



离子液体溶解天然高分子材料及制备功能纤维/膜新过程

聂毅^{1,3}, 高红帅^{1,3}, 张香平^{1,2*}, 王均凤^{1,3}

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

2. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 北京 102249

3. 郑州中科新兴产业技术研究院, 郑州 450046

*通讯作者, E-mail: xpzhang@ipe.ac.cn

收稿日期: 2024-09-12; 接受日期: 2024-11-28; 网络版发表日期: 2024-12-12

国家自然科学基金(编号: 22178342, 22278398)和河南省杰出青年科学基金(242300421037)资助项目

摘要 随着石油资源日益枯竭及“双碳”目标深入实施, 以天然高分子纤维素、角蛋白、壳聚糖等为原料制备功能纤维/膜对资源高效利用、生态环境改善、可持续发展具有重大意义. 本文主要针对我们团队在离子液体溶解天然高分子材料及制备功能纤维/膜的研究进展, 详细总结了COSMO-RS筛选溶解天然高分子材料的离子液体进展, 归纳了离子液体溶解天然高分子材料实验研究和机理探索, 详细分析了离子液体溶解天然高分子材料热力学及动力学研究, 讨论了离子液体为溶剂制备功能纤维/膜新过程, 综述了离子液体回收及循环利用的研究进展, 提出了离子液体溶解天然高分子材料及制备功能纤维/膜的挑战和发展趋势.

关键词 离子液体, 纤维素, 角蛋白, 壳聚糖, 功能纤维/膜

1 引言

纤维素、角蛋白、壳聚糖等都属于自然界中丰富的可再生天然高分子材料. 其中, 纤维素是植物细胞壁的主要结构成分, 通常与半纤维素和木质素结合在一起, 纤维素年产量超过十亿吨; 角蛋白广泛存在于动物的羽毛、毛发等中, 是一类具有保护和结缔功能的纤维蛋白, 其中羊毛及头发中角蛋白的含量约为90%; 壳聚糖是由甲壳素在碱性条件下经过脱乙酰作用得到的衍生物, 而甲壳素年产量约亿吨. 随着石油资源日益枯竭及“双碳”目标深入实施, 以纤维素、角蛋白、壳

聚糖为原料制备功能纤维/膜对资源高效利用、生态环境改善、可持续发展具有重大意义.

离子液体(ILs)是由阴阳离子组成、在室温下呈液态的离子化合物, 具有许多独特的性质, 如不挥发、液程宽、热稳定性好、对有机物和无机物都具有很强的溶解能力、易回收和循环利用等. 离子液体作为一种新型绿色介质在溶解纤维素、角蛋白、壳聚糖制备功能纤维/膜方面具有独特的优势, 展现出广阔的应用前景^[1~5]. 本文主要针对我们团队在离子液体溶解天然高分子材料及制备功能纤维/膜的研究进展, 详细总结了真实溶剂类导体屏蔽模型(conductor-like screening

引用格式: Nie Y, Gao H, Zhang X, Wang J. New process of ionic liquids dissolving natural polymer materials and preparing functional fibers/membranes. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 188–206, doi: [10.1360/SSC-2024-0202](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0202)

model for realistic solvents, COSMO-RS)筛选溶解天然高分子材料的离子液体进展, 归纳了离子液体溶解天然高分子材料实验研究和机理探索, 详细分析了离子液体溶解天然高分子材料热力学及动力学研究, 讨论了离子液体为溶剂制备功能纤维/膜新过程, 综述了离子液体回收及循环利用的研究进展, 提出了离子液体溶解天然高分子材料及制备功能纤维/膜的挑战和发展趋势.

2 离子液体溶解天然高分子材料

2.1 COSMO-RS筛选溶解天然高分子材料的离子液体

离子液体作为一种结构可设计的绿色溶剂, 通过调变离子液体结构, 可以使其具有断裂天然高分子材料中错综复杂的多种键的能力, 从而达到天然高分子材料的高效溶解^[6]. 然而, 由于离子液体种类众多, 通过实验筛选高效溶解高分子材料的离子液体, 其工作量巨大, 因此, 确立一种离子液体高效溶解天然高分子材料的筛选方法至关重要.

COSMO-RS是一种由量子化学计算与统计热力学方法相结合的预测模型, 它可以在不需要实验数据的情况下预测气体纯液体、液体混合物、离子液体等的热力学性质, 通过对分子表面电荷分布的处理, 可更合理地计算得到分子间的相互作用, COSMO-RS已被研究者广泛应用于溶解天然高分子材料的离子液体的快速筛选, 并取得了显著的成果^[1,3,7].

2.1.1 COSMO-RS筛选溶解天然高分子材料的离子液体的方法简介

COSMO-RS筛选溶解天然高分子材料的离子液体的方法主要分为两部分: 模型化合物的建立和对数活度系数的计算. 模型化合物的建立主要依赖于Gauss 09和Gauss view软件, 模型化合物和离子液体之间的相互作用计算过程主要依赖于COSMOthermX19 (19.0.4)软件以及离子液体数据库, 计算过程中均采用BP_TZVP_19参数进行运算.

对数活度系数的计算主要分为以下三个步骤: (1) 利用高斯软件建立天然高分子模型化合物, 并在合适的计算方法和基组下如B3LYP, 6-311++G(d p), 进行构型优化, 导出模型化合物COSMO-RS可读取文件;

(2) 利用COSMO-RS软件, 在离子液体数据库中调入所需要的阴、阳离子模型和已经优化好的天然高分子模型化合物, 针对数据库中不包含的阴阳离子需要在Gauss view中建立并在相应的计算方法和基组下进行构型优化, 输出COSMO-RS可读取文件, 然后导入COSMO-RS软件; (3) 将阴、阳离子设置成等摩尔量, 根据实际应用需求, 设置反应温度、离子液体参数, 然后在软件中进行对数活度系数的计算.

2.1.2 COSMO-RS筛选溶解纤维素的离子液体

在纤维素的结构中, 分子链之间以及分子内存在大量的氢键, 导致纤维素的分子结构非常稳定, 难以在常规条件下被溶解^[8]. 离子液体作为一种新型的溶剂被广泛应用于天然纤维素的提取和分离^[9,10]. 离子液体潜在的数量约 10^8 种^[11], 因此, 仅通过实验筛选出溶解纤维素效果好的离子液体工作量巨大. 而COSMO-RS可精确地预测溶剂和溶质之间的相互作用, 其预测的化学势(反映溶质在溶液中与溶剂分子相互作用的能量变化)、对数活度系数($\ln\gamma$, 描述溶质在溶剂中的非理想性, 体现溶质与溶剂之间的相互作用强度)和过量焓(揭示溶液偏离理想行为的程度, 反映溶质与溶剂之间的热力学非理想性)等热力学性质, 可用于研究纤维素在离子液体中的溶解行为.

Kahlen等^[12]利用COSMO-RS高效筛选可用于溶解纤维素的离子液体, 他们以纤维三糖的中间单体为纤维素模型化合物, 通过COSMO-RS模拟计算了纤维素在2272种离子液体中的对数活度系数, 发现离子液体的阴离子在溶解纤维素中起主要作用, 且由Ac⁻、Dec⁻、HCOO⁻等阴离子与各种阳离子结合形成的离子液体具有很强的纤维素溶解能力. Casas等^[13,14]先后采用COSMO-RS模拟计算了纤维素/木质素在不同离子液体中的过量焓和对数活度系数, 通过实验验证了阴离子在木质素和纤维素的溶解过程中起主要作用, 其中阴离子为Ac⁻、HCOO⁻、Cl⁻的离子液体溶解纤维素/木质素的能力较强, 且溶解过程中离子液体与纤维素/木质素间的氢键作用起主要作用.

我们团队的Liu等^[3]将烷基、羟基、醚基、酯基等功能团引入不同类型阳离子调控亲疏水性及尺寸, 结合具有不同给电子对或质子受体、亲核能力等阴离子调控碱性, 构筑了300余种功能化离子液体, 利用COSMO-RS预测了不同离子液体溶解纤维素的能力.

发现疏水性、小尺寸阳离子及强碱性阴离子可高效溶解纤维素, 阴离子与纤维素之间形成的强氢键在溶解纤维素过程中起关键作用, 阳离子主要通过静电力、范德华力协同影响纤维素的溶解. 在此基础上, Li等^[15]以纤维三糖(图1a)和芥子醇分别为纤维素和木质素的模型化合物, 通过COSMO-RS模拟计算了二者在425种离子液体中的离子液体中的 $\ln\gamma$ (图1b)和过量焓等, 分析研究了离子液体对纤维素和木质素的选择性, 并结合实验筛选了可从木糖渣中高效提取分离纤维素的两种低黏度咪唑类离子液体.

2.1.3 COSMO-RS筛选溶解角蛋白的离子液体

自然界中角蛋白含量丰富的羊毛及头发的年产量高达数百万吨, 每年大量的不可纺羊毛短纤维、废旧的羊毛纺织品及头发被废弃导致了严重的资源浪费和

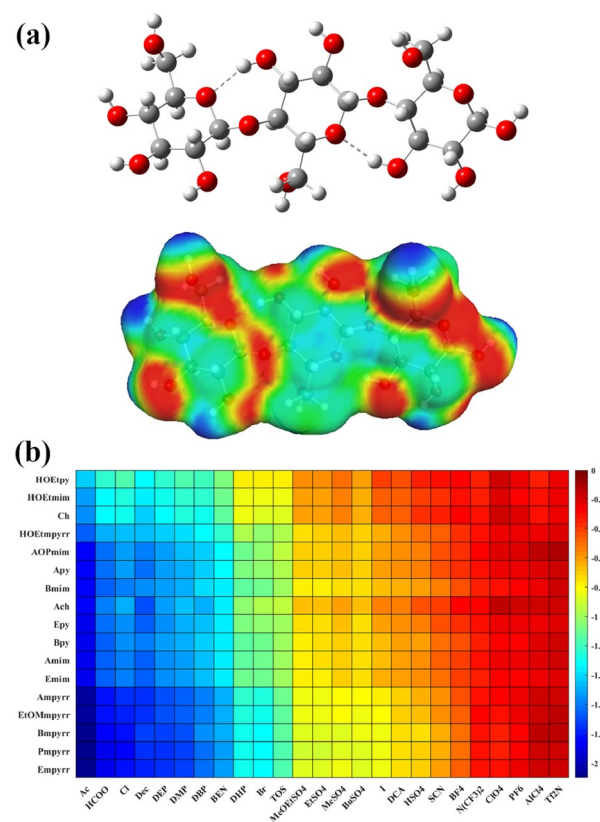


图1 (网络版彩图) (a) 优化的纤维素模型化合物结构及其电荷表面区域图. (b) 80 °C时纤维素模型化合物在425种离子液体中的 $\ln\gamma$ 预测值^[15]

Figure 1 (Color online) (a) Optimized structure and charge surface regions of cellulose model compound. (b) The $\ln\gamma$ prediction value of cellulose model compound in 425 kinds of ILs at 80 °C ^[15].

环境污染^[16]. 因此, 废弃角蛋白的回收再利用具有重要的经济及环境意义. 角蛋白结构复杂, 多肽链中二级结构排列紧密, 分子内或分子间通过氢键、二硫键、盐式键等各种键相互连接, 导致其难以溶解在传统溶剂中^[17,18]. 尽管利用离子液体溶解天然高分子已有报道^[19], 但离子液体种类众多, 筛选出溶解角蛋白最佳的离子液体仍然是一个巨大的挑战.

COSMO-RS能够精确地预测离子液体和角蛋白之间的相互作用, 为筛选溶解角蛋白的最佳离子液体提供了理论依据. 我们团队的Liu等^[1]以半胱氨酸(CYS)、氧化谷胱甘肽(GSSG)、多肽(PP)为三种羊毛角蛋白模型化合物, 利用COSMO-RS方法, 计算了由27种阳离子和23种阴离子组成的621种离子液体在120 °C下对三种羊毛角蛋白模型化合物的 $\ln\gamma$, 并分析了模型化合物与离子液体之间的化学势、过量焓及相互作用能, 并通过实验证明了COSMO-RS筛选结果的准确性(图2), 结果表明含有 Ac^- 、 Dec^- 、 HCOO^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 DMP^- 、 DEP^- 等阴离子的离子液体能高效溶解羊毛角蛋白. 另外, 我们团队的Qin等^[20]利用COSMO-RS方法, 对三种头发角蛋白模型化合物(五肽化合物1, 2和L-瓜氨酸)在由11种阳离子和13种阴离子组成的143种离子液体在120 °C下的对数活度系数等参数进行了预测, 并选择了五种咪唑基离子液体进行实验验证, 结果表明: COSMO-RS预测与实验结果相一致.

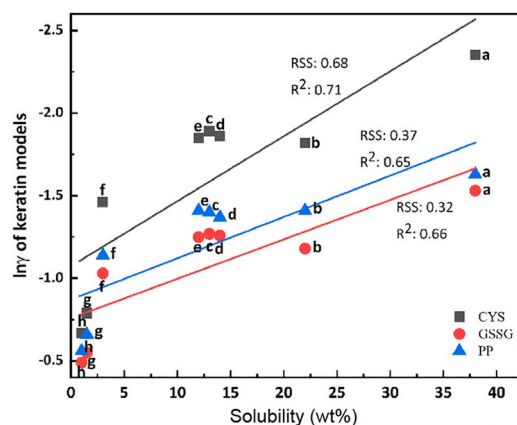


图2 (网络版彩图) 120 °C时角蛋白在8种离子液体中的溶解度与 $\ln\gamma$ 的关系^[1] (a: [Emim]Ac, b: [Emim]DEP, c: [Amim]Cl, d: [Emim]Cl, e: [Bmim]Cl, f: [HOEtmmim]Cl, g: [Bmim]DCA, h: [Bmim]SCN)

Figure 2 (Color online) Experimental solubility of keratin in 8 kinds of ILs plotted against $\ln\gamma$ at 120 °C ^[1] (a: [Emim]Ac, b: [Emim]DEP, c: [Amim]Cl, d: [Emim]Cl, e: [Bmim]Cl, f: [HOEtmmim]Cl, g: [Bmim]DCA, h: [Bmim]SCN).

2.1.4 COSMO-RS筛选溶解壳聚糖的离子液体

壳聚糖的化学结构与纤维素极其相似, 当纤维素葡萄糖环C-2位置的羟基被氨基或乙酰氨基取代就是壳聚糖^[21,22]. 然而, 壳聚糖内存在大量的分子间和分子内氢键导致其不溶于水和大多数有机溶剂, 这极大限制了壳聚糖的应用^[23,24]. COSMO-RS能够在不依赖实验数据的情况下筛选出对天然高分子溶解效果好的离子液体^[1,3].

Mok等^[25]使用COSMO-RS模拟筛选了由氨基酸、咪唑、吡啶等32种阳离子, 以及 $C_2H_3O_2^-$ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 BF_4^- 等20种阴离子组成的离子液体对壳聚糖的溶解能力. 结果表明: BF_4^- 阴离子与[Ser]、[Gly]、[Phe]、[Cys]、[Asn]阳离子形成的5种氨基酸离子液体具有最低的 $\ln\gamma$ 值, 对壳聚糖溶解效果最好, 并通过实验验证了COSMO-RS的模拟结果.

我们团队以壳聚糖三糖为模型化合物, 利用COSMO-RS方法, 计算了100℃下壳聚糖模型化合物在由13种阳离子和11种阴离子组成的143种离子液体中的对数活度系数, 分析了模型化合物与离子液体之间的化学势、过量焓及相互作用能, 并结合实验筛选了对壳聚糖溶解效果较好的两种超强碱类离子液体1-甲基-1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯亚磷酸二甲酯([DBNM]MP)和1-乙基-1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯亚磷酸二乙酯([DBNE]EP).

综上, COSMO-RS能够有效筛选高效溶解天然高分子材料的离子液体, 为科研工作者减少了大量的实验工作, 也为后续高效溶解天然高分子的新型离子液体设计提供了理论依据.

2.2 离子液体溶解天然高分子材料

2.2.1 离子液体溶解纤维素

2002年, Rogers教授团队^[26]报道了1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([Bmim]Cl)加热到100℃时可以溶解10 wt%固含量的纤维素, 随后, 国内外学术界开启了设计合成功能化离子液体实现纤维素的溶解以及再生研究的热潮. Heinze等^[27]分别研究了[Bmim]Cl、3-甲基-N-丁基氯代吡啶([Bmpy]Cl)、苄基二甲基十四烷基氯化铵(BDTAC)三种离子液体对不同纤维素的溶解性能, 结果表明溶解纤维素性能最好的是[Bmim]Cl. Hermanutz等^[28]发现了一种可以无需预处理纤维素, 并且溶

解度高达20%的离子液体1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([Emim]Ac). Lv等^[29]发现1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([Amim]Cl)可以使棉纤维从废旧混纺织物中分离出来, 并制备了具有较好热稳定性的再生纤维素, 在各种离子液体中, 以咪唑为阳离子的离子液体溶解纤维素的能力最好^[30].

离子液体溶解纤维素过程中一般会造成纤维素不同程度降解, 导致离子液体-纤维素溶液不稳定, 进而会影响再生纤维素纤维的均一性、力学强度等性能, 从再生纤维制备的角度出发, 需要结合纤维素在离子液体中的溶解-降解性确定最佳的离子液体. 我们团队的Wei^[30]和Zhou^[4]等系统研究了木浆纤维素在5种不同类型离子液体中不同溶解温度和时间下的溶解-降解规律, 发现木浆纤维素在这些离子液体中的降解程度不同, 并通过量化计算研究了离子液体与纤维素单糖之间的相互作用能. 结果表明, 纤维素在离子液体中的溶解与降解均取决于离子液体与纤维素的相互作用能, 相互作用能较小时, 纤维素的降解停留在初级阶段, 纤维素链与链间断裂, 聚合度降低; 相互作用能较大时, 纤维素的降解更严重, 除了聚合度的降低外, 纤维二糖间的醚键发生断裂生成葡萄糖等还原性糖.

目前较多文献表明纤维素的溶解主要是由离子液体的阳离子和阴离子充当电子受体或给体与纤维素中的羟基形成氢键作用, 从而破坏纤维素自身的氢键, 导致纤维素溶解^[31-34].

2.2.2 离子液体溶解纤维素在分离废旧涤纶的应用

随着人们消费水平的不断提高以及对美好生活的追求, 涤纶织物的使用周期大大缩短, 需求量和消费量迅速增加^[35]. 仅在中国, 废旧涤纶类织物每年产量高达1500万吨, 绝大多数的废旧涤纶织物被填埋、焚烧, 不仅浪费资源, 而且严重污染环境^[36,37]. 因此, 开发一种高效分离棉和涤纶纤维的方法对解决废旧涤纶织物回收问题具有重要的意义.

Byrne等^[38]使用[Amim]Cl选择性溶解废旧涤纶织物中的棉纤维, 实现了棉纤维和涤纶纤维的分离回收. 研究表明可以使用水作为凝固剂再生棉纤维, 所得产物可以在纺织和碳纤维工业中进行应用. Xia等^[39]进一步研究了[Amim]Cl溶解分离废旧涤纶的工艺流程, 将分离产物作为原料制备出的再生纤维素膜和再生涤纶膜具有良好的透明度, 并且拉伸强度分别达到了

20~40和36 MPa, 两种再生膜在包装等领域均具有潜在的应用前景. Baghaei等^[40]通过将废旧涤棉织物溶解在1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐([Bmim]Ac)中, 获得6 wt%纤维素溶液充当基质组分的前体, 然后将牛仔布置入纤维素溶液中, 随后通过洗涤去除离子液体形成复合材料, 扫描电子显微镜(SEM)结果表明纤维素纤维和纤维素基体之间的界面黏附性好. Haslinger等^[41]使用1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯醋酸盐([DBNH]Ac)选择性溶解废旧涤棉织物中的棉纤维, 获得的纤维素溶液通过干喷湿法纺丝制备成纤维. 结果表明再生纤维素纤维的线性密度为0.75~2.95 dtex, 断裂强度为2~48 cN/tex, 回收涤纶中纤维素的残留量为1.7~2.5 wt%.

我们团队的Wu等^[42]使用1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯([Emim]DEP)/二甲亚砜(DMSO)复配溶剂溶解分离废旧涤棉织物, 经过参数优化废旧涤棉织物中棉溶解率高达99.9%, 并且傅里叶红外光谱(FT-IR)、X衍射仪(XRD)和热重分析仪(TGA)等结果表明[Emim]-DEP/DMSO复配溶剂可实现废旧涤棉中棉和涤纶纤维的有效分离. 通过干喷湿法纺丝和熔融纺丝分别制备出的再生纤维素纤维和再生涤纶纤维表面光滑、致密, 具有良好的力学性能(图3).

2.2.3 离子液体溶解纤维素在木糖渣中纤维素分离的应用

木糖渣是工业上稀酸水解玉米芯提取木糖后的剩余固体残渣, 主要成分是纤维素和木质素, 其中纤维素含量为45%~65%^[43]. 目前, 已有大量文献报道了利用木糖渣制备生物炭^[44]、栽培食用菌菇^[45]、提取还原糖^[46]和木质素^[47]等. 鉴于木糖渣的高纤维素含量, 可选择合适的溶剂高效提取分离纤维素, 并进一步制备

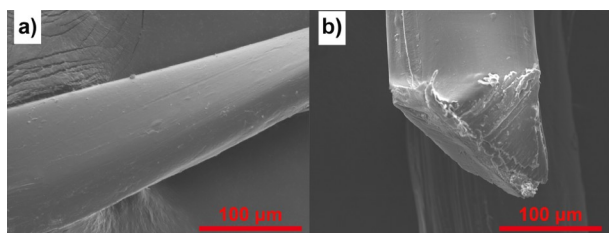


图3 (网络版彩图) 再生纤维素纤维(a)表面和(b)截面的SEM^[42]

Figure 3 (Color online) The SEM micrographs of (a) the surface and (b) cross-section of regenerated cellulose fibers^[42].

功能纤维素高分子材料, 实现其高值化利用.

传统溶剂存在毒性大、回收难、腐蚀设备、污染环境等问题^[9,48], 利用离子液体提取木糖渣纤维素具有一定的优势, 我们团队的Li等^[15]以纤维三糖和芥子醇为纤维素和木质素模型, 通过COSMO-RS模拟与实验验证了离子液体对纤维素的选择性大于木质素, 并筛选得到了用于提取木糖渣纤维素的最佳离子液体, 提取率最高可达99.3%, 且利用木糖渣纤维素制备的再生纤维素膜具有良好的热稳定性和力学性能, 其抗拉强度可达55.9 MPa, 该研究不仅提供了一种高效、绿色的木糖渣纤维素提取方法, 还为木糖渣的高值化利用提供了新的参考.

2.2.4 离子液体溶解角蛋白

角蛋白作为一种具有结缔组织及保护功能的纤维状蛋白, 其二级结构主要有 α -螺旋和 β -折叠两种构型. 角蛋白分子间存在多种作用力, 如氢键、二硫键、盐式键等等^[49,50], 其中二硫键在角蛋白溶解和再生过程中起到非常关键作用.

(1) 离子液体溶解羊毛角蛋白

羊毛中角蛋白的含量高达95%, 随着纺织业对羊毛的需求不断增加, 每年有大量的羊毛被废弃, 因此废弃羊毛中角蛋白资源的回收和高值化利用成为研究热点之一. Xie等^[51]对比了[Bmim]Cl、[Amim]Cl、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim]BF₄)和1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim]PF₆)四种离子液体对羊毛角蛋白的溶解度. 结果表明: 在130℃下, 羊毛角蛋白在[Bmim]Cl中的溶解度高达11 wt%, 并与纤维素共混成功制备出角蛋白/纤维素纤维和膜.

我们团队从离子液体的阴阳离子结构、咪唑环上侧链长度、离子液体的极性和氢键碱性等方面对羊毛角蛋白的溶解效果和二硫键的断裂程度进行了系统性研究. Zheng等^[52]对比了不同阳离子结构如咪唑、季铵、吡啶、季磷及不同阴离子结构如Cl⁻、DMP⁻、Ac⁻对羊毛角蛋白的溶解效果. 结果表明阳离子的溶解能力大小顺序是[Bmim]⁺ > [P₄₄₄₄]⁺ >> [N₄₄₄₄]⁺、[BPy]⁺; 阴离子的溶解能力大小顺序是Ac⁻ > DMP⁻ > Cl⁻ > FeCl₄⁻ > SCN⁻. 通过对溶解能力和再生角蛋白的结构和性质进行对比, 发现1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二甲酯([Emim]DMP)溶解羊毛角蛋白效果较明显(图4). 随后, Zhang等^[53]对比离子液体阴阳离子种类对其

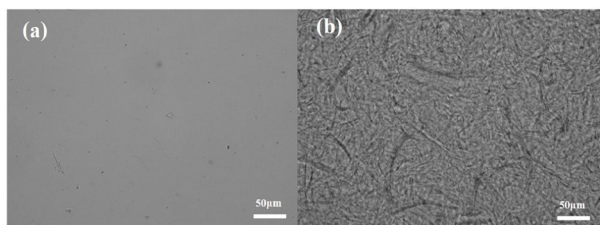


图 4 (网络版彩图) [Emim]DMP溶解羊毛角蛋白过程 (a) 5 min (b) 1.5 h^[52]

Figure 4 (Color online) Dissolution process of wool keratin in [Emim]DMP after (a) 5 min and (b) 1.5 h^[52].

破坏二硫键能力的影响, 通过对再生羊毛角蛋白二硫键含量表征发现阴离子断裂二硫键的规律.

我们团队的Wang等^[54]研究了阳离子为1-丁基-3-甲基咪唑, 阴离子为DMP⁻、HSO₄⁻、DBP⁻、H₂PO₄⁻的离子液体及不同助溶剂对羊毛角蛋白溶解和再生性能的影响. 结果表明: 助溶剂尿素与1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二甲酯([Bmim]DMP)两者能够发挥协同作用, 在120℃下将角蛋白的溶解时间从10.5 h缩短到4.5 h. 随后, Liu等^[16]设计合成了以咪唑和1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯类(DBN)两种氮杂环为阳离子, Ac⁻、DEP⁻、DMP⁻为阴离子的一系列离子液体用于溶解羊毛角蛋白, 探究了离子液体结构对其极性和氢键碱性的影响规律, 并解析了离子液体极性和氢键碱性强弱与其溶解羊毛角蛋白之间的构效关系. 研究发现离子液体的阳离子通过调节离子液体极性来影响离子液体溶解能力, 极性越大, 离子液体溶解角蛋白能力越强, 而离子液体阴离子通过调节离子液体的极性和氢键碱性来影响离子液体的溶解能力, 极性越大, 氢键碱性越强, 溶解角蛋白能力越强.

(2) 离子液体溶解牦牛角蛋白

牦牛毛是一种天然生物高分子材料, 其角蛋白含量高达95%. 我国牦牛数量占全球的90%以上, 具有丰富的牦牛毛资源^[55]. 超过80%的牦牛毛被直接掩埋或焚烧, 造成了资源浪费和环境污染^[56]. 因此, 提取废弃牦牛角蛋白并将其高值化利用具有重要的经济和环境效益.

我们团队的Wu等^[57]研究了[Amim]Cl、[Bmim]-Cl、[Emim]Cl、[Emim]Ac和[Emim]DEP五种咪唑基离子液体对牦牛角蛋白的溶解性能. 结果表明牦牛毛在五种离子液体中的溶解速率的顺序为: [Emim]Ac > [Emim]DEP > [Emim]Cl > [Bmim]Cl > [Amim]Cl, 离

子液体中的阴阳离子共同参与了牦牛角蛋白的溶解过程. 而且, [Emim]DEP、[Emim]Cl和[Bmim]Cl提取的牦牛角蛋白的结构较完整; 而[Emim]Ac对牦牛角蛋白的晶型及热稳定性破坏严重, 其再生牦牛角蛋白的游离巯基含量最高, 二硫键断裂比例高达99.4%; 固体核磁¹³C NMR结果表明[Emim]DEP、[Emim]Cl、[Bmim]Cl提取的角蛋白二级结构从β-折叠转变为α-螺旋结构, α-螺旋结构含量高于86%.

(3) 离子液体溶解头发角蛋白

头发与羊毛、牦牛毛、羽毛一样, 其主要成分为角蛋白, 全国年产量可达数十万吨, 溶解头发提取角蛋白实现其高值化利用有着广阔的应用前景^[58]. 2014年, Wang等^[59]系统考察了离子液体种类对头发溶解性能的影响, 结果表明, 130℃下头发在离子液体中溶解能力顺序为[Amim]Cl > [Bmim]Cl > [Bmim]Br > [Bmim]BF₄; 而且头发在[Bmim]Cl和[Amim]Cl中溶解效果最好, 130℃, 8 h溶解量分别高达13和19 wt%, 但对再生头发角蛋白的α-螺旋结构破坏严重. 2019年, Singh等^[60]研究了4种离子液体(TBAH、TBAA、TBAB、Ch-OH)对头发的溶解性能. 结果表明, 25℃, 40% TBAH水溶液9 h能溶解固含量25 wt%头发, 但由于该研究中所用的离子液体不可再生, 造成提取头发角蛋白的成本较高.

我们团队的Qin等^[20]利用COSMO-RS筛选出能够高效溶解头发的离子液体, 考察了离子液体阴阳离子对再生头发角蛋白结构的影响. 结果表明: 利用[Emim]DEP作为溶剂, 130℃溶解温度下, 30 min可以实现9 wt%头发的完全溶解. 随后, Wang等^[5,61]研究了头发在质子类离子液体中的溶解及再生过程, 考察了5种质子类离子液体结构、溶解温度、溶解时间和含水量对头发溶解性能的影响. 结果表明乙醇胺甲酸盐([MEA]HCOO)对头发的溶解性能最好, 10 wt%的头发在130℃的温度下可以在9 h内完全溶解, 特别是[MEA]HCOO对再生角蛋白的α-螺旋结构没有破坏, 此外, 再生[MEA]HCOO对角蛋白的萃取性能经过5个循环后仍保持稳定, 该研究为头发角蛋白的高效提取提供了一种有潜力的溶剂.

2.2.5 离子液体溶解壳聚糖

壳聚糖内高度定向和结晶结构以及广泛的分子内和分子间氢键造成其难以溶解于水和碱性溶剂中^[62].

离子液体是一种潜在溶解壳聚糖的溶剂, Xie等^[63]研究了壳聚糖在[Bmim]Cl中的溶解, 110℃下壳聚糖(脱乙酰度为88%, 黏均分子量 $3 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6$)可在离子液体中得到浓度为10%的半透明且黏稠溶液, 并通过广角X射线衍射(WAXD)法测定了壳聚糖/离子液体溶液的晶体结构, 结果表明, [Bmim]Cl在溶解壳聚糖过程中破坏了壳聚糖的部分结晶区. Chen等^[64]系统研究了阴离子结构对壳聚糖溶解度的影响及其在1-丁基-3-甲基咪唑基离子液体中的溶解机理. 结果表明, 离子液体的阳离子和阴离子通过破坏壳聚糖的分子内或分子间氢键来溶解壳聚糖, 与[Bmim]Cl^[65]相比, [Bmim]Ac可以完全破坏壳聚糖结构中存在的分子内和分子间氢键作用. 此外, 在溶解过程中, 壳聚糖的乙酸阴离子和羟基之间形成了新的强分子间氢键, 导致壳聚糖在[Bmim]-Ac中的溶解度增加^[66,67].

2.3 离子液体溶解天然高分子材料的机理研究

由于分子间和分子内的强氢键, 许多天然聚高分子聚合物极难溶于水或传统有机溶剂. 离子液体由于其独特的阴阳离子结构在破坏大分子氢键网络方面具有突出优势. 通过对天然高分子材料内分子内、分子间以及化学键如二硫键的破坏, 离子液体可实现对纤维素、角蛋白、壳聚糖等的高效溶解. 研究离子液体对天然高分子聚合物的溶解机理不仅有助于理解溶解过程, 还对高分子材料的加工、再生和高附加值产品的开发具有重要的指导意义.

2.3.1 离子液体溶解纤维素过程研究

纤维素分子链因氢键作用聚集形成不同尺度($10^{-4} \sim 10^{-9}$ m)的多维结构. 这种多维结构具有高度结晶性、纤丝交联的致密性和尺度不均一性等特点, 极大地限制了离子液体与纤维素的作用过程, 阻碍了离子液体溶解纤维素的顺利进行. 因此, 多尺度进行离子液体溶解纤维素的过程研究, 对离子液体法制备纤维素基高附加值产品具有重要的意义^[68,69].

Zhang等^[70,71]利用透射电子显微镜(TEM)在室温下直接观察了纤维素在离子液体中的形态和溶解过程, 发现新鲜的纤维素-[Amim]Cl溶液中具有多尺度纤维素晶体, 处于非均匀状态, 放置数月后不均匀状态消失, 这可能对纤维素的后续再生和均匀衍生化产生重大影响. 同时通过测定四种常用的离子液体([Emim]-

Ac、[Bmim]Ac、[Amim]Cl、[Bmim]Cl)和有机共溶剂(DMSO、DMF、DMAC、DMI)流体动力学半径, 发现共溶剂的添加可以明显改变溶液中纤维素的聚集状态, 而离子液体和有机共溶剂的种类和含量决定了纤维素的两种溶解过程^[72]. 我们团队的Xu等^[73]利用激光共聚焦显微镜、原子力显微镜、核磁共振等方法研究不同尺度下离子液体与水稻秸秆相互作用(图5a, b), 发现细胞壁溶胀是溶解的关键步骤, 不能有效溶胀微纤维的离子液体体系难以溶解水稻秸秆. 我们团队Wu等^[42]利用偏光显微镜观察了废涤棉织物在DMSO、[Emim]DEP和[Emim]DEP/DMSO中的溶解过程(图5c), 发现[Emim]DEP可以选择性地溶解涤棉中的棉纤维, 而DMSO的加入明显加速了棉纤维的溶解. 我们团队的Cao等^[74]进一步利用原位偏光显微镜深入研究了纤维素在离子液体([Emim]DEP、[Emim]DMP、[Beim]-DEP)-H₂O体系中的溶胀和溶解行为, 发现当摩尔比高于1:1时, 水分子与离子液体结合被消耗, 体系仍具备溶解纤维素的能力; 当摩尔比低于1:1时, 纤维素不再溶解而呈现明显的溶胀行为, 纤维素溶胀后可及性增加, 再溶解时间变短(图5d). 同时结合分子模拟提出了纤维素在ILs-H₂O体系中的溶胀和溶解机理(图5e), 水分子的加入可破坏离子液体阴阳离子的氢键网络结构, 并逐渐挤占阴离子氢键接受位点, 从而阻止与纤维素的相互作用. 我们团队Li等^[75]利用分子模拟发现离子液体的阳离子首先通过范德华力与纤维素的六元环侧面结合, 而阴离子则插入纤维素链并与羟基形成氢键, 随着阴离子与纤维素结合的增多, 阳离子因与阴离子的强静电作用而嵌入纤维素结构中促进了纤维素的溶解. 此外, 离子液体的阴阳离子尺寸及氢键形成位置对溶解过程也起着关键作用, 虽然分子模拟提供了离子液体与纤维素分子尺度的作用过程, 但目前仍缺乏能够实时观察验证此微观过程的有效方法.

2.3.2 离子液体溶解纤维素的机理

为了筛选和设计能够高效溶解纤维素的离子液体, 研究纤维素在离子液体中的溶解机制必不可少. 基于此, Uto等^[76]采用分子动力学(MD)方法研究了三种纤维素晶体模型在离子液体[Emim]Ac中的溶解, 证明了纤维素溶解是离子液体渗透并诱导纤维素分子链之间氢键断裂这一机制, 这一过程包括如图6a所示的三个阶段. 阴离子首先穿透分子链之间的空间并诱导这

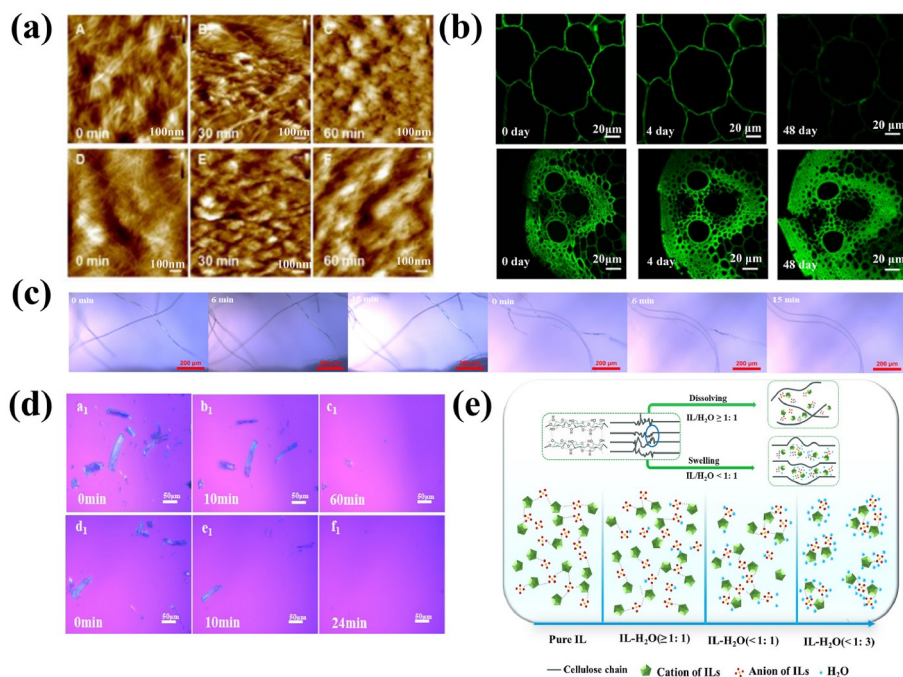


图 5 (网络版彩图) (a) 原子力显微镜观察[Emim]Ac对水稻中纤维素的微观溶胀. (b) 激光共聚焦显微镜观察[Emim]Ac中水稻切片的形貌^[73]. (c) 偏光显微镜观察废涤棉织物在DMSO/[Emim]DEP中随溶解时间的变化^[42]. (d) 原位偏光显微镜观察溶胀前后纤维素在[Emim]DEP中随溶解时间的变化. (e) 纤维素在不同摩尔比IL-H₂O体系中的溶胀溶解微观结构示意图^[74]

Figure 5 (Color online) (a) The microscopic swelling of cellulose in rice straw in [Emim]Ac was observed by atomic force microscopy. (b) The morphology of rice slices in [Emim]Ac was observed by laser confocal microscopy ^[73]. (c) The change of waste poly-cotton fabrics in DMSO/[Emim]DEP solution with dissolution time was observed by polarized optical microscope ^[42]. (d) The change of unswollen and swollen cellulose in [Emim]DEP with dissolution time was observed by *in-situ* polarized optical microscope. (e) The schematic diagram of the microstructure of swelling and dissolving of cellulose in IL-H₂O with different molar ratios ^[74].

些链之间的氢键断裂, 随后咪唑阳离子在分子链之间定向并增加链间距离. 最后, 纤维素分子链分散, 晶体模型内部的分子链片坍塌. 我们团队的Zhao等^[77]通过MD方法首先研究了纤维素在两种离子液体[Bmim]Cl和[BPY]Cl中溶解的差异, 结果表明: 相比于[BPY]Cl, [Bmim]Cl中的Cl⁻与纤维素之间的作用能更强, 即阴离子与纤维素的相互作用能也会因为阳离子不同而不同; 其次, 还发现了纤维素羟基上的氧原子能与离子液体[Amim]Cl咪唑阳离子支链两个碳上的氢原子形成弱氢键, 提高了阳离子的电负性; 最终, 纤维素中的羟基氢、氧原子与离子液体形成具有相互作用的电子供体-电子受体的复合物, 可以分离纤维素上的羟基, 从而促进纤维素的溶解. 随后, 我们团队的Li等^[75]通过MD方法系统地研究了阴阳离子协同溶解纤维素的机理, 结果表明: 在纤维溶解过程中, 首先是阴离子与纤维素表面的羟基紧密结合, 使相邻纤维素片之间的连接变弱; 然后, 由于与阴离子的强静电相互作用, 许多

阳离子得以顺利进入纤维素间隙. 由于阳离子与纤维素链有很强的范德华作用, 它会堆积在单链上而不是其他葡萄糖环上. 当足够的阴离子和阳离子插入到两条纤维素链之间时, 纤维素开始逐渐分离, 阳离子和阴离子协同作用溶解纤维素, 如图6b快照所示. Naebe等^[78]也采用长微秒MD方法, 以[Emim]Ac作为溶剂模拟了纤维素在离子液体中溶解的分子机理, 提出的机制与我们团队的Li等^[75]提出的离子液体溶解纤维素机制一致. Zhang等^[79]证实了阴离子和阳离子的协同作用是纤维素溶解的主要驱动力, 如图6c所示纤维素溶解过程. 离子液体阴阳离子进入纤维素链之间, 纤维素链开始分离, 实现纤维素在离子液体中的溶解.

2.3.3 离子液体溶解角蛋白的机理

角蛋白含有 α -螺旋与 β -折叠两种构型, 分子间存在大量的二硫键、氢键、盐式键等, 这些键在角蛋白大分子之间相互结合, 形成稳定的三维网络结

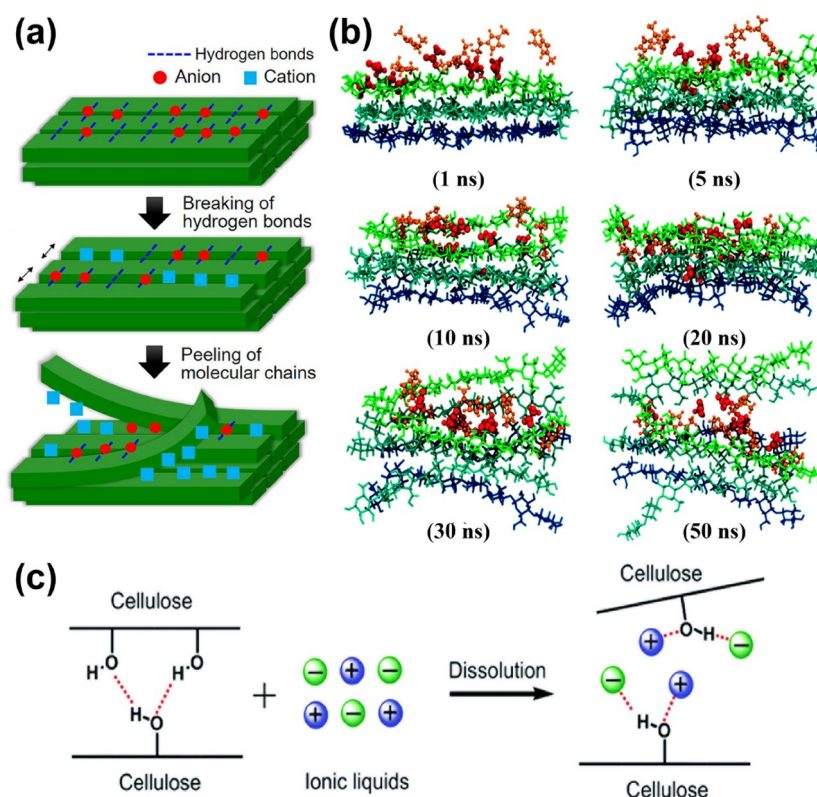


图 6 (网络版彩图) (a) 结晶纤维模型在离子液体中的溶解过程^[76]. (b) 纤维素束在1、5、10、20、30和50 ns下的[Emim]⁺和Ac⁻的快照, 阴离子为红色, 阳离子为橙色^[75]. (c) 纤维素在离子液体中的溶解机理^[79]

Figure 6 (Color online) (a) Dissolution process of crystal cellulose models in ILs ^[76]. (b) Snapshots of the cellulose bunch with selected [Emim]⁺ and Ac⁻ at 1, 5, 10, 20, 30 and 50 ns. Anions are colored red and cations are colored orange ^[75]. (c) The dissolution mechanism of cellulose in ILs ^[79].

构^[49,80,81], 其中二硫键的键能(210 kJ/mol)最大(氢键: 13~20 kJ/mol 盐式键: 12~30 kJ/mol 范德华力: 4~8 kJ/mol), 对角蛋白的稳定性起着重要作用, 使得天然角蛋白不溶于多种传统溶剂。

与离子液体溶解纤维素类似, 离子液体的阴阳离子可以高效破坏角蛋白中的氢键网络结构^[82,83]。除此之外, Chen等^[83,84]对多种角蛋白在各种离子液体中的溶解过程进行了可视化研究, 羊毛纤维和头发的溶解过程均伴随着表皮的溶胀(图7a)。随后, 离子液体渗透进皮质层导致进一步膨胀, 最终皮质层完全溶解, 溶解速率在离子液体之间存在很大差异, 并明显受到溶解温度的影响。我们团队的Zhang等^[53]采用含二硫键模型化合物氧化型谷胱甘肽研究离子液体对二硫键的影响。发现离子液体可以断裂其二硫键, 并且二硫键被还原为H₂S。因此, 角蛋白在离子液体中的溶解是对其中的氢键与二硫键综合作用的结果(图7b)。Zhang等使用14种离子液体溶解羊毛角蛋白, 不同离子液体对角蛋

白中二硫键断裂能力差异巨大, 如[Emim]Ac对角蛋白有较强的溶解能力, 能够破坏角蛋白中95.1%的二硫键, 然而角蛋白的再生率只有15.8%, 因此在选择离子液体溶解角蛋白时, 应综合考虑, 不能单一追求其对角蛋白的溶解能力, 还应该考虑其再生率。

随后, 我们团队的Liu等^[1]利用COSMO-RS软件通过ln γ 等参数, 探讨了离子液体阴阳离子在羊毛角蛋白溶解过程中的作用。结果表明: 在羊毛角蛋白溶解过程中, 离子液体阴离子起主导作用, 而离子液体阳离子的作用弱于离子液体阴离子。我们团队的Qin等^[20]同样利用COSMO-RS方法对3种头发角蛋白模型和离子液体之间的相互作用进行了研究。结果表明阴阳离子在头发角蛋白溶解过程中均发挥作用, 但阴离子起到主导作用, 阳离子与其起到互补的作用。我们团队的Wang等^[5]计算了三种乙醇胺羧酸类离子液体: 乙醇胺甲酸盐([MEA]HCOO)、乙醇胺乳酸盐([MEA]CH₃CH(OH)COO)、乙醇胺乙酸盐([MEA]CH₃COO)与氧化型

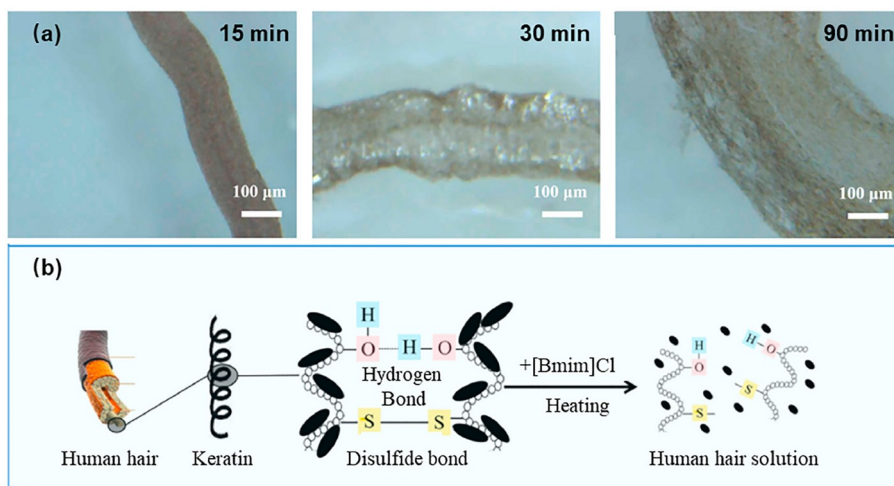


图 7 (网络版彩图) (a) 经[Bmim]Cl在130℃下处理15、30和90 min后的头发纤维的偏光显微镜图像. (b) 角蛋白在离子液体中的溶解机理^[83]

Figure 7 (Color online) (a) Polarizing optical microscopy images of human hair fibers after treatment with [Bmim]Cl at 130 °C for 15, 30 and 90 min, respectively. (b) The dissolution mechanism of keratin in IL ^[83].

谷胱甘肽的相互作用能. 结果表明, 相互作用能的大小与离子液体对头发角蛋白的溶解度顺序一致, 即 [MEA]HCOO (−485.11 kJ/mol) > [MEA]CH₃COO (−219.83 kJ/mol) > [MEA]CH₃CH(OH)COO (−143.63 kJ/mol). 然而, 由于蛋白质性质的复杂性, 角蛋白在离子液体中的溶解机制及对角蛋白结构的微观影响有待进一步阐明.

2.3.4 离子液体溶解壳聚糖的机理

壳聚糖结构中存在较强的分子间和分子内氢键, 使其不易溶于水和大多数的常规溶剂, 限制了其应用. 离子液体作为溶解生物物质的优良溶剂, 能够破坏壳聚糖分子内和分子间的氢键实现壳聚糖的高效溶解^[21–24].

Mok等^[25]计算了壳聚糖表面的电荷分布, 并使用 COSMO-RS软件确定了壳聚糖的 σ -profile和 σ -potential. 结果表明, 壳聚糖同时具有氢键供体和受体区域, 与离子液体的阳离子和阴离子形成电子供体-电子受体配合物, 破坏壳聚糖多糖链上的分子间和分子内氢键, 从而使壳聚糖溶解在特定的离子液体中. Tian等^[85]计算了4种醋酸类离子液体: [Emim]Ac、1-己基-3-甲基咪唑醋酸盐([Hmim]Ac)、1-辛基-3-甲基咪唑醋酸盐([Omim]Ac)、1-丁基-2,3-二甲基咪唑醋酸盐([Bmmim]Ac)与壳聚糖的相互作用能. 结果表明: 相互

作用能的大小与离子液体对壳聚糖的溶解度顺序一致, 即[Emim]Ac (−2055.74 kJ/mol) > [Hmim]Ac (−2039.14 kJ/mol) > [Omim]Ac (−2036.75 kJ/mol) > [Bmim]Ac (−2021.31 kJ/mol), 在阴离子相同情况下, 壳聚糖在离子液体中的溶解度随着阳离子侧链的长度增加而减小, 这主要是因为较短的侧链减少了壳聚糖与阳离子之间相互作用的空间位阻, 使作用体系更加稳定.

尽管离子液体溶解纤维素、角蛋白、壳聚糖的研究已有大量报道, 但由于纤维素、角蛋白、壳聚糖内部结构的差异性, 离子液体溶解它们的机理还是有所不同的. 纤维素和壳聚糖的分子链之间以及分子内存在大量的氢键, 离子液体主要通过破坏纤维素和壳聚糖内的氢键使其溶解; 而角蛋白分子间存在多种作用力, 如氢键、二硫键、盐式键等, 其中二硫键在角蛋白溶解过程中起到非常关键作用, 离子液体在溶解角蛋白过程中除了要破坏分子间的氢键还需打破二硫键才能促使其溶解.

3 离子液体溶解天然高分子材料热力学及动力学研究

3.1 三元相图原理

三元相图是描述高分子材料、溶剂和凝固剂组成

体系中各组分之间相互作用和相分离行为的重要工具。在三元体系中, 高分子材料、溶剂和凝固剂之间的相互作用会导致体系发生相分离。相分离行为受温度、浓度和各组分间相互作用的影响, 三元相图的相分离原理对高分子材料再生过程中的溶剂选择和工艺优化具有重要意义。

三元相图可通过理论预测和实验测量等方法获得。Altena等^[86]使用Flory-Huggins理论预测了聚砜/二甲基甲酰胺/水三元体系的液-液分离双节线, 然而, 由于对聚合物三元相图的研究尚不充分, 难以获得有效的相互作用参数, 使得理论预测方法准确性较低。目前, 确定体系三元相图主要依靠实验测量法。

3.2 离子液体溶解纤维素热力学研究

以离子液体为溶剂的纤维素溶解、再生过程涉及离子液体溶剂、纤维素、凝固剂三元体系。对离子液体-纤维素-凝固剂三元体系热力学行为的研究, 可以获得离子液体结构、纤维素类型以及凝固剂类型和温度对纤维素凝固再生的影响。我们团队的Liu等^[87]使用浊度法构建了离子液体/纤维素/凝固剂三元相图, 研究了离子液体结构、纤维素类型、凝固剂种类以及再生温度对纤维素再生的影响, 该研究为纤维素再生过程提供了重要的理论依据。我们团队的Zhou等^[88]通过分析浊点曲线方程的截距和离子液体-纤维素-凝固剂三元相图中双节线离单相区距离可知, 三种咪唑类离子液体体系中纤维素再生能力顺序为: $[\text{Amim}]\text{Cl} > [\text{Emim}]\text{DEP} > [\text{Emim}]\text{Ac}$, 即 $[\text{Amim}]\text{Cl}$ 体系纤维素再生需要的凝固剂用量最少, 确定了最佳离子液体、凝固剂及温度。

3.3 离子液体溶解羊毛角蛋白热力学研究

以离子液体为溶剂的羊毛纤维溶解、羊毛角蛋白再生过程, 属于羊毛纤维的直接溶解并通过凝固剂再生过程^[89], 再生过程中涉及溶剂、羊毛纤维、凝固剂三元体系相分离过程^[86]。我们团队的Pan等^[90]通过浊度测试和Boom经验方程构建离子液体/羊毛纤维/凝固剂浊点线性关系(LCP)曲线和三元相图, 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。通过系统的热力学分析和结构表征, 深入理解离子液体溶解羊毛角蛋白与再生过程, 为角蛋白的高效溶解再生技术提供理论依据。

3.4 离子液体溶解纤维素再生动力学研究

纤维素溶液纺丝成型是将纺丝原液以一定的流量从喷丝孔挤出, 在凝固浴中固化而成为纤维的过程, 这是纤维生产中最重要的一环之一。在这个过程中, 纤维素溶液经历几何形态、物理状态和结构的变化。纤维素溶液在流动和形变过程中, 丝条固化时发生凝胶化作用、结晶、二次转变以及拉伸流动中大分子取向的现象, 同时, 也涉及扩散、传热和传质等过程^[91] (图8), 因此, 在纤维成型过程中, 研究纺丝原液向纤维转变的凝固过程至关重要。

Sescousse等^[92]使用菲克方法测定了 $[\text{Emim}]\text{Ac}$ 和 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 在水中的扩散系数, 结果表明: 当纤维素浓度在3%至15%之间变化时, 扩散系数对纤维素浓度的依赖性较弱。Chen等^[93]利用全息干涉法测量了 $[\text{Mmim}]\text{DMP}/\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Mmim}]\text{DMP}/\text{CH}_3\text{OH}$ 的相互扩散系数, 相互扩散系数随温度的升高而增加, 随 $[\text{Mmim}]\text{DMP}$ 摩尔分数的增加而降低。Solovyova等^[94]通过量子力学和分子动力学模拟研究了分子间相互作用, 结果表明, 水的自扩散系数受到离子液体和水之间结构相互作用的影响, 并且发现所有混合物组分的扩散系数都随着水分数的增加而增加。

离子液体纺丝成型过程是纤维素溶液中的离子液体向凝固浴扩散和凝固浴中的凝固剂进入纤维素溶液内部的双扩散过程, 由于该过程的瞬时性和同时性, 扩散系数的测定具有挑战性。我们团队的Wang等^[95]利用离子液体浓度分析法和纤维边缘距离移动分析法建立了纤维素溶液纺丝成型过程双扩散系数的测定方法 (图9)。结果表明, 凝固浴中的凝固剂进入纤维素溶液内部的扩散系数相比纤维素溶液中的离子液体向凝固浴扩散的扩散系数高2个数量级, 且都随着温度的升高而增大。此外, 还通过数值模拟、量化计算和分子动力学模拟对离子液体-凝固剂间相互作用和离子液体的自扩散系数进行了研究, 揭示了双扩散过程中的扩散系数的影响因素中温度是最主要的影响因素, 为纤维成型工艺提供理论指导。

4 离子液体为溶剂制备功能纤维/膜

再生纤维素纤维是一类重要的生物基化学纤维, 融合了天然纤维与化学纤维的特性, 因具有吸湿性

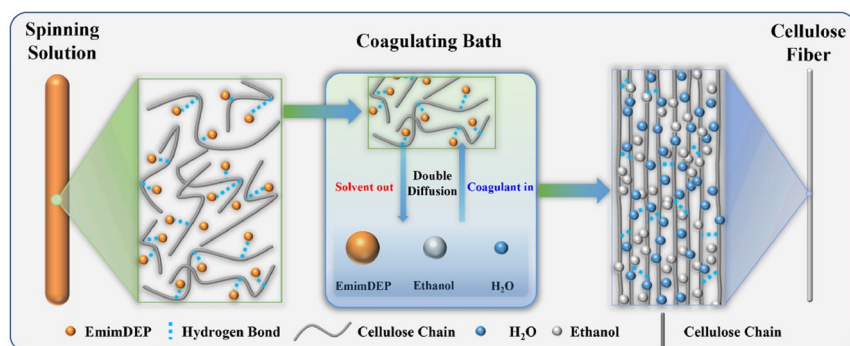


图 8 (网络版彩图) 纤维素溶液纺丝成型过程^[91]

Figure 8 (Color online) Schematic description spinning process of cellulose solution [91].

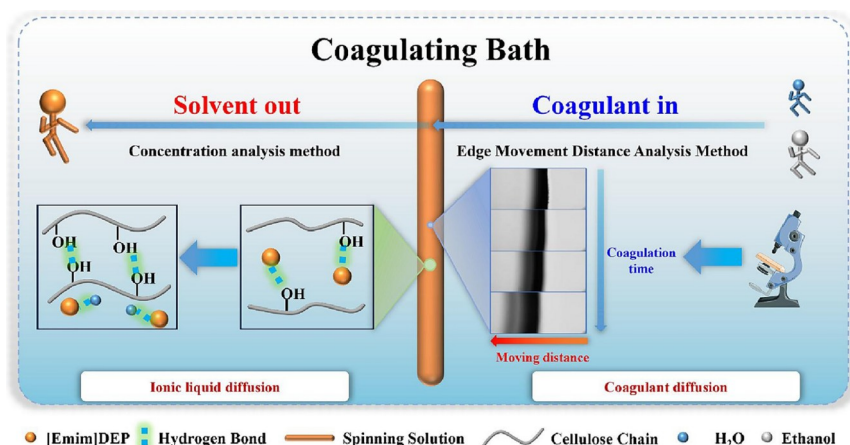


图 9 (网络版彩图) 纤维素溶液纺丝成型双扩散过程^[95]

Figure 9 (Color online) Schematic description of double diffusion process of cellulose solution spinning [95].

好、透气性强、染色性好、优良的悬垂性和蚕丝般的光泽等性能, 被誉为“会呼吸的面料”, 应用于高端纺织领域. 纤维素膜具有可降解等性能引起学术界和工业界广泛关注. 近年来, 离子液体作为一类新型的绿色溶剂能够高效溶解纤维素且与纤维素形成稳定的溶液, 为制备功能纤维/膜提供了新的途径.

4.1 干喷湿法制备再生纤维素长丝

我们团队通过调控纤维素的溶解-降解性设计筛选了新型离子液体, 开发了离子液体纺丝新技术, 2022 年在新乡化纤建成了首套百吨级工业示范装置, 优化了纺丝工艺, 实现了长周期连续稳定运行. 在基础研究方面, 我们团队的 Wei 等^[34]以水作为凝固浴时, 再生纤维素纤维的表面光滑、横截面呈均匀圆形、断裂强度可达 416 MPa, 断裂伸长率为 15.5%. 以乙醇作为凝

固浴时, 与水相比, 再生纤维素纤维的表面粗糙, 结晶度、取向度均有所降低, 从而导致纤维的断裂强度降低, 为 394 MPa, 但断裂伸长率有所增加, 为 19.3%. 随后, 我们团队的 Wang 等^[91]通过改变凝固浴的成型条件对再生纤维素纤维结构和性能进行了调控. 乙醇的极性比水弱, 作用力小, 离子液体的扩散变慢, 减弱纤维素大分子链在再生重排过程中的沿纤维的轴向排布, 纤维素更容易形成网络结构, 并减少了纤维结晶区的构筑, 降低了纤维的结晶度和取向度, 提高了伸长率.

由于干喷湿法技术在干法纺丝和湿法纺丝阶段都进行纤维的拉伸和调整, 因此可以较为精确地控制纤维的尺寸和形状, 在再生纤维素纤维制备过程中提供了更大的灵活性和调控性, 使得制备复杂结构的纤维成为可能. 这种工艺需要控制纺丝溶液的黏度、优化喷丝孔的设计等.

4.2 纤维素基碳纤维

碳纤维具有高机械强度和柔韧性、良好的导电性和电化学性能, 可用来制备电化学柔性可穿戴储能装置或作为电极材料用于能源储存和转化. 利用生物质基碳纤维正在成为科学工作者的研究重点之一^[96]. 目前的再生纤维素纤维共有三种, 根据制备工艺的不同分为黏胶纤维、莱赛尔纤维(Lyocell)、苜蓿尔纤维(Ioncell)^[97]. Byrne等^[98]对比了商业化Lyocell纤维和Ioncell纤维制备的碳纤维的强度. 结果表明: 碳纤维的强度与前驱体的纤维结构、纤维直径等有关系, 由Ioncell纤维前驱体制备得到的碳纤维模量可以达到70 GPa, 断裂强度可达1.4 GPa.

我们团队的Liu等^[99]在前期离子液体制备再生纤维素纤维的基础上, 对Ioncell纤维前驱体碳纤维进行了探索. 利用离子液体作为溶剂和分散剂, 将纤维素、MWCNTs和rGOs通过干喷湿纺制备出了高导电性和高比容的复合碳纤维材料, 导电性可以达到1195 S/m, 比电容可以达到597 mF/cm².

4.3 干喷湿法制备角蛋白复合纤维

目前, 离子液体制备角蛋白/纤维素复合纤维的研究较少. Zarha等^[100]利用[DBNH]Ac作为溶剂, 将羽毛角蛋白和纤维素进行复配, 利用干喷湿纺法将其制备成复合纤维, 并探究了角蛋白比例对复合纤维结构的影响. 结果表明: 随着角蛋白含量的增加, 复合纤维中出现了角蛋白包埋在纤维素中的不连续结构. 我们团队的Qin等^[101]利用[Emim]DEP作为溶剂, 将头发角蛋白和纤维素进行复配, 利用干喷湿纺法成功制备了复合纤维, 并探究了角蛋白含量对复合纤维力学性能的影响, 并通过分子动力学解释了角蛋白和纤维素之间的相互作用. 结果表明: 在角蛋白含量为30 wt%时, 所制备的复合纤维具有最强的力学性能, 断裂强度可达277 MPa, 断裂伸长率可达27%, 并表现出良好的细胞相容性.

4.4 微流控法制备功能纤维

目前制备再生纤维素纤维的方法主要有湿法纺丝、干喷湿纺和静电纺丝等^[102,103], 但这些传统纺丝技术只能制备结构单一或者无序的普通实心纤维, 显著限制了纤维的应用范围. 近年来, 新兴的微流控纺丝

技术引起了工业界和学术界的广泛关注. 微流控纺丝通过设计多样的流体流动形式如单通道流动、多通道并列复合流动、多通道同轴流动和连续/间断流动等, 结合多种固化方法如溶剂交换^[104]、溶剂蒸发^[105]、化学交联^[106,107]、光固化^[108]等, 可以实现异形^[109]、空心^[110]、复合^[111]、芯鞘^[112]、螺旋^[113]、串珠^[114,115]等特殊结构纤维的制备, 进一步添加导电、抗菌、催化、荧光等物质, 能够成功制备众多功能性纤维, 并在生物医药、日常穿戴、智能传感等领域展现出巨大的应用潜力^[116].

一般来说, 微流控纺丝装置包括三部分: 流体储存和注入装置、微流控芯片、纤维接收装置^[117]. 其中, 微流控芯片是纺丝的关键, 由于微流控芯片上的通道仅为微纳米级, 因此需要纺丝液的黏度较低才能保证流畅的纺丝过程. 湿法纺丝中常用的离子液体-纤维素纺丝液的黏度达几十甚至上百帕秒, 这阻碍了其在微流控纺丝中的应用. 我们团队的Zhao等^[118]对多种离子液体进行了筛选, 并将DMSO作为复配溶剂加入离子液体-纤维素纺丝液内来大大降低纺丝液的黏度. 另外, 我们团队的Zhao等^[119]将计算流体动力学模拟(CFD)应用到微流控纺丝过程中, 预测了不同纺丝液在微通道内的流速压力等分布, 验证了离子液体-纤维素纺丝液在微通道内稳定的层流流动和挤出胀大效应. 最终成功利用同轴微流控纺丝法制备了皮芯结构的抗菌纤维素纤维, 这种特殊结构保证了纤维高效且持久的抗菌性(图10).

4.5 流延法制备再生纤维素膜

再生纤维素膜制备方法主要有黏胶法^[120]、铜铵法^[121]、NMMO法^[122]和离子液体法. 黏胶法是最早的纤维素膜生产工艺, 制备的再生纤维素膜具有耐热性好、强度高等优点, 但黏胶法工艺复杂, 生产过程使用CS₂等有毒溶剂且消耗大量的NaOH和H₂SO₄等溶剂, 造成环境污染. 铜铵法在生产过程中消耗大量的铜和氨水, 回收困难, 污染严重且腐蚀设备. NMMO法在溶解纤维素的过程中容易产生副反应且热稳定性差, 限制了其在工业应用上的发展. 与传统的纤维素膜制备方法相比, 离子液体法制备再生纤维素膜具有污染小、溶剂可回收等优势.

Xu等^[123]采用[Emim]Ac为溶剂成功制备了可降解纤维素膜. Ma等^[124]用聚合度为500的纤维素浆粕作

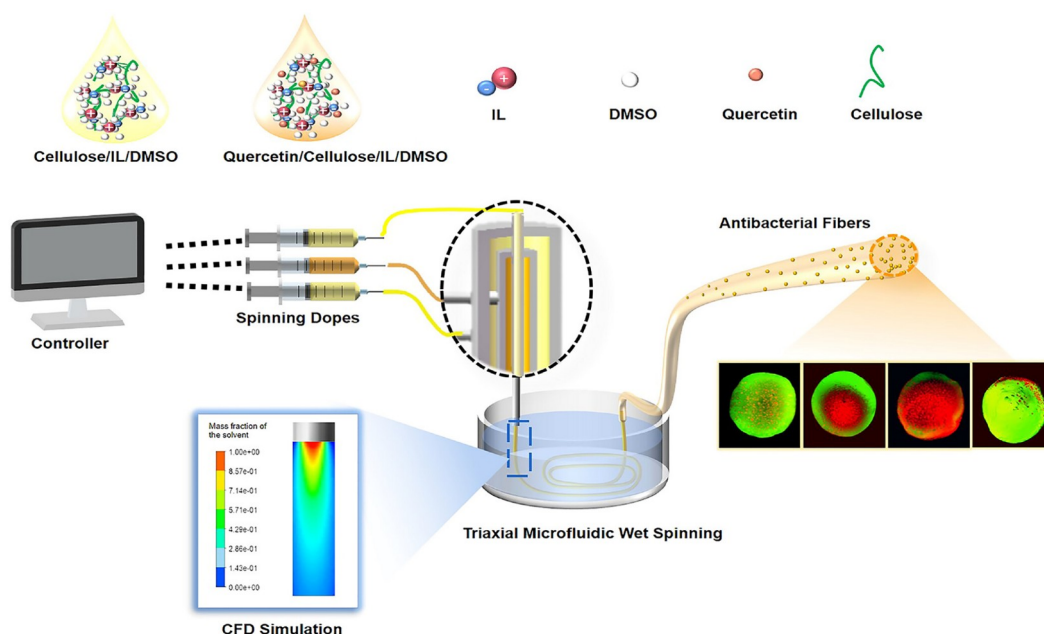


图 10 (网络版彩图) 同轴微流控纺丝法制备抗菌纤维素纤维^[119]

Figure 10 (Color online) Preparation of antibacterial cellulose fibers by coaxial microfluidic spinning method ^[119].

为原料, 分别用[Amim]Cl、[Bmim]Cl和[Emim]Ac作为溶剂, 采用流延法制备纤维素膜, 结果表明: [Amim]-Cl为溶剂制备的纤维素膜具有较高的结晶度、透明度和拉伸强度, 但该离子液体中氯离子不仅会腐蚀设备, 而且高温溶解纤维素使其发生降解从而影响再生纤维素膜的强度. 因而, 设计研发出对纤维素高溶解性、低降解性的离子液体是实现再生纤维素膜制备的关键.

我们团队的Xie等^[125]利用咪唑类离子液体为溶剂, 采用流延法制备的再生纤维素膜最大透过率为90.1%, 拉伸强度为124.5 MPa, 经过5次循环利用后的离子液体及制备的再生纤维素膜的结构和性能变化不大, 这种纤维素膜可以完全生物降解, 对环境保护具有重要意义. 由于离子液体的黏度较大不利于纤维素提取及分离, 我们团队的Li等^[15]以咪唑类离子液体/DMSO作为共溶剂提取木糖渣中的纤维素制备再生纤维素膜, 膜中纤维素的晶型仍为II型, 且薄膜表面均一光滑, 透光率可达80.4%, 抗拉强度达78.7 MPa, 且具有良好的热稳定性.

5 离子液体回收及循环利用

离子液体的生产成本相对较高, 随着离子液体应

用规模及范围的逐渐扩大, 离子液体高效回收并循环利用是实现其大规模产业化的关键环节. 近年来, 离子液体的回收技术得到一定发展, 但主要集中在浓缩方向, 如蒸馏、萃取、膜分离以及相分离等方法具有一定的特性和应用范围.

通常, 蒸馏法简单易行, 使用最为广泛, 利用各组分沸点的不同, 可将易挥发的组分与离子液体分离. 真空蒸馏法、减压蒸馏法、分子蒸馏等蒸馏技术在离子液体浓缩方面得到广泛研究^[126~128]. 但该方法由于设备成本高、能耗高、处理能力小, 仍停留在实验室研发阶段^[129,130]. 蒸馏法与其他方法结合解决能耗问题是今后研究重点. 近年来膜分离技术逐渐应用到离子液体回收领域^[131], 主要包括渗透气化^[132]、反渗透^[133]、纳滤^[134]等. Yang等^[135]研究了具有垂直穿透孔的Janus膜, 可用于黏性离子液体的快速传质分离, 循环使用多次后离子液体的回收率在80%, 但适用范围有限, 在常见的离子液体水体系中不适用. 膜分离技术多用于亲水性离子液体的预浓缩, 然而高浓度的离子液体会导致截留率和膜通量降低, 且膜污染是不可避免的问题. 萃取法是一种操作简单、可连续操作且较节能的方法, 多应用于疏水性离子液体的回收^[136,137], 但是以有机溶剂作为萃取液, 可能会引起二

次污染. 相分离通过引入新物质或改变温度, 形成富离子液体相^[138-140], 同样存在处理能力小、成本高、环境污染的问题, 且一般适用于氨基酸类离子液体、导电聚合物类离子液体等.

综上所述, 实现离子液体的高效回收仍存在巨大挑战, 大多数方法处于实验室研究阶段, 处理规模、能耗和成本是影响其产业化应用的主要因素. 实际生产中, 离子液体作为溶剂使用过程会不可避免的引入一些杂质. 例如, 我们团队与新乡化纤合作建立的百吨级离子液体纺丝示范装置, 得到的纺丝凝固浴中, 不仅含有来自于纤维素原料中的各种无机杂质, 而且还含有纤维素降解产生的小分子糖等有机杂质, 不经去除工序直接蒸发浓缩回收的离子液体, 由于杂质累积, 不仅降低离子液体的重复使用性能, 而且影响再生纤维素纤维产品的颜色和力学性能等. 因此, 开发有效的杂质去除技术至关重要. 基于此, 我们团队在离子液体纯化回收方面开展了系统的研究. 通过对离子液体水溶液中杂质的定性定量分析, 确定了影响回收离子液体性能的关键组分. 进一步基于主要杂质特性及其与离子液体的相互作用机理, 先后开发了分子筛吸附工艺^[141, 142]、电渗析除杂及预浓缩工艺^[143, 144]、共沉淀+絮凝耦合除杂工艺等, 这些技术可以高效去除离子液体中的无机和有机杂质, 从而实现了离子液体的长周期连续稳定运行.

采用空间尺寸及笼型结构限域的策略, 设计合成了功能化硅基吸附材料^[141], 可以高效选择性去除以离子液体水溶液中的金属离子杂质(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+})而离子液体的损失率低于0.6%, 该吸附材料重复使用5次以后, 性能未见降低^[142]. 针对离子液体溶解纤维素过程中由于降解产生的小分子糖等有机杂质, 累积到一定程度会影响离子液体溶解能力和再生纤维素纤维产品的力学性能等, 为此我们团队开发了选择性电渗析除杂工艺^[143, 144]. 研究发现, 该技术具有双重作用, 既能去除离子液体水溶液中的小分子糖等有机杂质(去除率高达98%以上)又能实现离子液体的浓缩至15%以上. 经选择性电渗析工艺回收的离子液体结构未发生变化, 与新鲜离子液体结构一致, 在新乡化纤建立了 $5 \text{ m}^3/\text{h}$ 的示范装置, 验证了技术的可行性. 另外, 为了进一步降低离子液体回收成本, 我们团队开发了共沉淀耦合絮凝工艺, 并建立了吨级示范, 具有高效、节能、成本低等优点, 相比其他

工艺, 除杂效率有了较大提升, 回收的离子液体溶解纤维素的能力几乎到达新鲜离子液体水平.

为了实现离子液体大规模工业化应用, 还需进行大量的基础研究工作, 为离子液体高效纯化回收技术的开发提供可靠的理论基础.

6 总结和展望

随着石油资源日益枯竭及“双碳”目标深入实施, 以纤维素、角蛋白、壳聚糖为原料制备功能纤维/膜对资源高效利用和可持续发展具有重大意义. 本文综述了我们团队在离子液体溶解天然高分子材料及制备功能纤维/膜的研究进展, 系统总结了COSMO-RS筛选溶解天然高分子材料的离子液体、离子液体溶解天然高分子材料实验研究和机理分析、离子液体溶解天然高分子材料热力学及动力学研究、离子液体为溶剂制备功能纤维/膜新过程以及离子液体回收及循环利用的研究进展. 然而, 未来若实现工业化应用, 尚需开展以下研究:

(1) 温和溶解纤维素、角蛋白、壳聚糖的离子液体设计制备. 离子液体在溶解纤维素、角蛋白、壳聚糖过程中会促进它们发生降解, 降解后的纤维素、角蛋白、壳聚糖会显著影响它们制备功能材料的性能. 而温和条件下可以极大地降低纤维素、角蛋白、壳聚糖的降解. 采用原位表征手段如中子衍射/散射系统研究离子液体的阴阳离子如何打破纤维素、角蛋白、壳聚糖内的氢键网络及三维交联结构, 从而促进它们在离子液体中的溶解, 获得离子液体溶解它们的机理, 为设计温和溶解纤维素、角蛋白、壳聚糖的离子液体提供理论指导.

(2) 离子液体溶解纤维素、角蛋白、壳聚糖后物性研究. 离子液体溶解纤维素、角蛋白、壳聚糖后的聚合度、流变性、固含量等基本物性显著影响其制备功能纤维/膜的力学性能等. 另外, 离子液体溶解纤维素、角蛋白、壳聚糖后黏度一般增大, 流动传质变差, 需要系统研究离子液体溶解纤维素、角蛋白、壳聚糖后的基本物性, 揭示其基本物性与功能纤维/膜之间的影响规律, 从而实现性能最优的功能纤维/膜的高效制备.

(3) 低能耗回收离子液体. 目前离子液体的回收主要采用降膜蒸发, 由于水的比热容较高, 造成离子液体回收过程能耗非常高. 可以采用膜分离技术先将离子

液体进行富集脱除大部分水, 然后再降膜蒸发除去少量的水, 这样可以显著降低离子液体再生的能耗, 从而助力离子液体溶解天然高分子及制备功能纤维/膜的绿色清洁化生产.

参考文献

- Liu X, Nie Y, Liu Y, Zhang S, Skov AL. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 17314–17322
- Zhu J, Kong Q, Zheng S, Wang Y, Jiao Z, Nie Y, Liu T, Song K. *Int J Biol Macromol*, 2020, 158: 800–810
- Liu YR, Thomsen K, Nie Y, Zhang SJ, Meyer AS. *Green Chem*, 2016, 18: 6246–6254
- Zhou L, Pan F, Liu Y, Kang Z, Zeng S, Nie Y. *J Mol Liquids*, 2020, 308: 113153
- Wang J, Gao H, Qin C, Zhao Z, Yuan H, Wei J, Nie Y. *J Mol Liquids*, 2022, 368: 120626
- Zhang S, Liu Y, Nie Y. *J Light Ind*, 2016, 31: 1–14 (in Chinese) [张锁江, 刘艳荣, 聂毅. 轻工学报, 2016, 31: 1–14]
- Guo Z, Lue BM, Thomasen K, Meyer AS, Xu X. *Green Chem*, 2007, 9: 1362–1373
- Kurei T, Hioki Y, Kose R, Nakaba S, Funada R, Horikawa Y. *Cellulose*, 2022, 29: 2885–2898
- Stolarska O, Pawlowska-Zygarowicz A, Soto A, Rodriguez H, Smiglak M. *Carbohydrate Polym*, 2017, 178: 277–285
- Rieland JM, Love BJ. *Resour Conservation Recycling*, 2020, 155: 104678
- Skoronski E, Fernandes M, Malaret FJ, Hallett JP. *Separation Purification Tech*, 2020, 248: 117069
- Kahlen J, Masuch K, Leonhard K. *Green Chem*, 2010, 12: 2172–2181
- Casas A, Palomar J, Alonso MV, Oliet M, Omar S, Rodriguez F. *Industrial Crops Products*, 2012, 37: 155–163
- Casas A, Omar S, Palomar J, Oliet M, Alonso MV, Rodriguez F. *RSC Adv*, 2013, 3: 3453–3460
- Li T, Gao H, Wu H, Wang B, Wu Y, Zhai C, Nie Y. *Biomass Bioenergy*, 2024, 183: 107109
- Liu X, Nie Y, Meng X, Zhang Z, Zhang X, Zhang S. *RSC Adv*, 2017, 7: 1981–1988
- Block RJ. *Ann New York Acad Sci*, 1951, 53: 608–612
- Idris A, Vijayaraghavan R, Rana UA, Fredericks D, Patti AF, MacFarlane DR. *Green Chem*, 2013, 15: 525–534
- Liu Y, Nie Y, Lu X, Zhang X, He H, Pan F, Zhou L, Liu X, Ji X, Zhang S. *Green Chem*, 2019, 21: 3499–3535
- Qin C, Gao H, Liu X, Li X, Xie Y, Bai Y, Nie Y. *J Mol Liquids*, 2022, 349: 118094
- Sun Y, Qing M, Chen L, Liu J, Zhong F, Jiang P, Wang G, Zhuang L. *J Mol Liquids*, 2019, 293: 111533
- Silva SS, Mano JF, Reis RL. *Green Chem*, 2017, 19: 1208–1220
- Chen P, Xie F, Tang F, McNally T. *Carbohydrate Polym*, 2021, 253: 117231
- Li B, Qiu L, Zhang J, Liu S, Xu M, Wang J, Yang H. *Int J Biol Macromol*, 2024, 254: 127950
- Mok SY, Sivapragasam M, Raja Shahrom MS, Bustam @ Khalil MA, Abidin ZZ. *Green Chem*, 2024, 26: 1577–1586
- Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 4974–4975
- Heinze T, Schwikal K, Barthel S. *MacroMol Biosci*, 2005, 5: 520–525
- Hermanutz F, Gähr F, Uerdingen E, Meister F, Kosan B. *MacroMol Symposia*, 2008, 262: 23–27
- Lv F, Wang C, Zhu P, Zhang C. *Carbohydrate Polym*, 2015, 123: 424–431
- Wei J, Gao H, Li Y, Nie Y. *J Mol Liquids*, 2022, 356: 119071
- El Seoud OA, Kostag M, Jedvert K, Malek NI. *Macro Mater & Eng*, 2020, 305: 1900832
- Zhang D, Wang Y, Shi Z. *J Appl Polym Sci*, 2019, 136: e47609
- Wei J, Long Y, Wang B, Wu H, Gao H, Nie Y. *Int J Biol Macromol*, 2024, 255: 128124
- Wei J, Wang B, Yuan H, Kang Z, Gao H, Nie Y. *Biomacromolecules*, 2023, 24: 1810–1818
- Shirvanimoghaddam K, Motamed B, Ramakrishna S, Naebe M. *Sci Total Environ*, 2020, 718: 137317
- Wang Z, Yao ZJ, Zhou J, Zhang Y. *Carbohydrate Polym*, 2017, 157: 945–952
- Wang S, Salmon S. *Sustain Chem*, 2022, 3: 376–403
- De Silva R, Wang X, Byrne N. *RSC Adv*, 2014, 4: 29094–29098
- Xia G, Han W, Xu Z, Zhang J, Kong F, Zhang J, Zhang X, Jia F. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9: 106182
- Baghaei B, Compieg S, Skrifvars M. *J Polym Res*, 2020, 27: 260

- 41 Haslinger S, Hummel M, Anghelescu-Hakala A, Määttänen M, Sixta H. *Waste Manage*, 2019, 97: 88–96
- 42 Wu H, Wang B, Li T, Wu Y, Yang R, Gao H, Nie Y. *J Mol Liquids*, 2023, 388: 122757
- 43 Yao F, Shen F, Wan X, Hu C. *Renew Sustain Energy Rev*, 2020, 132: 110107
- 44 Yu Y, Wan Y, Shang H, Wang B, Zhang P, Feng Y. *Surf Interface Anal*, 2018, 51: 234–245
- 45 Yue J, Qu H, Hu S, Xu Y, Ning Y, Hui J, Wang J, Jin G. *Liq-Mak Sci Tech*, 2018, 4: 65–71 (in Chinese) [岳军, 屈海峰, 胡世洋, 徐友海, 宁艳春, 惠继星, 王继艳, 金刚. 酿酒科技, 2018, 4: 65–71]
- 46 Chi X, Liu C, Bi YH, Yu G, Zhang Y, Wang Z, Li B, Cui Q. *RSC Adv*, 2019, 9: 11558–11566
- 47 Ma CY, Sun Q, Zuo C, Xu LH, Sun SN, Wen JL, Yuan TQ. *Fuel Processing Tech*, 2023, 241: 107591
- 48 Cao Y, Zhang R, Cheng T, Guo J, Xian M, Liu H. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2017, 101: 521–532
- 49 Shavandi A, Silva TH, Bekhit AA, Bekhit AEDA. *BioMater Sci*, 2017, 5: 1699–1735
- 50 Wang B, Yang W, McKittrick J, Meyers MA. *Prog Mater Sci*, 2016, 76: 229–318
- 51 Xie H, Li S, Zhang S. *Green Chem*, 2005, 7: 606–608
- 52 Zheng S, Nie Y, Zhang S, Zhang X, Wang L. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 2925–2932
- 53 Zhang Z, Nie Y, Zhang Q, Liu X, Tu W, Zhang X, Zhang S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 2614–2622
- 54 Wang L, Nie Y, Zhang X, Zeng S, Zhang S, Zheng S. *Chem Eng Technol*, 2016, 39: 979–986
- 55 Zheng H, Zhang J, Liu M, Yan J, Zhao H, Zheng L. *J CO₂ Utilization*, 2017, 18: 117–124
- 56 Liu C, Xie C, Liu X. *J Nat Fibers*, 2017, 15: 162–173
- 57 Wu Y, Gao H, Liu X, Qin C, Wang B, Xu J, Zhai C, Nie Y. *J Mol Liquids*, 2023, 388: 122725
- 58 Rajabi M, Ali A, McConnell M, Cabral J. *Mater Sci Eng-C*, 2020, 110: 110612
- 59 Wang M, Zhao T, Wang G, Zhou J. *Textile Res J*, 2014, 84: 1315–1324
- 60 Singh N, Prasad K. *Green Chem*, 2019, 21: 3328–3333
- 61 Wang J, Zhao Z, Yuan H, Gao H, Nie Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 12: 534–542
- 62 Kuznik I, Kruppke I, Pötzsch HF, Cherif C. *J Appl Polym Sci*, 2024, 141: e55457
- 63 Xie H, Zhang S, Li S. *Green Chem*, 2006, 8: 630–633
- 64 Chen Q, Xu A, Li Z, Wang J, Zhang S. *Green Chem*, 2011, 13: 3446–3452
- 65 Silva SS, Santos TC, Cerqueira MT, Marques AP, Reys LL, Silva TH, Caridade SG, Mano JF, Reis RL. *Green Chem*, 2012, 14: 1463–1470
- 66 Stefanescu C, Daly WH, Negulescu II. *Carbohydrate Polym*, 2012, 87: 435–443
- 67 Chen J, Xie F, Li X, Chen L. *Green Chem*, 2018, 20: 4169–4200
- 68 Li T, Chen C, Brozena AH, Zhu JY, Xu L, Driemeier C, Dai J, Rojas OJ, Isogai A, Wågberg L, Hu L. *Nature*, 2021, 590: 47–56
- 69 Li Y, Wang J, Liu X, Zhang S. *Chem Sci*, 2018, 9: 4027–4043
- 70 Luo N, Lv Y, Wang D, Zhang J, Wu J, He J, Zhang J. *Chem Commun*, 2012, 48: 6283–6285
- 71 Zhang J, Luo N, Zhang X, Xu L, Wu J, Yu J, He J, Zhang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 4417–4423
- 72 Zhou Y, Zhang X, Yin D, Zhang J, Mi Q, Lu H, Liang D, Zhang J. *Green Chem*, 2022, 24: 3824–3833
- 73 Xu J, Zhang B, Lu X, Zhou Y, Fang J, Li Y, Zhang S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 6: 909–917
- 74 Cao R, Long Y, Li T, Lv W, Wu H, Wang B, Song Y, Gao H, Nie Y. *J Mol Liquids*, 2024, 415: 126315
- 75 Li Y, Liu X, Zhang S, Yao Y, Yao X, Xu J, Lu X. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 17894–17905
- 76 Uto T, Yamamoto K, Kadokawa J. *J Phys Chem B*, 2017, 122: 258–266
- 77 Zhao Y, Liu X, Wang J, Zhang S. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 3126–3133
- 78 Akhlaghi Bagherjeri M, Monhemi H, Haque ANMA, Naebe M. *Carbohydrate Polym*, 2024, 323: 121433
- 79 Zhang J, Wu J, Yu J, Zhang X, He J, Zhang J. *Mater Chem Front*, 2017, 1: 1273–1290
- 80 Fernández-d'Arlas B. *Sci Rep*, 2019, 9: 14810
- 81 Lazarus BS, Chadha C, Velasco-Hogan A, Barbosa JDV, Jasiuk I, Meyers MA. *iScience*, 2021, 24: 102798
- 82 Mukherjee A, Pal S, Parhi S, Karki S, Ingole PG, Ghosh P. *ACS Omega*, 2023, 8: 15759–15768
- 83 Luo F, Liu Z, Chen Z. *Sustain Chem Pharmacy*, 2023, 35: 101219
- 84 Chen J, Vongsanga K, Wang X, Byrne N. *Materials*, 2014, 7: 6158–6168
- 85 Tian Q, Liu S, Sun X, Sun H, Xue Z, Mu T. *Carbohydrate Res*, 2015, 408: 107–113

- 86 Altena FW, Smolders CA. *Macromolecules*, 1982, 15: 1491–1497
- 87 Liu Y, Nie Y, Pan F, Zhou L, Ji X, Kang Z, Zhang S. *J Mol Liquids*, 2019, 289: 111127
- 88 Zhou L, Kang Z, Nie Y, Li L. *Macro Mater & Eng*, 2021, 306: 2000741
- 89 Jiang G. The study of spinning formation of cellulose fibers with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as solvent. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Shanghai: Dong Hua University, 2012 (in Chinese) [蒋冠森. 以1-丁基-3-甲基咪唑氯酸盐为溶剂的纤维素纤维纺丝成形研究. 博士学位论文. 上海: 东华大学, 2012]
- 90 Pan F, Zhou L, Zeng S, Liu X, Liu Y, Nie Y. *Chin J Process Eng*, 2021, 21: 160–166 (in Chinese) [潘凤娇, 周乐, 曾少娟, 刘雪, 刘艳荣, 聂毅. 过程工程学报, 2021, 21: 160–166]
- 91 Wang B, Nie Y, Kang Z, Liu X. *Int J Biol Macromol*, 2023, 225: 1374–1383
- 92 Sescousse R, Gavillon R, Budtova T. *Carbohydrate Polym*, 2011, 83: 1766–1774
- 93 Chen W, Zhang B, Liu Z, Zhao M, Miao Z. *Int J Heat Mass Transfer*, 2017, 111: 559–569
- 94 Solovyova IV, Yang S, Starovoytov ON. *J Chem Phys*, 2023, 158: 084505
- 95 Wang B, Gao H, Wu H, Wu Y, Ren B, Liu X, Nie Y. *Chem Eng J*, 2024, 488: 151175
- 96 Frank E, Steudle LM, Ingildeev D, Spörl JM, Buchmeiser MR. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 5262–5298
- 97 Zhou L, Nie Y, Du J, Wang B. *New Chem Mater*, 2021, 49: 7–10 (in Chinese) [周乐, 聂毅, 杜俊涛, 王斌琦. 化工新型材料, 2021, 49: 7–10]
- 98 Byrne N, Setty M, Blight S, Tadros R, Ma Y, Sixta H, Hummel M. *Macro Chem Phys*, 2016, 217: 2517–2524
- 99 Liu Y, Wang Y, Nie Y, Wang C, Ji X, Zhou L, Pan F, Zhang S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 20013–20021
- 100 Zahra H, Selinger J, Sawada D, Ogawa Y, Orelma H, Ma Y, Kumagai S, Yoshioka T, Hummel M. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 8314–8325
- 101 Qin C, Wang Y, Gao H, Liu X, Nie Y, Ji X. *ACS Appl Polym Mater*, 2023, 6: 265–276
- 102 Zhou L, Li X, Kang Z, Liu X, Li Q, Ma L, Gao H, Nie Y. *ACS Appl Polym Mater*, 2022, 4: 6649–6658
- 103 Liu F, Cheng X, Xiao L, Wang Q, Yan K, Su Z, Wang L, Ma C, Wang Y. *Int J Biol Macromol*, 2021, 167: 1338–1348
- 104 Zhang W, Hou C, Li Y, Zhang Q, Wang H. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 558: 115–122
- 105 Zhou Y, Yang W, Wang X, Wang S, Wang Y, Zhang L, Zhang J, Tao S. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 21592–21601
- 106 Meng L, Shao C, Yang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 16788–16796
- 107 Costa-Almeida R, Gasperini L, Borges J, Babo PS, Rodrigues MT, Mano JF, Reis RL, Gomes ME. *ACS BioMater Sci Eng*, 2017, 3: 1322–1331
- 108 Cho S, Shim TS, Yang SM. *Lab Chip*, 2012, 12: 3676–3679
- 109 Boyd DA, Shields AR, Howell PB, Ligler FS. *Lab Chip*, 2013, 13: 3105–3110
- 110 Asthana A, Lee KH, Shin SJ, Perumal J, Butler L, Lee SH, Kim DP. *Biomicrofluidics*, 2011, 5: 24117
- 111 Yao K, Li W, Li K, Wu Q, Gu Y, Zhao L, Zhang Y, Gao X. *MacroMol Biosci*, 2020, 20: e1900395
- 112 Yu Y, Chen G, Guo J, Liu Y, Ren J, Kong T, Zhao Y. *Mater Horiz*, 2018, 5: 1137–1142
- 113 Yu Y, Fu F, Shang L, Cheng Y, Gu Z, Zhao Y. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605765
- 114 Yu Y, Wen H, Ma J, Lykkemark S, Xu H, Qin J. *Adv Mater*, 2014, 26: 2494–2499
- 115 Zhang Y, Wang C-, Chen L, Chen S, Ryan AJ. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 7253–7262
- 116 Zhang M, Peng X, Fan P, Zhou Y, Xiao P. *Macro Chem Phys*, 2022, 223: 2100451
- 117 Cui T, Liu G, Xie A, Cheng H, Du X, Hu X, Chen S. *J Text Res*, 2018, 39: 158–165 (in Chinese) [崔婷婷, 刘吉东, 解安全, 程恒洋, 杜湘云, 胡霞红, 陈苏. 纺织学报, 2018, 39: 158–165]
- 118 Zhao Z, Gao H, Zhou L, Wang J, Yuan H, Wei J, Wang B, Du J, Nie Y. *Cellulose*, 2023, 30: 7535–7549
- 119 Zhao Z, Wang J, Yuan H, Xu J, Gao H, Nie Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 18063–18074
- 120 Li Y, Peng J, Liu X, Song D, Xu W, Zhu K. *Polymer*, 2021, 237: 124349
- 121 Cheng Y, Wang D, Yuan H. *Trans China Pulp Paper*, 2020, 35: 1–6 (in Chinese) [程雨桐, 汪东, 袁红梅. 中国制浆造纸学报, 2020, 35: 1–6]
- 122 Dogan H, Hilmioglu ND. *Carbohydrate Polym*, 2009, 75: 90–94
- 123 Pang JH, Wu M, Zhang QH, Tan X, Xu F, Zhang XM, Sun RC. *Carbohydrate Polym*, 2015, 121: 71–78
- 124 Zheng X, Huang F, Chen L, Huang L, Cao S, Ma X. *Carbohydrate Polym*, 2019, 203: 214–218
- 125 Xie Y, Gao H, Zhang P, Qin C, Nie Y, Liu X. *ACS Appl Polym Mater*, 2022, 4: 3598–3607
- 126 Xu J, Liu B, Hou H, Hu J. *Bioresource Tech*, 2017, 234: 406–414
- 127 Huang K, Wu R, Cao Y, Li H, Wang J. *Chin J Chem Eng*, 2013, 21: 577–584

- 128 Earle MJ, Esperança JMSS, Gilea MA, Canongia Lopes JN, Rebelo LPN, Magee JW, Seddon KR, Widegren JA. *Nature*, 2006, 439: 831–834
- 129 Mai NL, Ahn K, Koo YM. *Process Biochem*, 2014, 49: 872–881
- 130 Nie Y, Wang J, Zhang ZL, Liu X, Zhang XP. *Chem Ind Eng Prog*, 2019, 38: 100–110 (in Chinese) [聂毅, 王均凤, 张振磊, 刘雪, 张香平. 化工进展, 2019, 38: 100–110]
- 131 Zhou J, Sui H, Jia Z, Yang Z, He L, Li X. *RSC Adv*, 2018, 8: 32832–32864
- 132 Haerens K, Van Deuren S, Matthijs E, Van der Bruggen B. *Green Chem*, 2010, 12: 2182–2188
- 133 Sosa FHB, Carvalho PJ, Coutinho JAP. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61: 14626–14636
- 134 Wang J, Luo J, Zhang X, Wan Y. *Separation Purification Tech*, 2016, 165: 18–26
- 135 Yang J, Li HN, Zhang X, Zhu CY, Yu HH, Xu ZK. *J Membrane Sci*, 2021, 637: 119643
- 136 Luo H, Hu Y, Wang R, Fan W, Nan G. *Chem Eng Res Des*, 2018, 130: 29–34
- 137 Mukesh C, Mondal D, Sharma M, Prasad K. *Chem Commun*, 2013, 49: 6849–6851
- 138 Gutowski KE, Broker GA, Willauer HD, Huddleston JG, Swatloski RP, Holbrey JD, Rogers RD. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6632–6633
- 139 Wei H, Wang Y, Hong Y, Zhu M. *Biotech App Biochem*, 2021, 68: 871–880
- 140 Yang H, Zhang L, Chen L, Zhou C, Yu X, Yagoub AEGA, Ma H. *J Mol Liquids*, 2018, 256: 1–8
- 141 Chen S, Wei Z, Wang J, Nie Y, Zhang S. *Chem Eng J*, 2022, 437: 135425
- 142 Wang H, Chen S, Dong Y, Sun J, Wang J, Nie Y. *J Water Process Eng*, 2023, 52: 103540
- 143 Li W, Wang J, Nie Y, Wang D, Xu H, Zhang S. *Separation Purification Tech*, 2020, 251: 117402
- 144 Zhang S, Wu Y, Chen S, Wang H, Wang J, Nie Y. *Separation Purification Tech*, 2024, 334: 126080

New process of ionic liquids dissolving natural polymer materials and preparing functional fibers/membranes

Yi Nie^{1,3}, Hongshuai Gao^{1,3}, Xiangping Zhang^{1,2*}, Junfeng Wang^{1,3}

¹ Beijing Key Laboratory of Ionic liquids Clean Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

³ Zhengzhou Institute of Emerging Industrial Technology, Zhengzhou 450046, China

*Corresponding author (email: xpzhang@ipe.ac.cn)

Abstract: With the depletion of petroleum resources and the in-depth implementation of the “double carbon” goal, the preparation of functional fibers/membranes using natural polymer cellulose, keratin and chitosan as raw materials is of great significance for efficient utilization of resources, improvement of ecological environment and sustainable development. This paper mainly focuses on the research progress of our team about ionic liquids dissolving natural polymer materials and the preparation of functional fibers/membranes. The progress of screening the ionic liquids dissolving natural polymer materials using COSM-RS method and the experimental research and mechanism exploration of ionic liquids dissolving natural polymer materials were summarized. The thermodynamics and kinetics of ionic liquids dissolving natural polymer materials were analyzed in detail. The new process of preparing functional fibers/membranes using ionic liquids as solvent was discussed. The research progress of recovery and recycling of ionic liquids was reviewed. The challenges and trends of ionic liquids dissolving natural polymers and preparation of functional fibers/membranes were presented.

Keywords: ionic liquids, cellulose, keratin, chitosan, functional fibers/membranes

doi: [10.1360/SSC-2024-0202](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0202)