



引用格式:张锁江,刘艳荣,聂毅. 离子液体溶解天然高分子材料及绿色纺丝技术研究综述 [J]. 轻工学报,2016,31(2):1-14.

中图分类号:O645.13;O635;TS102 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.001

文章编号:2096-1553(2016)02-0001-14

离子液体溶解天然高分子材料及绿色纺丝技术研究综述

Research review of dissolving natural polymer materials with ionic liquids and green spinning technology

张锁江,刘艳荣,聂毅

ZHANG Suo-jiang, LIU Yan-rong, NIE Yi

中国科学院过程工程研究所,中国科学院绿色过程与工程重点实验室,北京 100090

Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100090, China

关键词:

离子液体;天然高分子材料;溶解机理;干喷湿纺工艺

Key words:

ionic liquid; natural polymer material; dissolution mechanism; dry jet-wet spinning process

摘要:针对离子液体溶解纤维素、甲壳素/壳聚糖、角蛋白及其他天然高分子化合物的构效关系、溶解机理及纺丝过程的研究现状进行了综述,认为,离子液体在溶解天然高分子材料及干喷湿纺纺丝方面显示出独特的优势,为发展新一代绿色纺丝技术提供了新途径.然而离子液体溶解纺丝要实现大规模工业化应用,尚需解决一些关键问题,如溶解机理的深入研究、功能化离子液体的设计、溶液流变性及可纺性的研究、离子液体的再生纯化等.

收稿日期:2016-01-12

基金项目:973 国家重点基础研究发展计划项目(2015CB251403);国家自然科学基金项目(21576262);国家自然科学基金委重大研究计划重点支持项目(91434203);2014 年中科院“引进杰出技术人才”支持项目

作者简介:张锁江(1964—),男,河南省林州市人,中国科学院院士,研究员,中国科学院过程工程研究所所长,中国科学院研究生院博士生导师;担任“绿色过程与工程重点实验室”副主任,“绿色化学工程与技术”创新课题组组长.“百人计划”引进国外杰出人才,国家杰出青年科学基金获得者、973 首席科学家、“新世纪百千万人才工程”国家级人选.主要从事离子液体的基础、应用及绿色集成方面的系统研究,致力于发展离子液体的 DPPAI 平台,包括离子液体的分子设计、结构-性质、规模化制备、工业应用及绿色过程集成.

Abstract: The structure-activity relationship, dissolution mechanism and spinning processes of dissolving cellulose, chitin/chitisan, keratin and other natural spinning polymer materials in ionic liquids (ILs) were reviewed. It was concluded that ILs as a class of green and prominent solvents in dissolving natural spinning polymer materials and dry-jet wet spinning provided a new approach to the new generation of green spinning technology. But in order to realize wide industrial application some key scientific problems of ILs spinning should be solved including thorough research of the dissolution mechanism, further design of the functionalized ILs, exploration of the conditions of rheological properties and spinnability, and the recycling of ILs.

0 引言

构成生物体的纤维素、甲壳素、蛋白质等都属于自然界丰富的、可再生的天然高分子材料。其中,纤维素是自然界最丰富的可再生聚合物之一^[1-2],每年自然界产生的纤维素量超过千亿吨;甲壳素产量仅次于纤维素^[3],年生物合成量约 100 亿吨;角蛋白是一种具有结缔和保护功能的纤维状硬蛋白,广泛存在于动物毛、发、趾甲中,其中羊毛、羽毛中角蛋白含量高达 90%^[4-5]。随着石油资源的日益枯竭,以及可持续发展战略的实施,天然高分子材料因其具有生物相容性、可降解性,以及良好的热、化学稳定性,在造纸、纺织、塑料、医药等行业有着广泛的应用前景^[6-7]。

离子液体是一种新型、可设计的绿色溶剂,是由有机阳离子和有机/无机阴离子构成的、在室温或近于室温下呈液态的低温熔融盐,与传统的挥发性有机溶剂相比具有一系列的优良特性,如极性、不挥发、不氧化、对绝大部分试剂

稳定、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性等。2002 年,美国 Alabama 大学的 R. P. Swatoski 等^[8]发现,纤维素无需活化即可以直接溶解在 [Bmim]Cl 等离子液体中,这为纤维素溶剂体系的研究开辟了一个新领域,也引起了学者对天然高分子材料在离子液体中溶解研究的兴趣。目前,离子液体作为一种良好溶剂已经应用于天然高聚物,如纤维素、甲壳素、壳聚糖、羊毛/羽毛角蛋白、丝素蛋白等的溶解及纺丝性能研究。本文针对离子液体溶解天然高分子材料及纺丝过程的关键问题如构效关系、溶解机理、纺丝液流变性及可纺性、溶剂再生循环等的研究进展进行综述,以期为新绿色纺丝技术的发展提供新的思路。

1 离子液体溶解纤维素及纺丝技术

纤维素是由 D-葡萄糖基以 $\beta-1,4$ 苷键连接形成的链状高分子化合物,分子中包含大量的分子内及分子间氢键(见图 1)^[9],这导致

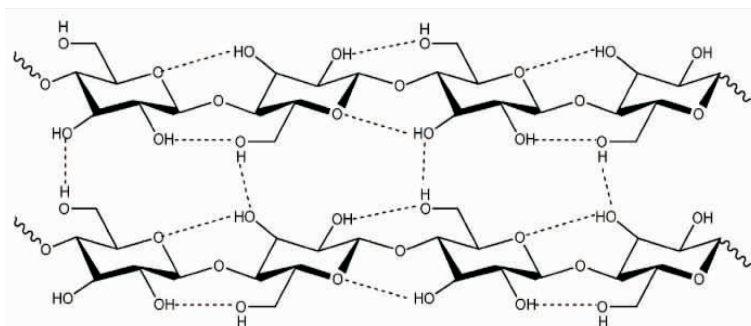


图 1 纤维素分子的分子内及分子间氢键^[9]

Fig. 1 The intramolecular and intermolecular hydrogen bond of cellulose molecules^[9]

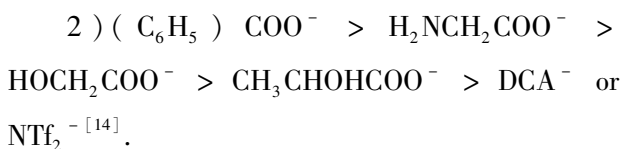
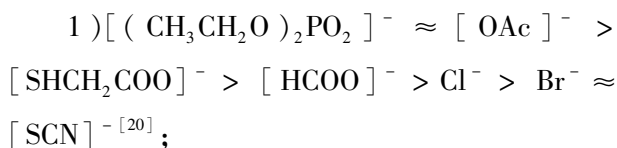
纤维素在水及普通有机溶剂中均不溶解,只能溶于强极性溶剂或强酸强碱溶液中,如 NMMO^[10], DMAc/LiCl, DMF/N₂O₄, 熔盐和金属复合物溶液^[11-12]等,但因这些溶剂存在毒性强、挥发性强、不易回收等缺陷,易对环境造成严重污染,限制了纤维素的进一步开发和应用^[13-14],绿色溶剂离子液体作为一种绿色溶剂,甫一出现便成为当前纤维素溶解研究热点.

1.1 离子液体溶解纤维素的构效关系

目前,用于研究纤维素溶解的离子液体阳离子结构主要包括咪唑、吡啶、吡咯烷等(见图2)^[15]. A. Brandt 等^[15]研究表明,咪唑和吡啶基离子液体被认为可高效溶解纤维素,其主要原因为:芳香环比较容易极化;芳香基离子液体阴、阳离子之间的相互作用力较弱,从而降低了静电力作用. H. Zhao 等^[16]的研究表明,阳离子的尺寸越大,离子液体与纤维素形成氢键的能力越弱,从而降低溶解性能. T. Erdmenger 等^[17]指出,阳离子含有的功能基团对离子液体的溶解性能也有较大影响,其主要特点如下:1)随着阳离子上的烷基链增长,其溶解性能逐渐降低^[18];2)1-甲基咪唑和3-甲基吡啶阳离子上含有烯丙基、乙基、丁基、醚基及羟基,有利于纤维素的溶解^[2];3)阳离子侧链上的羟基易于与纤维素形成氢键,从而增强纤维素的溶解性能^[19]. 但[H(OEt)₃-Me-Im]OAc易与阴离子形

成分子间氢键,降低与纤维素的相互作用力,不利于纤维素的溶解^[16].

用于研究纤维素溶解的离子液体阴离子主要结构如图3所示^[15]. 已有的研究表明,阴离子对氢键的接受能力越强,越有利于纤维素的溶解,如 Cl⁻^[1];大尺寸及非配位性阴离子,不利于纤维素的溶解,如 PF₆⁻, BF₄⁻ 和 SCN⁻^[18]. 离子液体中阴、阳离子所形成氢键的碱性及偶极性越强,表明该阴离子越具有较好的溶解纤维素的能力^[1]. 文献中报道的用于纤维素溶解的阴离子强弱顺序如下:



1.2 离子液体溶解纤维素的机理

Y. L. Zhao 等^[21]采用分子动力学模拟方法研究了[C₄mim]Cl及[C₄mPy]Cl中阳离子结构对纤维素溶解的影响,结果表明:[C₄mim]Cl体系中的阴离子与纤维素之间的作用能相对于[C₄mPy]Cl体系更负,即阳离子结构能够明显地影响阴离子及纤维素之间的相互作用力;同时验证了[Amim]Cl中烯丙基 C₈, C₉ 位置上的

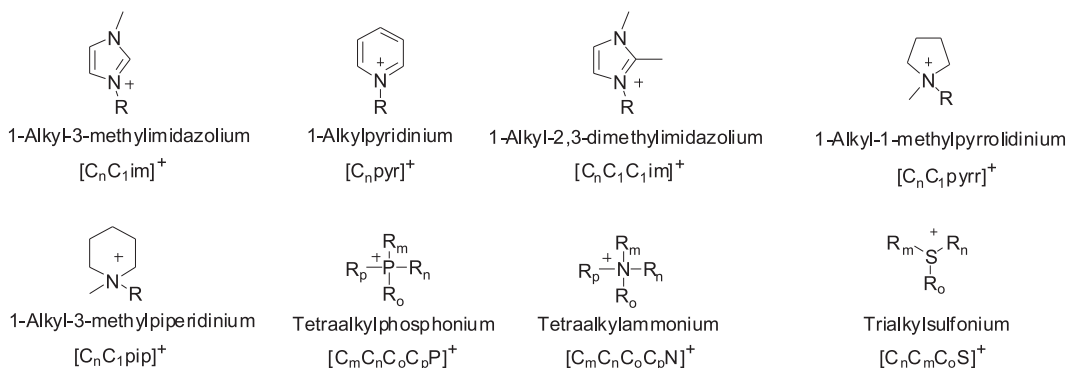


图2 溶解纤维素的离子液体阳离子结构^[15]

Fig. 2 The ionic liquid cationic structure to dissolve cellulose^[15]

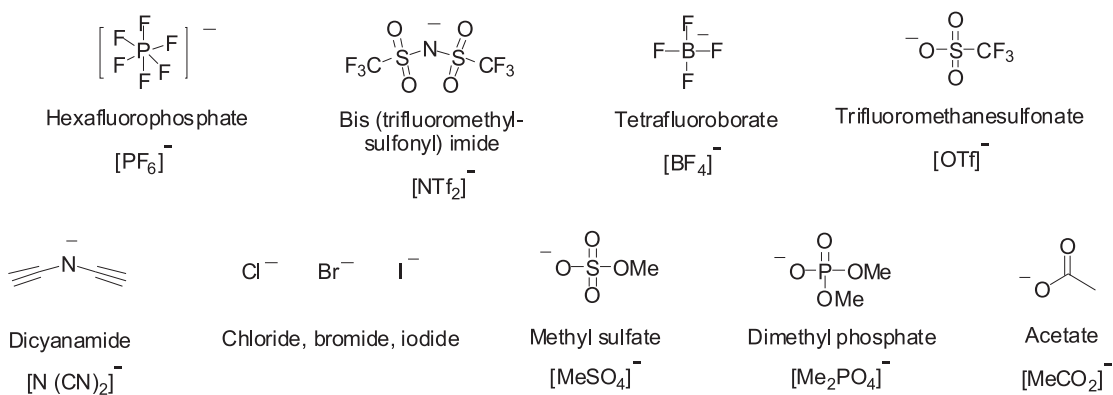


图3 溶解纤维素的离子液体阴离子结构^[15]

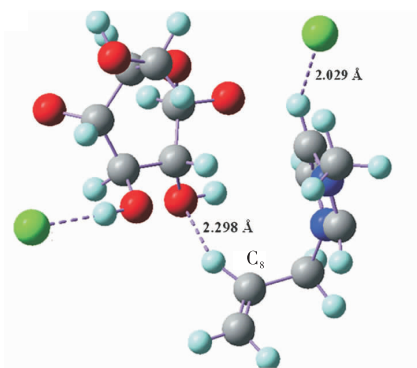
Fig. 3 The ionic liquid anion structure to dissolve cellulose^[15]

氢原子可与纤维素羟基中的氧原子形成弱氢键(见图4),从而提高阳离子的电负性,有利于纤维素的溶解。

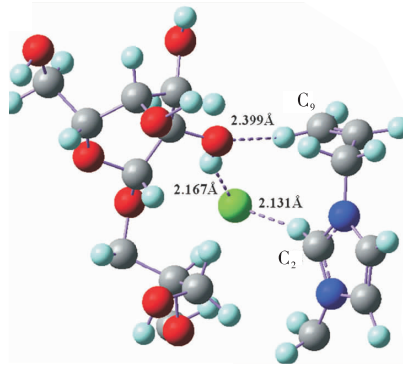
Y. Li 等^[22]以 7 × 8 bunch (7 条纤维链, 每条链含有 8 个葡萄糖单元) 作为纤维素模型, 研究了其在 [Emim] OAc, [Emim] Cl 及 [Bmim] Cl 中的溶解过程, 以及阴阳离子分别与纤维素形成氢键的能力(见图 5 和表 1)。结果表明: 纤维素在 [Emim] OAc 中的溶解过程分两步, 首先是纤维素结构逐渐被打破, 随后打破

的纤维素链彼此分离, 从而使其溶解; 而在 [Emim] Cl 及 [Bmim] Cl 中, 纤维素模型结构变化不明显, 仅松散地包裹在一起, 但两者纤维素结构的膨胀形态也明显地展现出溶解趋势。另外 Y. Li 也研究了 100 ns 时离子液体中阴、阳离子与纤维素形成氢键的能力, 结果表明, 离子液体中阴离子与纤维素形成氢键的能力远大于其中的阳离子。

J. L. Xu 等^[23]研究了纤维素与 [Emim] DMP 相互作用的机理, 结果显示, [Emim]⁺ 与纤维



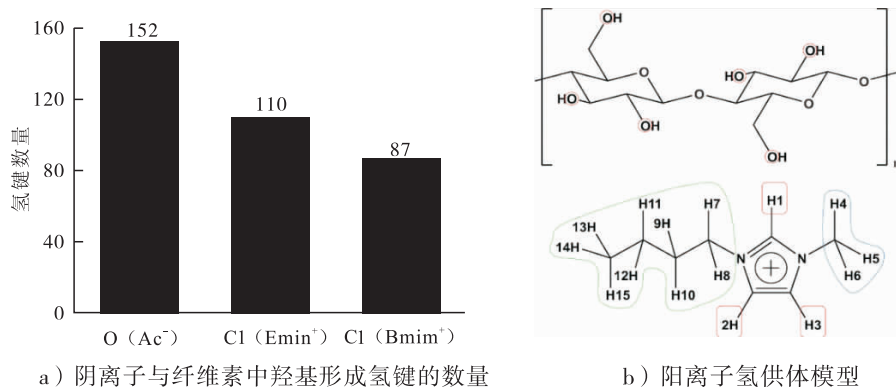
a) C₈位置上的氢原子与纤维素羟基中的氧原子的相互作用



b) C₉位置上的氢原子与纤维素羟基中的氧原子的相互作用

图4 [Amim]Cl 中烯丙基 C₈, C₉ 位置上的氢原子与纤维素羟基中氧原子的相互作用^[21]

Fig. 4 The interaction between hydrogen atoms of [Amim]Cl allyl C₈, C₉ position and oxygen atoms of cellulose hydroxy^[21]

图5 阴离子与纤维素中羟基形成氢键的数量及阳离子氢供体模型^[22]Fig. 5 The number of anion and cellulose hydroxy to form hydrogen bond and cationic hydrogen donor model^[22]表1 阳离子与纤维素羟基形成氢键的数量^[22]Table 1 The number of cation and cellulose hydroxy forming hydrogen bonding^[22]

纤维素模型(7 × 8 bunch)	[Emim]OAc	[Emim]Cl	[Bmim]Cl
H1 H2 H3	9.11	3.59	7.98
H4 H5 H6	7.54	4.13	4.80
H7—H11 (H7—H15)	7.31	4.01	3.34
总计	23.96	11.73	16.12

素羟基中的氧发生作用,而 DMP⁻ 中的氧原子与纤维素羟基中的氢发生相互作用,从而使纤维素溶解。

有研究表明,离子液体中的阴、阳离子共同参与了纤维素的溶解过程^[2]。离子液体可与纤维素中的氢、氧原子形成电子供体-电子受体的复合物,该反应主要发生在纤维素相邻链的 C₃ 和 C₆ 羟基位置,两者所产生的相互作用使不同纤维素链中的羟基相分离,从而导致纤维素在离子液体中溶解。尽管纤维素的溶解取决于离子液体的极性与形成氢键的能力,但溶解温度和黏度同样会影响溶解性能。因此,彻底了解离子液体中离子的类型、结构等物性对纤维素溶解的影响,才是发现和设计可应用于纤维素溶解的离子液体的关键。

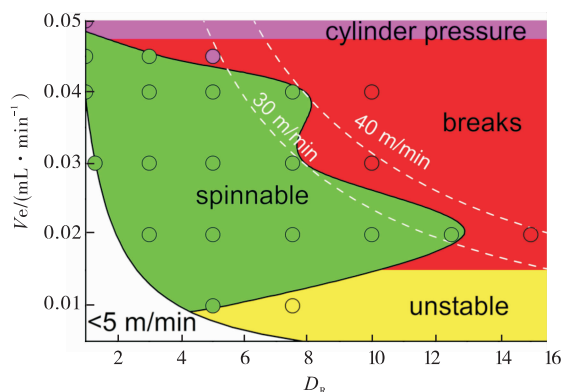
1.3 离子液体溶解纤维素及纺丝过程

G. S. Jiang 等^[24] 研究了棉浆 ($DP = 514$) 在 [Bmim]Cl 离子液体中的溶解、干喷湿纺过程

及纺丝速度对产品性能的影响,结果显示:增加纺丝速度,则再生纤维素的韧性和初始模量增加,延伸率降低;但提高纺丝速度有助于改善再生纤维素的结晶度、双折射率、晶型及微孔取向。

L. J. K. Hauru 等^[25] 研究了纤维素在 [DBNH]OAc 离子液体中的溶解及干喷湿纺过程,通过分析挤压速度与拉伸比的关系,确定了可纺区域(见图6),并通过对纺丝参数的优化得到最佳纺丝工艺:13 wt% 纤维素,纺丝流量 0.02 ~ 0.04 mL/min,拉伸比 7.5 ~ 12.5,纺丝液温度 15 °C。

X. L. Xia 等^[26] 采用模拟的方法研究了 6 wt%

图6 挤压速度及拉伸比对纺丝过程的影响^[25]Fig. 6 The effect of extrusion speed and stretching ratio on the spinning process^[25]

纤维素/[Bmim]Cl 体系中纺丝通道长宽比及纺丝液入口角度对纺丝条件的影响(见图7和图8),结果显示:长宽比为3:1,入口角度为40°时,更有利于成丝。

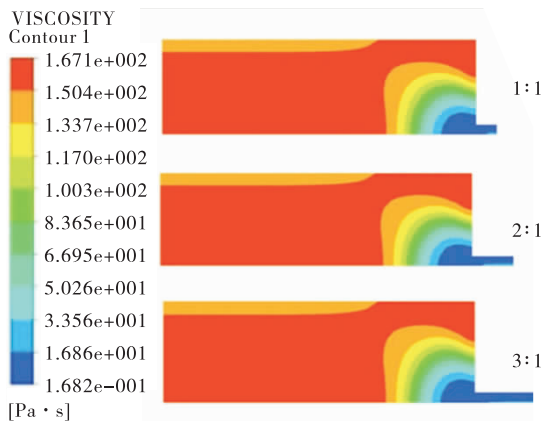


图7 喷丝口长宽比对黏度分布的影响^[26]

Fig. 7 The effect of jet mouth length-width ratio on the viscosity^[26]

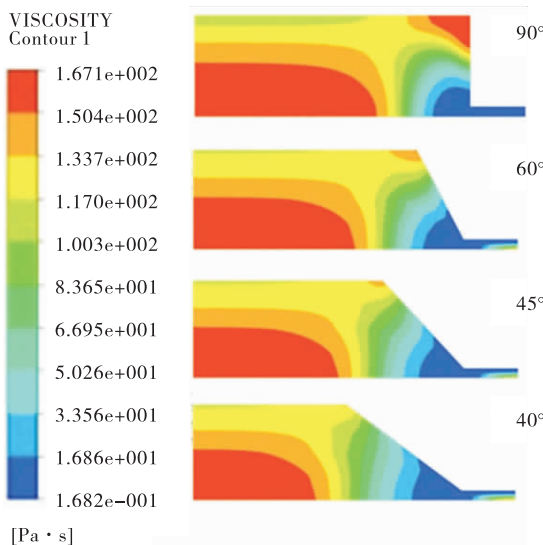


图8 纺丝液入口角度对黏度分布的影响^[26]

Fig. 8 The effect of entry angle on the distribution of the viscosity^[26]

2 离子液体溶解甲壳素/壳聚糖及纺丝技术

甲壳素是由2-乙酰氨基-2-脱氧葡萄糖

糖通过 $\beta-1,4$ 苷键连接而成的线性聚合物,结构同纤维素相似.壳聚糖是由甲壳素在碱性条件下加热脱去N-乙酰基后得到的.甲壳素与壳聚糖均可看作纤维素的C₂位羟基被乙酰基或氨基所取代的产物.在甲壳素分子中,因其内外氢键的相互作用,形成了有序的大分子结构,溶解性能差,在很大程度上限制了其应用.壳聚糖分子结构中存在着大量的羟基和游离氨基,使其溶解性能、反应活性大大改观。

2.1 离子液体溶解甲壳素/壳聚糖的构效关系

随着离子液体溶解纤维素取得了很好的效果,国内外一些学者开始尝试用离子液体溶解甲壳素/壳聚糖.H. B. Xie 等^[27]以[Bmim]Cl为溶剂,得到10 wt%的甲壳素或壳聚糖/ILs溶液.R. A. Mantz 等^[28]研究发现[Emim]Cl对甲壳素有很好的溶解性,用甲醇和乙醇再生回收的甲壳素结晶度与天然试样非常接近.Y. S. Wu 等^[29]的研究表明[Bmim]OAc在110 °C可很好地溶解不同分子量、不同来源的甲壳素,溶解度达6 wt%. S. Yamazaki 等^[30]、K. Prasad 等^[31]分别在[Amim]Br中溶解甲壳素得到了10 wt%, 7 wt%(100 °C)的甲壳素/ILs溶液.W. T. Wang 等^[32]研究了在不同离子液体中甲壳素的溶解性,结果表明:[Amim]Cl, [Amim]OAc, [Dmim]Me₂PO₄, [Emim]Me₂PO₄对甲壳素的溶解度分别可达1 wt% (<45 °C), 5 wt%(110 °C), 1.5 wt% (<60 °C), 1.5 wt% (<60 °C).段先泉等^[33]对不同相对分子质量的壳聚糖在[Emim]OAc离子液体中的溶解性研究表明:壳聚糖的溶解度随温度升高而升高,随壳聚糖分子量的增加而下降,低分子量的壳聚糖在[Emim]OAc中的溶解度可达15.33 wt%(100 °C).朱庆松等^[34]通过对壳聚糖在4种咪唑类离子液体中的溶解度比较发现:离子液体的结构对其溶解性能有一定影响,阴离子为OAc⁻的离子液体较Cl⁻的溶解性更

强,如在[Emim]OAc中溶解度可达15.5 wt% (110 °C). Q. T. Chen等^[35]系统地测定了不同温度下,壳聚糖在以[Bmim]⁺为阳离子,以HCOO⁻, CH₃COO⁻, C₂H₅COO⁻, C₃H₇COO⁻, HOCH₂COO⁻, CH₃CHOHCOO⁻, C₆H₅COO⁻和N(CN)₂⁻为阴离子的离子液体中的溶解度,研究发现,除[Bmim]N(CN)₂外,其余离子液体均可溶解壳聚糖. W. J. Xiao等^[36]研究了[Dmim]Cl : [Hmim]Cl = 9 : 1 (质量比)的混合溶剂对壳聚糖的溶解性,得到4 wt%的壳聚糖/ILs溶液. 梁升等^[37-38]研究了以氨基乙酸([Gly])为阳离子的离子液体对壳聚糖的溶解性能,结果表明[Gly]Cl是壳聚糖的良性溶剂.

2.2 离子液体溶解甲壳素/壳聚糖机理

甲壳素和壳聚糖在离子液体中的溶解机理与纤维素的溶解机理相似^[39]. 离子液体是通过破坏壳聚糖或甲壳素的分子内或分子间的氢键网络使其溶解的^[27]. 壳聚糖的溶解度随温度升高而升高,随分子量的增大而下降^[33-34]. 离子液体的结构对壳聚糖的溶解也有较大影响. 当阳离子相同时,具有较好氢键接受能力的阴离子,如Cl⁻, HCOO⁻, OAc⁻等,有利于破坏壳聚糖分子内和分子间的氢键作用,从而促进壳聚糖的溶解,是壳聚糖的良性溶剂;当阴离子相同时,体积小、极性强的阳离子更易于与壳聚糖中—OH的氧原子和—NH₂的氮原子产生较强的氢键作用,有利于破坏壳聚糖分子内和分子间的氢键作用,从而促进壳聚糖的溶解,如[Bmim]OAc和[Emim]OAc,后者的阳离子体积较小,所以在[Emim]OAc中可得到较高的壳

聚糖溶解浓度^[34,36].

2.3 离子液体溶解甲壳素/壳聚糖及纺丝过程

Y. Qin等^[39]以[Emim]OAc为溶剂,从虾壳中提取了高纯度、高分子量的甲壳素,并进一步由甲壳素/[Emim]OAc溶液采用干-湿纺法制备出性能优良的再生甲壳素纤维(见图9); L. Li等^[40]以[Gly]Cl为溶剂,制备了壳聚糖纤维,其表面光滑,力学性能好,断裂强度达到3.77 cN/dtex,是由乙酸体系制得的壳聚糖纤维的4倍,并且[Gly]Cl可回收、循环使用. B. M. Ma等^[41]采用[Gly]Cl与[Bmim]Cl混合溶剂,制得壳聚糖/纤维素纤维,其中通过干-湿纺法制备的壳聚糖/纤维素纤维断裂强度高4.63 cN/dtex.

3 离子液体溶解角蛋白及纺丝技术

角蛋白的二级结构主要有 α -螺旋和 β -折叠两种构型,分子间的作用力非常复杂,有氢键、二硫键、范德华力、酯键、盐式键^[42]等,因此角蛋白的溶解不同于纤维素,相对比较困难.

3.1 离子液体溶解角蛋白的构效关系

目前有关离子液体溶解角蛋白的文献报道越来越多. H. B. Xie等^[43]对比[Bmim]Cl, [Amim]Cl, [Bmim]BF₄和[Bmim]BF₆这4种离子液体对羊毛角蛋白的溶解度,[Bmim]Cl的溶解度比较高,在130 °C条件下达11 wt%,并进一步成功制备出角蛋白/纤维素共混丝和膜. A. Idris等^[44]研究了[Bmim]Cl, [Amim]Cl, [choline][thioglycolate]和[Amim][dca]对羊毛角蛋白的溶解效果及加入还原剂的影响,结

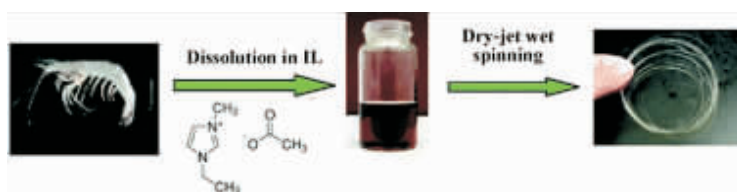


图9 再生甲壳素纤维^[39]

Fig. 9 The regeneration chitin fiber^[39]

果表明 [Amim][dca] 的溶解度最高达 475 mg/g, 还原剂巯基乙醇的加入可将溶解度提高 50 ~ 100 mg/g, 相比原料, 再生角蛋白的骨架结构没有被破坏, 但结晶程度降低; 同时又对比了上述离子液体对火鸡羽毛角蛋白的溶解效果, 并比较了再生角蛋白二级结构的相对变化, 结果表明上述离子液体溶解度高达 45 wt%, 其中巯基乙酸阴离子对溶解有促进作用, 但是会破坏角蛋白的 α -螺旋结构, 因此巯基乙酸类离子液体不适合溶解角蛋白^[45]. 在此基础上 A. Idris 等^[46] 还研究了 N,N-二甲基乙醇胺质子类离子液体对羽毛角蛋白的溶解效果并制成膜材料. Y. X. Wang 等^[47] 研究了疏水性离子液体 [HOEmim][NTF₂] 从鸡毛中提取角蛋白, 并对比了离子液体和 NaHSO₃ 的用量、时间、温度等因素对角蛋白提取率的影响. N. Hameed 等^[48] 用 [Bmim]Cl 溶解羊毛和纤维素制备共混膜, 得到的共混膜热稳定性比单一的羊毛或纤维素膜提高很多, 拉伸强度随着纤维素的含量增加而增强, 红外检测到羊毛与纤维素之间形成氢键, 这也是导致拉伸强度增加的原因. R. Li 等^[49] 对比了 [Amim]Cl 和 [Bmim]Cl 对羊毛角蛋白的溶解效果及不同凝固浴对角蛋白膜结构性质的影响, 结果表明 [Amim]Cl 的溶解效果比 [Bmim]Cl 好, IR 检测到溶解过程发生二硫键的断裂, 得到的再生角蛋白膜呈现 β -折叠结构, α -螺旋结构被破坏, 再生热稳定性也有所降低.

3.2 离子液体溶解角蛋白机理

王明等^[50] 研究了咪唑类离子液体溶解羊毛角蛋白的过程, 并讨论了溶解温度、溶解时间、离子液体种类及溶解方式对溶解度的影响. 结果表明, 咪唑类离子液体的主要作用是打开羊毛角蛋白中的氢键、盐式键及破坏胱氨酸中的二硫键, 从而使其进一步溶解成可溶性的蛋

白质. 通过研究温度对溶解度的影响发现, 羊毛角蛋白在咪唑类离子液体中的溶解过程先是以非结晶区和结晶区的溶胀为主, 进而打破羊毛大分子的有序排列和分子间的交联. IR 结果显示, 羊毛角蛋白溶解后, 其二级结构由原来的 α -螺旋结构转换为 β -折叠结构; S—O 伸缩振动吸收峰 1 079 cm⁻¹, 1 078 cm⁻¹ 及 1 117 cm⁻¹ 的出现表明, 原羊毛角蛋白结构中胱氨酸二硫键已经发生断裂, 生成了新的半胱氨酸. 广角 X 射线衍射研究结果显示, 羊毛角蛋白的结晶在离子液体的溶解过程中遭到破坏, 从而使其溶解在离子液体中.

3.3 离子液体溶解角蛋白及纺丝过程

上述研究中溶解角蛋白效果较好的离子液体主要是 [Bmim]Cl 和 [Amim]Cl, 但是这类离子液体也存在一些问题, 比如: 溶解角蛋白时间比较长且溶解度不够高; 目前的研究主要集中在离子液体对角蛋白的溶解度和再生角蛋白的性质, 有关角蛋白溶解方面功能化离子液体的设计比较欠缺; 另外, 由于角蛋白溶解的微观机理尚不清楚, 功能化离子液体设计将会面临挑战; 除此之外, 纯角蛋白成丝强度不高, 需要添加其他共混物.

中国科学院过程工程研究所从构建角蛋白分子模型开始, 研究离子液体与角蛋白分子的相互作用机制, 设计功能化离子液体溶解羊毛角蛋白及添加助溶剂、交联剂, 提高角蛋白的溶解度和成丝强度, 以满足工业化需求. 目前已经取得一些研究成果. 如郑双双等^[51] 研究的离子液体, 溶解羊毛角蛋白效果明显提高: 通过对比溶解前后角蛋白结晶度和二级结构的变化, 可以证明这类离子液体再生的角蛋白性质比较稳定, 流变性质表明其角蛋白溶液具有可纺性. 进一步与企业合作, 采用干喷湿纺纺丝工艺 (见图 10), 通过溶解、纺丝、牵伸等工艺参数的

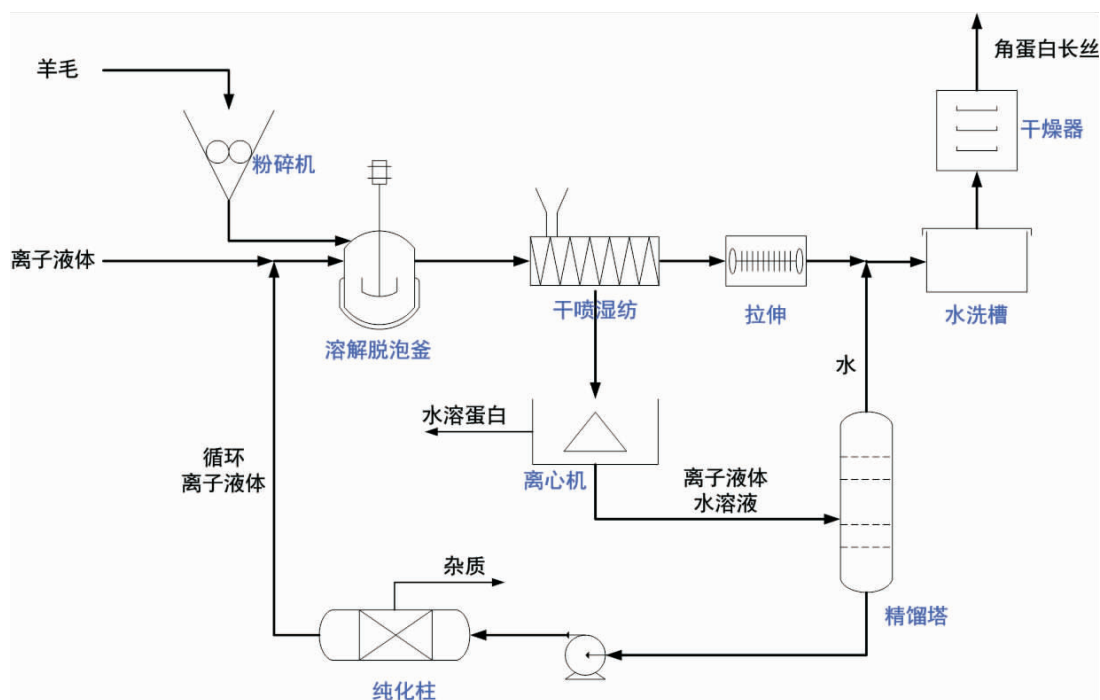


图 10 离子液体溶解角蛋白干喷湿纺纺丝工艺图示

Fig. 10 The spinning process diagram of the ionic liquids dissolving keratin using dry jet wet method

优化,成功制备出性能优良的角蛋白长丝.

4 离子液体溶解其他天然高分子材料及纺丝过程

离子液体作为溶剂溶解其他天然高分子材料及纺丝(蚕丝蛋白、胶原蛋白)等,也受到越来越多的关注.

4.1 离子液体溶解蚕丝蛋白纺丝

D. M. Phillips 等^[52]首次发现蚕丝蛋白可以在离子液体中溶解,100 °C 下蚕丝蛋白在离子液体[Emim]Cl 中的溶解度可达 23.3 wt%. 拉曼光谱分析表明,乙腈和甲醇均可作为蚕丝蛋白再生的凝固剂,而水不能作为蚕丝蛋白再生的凝固剂.

D. M. Phillips 等^[53]又进一步研究了蚕丝蛋白/离子液体溶液的纺丝成形工艺:以[Emim]Cl 为溶剂,将脱胶、干燥的丝蛋白在 95 °C 下溶解于 10 wt% 的纺丝溶液,含水量(w/w)为 $1.62 \pm$

2.00%,采用干喷湿纺进行纺丝,重点考察了以甲醇、乙腈、水、乙酸乙酯、丙酮和正己烷为凝固浴时,对再生丝蛋白纤维结构和性能的影响,发现只有在甲醇中凝固成形的纤维才可以进行后处理.

张慧慧等^[54]以[Bmim]Cl 离子液体为溶剂在 100 °C 下溶解丝素蛋白,用制得的 10 wt% 的丝素/[Bmim]Cl 溶液模拟干喷湿纺,以甲醇为凝固浴制得再生丝素纤维.虽然得到的再生丝素纤维较粗(500 ~ 600 μm ,见图 11),表面不够光滑,但纤维内部结晶情况良好,具有明显的偏光现象.

王芹^[55]以离子液体[Amim]Cl 对桑蚕丝纤维进行溶解,得到再生丝蛋白离子液体溶液(SF/[Amim]Cl),探讨了再生溶液中的丝蛋白分子链构象和分子量,进而制备了综合性能优异的纤维材料和多孔膜材料.

4.2 离子液体溶解胶原蛋白纺丝

汤尧旭等^[56]以[Bmim]Cl 为溶剂,通过普

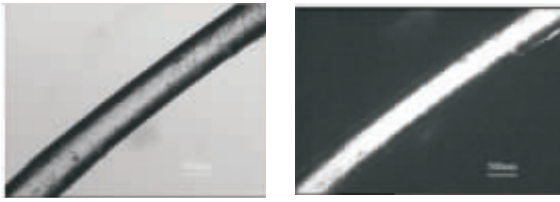


图 11 再生丝素纤维显微镜照片 ($\times 40$)^[54]

Fig. 11 The microscope photos of regenerated fibroin fiber ($\times 40$)^[54]

通水浴、微波水浴和微波直接辐射 3 种加热方法考察了溶液的制备方法在离子液体溶解胶原蛋白过程中所起的作用,发现微波水浴加热溶解的效果要远优于普通水浴加热和微波直接辐射。

周雅文等^[57]研究了胶原纤维在 [Amim]Cl 离子液体中的溶解,通过对胶原纤维在离子液体中溶解行为和溶解能力的研究发现,皮胶原纤维在 150 °C 下溶解 50 min 时,溶解度最大。

牛凤英^[58]以 [Amim]Cl, [Bmim]Cl, [Emim]Br 这 3 种离子液体为溶剂,考察了皮革边角余料于不同温度下在 3 种离子液体中的溶解性,确定了皮革边角余料分别在这 3 种离子液体中的最佳溶解温度、溶解度和纺丝时胶原蛋白的最佳加入量。将提取的胶原蛋白与聚丙烯腈进行共混改性,通过湿法纺丝,对得到的改性聚丙烯腈纤维进行了 RT-IR, SEM 与断裂强度及回潮率测试,结果表明:随着加入胶原蛋白含量的增加,纤维断裂强度逐渐下降,当胶原蛋白含量为 20 wt% 时,纤维断裂强度减小至 1.72 cN/dtex。

4.3 离子液体溶解脂肪酶、玉米蛋白等

Y. Fukaya 等^[59]报道了一种低黏度、极性、不含卤素离子的离子液体 1,3-二烷基咪唑甲酸盐,该离子液体对淀粉、木聚糖、角质和环糊精等多糖具有较好的溶解能力。H. Zhao 等^[60-61]合成了一系列醚基功能化离子液体,这

些离子液体能溶解高浓度的脂肪酶,50 °C 就可获得溶解度大于 5 mg 的良好效果。此外, H. M. Choi 等^[62]首次将玉米蛋白溶解在阴、阳离子均含羟基的离子液体 N-(2-羟乙基)铵甲酸盐和 N-(2-羟乙基)铵乙酸盐中,得到了高浓度的玉米蛋白/ILs 溶液。由 K. Fujita 小组^[63-64]报道的一系列水合离子液体是某些蛋白质的良性溶剂,如水合 [chol][dhp] (胆碱磷酸二氢盐) 对一些金属蛋白 (细胞色素、天青蛋白等) 都具有良好的溶解性,其中细胞色素 C 在水合 [chol][dhp] 中的溶解度甚至可达 37 mg/mL。

离子液体溶解蚕丝蛋白、胶原蛋白等天然高分子材料纺丝体系的研究,虽取得了一些进展,但也存在若干不足,例如:溶解再生条件苛刻(温度较高),溶解度较小,可能导致蛋白质的严重降解;常温下体系黏度过高,不仅给表征带来了困难,还增加了加工条件的局限性。此外,纯的天然高分子溶液难以独立纺丝。以上因素都可能导致再生材料性能(尤其力学性能)不佳。

5 结论与展望

本文对国内外关于离子液体溶解纤维素、甲壳素/壳聚糖、角蛋白及其他天然高分子材料的构效关系,溶解机理及纺丝过程的研究进展进行了综述,认为,离子液体在溶解天然高分子材料及干喷湿纺纺丝方面显示出独特的优势,为发展新一代绿色纺丝技术提供了新途径。然而,未来实现大规模工业化应用,尚需进一步解决以下几个关键问题。

1) 系统研究离子液体阴、阳离子的结构以及它们与纤维素、甲壳素/壳聚糖、角蛋白等形成的分子间氢键及三维交联结构,获得微观作用机理及结构与性能的重要关系,为设计功能化离子液体提供理论指导。

2) 构筑熔点更低、黏度更小、氢键接受能力更强的功能化离子液体,以实现天然高分子聚合物的高效溶解,并避免其在溶解过程的过度降解。

3) 针对离子液体溶剂体系,系统研究离子液体天然高分子聚合物纺丝液的流变性、可纺性、稳定性以及离子液体在凝固浴中的扩散速度,合理选择和优化其成纤工艺参数。

4) 深入研究离子液体的高效循环再利用方法,如先采用膜分离^[65-66]、吸附、相分离、萃取等方法,以实现离子液体水溶液的浓缩,然后再通过蒸馏除去少量水分,以降低离子液体回收成本,从而实现天然高分子在纺织工业中的绿色生产^[67]。

致谢:感谢李洋洋、郑双双、刘雪及张振磊分别在甲壳素/壳聚糖,角蛋白和其他天然高分子材料离子液体纺丝部分的贡献。

参考文献:

[1] WANG H, GURAU G, ROGERS R D. Ionic liquid processing of cellulose [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(4): 1519.

[2] PINKERT A, MARSH K N, PANG S S, et al. Ionic liquids and their interaction with cellulose [J]. *Chem Rev*, 2009, 109(12): 6712.

[3] BARTLETT D H, AZAM F. Chitin, cholera, and competence [J]. *Science*, 2005, 310(5755): 1775.

[4] 陈莹, 王宇新. 角蛋白及其提取 [J]. *材料导报*, 2002, 16(12): 65.

[5] 贾如琰, 何玉凤, 王荣民, 等. 角蛋白的分子构成、提取及应用 [J]. *化学通报*, 2008, 4: 265.

[6] TSIOPSIAS C, STEFOPOULOS A, KOKKINOMALIS I, et al. Development of micro- and nano-porous composite materials by processing cellulose with

ionic liquids and supercritical CO₂ [J]. *Green Chem*, 2008, 10(9): 965.

- [7] EDGAR K J, BUCHANAN C M, DEBENHAM J S, et al. Advances in cellulose ester performance and application [J]. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(9): 1605.
- [8] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of cellose with ionic liquids [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(18): 4974.
- [9] UPDEGRAFF D M. Semimicro determination of cellulose in biological materials [J]. *Anal Biochem*, 1969, 32(3): 420.
- [10] FINK H P, WEIGEL P, PURZ H J, et al. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions [J]. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(9): 1473.
- [11] FISCHER S, VOIGT W, FISCHER K. The behaviour of cellulose in hydrated melts of the composition LiX · nH₂O (X = I⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻, ClO₄⁻) [J]. *Cellulose*, 1999, 6(3): 213.
- [12] FISCHER S, LEIPNER H, TH MMLER K, et al. Inorganic molten salts as solvents for cellulose [J]. *Cellulose*, 2003, 10(3): 227.
- [13] HEINZE T, LIEBERT T. Unconventional methods in cellulose functionalization [J]. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(9): 1689.
- [14] XU A R, WANG J J, WANG H Y. Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems [J]. *Green Chem*, 2010, 12(2): 268.
- [15] BRANDT A, GRÄSVIK J, HALLETT J P, et al. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids [J]. *Green Chem*, 2013, 15(3): 550.

- [16] ZHAO H, BAKER G A, SONG Z Y, et al. Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates [J]. *Green Chem*, 2008, 10(6): 696.
- [17] ERDMENGER T, HAENSCH C, HOOGENBOOM R, et al. Homogeneous tritylation of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [J]. *Macromol Biosci*, 2007, 7(4): 440.
- [18] ZAVREL M, BROSS D, FUNKE M, et al. High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-) cellulose [J]. *Bioresource Technol*, 2009, 100(9): 2580.
- [19] FENG L, CHEN Z L. Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids [J]. *J Mol Liq*, 2008, 142(1): 1.
- [20] KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H P, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2005, 44(22): 3358.
- [21] ZHAO Y L, LIU X M, WANG J J, et al. Effects of cationic structure on cellulose dissolution in ionic liquids: a molecular dynamics study [J]. *Chem Phys Chem*, 2012, 13(13): 3126.
- [22] LI Y, LIU X M, ZHANG S J, et al. Dissolving process of a cellulose bunch in ionic liquids: a molecular dynamics study [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(27): 17894.
- [23] XU J L, YAO X Q, XIN J Y, et al. An effective two-step ionic liquids method for cornstalk pretreatment [J]. *J Chem Technol Biot*, 2015, 90: 2057.
- [24] JIANG G S, YUAN Y, WANG B C, et al. Analysis of regenerated cellulose fibers with ionic liquids as a solvent as spinning speed is increased [J]. *Cellulose*, 2012, 19(4): 1075.
- [25] HAURU L K J, HUMMEL M, MICHUD A, et al. Dry jet-wet spinning of strong cellulose filaments from ionic liquid solution [J]. *Cellulose*, 2014, 21(6): 4471.
- [26] XIA X L, YAO Y B, ZHU X J, et al. Simulation on contraction flow of concentrated cellulose/1-butyl-3-methylimidazolium chloride solution through spinneret orifice [J]. *Mater Res Innov*, 2014, 18(S2): S2-874.
- [27] XIE H B, ZHANG S B, LI S H. Chitin and chitosan dissolved in ionic liquids as reversible sorbents of CO₂ [J]. *Green Chem*, 2006, 8(7): 630.
- [28] MANTZ R A, FOX D M, GREEN J M, et al. Dissolution of biopolymers using ionic liquids [J]. *Z Naturforsch A*, 2007, 62(5/6): 275.
- [29] WU Y S, SASAKI T, IRIE S, et al. A novel biomass-ionic liquid platform for the utilization of native chitin [J]. *Polymer*, 2008, 49(9): 2321.
- [30] YAMAZAKI S, TAKEGAWA A, KANEKO Y, et al. An acidic cellulose-chitin hybrid gel as novel electrolyte for an electric double layer capacitor [J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11(1): 68.
- [31] PRASAD K, MURAKAMI M-A, KANEKO Y, et al. Weak gel of chitin with ionic liquid, 1-allyl-3-methylimidazolium bromide [J]. *Int J Biol Macromol*, 2009, 45(3): 221.
- [32] WANG W T, ZHU J, WANG X L, et al. Dissolution behavior of chitin in ionic liquids [J]. *J Macromol Sci Part B Phys*, 2010, 49(3): 528.
- [33] 段先泉, 徐纪刚, 何北海, 等. 壳聚糖在 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐离子液体中的溶解与再生 [J]. *化工新型材料*, 2011, 39(4): 56.
- [34] 朱庆松, 韩小进, 程春祖, 等. 壳聚糖在 4 种咪唑型离子液体中溶解性的研究 [J]. *高分子学报*, 2011(10): 1173.

- [35] CHEN Q T, XU A R, LI Z Y, et al. Influence of anionic structure on the dissolution of chitosan in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2011, 13(12): 3446.
- [36] XIAO W J, CHEN Q, WU Y, et al. Dissolution and blending of chitosan using 1,3-dimethylimidazolium chloride and 1-H-3-methylimidazolium chloride binary ionic liquid solvent[J]. *Carbohydr Polym*, 2011, 83(1): 233.
- [37] 梁升, 纪欢欢, 李露, 等. 氨基酸离子液体对壳聚糖溶解性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(2): 70.
- [38] LI L, YUAN B, LIU S W, et al. Clean preparation process of chitosan oligomers in gly series ionic liquids homogeneous system[J]. *J Polym Environ*, 2012, 20(2): 388.
- [39] QIN Y, LU X M, SUN N, ROGERS R D. Dissolution or extraction of crustacean shells using ionic liquids to obtain high molecular weight purified chitin and direct production of chitin films and fibers[J]. *Green Chem*, 2010, 12: 968.
- [40] LI L, YUAN B, LIU S W, et al. Preparation of high strength chitosan fibers by using ionic liquid as spinning solution[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(17): 8585.
- [41] MA B M, ZHANG M, HE C J, et al. New binary ionic liquid system for the preparation of chitosan/cellulose composite fibers[J]. *Carbohydr Polym*, 2012, 88(1): 347.
- [42] 王江波, 刘建勇. 羊毛角蛋白的溶解与再利用[J]. *毛纺科技*, 2011, 39(8): 59.
- [43] 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 Chem*, 2005, 7(8): 606.
- [44] IDRIS A, VIJAYARAGHAVAN R, RANA U A, et al. Dissolution and regeneration of wool keratin in ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2014, 16(5): 2857.
- [45] IDRIS A, VIJAYARAGHAVAN R, RANA U A, et al. Dissolution of feather keratin in ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2013, 15(2): 525.
- [46] IDRIS A, VIJAYARAGHAVAN R, PATTI A, et al. Distillable protic ionic liquids for keratin dissolution and recovery[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2(7): 1888.
- [47] WANG Y X, CAO X J. Extracting keratin from chicken feathers by using a hydrophobic ionic liquid[J]. *Process Biochem*, 2012, 47(5): 896.
- [48] HAMEED N, GUO Q P. Blend films of natural wool and cellulose prepared from an ionic liquid[J]. *Cellulose*, 2010, 17(4): 803.
- [49] LI R, WANG D. Preparation of regenerated wool keratin films from wool keratin-ionic liquid solutions[J]. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127(4): 2648.
- [50] 王明. 咪唑类离子液体用于羊毛纤维的溶解及角蛋白溶液的应用研究[D]. 郑州: 中原工学院, 2010.
- [51] ZHENG S S, NIE Y, ZHANG S J, et al. Highly efficient dissolution of wool keratin by dimethylphosphate ionic liquids[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 2925.
- [52] PHILLIPS D M, DRUMMY L F, CONRADY D G, et al. Dissolution and regeneration of Bombyx mori silk fibroin using ionic liquids[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(44): 14350.
- [53] PHILLIPS D M, DRUMMY L F, NAIK R R, et al. Regenerated silk fiber wet spinning from an ionic liquid solution[J]. *J Mater Chem*, 2005,

- 15(39): 4206.
- [54] 张慧慧,胡晨光,邵惠丽,等. 丝素在离子液体中的溶解及再生丝素纤维的结构[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(7): 66.
- [55] 王芹. 蚕丝蛋白/离子液体溶液的流变学研究及再生丝蛋白材料的制备[D]. 上海: 复旦大学,2013.
- [56] 汤尧旭,赵玲,覃发正,等. 猪皮胶原蛋白在1-丁基-3-甲基氯代咪唑中的溶解性能[J]. 皮革科学与工程,2010,20(1): 5.
- [57] 周雅文,程宝箴,邓宇,等. 胶原纤维在离子液体中的溶解特性研究[J]. 中国皮革,2010,39(7): 22.
- [58] 牛凤英. 离子液体溶解蛋白类纤维的研究[D]. 大连: 大连工业大学,2012.
- [59] FUKAYA Y, SUGIMOTO A, OHNO H. Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar, and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formates[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(12): 3295.
- [60] ZHAO H, JONES C L, COWINS J V. Lipase dissolution and stabilization in ether-functionalized ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2009, 11(8): 1128.
- [61] TANG S K, BAKER G A, ZHAO H. Ether-and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(10): 4030.
- [62] CHOI H M, KWON I. Dissolution of zein using protic ionic liquids: N-(2-hydroxyethyl) ammonium formate and N-(2-hydroxyethyl) ammonium acetate[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 50(4): 2452.
- [63] FUJITA K, OHNO H. Enzymatic activity and thermal stability of metallo proteins in hydrated ionic liquids[J]. *Biopolymers*, 2010, 93(12): 1093.
- [64] FUJITA K, MACFARLANE D R, FORSYTH M, et al. Solubility and stability of cytochrome C in hydrated ionic liquids: effect of oxo acid residues and kosmotropicity[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(7): 2080.
- [65] WANG X L, NIE Y, ZHANG X P, et al. Recovery of ionic liquids from dilute aqueous solutions by electrodialysis[J]. *Desalination*, 2012, 285: 205.
- [66] BAI L, WANG X L, NIE Y, et al. Study on the recovery of ionic liquids from dilute effluent by electrodialysis method and the fouling of cation-exchange membrane[J]. *Sci China Chem*, 2013, 56(12): 1811.
- [67] 孙璠,徐民,李克让,等. 甲壳素和壳聚糖在离子液体中的溶解与改性[J]. 化学进展,2013, 25(5): 832.