理工大学学报:自然科学版), 1994(6): 168-173.
- [10] PHILIPP B, NEHLS I, WAGENKNECHT W, *et al.* <sup>13</sup>CNMR spectroscopic study of the homogeneous sulphation of cellulose and xylan in the N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-DMF system[J]. *Carbohydrate Research*, 1987, 164: 107-116.
- [11] GU L J (顾立基). Preparation and discussion of cyanoethyl cellulose[J]. *New Chemical Materials* (化工新型材料), 1999, 27(2): 17-18.
- [12] WANG L J (王立久), LIU Y (刘岩). Solubility mechanism and research progress of cellulose in non-derivatized solvents[J]. *Shandong Chemical Industry* (山东化工), 2016, 45(11): 55-58.
- [13] CHANG C Y, ZHANG L Z, ZHOU J P, *et al.* Structure and properties of hydrogels prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82(1): 122-127.
- [14] CAO Y, LI H Q, ZHANG Y, *et al.* Structure and properties of novel regenerated cellulose films prepared from cornhusk cellulose in room temperature ionic liquids[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(1): 547-554.
- [15] XI Y, ZHANG L L, TIAN Y H, *et al.* Rapid dissolution of cellulose in an AlCl<sub>3</sub>/ZnCl<sub>2</sub> aqueous system at room temperature and its versatile adaptability in functional materials[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(2): 885-897.
- [16] ZHANG S, WANG W C, LI F X, *et al.* Swelling and dissolution of cellulose in NaOH aqueous solvent systems[J]. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2013, 47(9/10): 671-679.
- [17] LEIPNER H, FISCHER S, BRENDLER E, *et al.* Structural changes of cellulose dissolved in molten salt hydrates[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2000, 201(15): 2041-2049.
- [18] FISCHER S, VOIGT W, FISCHER K. The behaviour of cellulose in hydrated melts of the composition LiX·nH<sub>2</sub>O (X=I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)[J]. *Cellulose*, 1999, 6(3): 213-219.
- [19] FISCHER S, LEIPNER H, THVMMLER K, *et al.* Inorganic molten salts as solvents for cellulose[J]. *Cellulose*, 2003, 10(3): 227-236.
- [20] SEN S, LOSEY B P, GORDON E E, *et al.* Ionic liquid character of zinc chloride hydrates define solvent characteristics that afford the solubility of cellulose[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(6): 1134-1141.
- [21] KADER C. Dissolution of cellulose pulp using molten salt hydrates [D]. Gothenburg: Chalmers University of Technology, 2014.
- [22] SUN L Y, HAN J, WU J C, *et al.* Cellulose pretreatment with inorganic salt hydrate: Dissolution, regeneration, structure and morphology[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 180: 114722.
- [23] BRENDLER E, FISCHER S, LEIPNER H. <sup>7</sup>LiNMR as probe for solvent-cellulose interactions in cellulose dissolution[J]. *Cellulose*, 2001, 8(4): 283-288.
- [24] FISCHER S, LEIPNER H, BRENDLER E, *et al.* Molten inorganic salt hydrates as cellulose solvents[M]. Washington: Polysaccharide Applications, 1999: 143-150.
- [25] YANG Y J, SHIN J M, KANG T H, *et al.* Cellulose dissolution in aqueous lithium bromide solutions[J]. *Cellulose*, 2014, 21(3): 1175-1181.
- [26] LIEBERT T. Cellulose solvents-remarkable history, bright future [M]. Washington: American Chemical Society, 2010: 3-54.
- [27] HATTORI M, SHIMAYA Y, SAITO M. Structural changes in wood pulp treated by 55wt% aqueous calcium thiocyanate solution[J]. *Polymer Journal*, 1998, 30(1): 37-42.
- [28] KUGA S. The porous structure of cellulose gel regenerated from calcium thiocyanate solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1980, 77(2): 413-417.
- [29] XU Q, CHEN C, ROSSWURM K, *et al.* A facile route to prepare cellulose-based films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 149: 274-281.
- [30] LIU Y Y, HUANG H L, TANG R, *et al.* NMR study on the cellulose dissolution mechanism in CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-LiCl molten salt hydrate[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(36): 20489-20495.
- [31] LI X (李鑫), YOU T T (游婷婷), XU D X (许杜鑫), *et al.* Research progress on dissolution mechanism of cellulose in new solvent system[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products* (林产化学与工业), 2020, 40(5): 1-9.
- [32] SEN S, MARTIN J D, ARGYROPOULOS D S. Review of cellulose non-derivatizing solvent interactions with emphasis on activity in inorganic molten salt hydrates[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(8): 858-870.
- [33] VINK H. Studies on the formation of metal-polysaccharide complexes in the cellulose solvents cuoxen and cadoxen[J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1964, 76(1): 66-81.
- [34] SAALW C K, BURCHARD W, KLVFERS P, *et al.* Cellulose solutions in water containing metal complexes[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(11): 4094-4107.
- [35] WILCOX R J, LOSEY B P, FOLMER J C, *et al.* Crystalline and liquid structure of zinc chloride trihydrate: A unique ionic liquid[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(3): 1109-1119.
- [36] SERRANO-LARA M, MORALES-DELAROSA S, CAMPOS-MARTÍN J M, *et al.* High enhancement of the hydrolysis rate of cellulose after pretreatment with inorganic salt hydrates[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(12): 3860-3866.
- [37] RICHARDS N J, WILLIAMS D G. Complex formation between aqueous zinc chloride and cellulose-related D-glucopyranosides[J]. *Carbohydrate Research*, 1970, 12(3): 409-420.
- [38] CHEN Y X, YU H Y, LI Y Z. Highly efficient and superfast cellulose dissolution by green chloride salts and its dissolution mechanism[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(50): 18446-18454.
- [39] ZHANG X F, MA X F, HOU T, *et al.* Inorganic salts induce thermally reversible and anti-freezing cellulose hydrogels[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(22): 7366-7370.
- [40] WEIMARN P P. Zur Dispersoidchemie der Zellulose, I [J]. *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*, 1912, 11(1): 41-43.
- [41] COLLINS K D, NEILSON G W, ENDERBY J E. Ions in water: Characterizing the forces that control chemical processes and biological structure[J]. *Biophysical Chemistry*, 2007, 128(2/3): 95-104.
- [42] LI N, PAN X J, ALEXANDER J. A facile and fast method for quantitating lignin in lignocellulosic biomass using acidic lithium bromide trihydrate (ALBTH)[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(19): 5367-5376.
- [43] HEINZE T, KOSCHELLA A. Solvents applied in the field of cellulose chemistry: A mini review[J]. *Polímeros*, 2005, 15(2): 84-90.
- [44] HATTORI M, SHIMAYA Y, SAITO M. Solubility and dissolved cellulose in aqueous calcium- and sodium-thiocyanate solution[J]. *Polymer Journal*, 1998, 30(1): 49-55.
- [45] LIU Z J, ZHANG C, LIU R G, *et al.* Dissolution of cellobiose in the aqueous solutions of chloride salts: Hofmeister series consideration[J]. *Cellulose*, 2015, 23(1): 295-305.
- [46] XIONG J (熊捷), YE J (叶君), ZHAO X F (赵星飞). Solubility and regeneration structure of cellulose in ZnCl<sub>2</sub> solution[J]. *Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition)* (华南理工大学学报:自然科学版), 2010, (2): 23-27.

- [47] WEI W Q, WU S B. Depolymerization of cellulose into high-value chemicals by using synergy of zinc chloride hydrate and sulfate ion promoted titania catalyst[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 241: 760-766.
- [48] LU X K, SHEN X Y. Solubility of bacteria cellulose in zinc chloride aqueous solutions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(1): 239-244.
- [49] YANG L, LI G, YANG F, *et al.* Direct conversion of cellulose to 1-(furan-2-yl)-2-hydroxyethanone in zinc chloride solution under microwave irradiation[J]. *Carbohydrate Research*, 2011, 346(14): 2304-2307.
- [50] HATTORI M, KOGA T, SHIMAYA Y, *et al.* Aqueous calcium thiocyanate solution as a cellulose solvent: Structure and interactions with cellulose[J]. *Polymer Journal*, 1998, 30(1): 43-48.
- [51] ZHANG X Q, XIAO N Y, WANG H H, *et al.* Preparation and characterization of regenerated cellulose film from a solution in lithium bromide molten salt hydrate[J]. *Polymers*, 2018, 10(6): 614.
- [52] WIMBY J M, BERNTSSON T S. Viscosity and density of aqueous solutions of LiBr, LiCl, ZnBr<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> and LiNO<sub>3</sub>. II: Two-salt solutions[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1994, 39(1): 73-78.
- [53] KUGA S. The porous structure of cellulose gel regenerated from calcium thiocyanate solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1980, 77(2): 413-417.
- [54] CYZA M, GUT A, ŁAPOK Ł, *et al.* Iodinated zinc phthalocyanine-The novel visible-light activated photosensitizer for efficient generation of singlet oxygen[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 358: 265-273.
- [55] FEI P F (费鹏飞). Preparation and properties of antibacterial cellulose acetate reverse osmosis membrane[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University (天津工业大学), 2018.
- [56] REDDY K O, MAHESWARI C U, DHLAMINI M S, *et al.* Preparation and characterization of regenerated cellulose films using *Borassus* fruit fibers and an ionic liquid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 160: 203-211.
- [57] CHENG P F (成培芳), REN W M (任文明). Study and application of green cellulose packaging film prepared by NMMO process[J]. *Plastic Packaging (塑料包装)*, 2009, 19(5): 21-24.
- [58] ZHANG S F (张素凤), LIN R (林瑞), LIU Y L (刘亚丽), *et al.* Research progress of cellulose-based packaging barrier film[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2225-2234.
- [59] XU Q, CHEN L F. Characterization of cellulose film prepared from zinc-cellulose complexes[J]. *Biomass and Bioenergy*, 1994, 6(5): 415-417.
- [60] SHU L, ZHANG X F, WANG Z G, *et al.* Structure reorganization of cellulose hydrogel by green solvent exchange for potential plastic replacement[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 275: 118695.
- [61] ZHANG X F, SONG L, WANG Z G, *et al.* Highly transparent graphene oxide/cellulose composite film bearing ultraviolet shielding property[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 145: 663-667.
- [62] ZHANG X F, HOU T, CHEN J, *et al.* Facilitated transport of CO<sub>2</sub> through the transparent and flexible cellulose membrane promoted by fixed-site carrier[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(29): 24930-24936.
- [63] SU Y J, TIAN L, YU M, *et al.* Cationic peptidopolysaccharides synthesized by "click" chemistry with enhanced broad-spectrum antimicrobial activities[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(25): 3788-3800.
- [64] NICODEMUS G D, BRYANT S J. Cell encapsulation in biodegradable hydrogels for tissue engineering applications[J]. *Tissue Engineering, Part B: Reviews*, 2008, 14(2): 149-165.
- [65] SEIFFERT S, KUMACHEVA E, OKAY O, *et al.* Supramolecular polymer networks and gels[M]. Berlin/Heidelberg: Springer, 2015.
- [66] SUI X J, GUO H S, CAI C C, *et al.* Ionic conductive hydrogels with long-lasting antifreezing, water retention and self-regeneration abilities[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129478.
- [67] CHEN D J, ZHAO X L, WEI X R, *et al.* Ultrasstretchable, tough, antifreezing, and conductive cellulose hydrogel for wearable strain sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(47): 53247-53256.
- [68] BRAYNER R, FERRARI-ILIOU R, BRIVOIS N, *et al.* Toxicological impact studies based on *Escherichia coli* bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(4): 866-870.
- [69] CHENNAKESAVULU K, REDDY M M, REDDY G R, *et al.* Synthesis, characterization and photo catalytic studies of the composites by tantalum oxide and zinc oxide nanorods[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1091: 49-56.
- [70] NAFCHI A M, NASSIRI R, SHEIBANI S, *et al.* Preparation and characterization of bionanocomposite films filled with nanorod-rich zinc oxide[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 96(1): 233-239.
- [71] ZHANG L L, SHI C, LU H L, *et al.* Porous cellulose gel-regulated flower-like ZnO-Cu nanoparticles for enhancing interfacial catalysis activity and recyclability in environmental catalysis[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 597: 153737.
- [72] LI X, ZHANG L L, WANG Z G, *et al.* Cellulose controlled zinc oxide nanoparticles with adjustable morphology and their photocatalytic performances[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 259: 117752.
- [73] LI H W, ZHANG L L, LU H L, *et al.* Macro-/nanoporous Al-doped ZnO/cellulose composites based on tunable cellulose fiber sizes for enhancing photocatalytic properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 250: 116873.
- [74] MA J X, ZHU W H, MIN D Y, *et al.* Preparation of antibacterial self-reinforced zinc oxide-cellulose composite by the synthesis of ZnO in partially dissolved cellulose[J]. *Cellulose*, 2016, 23(5): 3199-3208.
- [75] DONG Y Y, YAO K, BIAN J, *et al.* AgCl@cellulose composites formed in ZnCl<sub>2</sub> solution: Synthesis and characterization[J]. *Materials Letters*, 2015, 158: 49-52.
- [76] DONG Y Y, ZHU Y H, MA M G, *et al.* Synthesis and characterization of Ag@AgCl-reinforced cellulose composites with enhanced antibacterial and photocatalytic degradation properties[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 1-9.