

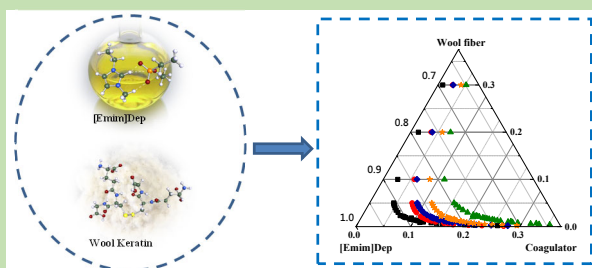


The construction of phase diagram for ionic liquid/wool fiber/coagulator ternary systems

Fengjiao PAN^{1,2,3}, Le ZHOU^{1,2,3}, Shaojuan ZENG¹, Xue LIU¹, Yanrong LIU^{4*}, Yi NIE^{1,2,3*}

1. Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. Zhengzhou Institute of Emerging Industrial Technology, Zhengzhou, Henan 450000, China
4. Energy Engineering, Division of Energy Science, Luleå University of Technology, Luleå 97187, Sweden

Abstract: Keratin is one of the natural polymers with abundant reserves, wool fiber consists 95wt% of keratin, which is an important source of natural keratin and has excellent mechanical and biological properties. However, due to the numerous complex inter- and intra-molecular hydrogen bonds, disulfide bonds and other chemical bonds, wool fiber is insoluble in water and common organic solvents. As an emerging green solvent, ionic liquid (IL) shows outstanding performance in dissolving natural polymers such as wool fiber, cellulose, chitin, etc. due to their tunable structure, non-volatile, thermal stability, as well as high solubility for biopolymer. According to the reports, the current researches of ionic liquids on wool fiber are mainly focused on the solubility properties of wool fiber. The studies on the regeneration properties of wool keratin are still limited. There are three components involved in the regeneration process of wool fiber, and thus the thermodynamic behavior of polymer regeneration can be investigated by the ternary phase diagram. In this study, the linearized cloud point (LCP) correlation and ternary phase diagram of IL/wool fiber/coagulator (T) system were constructed by the turbidity method. The effects of coagulator types, coagulation temperatures, and structures of ILs on the properties of wool keratin regeneration were investigated systematically. The regenerated wool keratin was obtained using [Emim]Dep as the solvent with the coagulation temperature of 25 °C. In different coagulator systems, the order of wool keratin regeneration capacity is water>ethanol>iso-propanol. The regenerated wool keratin was obtained using [Emim]Dep as the solvent, and water as the coagulator. In different coagulation temperature systems, as the coagulation temperature increased, the regeneration capacity of wool keratin gradually decreased. The regenerated wool keratin was obtained using water as the coagulator with a coagulation temperature of 25 °C. In different IL structure systems, the order of wool keratin regeneration capacity was [Emim]Dep>[DBNE]Dep>[DBNH]OAc. The characterization of raw wool fiber and regenerated wool keratin under different regeneration conditions were obtained by FT-IR and XRD, the characterization of the structures and properties showed that the main structure of the regenerated wool keratin basically agreed with the raw wool fiber, and the crystallinity of the regenerated wool keratin had decreased than raw wool keratin. The highest crystallinity of the regenerated wool keratin was obtained from the system of [Emim]Dep/wool fiber/water system at the coagulation temperature of 25 °C.



Key words: ionic liquid; wool keratin; cloud point; linearized cloud point; ternary phase diagram

收稿: 2020-02-27, 修回: 2020-03-31, 网络发表: 2020-05-14, Received: 2020-02-27, Revised: 2020-03-31, Published online: 2020-05-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 21776276; 21576262); 北京市自然科学基金(编号: 2182070); 郑州高层次人才(编号: 2018030045)

作者简介: 潘凤娇(1994-), 女, 山东省济南市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: fjp@ipe.ac.cn; 通讯联系人, 聂毅, E-mail: ynie@ipe.ac.cn; 刘艳荣, E-mail: yanrong.liu@ltu.se.

引用格式: 潘凤娇, 周乐, 曾少娟, 等. 离子液体/羊毛纤维/凝固剂三元相图的构建. 过程工程学报, 2021, 21(2): 160-166.

Pan F J, Zhou L, Zeng S J, et al. The construction of phase diagram for ionic liquid/wool fiber/coagulator ternary systems (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(2): 160-166, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220063.

离子液体/羊毛纤维/凝固剂三元相图的构建

潘凤娇^{1,2,3}, 周乐^{1,2,3}, 曾少娟¹, 刘雪¹, 刘艳荣^{4*}, 聂毅^{1,2,3*}

1. 中国科学院过程工程研究所离子液体清洁工程北京市重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

3. 郑州中科新兴产业技术研究院, 河南 郑州 450000

4. 吕勒奥理工大学能源工程学院, 瑞典 吕勒奥 97187

摘要: 三元相图是研究羊毛角蛋白再生过程热力学行为的有效工具。通过浊度测试和 Boom 经验方程构建离子液体(IL)/羊毛纤维/凝固剂浊点线性关系(LCP)曲线和三元相图, 进一步系统地研究了凝固剂种类、再生温度和离子液体结构对羊毛角蛋白再生性能的影响规律。结果表明, 羊毛角蛋白最优再生体系是 1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯([Emim]Dep)/羊毛纤维/水(25℃)。对羊毛纤维原料和不同再生条件获得的再生羊毛角蛋白进行 FT-IR 和 XRD 表征, 结果表明再生羊毛角蛋白的结构和羊毛纤维原料基本保持一致, 但相对结晶度有所下降。实验温度为 25℃时, 以水为凝固剂制备的再生羊毛角蛋白相对结晶度最高。

关键词: 离子液体; 羊毛纤维; 浊度; 浊点线性关系; 三元相图

中图分类号: TQ932

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)02-0160-07

1 前言

角蛋白是生物体中重要的结构蛋白, 大量存在于羊毛^[1-3]、羽毛^[4,5]、头发^[6]、角^[7]、蹄^[8]等组织中。其中, 羊毛中角蛋白含量约占 95%^[9], 具有优异的机械性能和生物学特性, 是角蛋白的重要来源。然而, 由于羊毛中复杂的分子间和分子内氢键、二硫键等, 使其不溶或难溶于水和常见有机溶剂, 为角蛋白长丝或角蛋白膜的制造带来了巨大挑战^[10]。离子液体(Ionic Liquid, IL)作为一种新兴绿色溶剂, 由于其不挥发、热稳定性强、溶解性高等优异性能, 在溶解羊毛纤维、纤维素、甲壳素等天然高分子方面表现出了独特的优势^[11,12]。Xie 等^[13]首次报道利用 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([Bmim]Cl)溶解羊毛纤维后, 研究者对离子液体溶解羊毛纤维、再生羊毛角蛋白的兴趣与日俱增。

羊毛角蛋白再生过程中, 凝固剂诱导相分离是常用的再生方法。当羊毛纤维/离子液体溶液注入凝固浴中, 离子液体扩散进入凝固浴, 使羊毛角蛋白再生。目前, 常用的凝固剂有水、乙醇、甲醇、丙酮^[14,15]等。Li 等^[16]研究了以水、乙醇、甲醇为凝固剂的再生羊毛角蛋白, 其中以甲醇为凝固剂, 再生羊毛角蛋白的重现性和机械性能最优。

聚合物再生过程涉及三元体系相分离过程, 可以利用三元相图研究聚合物再生的热力学行为^[17]。三元相图可通过理论预测和实验测量等方法获得。通过 Flory-

Huggins 理论, 可预测三元体系液-液分离双节线^[18]。然而, 现阶段对三元相图的研究有限, 很难获得有效的相互作用参数, 因此理论预测方法很难实现。浊度法可用于实验测量确定三元体系双节线。Law 等^[17]利用浊度法测量低浓度下聚丙烯腈浊点, 并结合 Boom 方程, 外推出全浓度下硫氰酸钠/聚丙烯腈/水三元相图。但对离子液体/羊毛纤维/凝固剂三元相图的研究, 还鲜有报道。

Liu 等^[10]对不同阴离子结构离子液体溶解羊毛纤维及再生羊毛角蛋白性能的影响规律进行研究。结果表明, 阴离子为醋酸根(OAc⁻)时, 离子液体对羊毛纤维具有较强的溶解性能, 但同时羊毛纤维结构破坏严重, 再生羊毛角蛋白性质不佳。而阴离子为二乙基磷酸根(Dep⁻)时, 溶解性能好, 且再生羊毛角蛋白结晶度、热稳定性均较高, 因此综合考虑溶解与再生性能, 本工作主要利用 Dep 基离子液体进行研究。

本研究采用浊度法构建离子液体/羊毛纤维/凝固剂三元相图, 系统地研究了不同凝固剂种类、再生温度和离子液体结构对羊毛角蛋白再生过程中相分离的影响, 并对羊毛纤维原料和再生羊毛角蛋白结构和性能进行表征, 为研究离子液体溶解羊毛纤维、再生羊毛角蛋白提供了热力学基础数据。

2 实验

2.1 材料与试剂

羊毛纤维原料(绵羊毛纤维)由河南中绒生物科技有

限公司提供。磷酸三乙酯(分析纯)、N-甲基咪唑 (98%) 和石油醚(分析纯)均购于国药集团化学试剂有限公司; 1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN) (98%)、醋酸(分析纯)、乙醇(分析纯)和异丙醇(分析纯)均购于阿拉丁生化科技股份有限公司。

2.2 实验设备与分析仪器

电子分析天平(上海精密科学仪器有限公司), 磁力加热搅拌器(德国艾卡公司), 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂), 真空干燥箱(上海一恒科技有限公司), TL2300 浊度仪(美国哈希公司), LGJ-10N 偏光显微镜(北京亚星仪科科技发展有限公司), LGJ-10N 冷冻干燥机(北京亚星仪科科技发展有限公司), S230 电导率仪(梅特勒-托利多仪器有限公司), Thermo Nicolet 380 红外光谱仪(FT-IR, 赛默飞世尔科技有限公司), Bruker D8 Focus X 射线衍射仪(XRD, 利研曙光仪器有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 离子液体合成

将 N-甲基咪唑和磷酸三乙酯按摩尔比 1:1.1 加入单口圆底烧瓶中, 在 120 °C 下加热搅拌并回流反应 12 h, 产物用石油醚洗涤 3 次除去未反应的原料, 在 70 °C 下减压旋蒸 2 h 后, 转移至真空干燥箱中干燥 48 h, 得到 1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯离子液体([Emim]Dep)^[19]。

将 DBN 和磷酸三乙酯按摩尔比 1:1.1 加入单口圆底烧瓶中, 于 120 °C 下加热搅拌并回流反应 12 h, 其余步骤同[Emim]Dep 的合成, 得到 1-乙基-1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯磷酸二乙酯离子液体([DBNE]Dep)^[10]。

将 DBN 加入三口圆底烧瓶中, 在 50 °C 下逐滴滴加醋酸, 直至 DBN 和醋酸摩尔比为 1:1.2, 搅拌并回流反应 8 h, 其余步骤同上, 得到 1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬

烯醋酸盐离子液体([DBNH]OAc)^[20]。三种合成的离子液体结构如图 1 所示。

2.3.2 IL/羊毛纤维/凝固剂浊度测试

利用浊度仪测量低浓度羊毛纤维含量下 IL/羊毛纤维/凝固剂的浊点^[21]。测试步骤如下: 首先, 于 120 °C 下, 将一定质量的羊毛纤维溶解于离子液体, 获得羊毛纤维质量分数分别为 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 和 2.5% 的羊毛纤维/离子液体溶液; 其次, 称取一定质量上述羊毛纤维/离子液体溶液, 迅速转移至标准浊度瓶中, 并在不同实验温度(25, 40 和 60 °C)下逐滴滴加凝固剂(水、乙醇或异丙醇), 记录每次滴加凝固剂的质量, 利用浊度仪测量滴加后溶液的浊度; 最后, 比较溶液浊度值, 当第 $n-1$ 次和第 n 次浊度有突变, 且 $n+1$ 次与 $n-1$ 次相比, 突变明显增大时, 第 n 次计为浊点, 计算凝固剂总用量, 并分别计算三元体系中离子液体、羊毛纤维和凝固剂的质量分数。

2.3.3 IL/羊毛纤维/凝固剂 LCP 曲线和三元相图的构建

根据低浓度羊毛纤维含量下各组分的质量分数, 结合 Boom 等^[22]提出的三元体系浊点线性关系(LCP)经验方程, 得到 LCP 曲线和全浓度范围相分离曲线。LCP 方程如下^[22]:

$$\ln \frac{F_1}{F_3} = b \ln \frac{F_2}{F_3} + a \quad (1)$$

式中, F_1 , F_2 和 F_3 分别为凝固剂、离子液体和羊毛纤维的质量分数(%), a 和 b 分别为曲线截距和斜率。

LCP 方程应用的前提条件有(1) 聚合物和凝固剂完全不相溶; (2) 相平衡的破坏是由液/液相分离造成^[22]。

2.3.4 羊毛角蛋白的再生

称取一定质量的羊毛纤维、离子液体置于三口烧瓶中, 于 120 °C 下加热并搅拌, 溶解 8 h, 得到羊毛纤维质量分数为 8% 的羊毛纤维/IL 溶液。利用偏光显微镜(200 倍)观察溶解情况, 以视野中没有微小纤维为溶解判断依据。将凝固剂水(25, 40, 60 °C)、乙醇(25 °C)和异丙醇(25 °C)分别加入至羊毛纤维/IL 溶液中, 充分搅拌并离心, 离心管下方固体为再生羊毛角蛋白, 上方溶液为离子液体/凝固剂溶液。取下方沉淀, 在沉淀中再加凝固剂, 搅拌并离心, 此过程重复 5 次, 除去再生羊毛角蛋白中离子液体。取沉淀, 在 -60 °C 冷冻干燥机中干燥 24 h, 得到再生羊毛角蛋白粉末。

2.3.5 再生角蛋白性质测试分析

傅里叶变换红外光谱(FT-IR): 用傅里叶变换红外光谱仪对羊毛纤维原料和不同再生条件下再生羊毛角蛋白进行 FT-IR 测试。扫描范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率

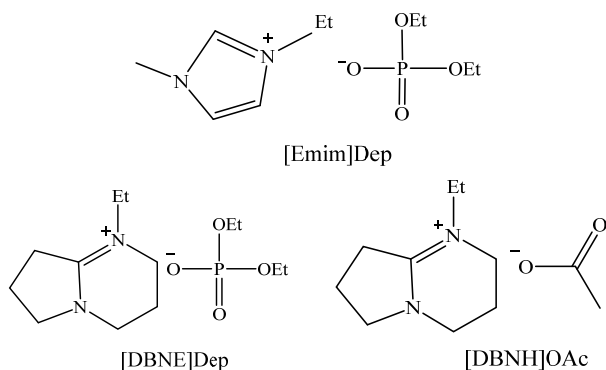


图 1 三种合成的离子液体结构

Fig.1 Structures of three kinds of synthetic ILs

4 cm⁻¹, 扫描次数 32 次。

X 射线衍射仪(XRD): 用 X 射线衍射仪对羊毛纤维原料和不同再生条件下再生羊毛角蛋白进行测试, 扫描范围 5°~50°, 步长 0.05°/min, 工作电压 45 kV, 工作电流 200 mA。相对结晶度(C.I.)可由下式计算^[13]:

$$C.I. = \frac{I_9 - I_{14}}{I_9} \quad (2)$$

式中, I_9 为 $2\theta=9^\circ$ 附近的最大衍射峰强度, I_{14} 为 $2\theta=14^\circ$ 附近的最小衍射强度。

3 结果与讨论

3.1 IL/羊毛纤维/凝固剂浊度测试

分别对以下三个体系浊点进行浊度测试。体系一: 考察不同凝固剂对体系浊度的影响。在 25℃ 下, 以 [Emim]Dep 为溶剂, 水、乙醇、异丙醇为凝固剂, 即 [Emim]Dep/羊毛纤维/凝固剂(25℃)体系; 体系二: 考察不同再生温度对体系浊度的影响。以 [Emim]Dep 为溶剂, 水为凝固剂, 实验温度为 25, 40, 60℃, 即 [Emim]Dep/羊毛纤维/水(T)体系; 体系三: 考察不同离子液体结构对体系浊度的影响。在 25℃ 下, 以 [Emim]Dep, [DBNE]Dep, [DBNH]OAc 为溶剂, 以水为凝固剂, 即 IL/羊毛纤维/水(25℃)体系。以羊毛纤维质量分数为 2.5%, 实验温度为 25℃, [Emim]Dep 为溶剂, 水为凝固剂为例说明。溶液的第 4 次浊度值(T_4)为 50.7, 凝固剂水的质量为 1.1025 g, 水加入量增加至 1.2010 g 时, 第 5 次浊度值(T_5)为 52.6, T_5 和 T_4 差值为 1.9; 进一步增加水量至 1.3120 g 时, 第 6 次浊度值(T_6)为 55.3, T_6 和 T_4 差值为 4.6, 比 T_5 和 T_4 突变更明显。因此根据 2.3.2 的定义,

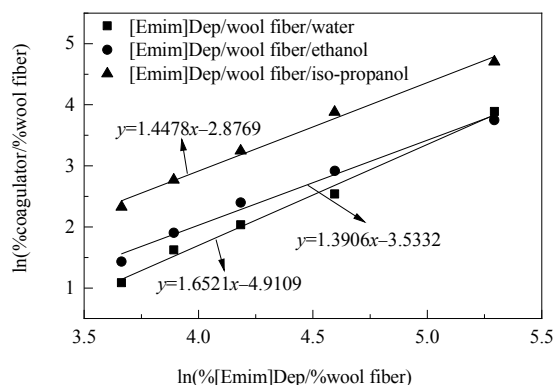


图2 凝固剂种类对[Emim]Dep/羊毛纤维/凝固剂(25℃)体系 LCP 曲线的影响

Fig.2 The effect of coagulators on LCP curves of [Emim]Dep/wool fiber/coagulator (25 °C) system

将 T_5 确定为浊点。根据浊度测试结果, 分别得到离子液体、羊毛纤维和凝固剂的质量分数。

3.2 IL/羊毛纤维/凝固剂 LCP 曲线构建

结合浊点实验测试结果及式(1)可获得 LCP 曲线, 如图 2 所示, LCP 曲线与实验数据吻合良好。曲线斜率值总是大于 1, 表明所研究的离子液体/羊毛纤维/凝固剂体系符合液-液分离规律^[23]。此外, 截距 a 的绝对值越大, 凝固剂再生能力越强, 即再生相同质量的羊毛纤维凝固剂使用量越少^[24]。因此, 截距的绝对值可作为衡量凝固剂对羊毛角蛋白再生能力的指标。

如图 2 所示, 以水、乙醇和异丙醇为凝固剂时, 截距 a 绝对值分别为 4.9109, 3.5332 和 2.8769。与乙醇和异丙醇相比, 水具有更强的再生能力, 主要因为羊毛角蛋白分子链可与水分子形成更强的相互作用力^[25]。

图 3 为不同再生温度下水的再生能力。结果表明, 随再生温度升高, 截距 a 绝对值降低, 即水的再生能力在不同温度下遵循 25℃>40℃>60℃^[21]。温度升高时, IL 对羊毛纤维的溶解能力增强, 阻碍了羊毛角蛋白的再生。

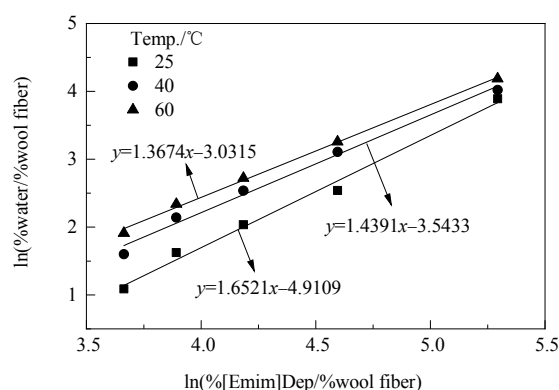


图3 再生温度对[Emim]Dep/羊毛纤维/水(T)体系 LCP 曲线的影响

Fig.3 The effect of coagulation temperatures on LCP curves of [Emim]Dep/wool fiber/water (T) system

图 4 为 IL/羊毛纤维/水(25℃)体系中不同 IL 结构对羊毛角蛋白再生能力的影响。截距绝对值顺序为 $|a[\text{Emim}]\text{Dep}| > |a[\text{DBNE}]\text{Dep}| > |a[\text{DBNH}]\text{OAc}|$ 。结果表明, 本研究中再生羊毛角蛋白的最佳溶剂为 [Emim]Dep。阳离子尺寸越小(Emim^+), 与水分子形成的氢键越牢固^[26]。而 OAc^- 的碱性和偶极性更高, 使其更易溶解羊毛纤维^[27], 即羊毛角蛋白再生更难。结合上述结果, 获得不同体系羊毛角蛋白再生能力顺序为 [Emim]Dep/羊毛纤维/水(25℃)>[DBNE]Dep/羊毛纤维/

水(25℃)>[Emim]Dep/羊毛纤维/水(40℃)>[Emim]Dep/羊毛纤维/乙醇(25℃)>[Emim]Dep/羊毛纤维/水(60℃)>[Emim]Dep/羊毛纤维/异丙醇(25℃)>[DBNH]OAc/羊毛纤维/水(25℃)。

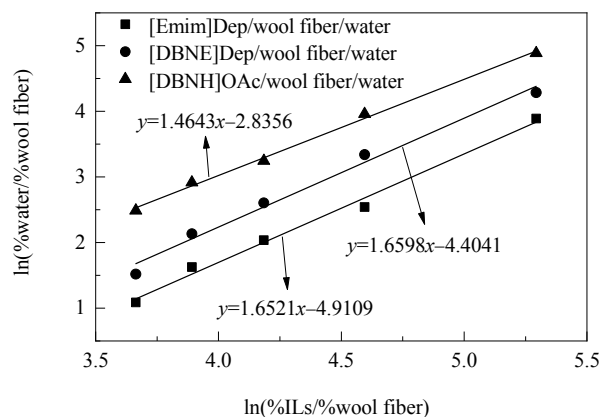


图 4 离子液体结构对 IL/羊毛纤维/水(25℃)体系 LCP 曲线的影响

Fig.4 The effect of IL structures on LCP curves of ILs/wool fiber/water (25℃) system

3.3 IL/羊毛纤维/凝固剂三元相图构建

全浓度范围的 IL/羊毛纤维/凝固剂体系三元相图由 LCP 方程外推获得, 相图通过双节线分为单相区(A)和两相区(B), 单相区越小, 相分离过程越易发生^[21]。图 5 为不同凝固剂(水、乙醇、异丙醇)对羊毛角蛋白再生能力的影响。可以看出, [Emim]Dep/羊毛纤维/水体系单相区小于[Emim]Dep/羊毛纤维/乙醇和[Emim]Dep/羊毛纤维/异丙醇体系, 即水分子和[Emim]Dep 之间的相互作用力比乙醇和异丙醇更强。

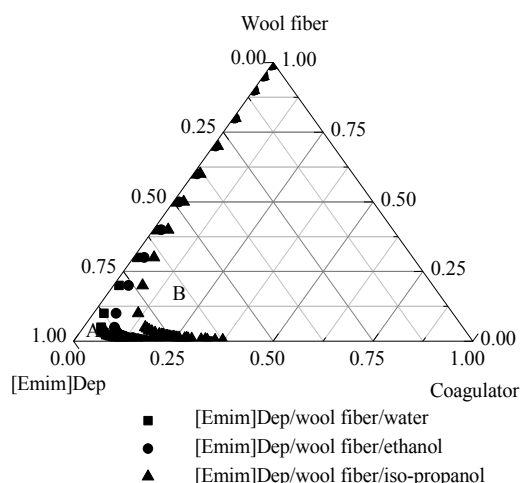


图 5 [Emim]Dep/羊毛纤维/凝固剂(25℃)体系的相图
Fig.5 Phase diagram of [Emim]Dep/wool fiber/coagulator (25℃) system

图 6 为再生温度(25, 40, 60℃)对羊毛角蛋白再生能力的影响。可以看出, 随再生温度升高, 曲线逐渐右移, 表明随再生温度升高羊毛角蛋白更难再生。

离子液体结构对羊毛角蛋白再生能力影响结果如图 7 所示, 结果表明单相区大小顺序为[Emim]Dep/羊毛纤维/水<[DBNE]Dep/羊毛纤维/水<[DBNH]OAc/羊毛纤维/水, 表明[Emim]Dep/羊毛纤维/水体系中羊毛角蛋白更易再生。

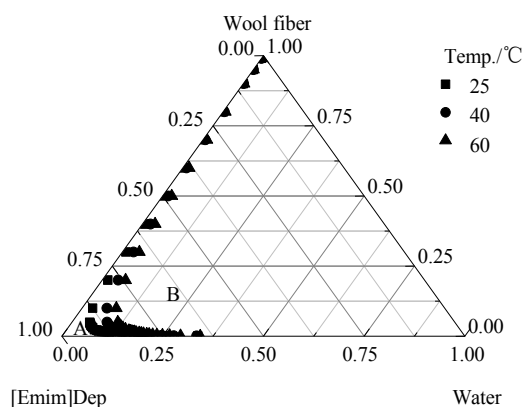


图 6 [Emim]Dep/羊毛纤维/水(T)体系的相图
Fig.6 Phase diagram of [Emim]Dep/wool fiber/water (T) system

为了验证外推结果的准确性, 对较高羊毛纤维质量分数下 IL/羊毛纤维/水(25℃)体系浊度进行测试。具体如下: 将羊毛纤维分别溶解于[Emim]Dep, [DBNE]Dep 和[DBNH]OAc 中获得质量分数为 5%, 6%和 10%的羊毛纤维/IL 溶液, 滴加水, 进行浊度测试。结果表明, 实验结果与外推结果(图 7)一致, 即在较高羊毛纤维质量分数下, LCP 方程也适用。

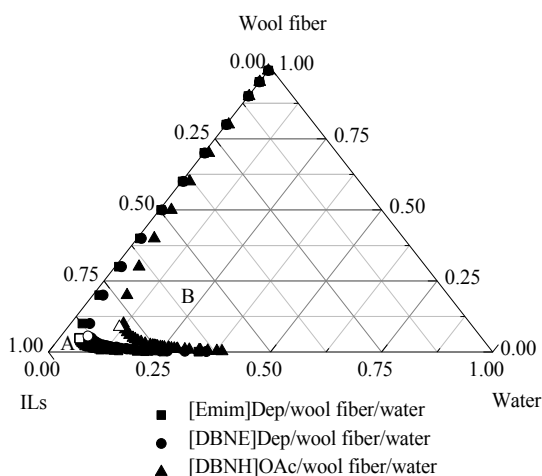


图 7 IL/羊毛纤维/水(25℃)体系的相图
Fig.7 Phase diagram of IL/wool fiber/water (25℃) system

3.4 羊毛纤维和再生羊毛角蛋白的 FT-IR 表征

FT-IR 是研究物质结构的有效工具^[28]。以 [Emim]Dep 为溶剂, 不同再生条件再生的羊毛角蛋白和羊毛纤维原料的红外光谱如图 8 所示。多肽键的振动峰为酰胺 I、II 和 III^[25,29,30], 1700~1600 cm⁻¹ 处为酰胺 I 的特征吸收峰, 表明再生羊毛角蛋白具有 C=O 结构^[25]。1527 cm⁻¹ 处为酰胺 II 的特征吸收峰, 由 C-H 伸缩振动和 N-H 弯曲振动造成的^[29]。1250~1200 cm⁻¹ 处为酰胺 III 的特征吸收峰, 由 C-N 伸缩振动引起^[30]。如图 8 所示, 再生羊毛角蛋白和羊毛纤维原料的特征吸收峰基本一致, 表明在羊毛角蛋白再生过程中, 再生羊毛角蛋白的主要结构基本没有被破坏。

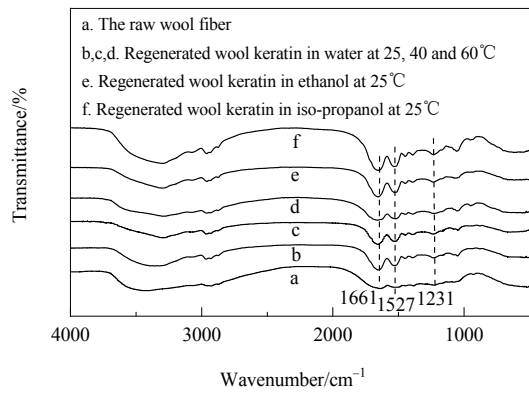


图 8 羊毛纤维原料和 25、40、60℃ 时水中再生羊毛角蛋白、25℃ 乙醇中再生羊毛角蛋白及异丙醇中再生羊毛角蛋白 FT-IR 谱

Fig.8 FT-IR spectra of the raw wool fiber, regenerated wool keratin in water at 25, 40 and 60℃, regenerated wool keratin in ethanol at 25℃, regenerated wool keratin in iso-propanol at 25℃

3.5 羊毛纤维和再生羊毛角蛋白的 XRD 表征

图 9 为以 [Emim]Dep 为溶剂, 水、乙醇和异丙醇为凝固剂, 不同再生温度(25、40、60℃)下再生羊毛角蛋白和羊毛纤维原料的 XRD 谱。可以看出, 羊毛纤维原料和再生羊毛角蛋白有两种典型的晶体结构。其中 $2\theta=9^\circ$ 附近衍射峰为 α -螺旋结构, $2\theta=20^\circ$ 附近衍射峰为 β -折叠结构^[14,31]。羊毛纤维原料和再生羊毛角蛋白的相对结晶度可由式(2)计算得出(表 1)。由表 1 可知, 再生羊毛角蛋白相对结晶度比羊毛纤维原料更低, 且随再生温度升高, 相对结晶度降低, 与凝固剂乙醇和异丙醇相比, 以水为凝固剂再生的羊毛角蛋白结晶度更高。主要因为水分子的极性更强, 可与角蛋白分子的极性侧链形成较强的相互作用, 从而提高再生羊毛角蛋白的结晶度^[24]。

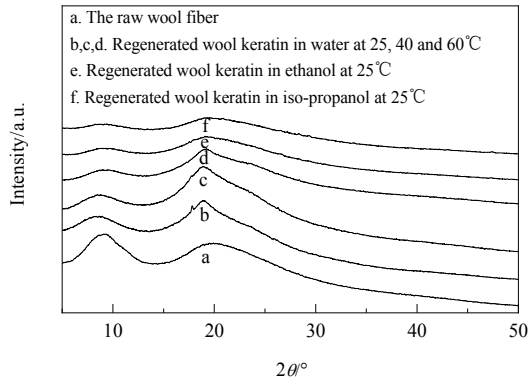


图 9 羊毛纤维原料和 25、40、60℃ 时水中再生羊毛角蛋白、25℃ 乙醇中再生羊毛角蛋白及异丙醇中再生羊毛角蛋白 XRD 谱

Fig.9 XRD patterns of the raw wool fiber, regenerated wool keratin in water at 25, 40 and 60℃, regenerated wool keratin in ethanol at 25℃, regenerated wool keratin in iso-propanol at 25℃

表 1 原料羊毛纤维和再生羊毛角蛋白的结晶度

Table 1 Crystallinity of raw wool fiber and regenerated wool keratin

Coagulator	Raw wool fiber	Water (25℃)	Water (40℃)	Water (60℃)	Ethanol (25℃)	Iso-propanol (25℃)
Crystallinity/%	36.2	22.5	17.3	13.3	11.2	11.1

4 结 论

通过浊度测试, 对不同凝固剂种类、再生温度和离子液体结构对羊毛角蛋白再生过程中相分离的影响进行研究, 得到以下结论:

(1) 羊毛角蛋白最优再生条件为 [Emim]Dep 为溶剂、水为凝固剂、25℃ 下再生, 即 [Emim]Dep/羊毛纤维/水(25℃)体系。

(2) 与羊毛纤维原料相比, 再生羊毛角蛋白的主要结构未被破坏, 但相对结晶度有所降低。在再生的羊毛

角蛋白中, 以水为凝固剂, 低温下再生羊毛角蛋白的相对结晶度最高。

参考文献

[1] Zhang Z L, Zhang X C, Nie Y, et al. Effects of water content on the dissolution behavior of wool keratin using 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate [J]. Science China Chemistry, 2017, 60(7): 934–941.

[2] Jiang Z, Yuan J G, Wang P, et al. Dissolution and regeneration of wool keratin in the deep eutectic solvent of choline chloride-urea [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 119: 423–430.

- [3] 崔莉, 范雪荣, 陈坚, 等. 微生物谷酰胺转氨酶对羊毛角蛋白纤维改性作用的性能表征 [J]. 过程工程学报, 2009, 9(2): 344–349.
Cui L, Fan X R, Chen J, et al. Characterization of wool fibers modified by using microbial transglutaminase [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(2): 344–349.
- [4] Azmi N A, Idris A, Yusof N S M. Ultrasonic technology for value added products from feather keratin [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 47: 99–107.
- [5] Esparza Y, Ullah A, Wu J P. Molecular mechanism and characterization of self-assembly of feather keratin gelation [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 107: 290–296.
- [6] Yue K, Liu Y H, Byambaa B, et al. Visible light crosslinkable human hair keratin hydrogels [J]. Bioengineering & Translational Medicine, 2018, 3(1): 37–48.
- [7] Tombolato L, Novitskaya E E, Chen P Y, et al. Microstructure, elastic properties and deformation mechanisms of horn keratin [J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(2): 319–330.
- [8] Kakkar P, Madhan B, Shanmugam G. Extraction and characterization of keratin from bovine hoof: a potential material for biomedical applications [J]. SpringerPlus, 2014, 3(1): 596.
- [9] Eslahi N, Dadashian F, Nejad N H. An investigation on keratin extraction from wool and feather waste by enzymatic hydrolysis [J]. Preparative Biochemistry and Biotechnology, 2013, 43(7): 624–648.
- [10] Liu X, Nie Y, Meng X L, et al. DBN-based ionic liquids with high capability for the dissolution of wool keratin [J]. RSC Advances, 2017, 7(4): 1981–1988.
- [11] Zheng S S, Nie Y, Zhang S J, et al. Highly efficient dissolution of wool keratin by dimethylphosphate ionic liquids [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(11): 2925–2932.
- [12] Liang L, Yan J P, He Q, et al. Scale-up of biomass conversion using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate as the solvent [J]. Green Energy & Environment, 2019, 4(4): 432–438.
- [13] Xie H B, Li S H, Zhang S B. Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers [J]. Green Chemistry, 2005, 7(8): 606–608.
- [14] Wang L J, Nie Y, Zhang X P, et al. Synergistic effects of cosolvents on the dissolution of wool keratin using ionic liquids [J]. Chemical Engineering & Technology, 2016, 39(5): 979–986.
- [15] Idris A, Vijayaraghavan R, Patti A F, et al. Distillable protic ionic liquids for keratin dissolution and recovery [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(7): 1888–1894.
- [16] Li R, Wang D. Preparation of regenerated wool keratin films from wool keratin–ionic liquid solutions [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(4): 2648–2653.
- [17] Law S J, Mukhopadhyay S K. The construction of a phase diagram for a ternary system used for the wet spinning of acrylic fibers based on a linearized cloudpoint curve correlation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(11): 2131–2139.
- [18] Altena F W, Smolders C A. Calculation of liquid–liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent [J]. Macromolecules, 1982, 15(6): 1491–1497.
- [19] Nie Y, Li C X, Sun A J, et al. Extractive desulfurization of gasoline using imidazolium-based phosphoric ionic liquids [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(5): 2083–2087.
- [20] Stepan A M, King A W T, Kakko T, et al. Fast and highly efficient acetylation of xylans in ionic liquid systems [J]. Cellulose, 2013, 20(6): 2813–2824.
- [21] Liu Y R, Nie Y, Pan F J, et al. Study on ionic liquid/cellulose/coagulator phase diagram and its application in green spinning process [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 289: 111–127.
- [22] Boom R M, Van den Boomgaard T, Van den Berg J W A, et al. Linearized cloudpoint curve correlation for ternary systems consisting of one polymer, one solvent and one non-solvent [J]. Polymer, 1993, 34(11): 2348–2356.
- [23] 蒋冠森. 以 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐为溶剂的纤维素纤维纺丝成形研究 [D]. 上海: 东华大学, 2012: 38–61.
Jiang G S. The study of spinning formation of cellulose fibers with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as solvent [D]. Shanghai: Donghua University, 2012: 38–61.
- [24] Bakeri G, Ismail A F, Rahimnejad M, et al. Analysis of polyetherimide/n-methyl-2-pyrrolidone/nonsolvent phase separation behavior [J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(4): 386.
- [25] Aluigi A, Zoccola M, Vineis C, et al. Study on the structure and properties of wool keratin regenerated from formic acid [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2007, 41(3): 266–273.
- [26] Zhao H, Baker G A, Song Z, et al. Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates [J]. Green Chemistry, 2008, 10(6): 696–705.
- [27] Wang H, Gurau G, Rogers R D. Ionic liquid processing of cellulose. [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(4): 1519–1537.
- [28] Vasconcelos A, Freddi G, Cavaco-Paulo A. Biodegradable materials based on silk fibroin and keratin [J]. Biomacromolecules, 2008, 9(4): 1299–1305.
- [29] Wojciechowska E, Włochowicz A, Weselucha-Birczyńska A. Application of Fourier-transform infrared and Raman spectroscopy to study degradation of the wool fiber keratin [J]. Journal of Molecular Structure, 1999, 511: 307–318.
- [30] Wang K, Li R, Ma J H, et al. Extracting keratin from wool by using L-cysteine [J]. Green Chemistry, 2016, 18(2): 476–481.
- [31] Idris A, Vijayaraghavan R, Rana U A, et al. Dissolution and regeneration of wool keratin in ionic liquids [J]. Green Chemistry, 2014, 16(5): 2857–2864.