

文章编号: 1008-9357(2025)03-0252-10

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20241105001

溴化锂类低共熔溶剂对羊毛的溶解及机制分析

李瑞鹏¹, 宋凯利^{1,2}, 秦大恩¹(1. 浙江理工大学纺织科学与工程学院, 杭州 310018;
2. 绍兴文理学院浙江省清洁生产重点实验室, 浙江 绍兴 312000)

摘要: 利用溴化锂(LiBr)类低共熔溶剂(DES)中锂-溴离子协同配位机制定向解构羊毛内部复杂的氢键网络,以溴化锂和有机醇设计合成6种不同的低共熔溶剂体系。通过考察溶剂种类、还原剂 β -巯基乙醇(β -ME)用量(还原剂与羊毛的质量比,%)、温度、固液比(羊毛质量(g)与溶剂体积(mL)之比)对羊毛再生角蛋白提取率和重均分子量的影响,找到适合羊毛高效溶解的DES体系。通过Kamlet-Taft溶剂化显色参数测定实验结合量子化学理论模拟计算分析溴化锂类低共熔溶剂体系内部的弱相互作用力对羊毛的溶解机制。结果表明,LiBr-乙二醇(EG)体系能在最大程度上保持羊毛角蛋白内部结构的完整性,打破羊毛内部的氢键网络,实现羊毛的弱损解构。在 $n(\text{LiBr}):n(\text{EG})=1:4$ 、 β -ME用量为6%、温度为85℃、固液比1:20、溶解时间为0.5 h的最优条件下,羊毛再生角蛋白提取率为58.58%,重均分子量集中在 $4.50 \times 10^4 \sim 6.62 \times 10^4$ 。

关键词: 金属盐; 分子模拟; 废物处理; 蛋白质; 低共熔溶剂

中图分类号: TQ413.24

文献标志码: A

Dissolution of Wool by Lithium Bromide Type of Deep Eutectic Solvent and Its Mechanism Analysis

LI Ruipeng¹, SONG Kaili^{1,2}, QIN Daen¹

(1. College of Textile Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Key Laboratory of Clean Dyeing and Finishing Technology of Zhejiang Province, Shaoxing University, Shaoxing 312000, Zhejiang, China)

Abstract: The complex hydrogen bond network in wool was deconstructed using the coordination mechanism of lithium ions and bromine ions in a lithium bromide (LiBr) type of deep eutectic solvent (DES). Six different deep eutectic solvent systems were designed and synthesized with lithium bromide and organic alcohols. The DES system suitable for efficient dissolution of wool was found, and the effects of solvent type, reducing agent β -mercaptoethanol (β -ME) dosage (the mass ratio of reducing agent to wool), temperature, solid-liquid ratio (ratio of wool mass (g) to solvent volume (mL)) on the extraction rate of keratin and molecular weight were investigated. The DES system's weak interaction force were analyzed using Quantum chemistry theory simulation and Kamlet-Taft solvatochromic parameters. The dissolution mechanism of lithium bromide in wool was analyzed. The results showed that the LiBr-ethylene glycol (EG) system could maintain the

收稿日期: 2024-11-05

基金项目: 国家自然科学基金(52303067); 浙江省自然科学基金(LTGS24 E030002); 绍兴文理学院开放基金(QJRZ2203)

作者简介: 李瑞鹏(1999—), 男, 硕士生, 研究方向为角蛋白的弱损提取及其应用。E-mail: 1950454987@qq.com

通信联系人: 宋凯利, E-mail: kailisong12@163.com

引用格式: 李瑞鹏, 宋凯利, 秦大恩. 溴化锂类低共熔溶剂对羊毛的溶解及机制分析 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(3): 252-261.

Citation: LI Ruipeng, SONG Kaili, QIN Daen. Dissolution of Wool by Lithium Bromide Type of Deep Eutectic Solvent and Its Mechanism Analysis [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(3): 252-261.

integrity of the internal structure of wool keratin to the greatest extent, break the hydrogen bond network in wool, and realize the weak damage deconstruction of wool. Under the optimal conditions of $n(\text{LiBr}):n(\text{EG}) = 1:4$, $\beta\text{-ME}$ dosage 6%, temperature 85 °C, solid-liquid ratio 1:20, solution time 0.5 h, the extraction rate of wool regenerated keratin was 58.58%, and the molecular weight was concentrated in 4.50×10^4 — 6.62×10^4 .

Key words: metal salt; molecular simulation; waste treatment; protein; deep eutectic solvent

我国作为世界上最大的毛纺织品生产国和消费国,每年废弃羊毛产量高达400万吨,而回收率仅有10%^[1]。这些废弃羊毛一般都会被直接焚烧或者填埋处理,造成一系列的环境污染问题^[2]。将废弃羊毛回收利用转化成更有价值的材料和产品可以有效减少环境污染和资源浪费等问题^[3]。目前,关于羊毛角蛋白提取的方法主要有还原法、碱法、酶法、离子液体法等,这些方法普遍存在效率低、不稳定、不环保等问题,提取的羊毛再生角蛋白分子量(本文分子量均指重均分子量)普遍较低,严重影响其在纺织服装、医用材料、食品包装等领域的应用价值^[4,5]。

近年来,绿色、安全的低共熔溶剂(DES)被广泛用于废弃羊毛回收实验。DES是由氢键供体(HBD)和氢键受体(HBA)组成的液态溶剂,具有较强的氢键拆解能力,能够定向断裂羊毛内的次级键,从而实现羊毛角蛋白的溶解再生^[6]。文献[7-10]研究了DES对羊毛角蛋白的溶解提取,但效果并不理想,如:Wang等^[7]采用氯化胆碱-草酸体系高温溶解羊毛2h,羊毛再生角蛋白分子量仅集中在 3.3×10^3 附近;Osewuba等^[8]采用L-半胱氨酸-乳酸体系高温溶解羊毛8h,羊毛再生角蛋白的提取率为93.77%,接近羊毛中角蛋白95%的理论质量分数,但并未标明分子量;Jiang等^[9]采用氯化胆碱-尿素体系高温下溶解羊毛5h,羊毛再生角蛋白分子量为 1.5×10^4 ;袁久刚等^[10]采用巯基乙酸胆碱于120 °C溶解羊毛800 min,羊毛再生角蛋白提取率为16%,分子量集中在 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4$,但溶解条件太过剧烈(120 °C, 800 min),提取率仅为16%。

本文以溴化锂(LiBr)为HBA、有机醇类为HBD,设计合成了6种不同的DES体系,考察了溶剂种类、 β -巯基乙醇($\beta\text{-ME}$)用量($\beta\text{-ME}$ 与羊毛的质量比,%)、温度、固液比(羊毛质量(g)与溶剂体积(mL)之比)对羊毛再生角蛋白提取率和分子量的影响。采用Kamlet-Taft溶剂化显色参数测定实验结合量子化学理论模拟计算对溶剂特性、氢键强度等进行研究,分析溴化锂类低共熔溶剂对羊毛高效溶解的原因。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

羊毛:桐乡市翔翔毛纺原料有限公司;LiBr、乙醇酸(GA):分析纯,上海易恩公司;乙醇胺(EA)、乙二醇(EG)、1,3丙二醇(1,3PG)、1,4丁二醇(1,4BG)、1,5戊二醇(1,5PDO)、 $\beta\text{-ME}$:分析纯,上海阿拉丁公司。

1.2 测试与表征

电泳仪(北京六一生物科技有限公司DYCZ-24 DN型):浓缩胶80 V电压,分离胶120 V电压;旋转黏度计(纺吉莱博科技(北京)有限公司ALPHA型):选点温度50、60、70、80、90 °C;傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司Nicolet is20型):KBr压片法,扫描范围为 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ;X射线衍射仪(德国布鲁克AXS有限公司D8 discover型):扫描范围 $5^\circ \sim 60^\circ$,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$;紫外-可见光分光光度计(美国Perkinelmer公司Lambda 35型):测试范围300~600 nm。

1.3 实验步骤

1.3.1 低共熔溶剂的配制 将溴化锂和有机醇按照固定物质的量之比混合(表1),85 °C搅拌2h,确保形成溶液,留置备用。

1.3.2 羊毛再生角蛋白的提取 首先,向配制好的低共熔溶剂中加入羊毛(质量为 m_1)、 $\beta\text{-ME}$ 搅拌至均匀,85 °C油浴加热搅拌一段时间,直至羊毛溶解完全,趁热过滤,得到低共熔溶剂-角蛋白溶液;然后,向其中加入100 mL去离子水,再加入1 mol/L醋酸,调节至pH=4,静置1h;接着,离心(8000 r/min)处理15 min,得到角蛋白沉淀,多次重复离心操作直至离心得到的角蛋白水溶液呈现中性;最后,经过冷冻干燥处理得到羊毛再生角蛋白(质量为 m_2)。羊毛再生角蛋白的提取率(R_E)为 $m_2/m_1 \times 100\%$ 。

1.3.3 低共熔溶剂提取羊毛角蛋白单因素实验 探究溶解温度(55、70、85、100、115 °C)、 $\beta\text{-ME}$ 用量(0、2%、

表 1 DES 配体及其组成
Table 1 DES ligand and its composition

HBA	HBD	$n(\text{HBA}):n(\text{HBD})$	Property
LiBr	GA	1:2	Acidity
	EA	1:4	Alkalinity
	EG	1:4	Neutrality
	1,3PG	1:4	Neutrality
	1,4BG	1:4	Neutrality
	1,5PDO	1:4	Neutrality

4%、6%、8%)、固液比(1:10、1:20、1:30、1:40、1:50)对羊毛再生角蛋白提取率和分子量的影响。使用传统的尿素还原法溶解羊毛提取角蛋白做同组对照实验(8 mol/L 尿素溶液, 固液比 1:30, L-半胱氨酸与羊毛质量比为 10%, 85 °C 溶解 7 h)。

1.3.4 理论分析-量子化学计算 利用 M06-2 X/6-311 g(d,p) 基组分别对单组分的 HBA、HBD、角蛋白模型化合物氧化型谷胱甘肽进行结构优化和频率分析, 采用 M06-2 X/6-311 g(d,p) 基组对 DES 体系进行结构优化和频率分析, 将优化完成后的 DES 体系与模型化合物氧化型谷胱甘肽按照对应比例放入后再次采用 M06-2 X/6-311 g(d,p) 基组进行结构优化和频率分析^[11,12]。

利用 AIM (Atoms-in-molecules) 理论考察 DES 体系中的氢键特征, 对 DES 中的氢键结合能 (ΔE , 单位 kcal/mol, 1 kcal=4 184 J) 进行分析, 通过 Multiwfn^[13] 软件计算 DES 体系中的氢键临界点 (BCP)、氢键电子密度 (ρ), 按照文献 [11-15], 计算氢键强度式以及氢键吉布斯自由能。

1.3.5 游离巯基含量的测定 采用 Ellman 试剂法, 根据文献 [16] 测定角蛋白溶液中游离巯基的含量。

1.3.6 DES 的 Kamlet-Taft 溶剂化显色参数的测定 选取尼罗红 (NR)、4-硝基苯胺 (NH₂)、4-硝基苯甲醚 (OMe) 作为探针溶剂, 对溴化锂类低共熔溶剂的氢键酸性、氢键供体与受体的提供和接受能力以及溶剂极性进行测试。根据文献 [17, 18] 对 DES 体系的 Kamlet-Taft 显色法的 3 个参数 α (代表氢键酸性以及供氢能力)、 β (代表氢键碱性以及受氢能力)、 π^* (代表溶剂极性) 进行测定计算。

2 结果与讨论

2.1 DES 理化性能分析

本文所制备的 6 种溴化锂类低共熔溶剂的黏度测试结果如图 1(a) 所示, 分子组成结构图如图 1(b) 所示。由图 1(a) 可知, 随着温度的增加, 所有 DES 体系的黏度逐渐下降, 不同种类的 DES 体系黏度下降的速率不同。所制备的 6 种 DES 体系黏度适中, 无黏度过大的情况^[19]。

2.2 DES 种类筛选

DES 的化学性质对羊毛的溶解以及制备主链完整、分子量大的羊毛再生角蛋白起到关键性作用。在相同处理条件 (β -ME 用量 2%、固液比 1:30、温度 85 °C、时间 30 min) 下, DES 种类对羊毛再生角蛋白提取率和分子量的影响如图 2 所示。LiBr-EG 体系角蛋白分子量主要集中在 $45.0 \times 10^3 \sim 66.2 \times 10^3$, LiBr-EA 体系角蛋白分子量主要集中在 $26.0 \times 10^3 \sim 33.0 \times 10^3$ 和 4.5×10^3 附近, LiBr-GA 体系角蛋白分子量主要集中在 $5 \times 10^3 \sim 14.4 \times 10^3$, LiBr-1,3 PG 体系分子量主要集中在 $45.0 \times 10^3 \sim 66.2 \times 10^3$ 。LiBr-1,4BG、LiBr-1,5PDO 体系对羊毛角蛋白溶解提取失败 (提取率均为 0), 无法进行分子量测试。以原羊毛 (分子量集中在 $45.0 \times 10^3 \sim 66.2 \times 10^3$) 和传统尿素还原法 (分子量集中在 $5.0 \times 10^3 \sim 14.4 \times 10^3$, 45×10^3 附近) 提取的角蛋白作为对照, LiBr-EG (中性) 体系和 LiBr-EA (碱性) 体系提取的再生羊毛角蛋白提取率和分子量大于 LiBr-GA (酸性) 体系; 与传统尿素还原法提取的角蛋白对比, LiBr-EG、LiBr-1,3PG 中性 DES 体系提取的角蛋白分子量普遍较高, 集中在 $45.0 \times 10^3 \sim 66.2 \times 10^3$, 更接近原羊毛的分子量, 远超其他文献^[7,9] 里再生角蛋白的分子量。结合提取率和分子量综合分析, 短链低黏度的中性 LiBr-EG 体系更适合羊毛再生角蛋白的溶解提取^[20]。

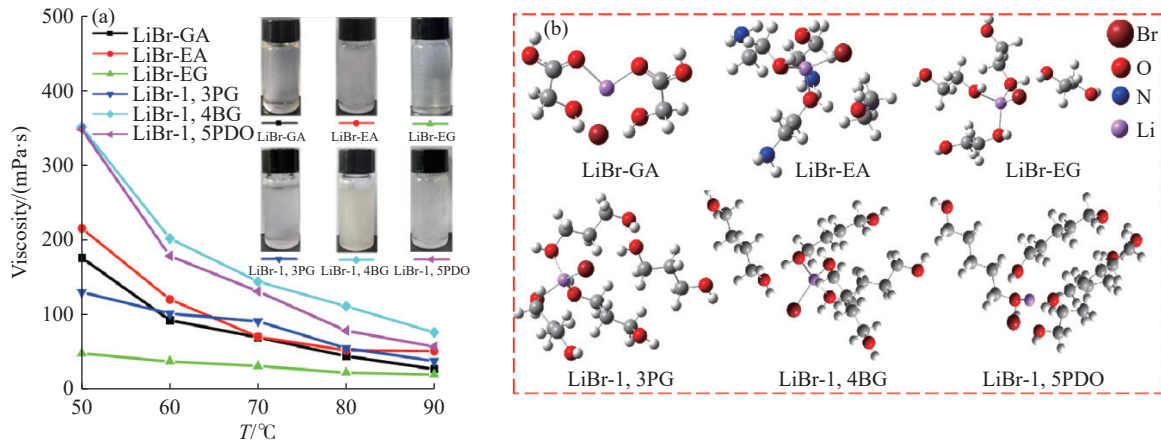


图1 不同种类DES体系的(a)黏度和(b)DES分子组成结构图
Fig. 1 (a) Viscosity and (b) DES molecular composition structure of different kinds of DES systems

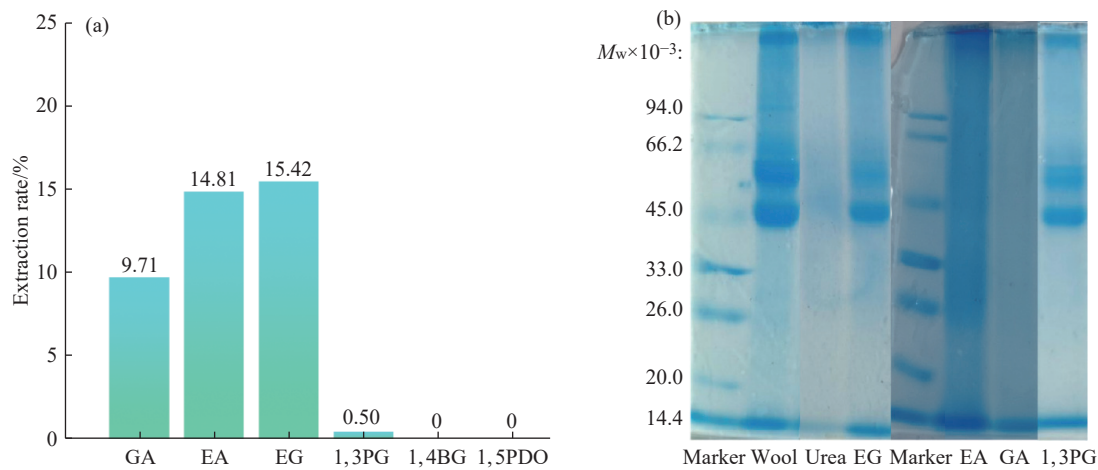


图2 DES体系对(a)角蛋白提取率及(b)分子量条带的影响
Fig. 2 Effect of DES systems on (a) extraction rate of keratin and (b) molecular weight bands

2.3 DES提取角蛋白的工艺优化

2.3.1 β -ME 用量的影响 固定 LiBr-EG 体系、温度 85 °C、时间 30 min、固液比 1:30, β -ME 用量对角蛋白提取率及分子量条带的影响如图 3 所示。在中性 LiBr-EG 体系中适当添加 β -ME 可以促进羊毛的溶解, 提取率与 β -ME 用量成正比, 但当 β -ME 的用量超过 6% 时, 角蛋白提取率增大, 但分子量下降; 随着 β -ME 用量的增加, 羊毛再生角蛋白条带开始在低分子量区 ($25.0 \times 10^3 \sim 33.0 \times 10^3$) 出现浅色条带, 高分子量区 ($45.0 \times 10^3 \sim 55.0 \times 10^3$) 有条带浓度下降趋势; 当 β -ME 用量为 8% 时, $55.0 \times 10^3 \sim 70.0 \times 10^3$ 附近的条带基本消失。因此, LiBr-EG 体系的最佳 β -ME 用量为 6%。

2.3.2 温度的影响 固定 LiBr-EG 体系、 β -ME 用量 2%、时间 30 min、固液比 1:30, 温度对角蛋白提取率及分子量条带的影响如图 4 所示。随着温度升高, 羊毛再生角蛋白提取率逐渐增加, 其分子量却呈现下降趋势。这可能是因为随着温度升高, DES 体系中 Br⁻ 动能增大, Br⁻ 更易与羊毛角蛋白里含有的羟基氢原子相互作用, 使羊毛内部复杂的氢键网络受到破坏导致羊毛溶解, 同时高温低黏现象导致 Li⁺ 和 Br⁻ 具有更大的迁移动能, 更容易进入羊毛内部破坏其复杂的网络交联结构。当温度过高时, 分子运动剧烈会导致羊毛的二级结构过度损伤主链暴露, 在 β -ME 的作用下, 易被降解成小分子的蛋白质。当温度为 100 °C 时, 低分子量区 ($25.0 \times 10^3 \sim 33.0 \times 10^3$) 出现明显条带, 到 115 °C 时, 高分子量区 ($55.0 \times 10^3 \sim 75.0 \times 10^3$, $45.0 \times 10^3 \sim 55.0 \times 10^3$) 和低分子量区 ($25.0 \times 10^3 \sim 33.0 \times 10^3$) 都出现条带浓度下降现象。如果温度过高, 分子量可能低至 20.0×10^3 以下, 与其他文献中提取的分子量相当^[21]。综上所述, 在同时保证提取率和分子量的前提下, LiBr-EG 体系的最适提取温度为 85 °C。

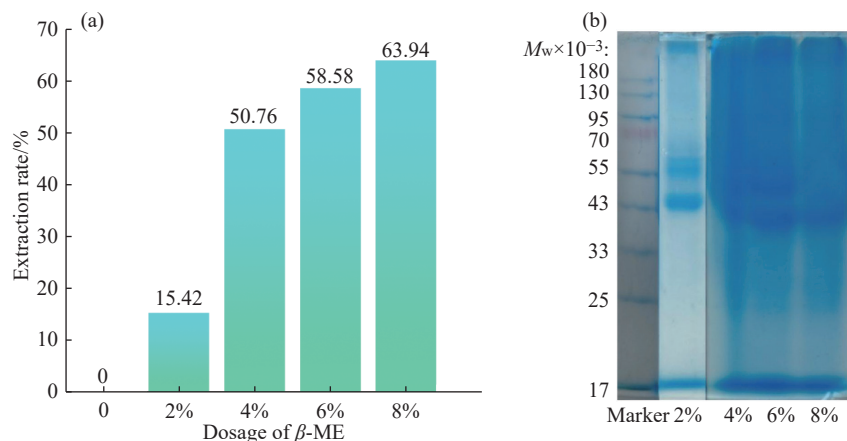


图 3 LiBr-EG 体系中, β -ME 用量对(a)角蛋白提取率及(b)分子量条带的影响

Fig. 3 Effect of β -ME dosage in LiBr-EG system on (a) extraction rate of keratin and (b) molecular weight bands

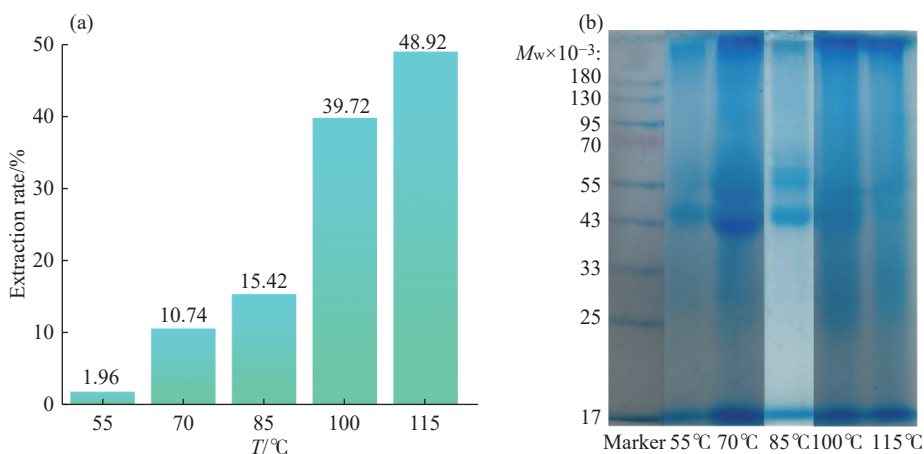


图 4 LiBr-EG 体系中, 温度对(a)角蛋白提取率及(b)分子量条带的影响

Fig. 4 Effect of temperature in LiBr-EG system on (a) extraction rate of keratin and (b) molecular weight bands

2.3.3 固液比的影响 固定 LiBr-EG 体系、 β -ME 用量 2%、温度 85 °C、时间 30 min, 固液比对角蛋白提取率及分子量条带的影响如图 5 所示。随着固液比增加, 羊毛再生角蛋白的提取率呈现先增加后减小趋势, 分子量条带呈现条带浓度下降趋势, 当固液比超过 1:40 时, 高分子量条带区间($55.0 \times 10^3 \sim 70.0 \times 10^3$)浓度下降, 表明高固液比不适合羊毛角蛋白的溶解提取。这可能是 EG 总量的增加导致 Br⁻周围被二氢醇包围, 不易与羊毛角蛋白里含有的羟基氢原子作用, 羊毛角蛋白内部的氢键难以被破坏, 二硫键还原接触位点降低, 羊毛难以溶解, 提取率降低, 分子量出现下降趋势。在同时保证提取率和分子量的前提下, LiBr-EG 体系的最佳固液比为 1:20。

2.4 羊毛再生角蛋白结构分析

2.4.1 二硫键的变化 羊毛角蛋白中丰富的二硫键变化可以间接反映羊毛的溶解情况以及再生角蛋白分子量的变化。图 6 所示为不同溶解方法下羊毛再生角蛋白的游离巯基含量及相应的蛋白质分子量条带。碱性 LiBr-EA 体系的游离巯基含量高于酸性 LiBr-GA 体系与中性 LiBr-EG 体系, 酸性 LiBr-GA 体系游离巯基含量低于其他所有体系。对比游离巯基含量, 酸性体系对羊毛的溶解较差, 提取的再生角蛋白分子量较低, 不适合羊毛的溶解提取; 碱性体系的碱性太强, 羊毛易溶解但会导致再生角蛋白的主链降解严重, 分子量偏低。中性 LiBr-EG 体系更易破坏羊毛内部复杂的氢键网络系统, 为 β -ME 定向断裂二硫键提供更多接触位点实现羊毛的溶解, 对比传统尿素还原法提取羊毛再生角蛋白的巯基含量和分子量, LiBr-EG 体系更具优势^[22]。

2.4.2 红外光谱分析 再生角蛋白的 FT-IR 谱图如图 7 所示。3300 cm^{-1} 左右的吸收峰是由于 C-H、N-H 伸缩振动引起的酰胺 A 带吸收峰; 1630 cm^{-1} 附近出现的吸收峰是由于 C=O、C-N 伸缩振动以及 C-N 变

形振动形成酰胺 I 带吸收峰, 1600 cm^{-1} 附近出现的吸收峰是由于 N-H 和 C-N 伸缩振动形成酰胺 II 带吸收峰, 1350 cm^{-1} 处出现由于 N-H 弯曲振动和 C-N 伸缩振动形成的酰胺 III 带吸收峰。整体来看, 酰胺 I、II、III 带特征吸收峰的位置和强度没有发生较大的变化, 说明通过低共熔溶剂法提取的羊毛再生角蛋白的二级结构在一定程度上得到了保留^[23, 24]。红外光谱中存在许多吸收特征峰, 使用 Origin 利用 Gaussian 去卷积、

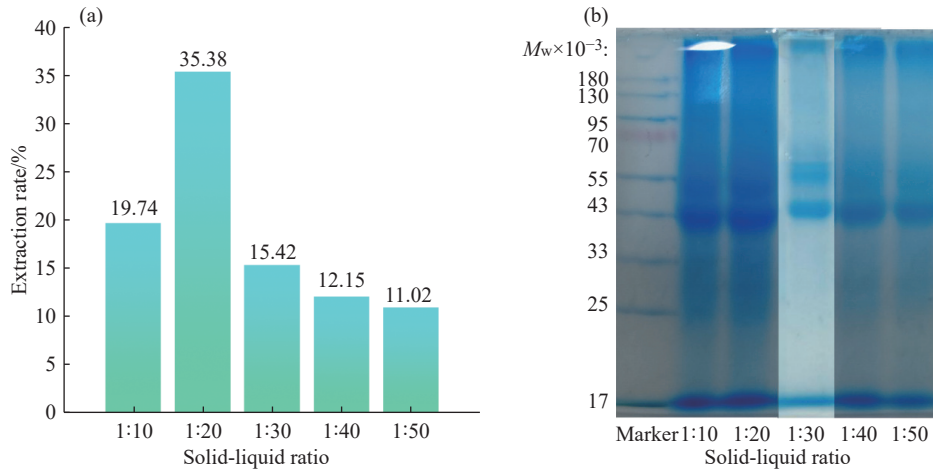


图 5 LiBr-EG 体系中, 固液比对(a)角蛋白提取率及(b)分子量条带的影响

Fig. 5 Effect of solid-liquid ratio in LiBr-EG system on (a) extraction rate of keratin and (b) molecular weight bands

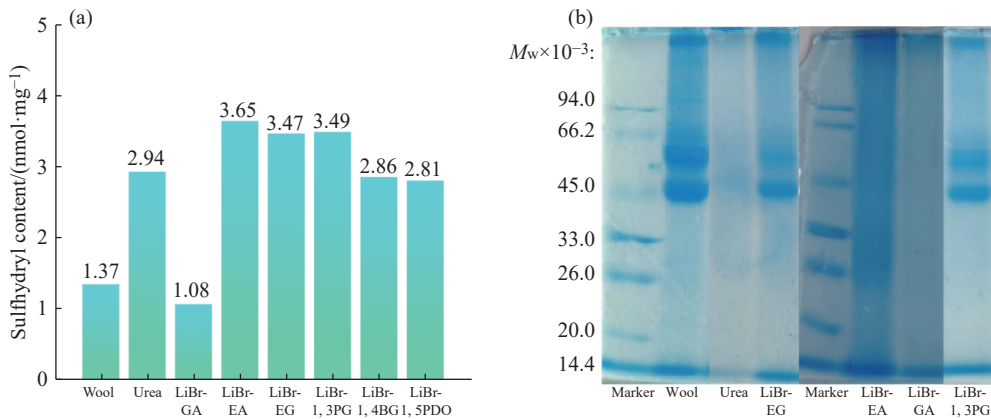


图 6 (a)再生角蛋白巯基含量及(b)相应的蛋白质分子量条带

Fig. 6 (a) Regenerated keratin sulfhydryl content and (b) protein molecular weight bands

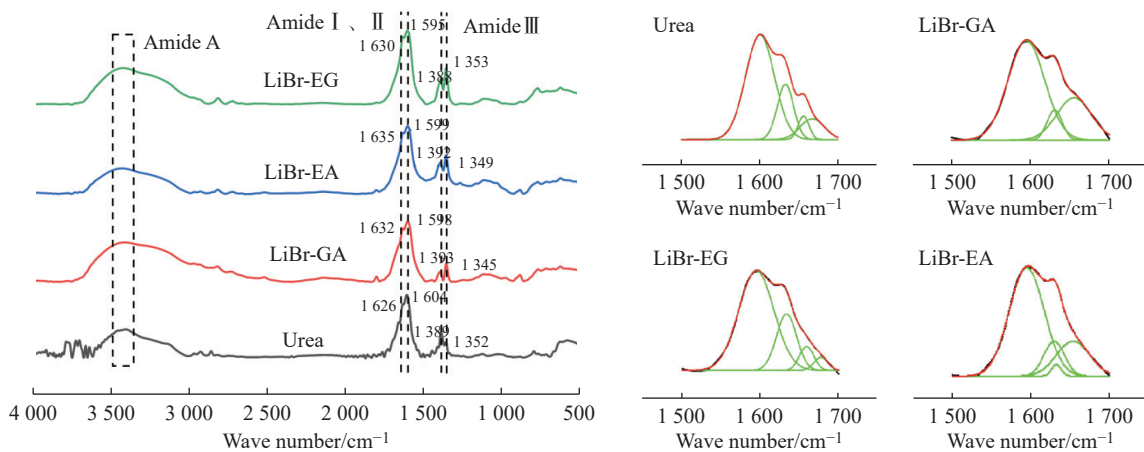


图 7 再生角蛋白的 FT-IR 谱图

Fig. 7 FT-IR spectra of regenerated keratin

二阶导数拟合对再生角蛋白的酰胺 I 带进行分峰拟合分析,得到角蛋白的二级结构含量如表 2 所示。K-LiBr-EG 体系提取的羊毛再生角蛋白, α 螺旋和 β 折叠含量较高,而无规则卷曲和 β 转角含量较低,这说明该体系在提取过程中对结构破坏较小,减少无序结构(无规则卷曲)和非功能转角(β 转角)的产生。这可能是 LiBr-EG 体系在削弱羊毛角蛋白内部的弱相互作用力的同时, Li^+ 通过键合作用调整羊毛角蛋白的螺旋排列,EG 通过氢键作用稳定 β 折叠构象,抑制随机断裂,促进形成更致密的 β 片层结构,而非无序破坏。

表 2 角蛋白二级结构分布

Table 2 Secondary structure distribution of keratin

Sample	Content of secondary structure/%			
	β -Sheet	α -Helix	Random coil	β -Turn
Urea	64.66	19.27	5.44	10.63
LiBr-GA	65.87	8.19	25.94	0
LiBr-EG	67.93	22.01	6.68	3.38
LiBr-EA	65.58	12.48	1.96	19.98

2.4.3 XRD 分析 再生角蛋白的 XRD 衍射图谱如图 8 所示。 $2\theta=10^\circ$ 附近是 α -螺旋结构和 β -折叠结构形成的重叠峰, $2\theta=20^\circ$ 附近是 β -折叠衍射峰,经过处理后,再生羊毛角蛋白的 α -螺旋结构衍射峰强度有所降低, β -折叠衍射峰强度明显增强。在 $2\theta=10^\circ$ 附近,尿素处理体系中 α -螺旋结构和 β -折叠结构形成的重叠峰强度低于 LiBr-EG 处理体系, $2\theta=20^\circ$ 附近 β -折叠衍射峰强度区别不大,表明 LiBr-EG 体系提取的羊毛角蛋白结构比传统尿素还原法提取的再生羊毛角蛋白的二级结构更加完整^[25]。

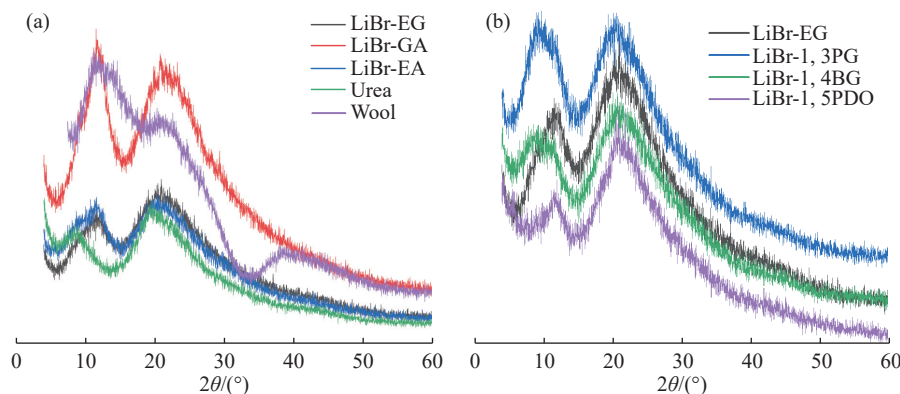


图 8 再生角蛋白的 XRD 衍射图谱

Fig. 8 XRD patterns of regenerated keratin

2.4.4 DES 性质对羊毛溶解的研究 不同 DES 体系 Kamlet-Taft 溶剂化显色参数如表 3 所示。不同 DES 体系的极性比较结果是 $\text{LiBr-GA} > \text{LiBr-EA} > \text{LiBr-EG}$; α 比较结果为 $\text{LiBr-GA} > \text{LiBr-EG} > \text{LiBr-EA}$; β 比较结果为 $\text{LiBr-EG} > \text{LiBr-EA} > \text{LiBr-GA}$ 。其余中性体系随着烷基链的增加,其 DES 极性呈现增加趋势, α 及 β 均呈现下降趋势。结合前文 DES 体系提取的羊毛再生角蛋白的提取率和分子量,极性较小的体系更适合羊毛角蛋白的溶解提取,而 α 越大则不适合 DES 体系对羊毛角蛋白的溶解提取,相反 β 越大,DES 分子结构周围的电子云密度越大,越容易实现对羊毛角蛋白的溶解提取。

表 3 DES 体系的 Kamlet-Taft 溶剂化显色参数

Table 3 Kamlet-Taft solvatochromic parameters for DES systems

System	π^*	α	β
LiBr-GA	0.23	1.89	1.45
LiBr-EA	0.15	1.29	1.65
LiBr-EG	0.11	1.72	1.70
LiBr-1, 3PG	0.10	1.69	1.68
LiBr-1, 4BG	0.18	1.63	1.55
LiBr-1, 5PDO	0.33	1.49	1.34

2.5 锂-卤协同配位机制弱损机制研究

采用 AIM 理论可以定量描述 DES 体系与羊毛角蛋白的氢键特征。图 9 所示为羊毛角蛋白模型化合物氧化型谷胱甘肽通过 Gaussian16 模拟计算得到的最优构型和氢键结合能。由图 9 可知, 羊毛角蛋白模型化合物氧化型谷胱甘肽的肽氢键结合能最大值为 -5.624 kcal/mol。当 $\Delta E < 0$ 时, 可以认为弱氢键断裂解构被强氢键取代, 即 DES 可以破坏羊毛角蛋白内部的氢键。

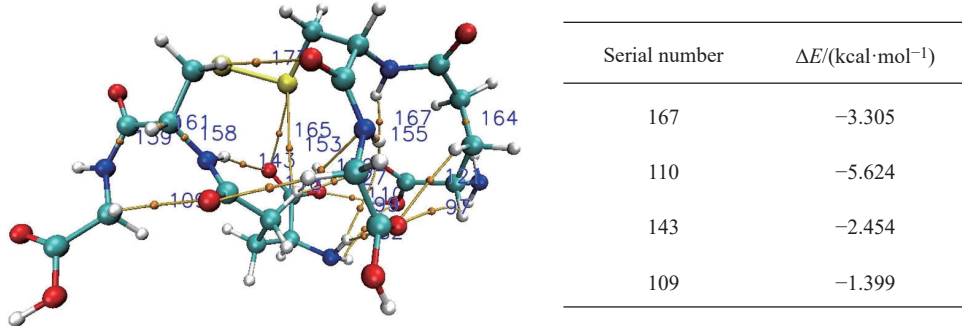


图 9 角蛋白模型化合物的氢键结合能
Fig. 9 Hydrogen bond binding energy for keratin model compounds

图 10 和表 4 分别为 6 种不同 DES 体系通过 Gaussian16 模拟计算得到的最优构型和氢键结合能。由表 4 可知, 理论上 6 种 DES 体系均能破坏羊毛角蛋白内部的氢键体系, 这表明溴化锂类低共熔溶剂对羊毛角蛋白的溶解再生理论上是成立的, 即在适宜的温度下, 羊毛可以在 DES 中溶解。根据实际溶解情况分析, LiBr-GA 溶解最差, 分子量、提取率低, 这与文献 [26-28] 中酸性 DES 体系能实现羊毛的溶解结论一致。LiBr-EA 溶解

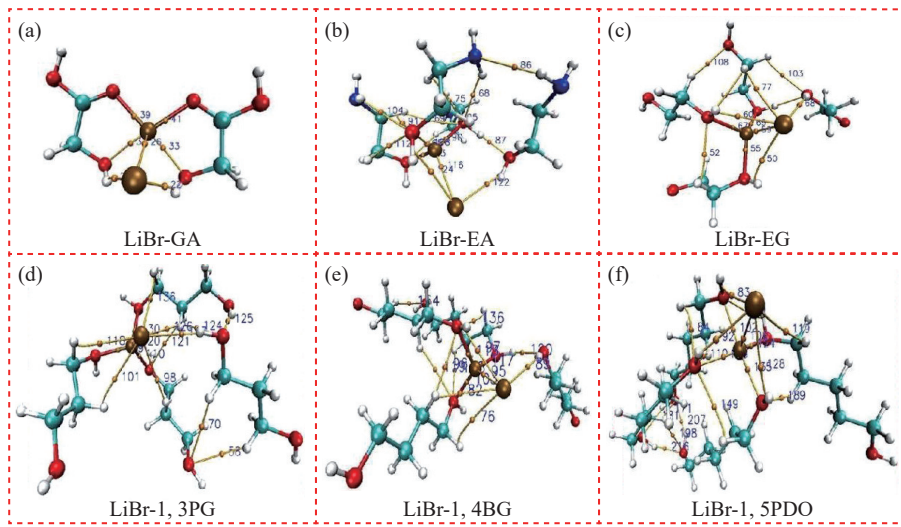


图 10 不同 DES 体系的分子内结构状态
Fig. 10 Intramolecular structural states of different DES systems

表 4 不同 DES 体系分子内部的氢键结合能
Table 4 Intramolecular hydrogen bonding binding energy for different DES systems

Type	LiBr-GA		LiBr-EA		LiBr-EG		LiBr-1,3PG		LiBr-1,4BG		LiBr-1,5PDO	
	Serial number	$\Delta E/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	Serial number	$\Delta E/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	Serial number	$\Delta E/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	Serial number	$\Delta E/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	Serial number	$\Delta E/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$	Serial number	$\Delta E/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1})$
Br-H	21	-9.782	122	-6.918	68	-8.242	118	-4.206	89	-7.899	92	-8.286
Br-H	22	-9.781	124	-6.051	60	-6.703	117	-7.820	97	-6.263	128	-5.952
Li-O	41	-9.785	90	-11.789	55	-10.558	110	-10.398	103	-10.935	102	-7.096
Li-O	31	-6.324	108	-9.022	69	-12.008	130	-9.907	117	-11.684	135	-8.903

好,但分子量低,提取率一般。LiBr-1,3 PG 体系在 85 °C 下提取率仅为 0.5%;后续同等条件下溶解温度改为 120 °C,提取率为 30.2%。LiBr-1,4 BG 和 LiBr-1,5 PDO 在 85 °C 下无法实现羊毛角蛋白的溶解提取,后续同等条件下溶解温度改为 120 °C,提取率分别为 21.5%, 13.84%。溶解温度为 85 °C 时(其他条件相同),只有 LiBr-EG 体系提取的再生角蛋白具有最高的提取率和分子量。根据模拟的分子结构理论分析,在锂离子和氧原子之间也存在一定的相互作用力(约-10.398 kcal/mol),推断锂离子在参与羊毛角蛋白的溶解再生过程中也起到了重要作用^[27]。

3 结 论

(1)短链、低黏度的 LiBr-EG 中性体系在 85 °C、 β -ME 用量 6%、固液比 1:20、溶解时间 0.5 h 最优条件下,羊毛再生角蛋白提取率为 58.58%,分子量分布最高 $45.0 \times 10^3 \sim 66.2 \times 10^3$,与纯羊毛分子量测试条带显示基本一致。

(2)LiBr-EG 体系极性较小,供氢能力和受氢能力相当,对羊毛的溶解效果最好,提取的羊毛再生角蛋白结构没有明显变化, α -螺旋和 β -折叠结构完整性好,实现了羊毛角蛋白的弱损提取。

(3)通过 AIM 理论模拟结果分析,以溴化锂为氢键受体组成的低共熔溶剂体系内部存在多种作用力,使其能够协同破坏羊毛内部的氢键网络,为 β -ME 的定向断裂二硫键提供更多的反应接触位点,理论上证明了羊毛再生角蛋白高提取率、高分子量的可行性。

参考文献:

- [1] WANG M, ZHANG G, ZHOU J L, CAO H R, ZHENG J J, JING H, DU L X. Study of [Bmim]Cl/LiCl co-solvent dissolution of waste wool [J]. *Coatings*, 2023, 13(11): 1825.
- [2] YUAN F H, LIU W Y, SONG B H, WANG J, LI F, LIU T. Deep eutectic solvent-mediated one-step eggshell removal and anti-felting of wool [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 676: 132184.
- [3] PRABHUNE A, DEY R. Green and sustainable solvents of the future: Deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 379: 121676.
- [4] NEEHARIKA S, SNEHAUNSHU C, PALLAB S. Extraction of keratin from keratinous wastes: Current status and future directions [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2023, 25(1): 1-16.
- [5] 史乾坤, 王玉鹏, 张浩, 周东方. 蛋白质基生物材料的生物医学应用进展 [J]. *功能高分子学报*, 2021, 34(2): 161-171.
SHI Q K, WANG Y P, ZHANG H, ZHOU D F. Advances in protein-based biomaterials for biomedical applications [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2021, 34(2): 161-171.
- [6] SUN Y L, LI B, ZHANG Y, DOU H, FAN W, WANG S J. The progress and prospect for sustainable development of waste wool resources [J]. *Textile Research Journal*, 2023, 93(1-2): 468-485.
- [7] WANG D Y, TANG R C. Dissolution of wool in the choline chloride/oxalic acid deep eutectic solvent [J]. *Materials Letters*, 2018, 231: 217-220.
- [8] OSEWEUBA V O, HAFEZ J, PARINAZ H, AMIN S, LEI N, HOUMAN A. Enhanced keratin extraction from wool waste using a deep eutectic solvent [J]. *Chemical Papers*, 2022, 76: 2637-2648.
- [9] JIANG Z, YUAN J G, WANG P, FAN X R, XU J, WANG Q, ZHANG L B. 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.
- [10] 袁久刚, 季吉, 薛琪, 姜哲, 范雪荣. 羊毛角蛋白在巯基乙酸胆碱中的溶解再生 [J]. *纺织学报*, 2021, 42(1): 35-39.
YUAN J G, JI J, XUE Q, JIANG Z, FAN X R. Dissolution and regeneration of wool keratin in choline thioglycolate [J]. *Journal of Textile Research*, 2021, 42(1): 35-39.
- [11] WANG J L, GAO H S, QIN C W, ZHAO Z M, YUAN H M, WEI J, NIE Y. Experimental and theoretical study on the extraction of keratin from human hair using protic ionic liquids [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 368: 120626.
- [12] IMRE B, MAYER I, ANDRE H, PUSZTAI L. Two- and three-body, and relaxation energy terms in water clusters: Application of the hierarchical BSSE corrected decomposition scheme [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 285: 171-177.
- [13] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-

592.

- [14] SAEEDREZA E, LU T, HOLGER K, HAMIDREZA E. Exploring nature and predicting strength of hydrogen bonds: A correlation analysis between atoms-in-molecules descriptors, binding energies, and energy components of symmetry-adapted perturbation theory [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2019, 40(32): 2868-2881.
- [15] LIU Z Y, LU T, CHEN Q X. Intermolecular interaction characteristics of the all-carboatomic ring, cyclo [18] carbon: Focusing on molecular adsorption and stacking [J]. *Carbon*, 2021, 171: 514-523.
- [16] 苑超. 改性角蛋白浓缩液的制备及应用 [D]. 江苏无锡: 江南大学, 2021.
YUAN C. Preparation and application of modified keratin concentrated solution [D]. Wuxi, Jiangsu: Jiangnan University, 2021.
- [17] 张路遥. 低共熔溶剂的 Kamlet-Taft 溶剂化显色参数及其与木质纤维素溶解度的相关性 [D]. 北京: 北京林业大学, 2022.
ZHANG L Y. Kamlet-Taft solvatochromic parameters of deep eutectic solvents and their correlation with lignocellulose solubility [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2022.
- [18] DR ANDREW D, DYLAN A S, ROB A, GREGORY G W. Kamlet-Taft solvation parameters of solvate ionic liquids [J]. *ChemPhysChem*, 2016, 17(19): 3096-3101.
- [19] 梁珍珍. 基于氯化胆碱/二元醇的低共熔溶剂制备、理化性质及提取燕麦蛋白研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2022.
LIANG Z Z. Fabrication, physicochemical properties of deep eutectic solvents and extraction of oat protein based on deep eutectic solvents of choline chloride and dihydric alcohol [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2022.
- [20] 蔡天航, 吕冠锋, 陈涛, 赵黎明. 低共熔溶剂改性聚丁内酰胺的结晶性能 [J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(5): 388-398.
CAI T H, LYU G F, CHEN T, ZHAO L M. Crystallization property of polybutyrolactam modified by deep eutectic solvents [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(5): 388-398.
- [21] YUE J X, ZHU Z B, YI J H, LAN Y, CEHN B C, RAO J J. Structure and functionality of oat protein extracted by choline chloride-dihydric alcohol deep eutectic solvent and its water binary mixtures [J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 112: 106330.
- [22] 邹蝶, 王巧娥, 程海明. 提取方法对羊毛角蛋白结构与性能的影响 [J]. *皮革科学与工程*, 2023, 33(2): 21-27.
ZHOU D, WANG Q E, CHENG H M. Effect of extraction method on the structure and properties of wool keratin [J]. *Leather Science and Engineering*, 2023, 33(2): 21-27.
- [23] 张亦可. 低共熔溶剂辅助羊毛角蛋白提取及其应用 [D]. 上海: 东华大学, 2021.
ZHANG Y K. Deep eutectic solvent assisted extraction of wool keratin and its application [D]. Shanghai: Donghua University, 2021.
- [24] ZHANG L, MA N, JIA X Z, HUA T J, ZHU J. Ultra-strong regenerated wool keratin fibers regulating via keratin conformational transition [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(44): 2301447.
- [25] YU C Y, PU M L, CHEN Q Y, YU S T, LI L. Fabrication of silk fibroin film with strong anticoagulant property from the synergy of deep eutectic solvents and UV-light irradiation [J]. *Journal of Chemistry*, 2024, 2024(1): 5580782.
- [26] ZHU B P, XU Y, GE H W, WANG S L, WANG W X, LI B. Theoretical study of lactic acid-based deep eutectic solvents dissociation of hemicellulose with different hydrogen bonding acceptors [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 244: 125342.
- [27] TONG Z H, MENG J, LIU S, ZENG S Q, WANG L. Room temperature dissolving cellulose with a metal salt hydrate-based deep eutectic solvent [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 272: 118473.
- [28] ZHANG X, FENG Y, YANG X H. Extraction of keratin from poultry feathers with choline chloride-oxalic acid deep eutectic solvent [J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22: 3326-3335.

(责任编辑: 王吉晶)