

分类号: TS959.16

学校代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2210420114



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题目 羽绒在低共熔溶剂中的溶解及再
生角蛋白的高值化应用

论 文 作 者 卜凡

校 内 导 师 李长龙（教授）王宗乾（教授）

校 外 导 师 李林刚（教授）

专业学位类别 材料与化工

研究方向（领域） 生态染整与功能纺织品

论文提交日期: 2024 年 6 月 3 日

分类号: TS959.16

单位代码: 10363

密 级: 公 开

学 号: 2210410114

题 目 羽绒在低共熔溶剂中的溶解及再生角蛋白的高值化应用

英文并列

题 目 DISSOLUTION OF DOWN IN DEEP EUTECTIC SOLVENT AND THE HIGH VALUE APPLICATION OF REGENERATED KERATIN

学生姓名: 卜 凡

校内教师: 李长龙 (教授) 王宗乾 (教授)

校外导师: 李林刚 (教授)

专 业: 材料与化工

研究方向: 生态染整与功能纺织品

论文答辩日期: 2024 年 5 月 24 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：卜凡

日期：2024年6月2日

安徽工程大学学位论文版权使用说明书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：卜凡

日期：2024年6月2日

指导教师签名：

日期：2024年6月2日

羽绒在低共熔溶剂中的溶解及再生角蛋白的高值化应用

摘 要

羽绒是一种由绒核和绒丝构成的天然异形纤维，具有立体球状结构，可储存大量静止空气，是性能优异的保暖材料。我国是世界上最大的羽绒生产国和消费国，伴随着羽绒产品的更新迭代，废弃羽绒产量逐年增加，羽绒产业在环境污染和资源浪费方面存在的诸多问题也受到广泛关注。为此，本文提出了一种绿色、高效、经济的羽绒溶解再生方法，具体利用乳酸/半胱氨酸低共熔溶剂(以下简称 Lac/lcy DES)溶解法提取再生羽绒角蛋白，探究 Lac/lcy DES 提取工艺对再生羽绒角蛋白的微观结构和性质的影响规律，揭示 Lac/lcy DES 作用下羽绒角蛋白结构性质的调控机制，实现羽绒角蛋白的可控制备；后将制备的羽绒角蛋白一方面用在蛋白水凝胶的制备，拓展羽绒角蛋白在可穿戴传感器领域的应用；另一方面用于制备角蛋白气凝胶材料，探究其作为保温隔热材料的应用潜力。研究内容具体如下：

1. 羽绒在低共熔溶剂中的溶解行为与角蛋白的提取。合成不同配比的 Lac/lcy DES 体系，探测不同配比 DES 对羽绒的溶解历程，遴选出适用于溶解羽绒的最优配比，后采用透析、过滤、冷冻干燥等工序得到提取的羽绒角蛋白，系统测试不同工艺提取的羽绒角蛋白其微观形貌、化学及聚集态结构、分子量分布等特征，探明羽绒溶解及羽绒蛋白提取的工作机制。结果表明：溶解羽绒 DES 的最佳配比是 15 g:1 g；羽绒在 105 °C 下 7 h 可完全溶解于该 DES 中，形成混合均一

溶液；羽绒溶解历程包括纤维膨化、原纤剥离、纤维断裂溶解等阶段；乳酸对角质层的软化和渗透，半胱氨酸对二硫键的还原断键，以及溶剂强极性对蛋白分子链作用力的破坏下，提取的羽绒蛋白主要由小分子蛋白、多肽和寡肽组成。

2. 羽绒角蛋白混合水凝胶的制备及其结构与性能分析。将提取的羽绒角蛋白溶于 PVA 基质中，采用一步冻融法制成角蛋白混合水凝胶，分析不同浓度的羽绒角蛋白对混合水凝胶性能的影响规律，系统测试了角蛋白混合水凝胶的微观结构、化学形态、力学性能及导电性能等，探明相关作用机制及其在可穿戴传感器中的应用。结果表明：PVA 的羟基与水溶性角蛋白中存在的氨基形成分子间氢键，辅助 PVA 链互穿网络结构的构筑，赋予了角蛋白/PVA 混合水凝胶（以下简称：HK/PVA）较高的拉伸性能。当角蛋白质量占比为 2.4 % 时，HK/PVA 最大应变及拉伸应力分别增长至 639 %、270 kPa，分别是纯 PVA 水凝胶的 2.1 和 2.5 倍，HK/PVA 在 60 % 应变下抗疲劳强度也显著增强。交联网络的构筑也为高导电性提供导电通道，HK/PVA 的导电率是纯 PVA 水凝胶的 1.8 倍，实现了拉伸性能与导电性能的双提升，满足可穿戴传感器检测全身运动及识别动作状态的应变敏感性和持久的抗疲劳性能。

3. 增强型羽绒角蛋白复合气凝胶的制备与性能分析。为克服单一羽绒角蛋白气凝胶结构稳定性和力学性能差的难题，通过添加丝素蛋白作为增强组分，具体采用冷冻干燥技术合成了不同配比的角蛋白/丝素复合气凝胶材料，探究不同配比气凝胶材料的形貌结构、力学

性能及热性能的影响规律,阐释气凝胶材料自身的力学稳定性能及隔热性能。结果表明:随着丝素蛋白加入量的增加,复合气凝胶的孔道结构均匀性进一步提升;当丝素蛋白占比为 20 %时,复合气凝胶在 60 %应变下的最大压缩应力达到 13.4 kPa,是纯羽绒角蛋白气凝胶的 1.7 倍,展现出良好的力学性能。

关键词: 羽绒, 低共熔溶剂, 角蛋白, 水凝胶, 气凝胶

DISSOLUTION OF DOWN IN DEEP EUTECTIC SOLVENT AND THE HIGH VALUE APPLICATION OF REGENERATED KERATIN

ABSTRACT

Down is a kind of natural fibre made up of down nuclei and down filaments, with three-dimensional spherical structure, which can store a large amount of air and is a warm material with excellent performance. As the world's largest producer of down, China has abundant down resources, and with the upgrading of consumption, down is also widely used in clothing and bedding because of its light weight and excellent warmth. However, with the iteration of down products, waste also down production increased year by year, down industry in environmental pollution and resource waste of many problems have been widely concerned, and promote the down industry to low-carbon transformation, and then achieve the high value of down application, is the way of the development of the down industry. In this paper, a green, efficient, economic and environmentally friendly method of down dissolution and regeneration is proposed, using lactic acid/cysteine low eutectic solvent (hereinafter referred to as Lac/lcy DES) to extract the regenerated down keratin, to investigate the influence of Lac/lcy DES

extraction process on the microstructure and properties of regenerated down keratin, to reveal the mechanism of regulation and control of the structure and properties of down keratin under the action of Lac/lcy DES, and to achieve the objective of the development of the down industry. The down keratin was then used in the preparation of protein gels to expand the application of down keratin in the field of wearable sensors, and on the other hand, it was used in the preparation of keratin aerogel materials to explore its potential application as a thermal insulation material.

The specifics of the study and the findings are as follows:

(1) Dissolution of down in low-eutectic solvents and extraction of keratin: Synthesize different ratios of lactic acid/cysteine low-eutectic solvents, probe the dissolution process of down with different ratios of Lac/lcy DES, select the optimal ratios of Lac and lcy suitable for dissolving down, and then use dialysis, filtration and freeze-drying to obtain the extracted down keratin, and then test the micro-morphology, chemical and aggregation structure, molecular weight distribution and other features of down keratin extracted by different processes. The extracted down keratin was obtained by dialysis, filtration, freeze-drying, etc. The microscopic morphology, chemical and aggregation structure and molecular weight distribution of down keratin extracted by different processes were systematically examined to investigate the working mechanism of down solubilisation and down protein extraction. The

results showed that down was completely dissolved in lactic acid/cysteine low eutectic solvent (optimal ratio = 15 g:1 g) for 7 h at 105 °C, and the dissolution process included the stages of fibre bulking, protofibril stripping and fibre breakage and dissolution; with the softening and penetration of the keratinocyte layer by lactic acid, the reduction and bond breaking of the disulfide bond by cysteine, as well as the disruption of the protein molecular chain by the strong polarity of the solvent, the extracted down protein mainly consisted of small molecular proteins, polypeptides and peptides, as well as the molecular weight distribution of the down protein. consists of small molecule proteins, polypeptides and oligopeptides;

(2)Preparation of keratin/PVA hybrid hydrogels and analysis of Their structure and properties. The extracted feather keratin was dissolved in a PVA matrix, and a keratin-mixed hydrogel was prepared using a one-step freeze-thaw method. The effects of different concentrations of feather keratin on the properties of the mixed hydrogel were analyzed. The microstructure, chemical morphology, mechanical properties, and conductivity of the keratin-mixed hydrogels were systematically tested, and the relevant mechanisms and their applications in wearable sensors were explored. The results showed that the hydroxyl groups of PVA form intermolecular hydrogen bonds with the amino groups present in the water-soluble keratin, assisting in the construction

of the interpenetrating network structure of the PVA chains, endowing the keratin/PVA hybrid hydrogels (hereinafter referred to as HK/PVA) with higher tensile properties. When the keratin mass accounted for 2.4 %, the maximum strain and tensile stress of HK/PVA increased to 639 % and 270 kPa, respectively, which were 2.1 and 2.5 times those of pure PVA hydrogels. The fatigue resistance of HK/PVA at 60 % strain was also significantly enhanced. The construction of cross-linked networks also provides conductive channels for high conductivity. The conductivity of HK/PVA is 1.8 times higher than that of pure PVA hydrogels, achieving dual improvements in tensile properties and conductivity, which meets the strain sensitivity and durable fatigue resistance required for wearable sensors to detect full-body motion and recognize action states.

(3)Preparation and performance analysis of reinforced keratin/silk composite aerogels. To overcome the challenges of poor structural stability and mechanical properties of single keratin aerogels, silk fibroin was added as a reinforcing component, and freeze-drying technology was used to synthesize keratin/silk composite aerogel materials with different ratios. The morphology, mechanical properties, and thermal performance of the aerogel materials with different ratios were explored, and the mechanical stability and thermal insulation properties of the aerogel materials were explained. The results showed that with the increase of silk fibroin content, the uniformity of the pore

structure of the composite aerogel was further improved. When the silk fibroin accounted for 20 %, the maximum compressive stress of the composite aerogel at 60 % strain reached 13.4 kPa, which was 1.7 times that of pure keratin aerogel, exhibiting good mechanical properties.

BU Fan(Textile Science and Engineering)

Supervised by LI Changlong WANG Zongqian

KEY WORDS: down, low eutectic solvent, keratin, hydrogel, aerogel

目录

摘 要	I
ABSTRACT	I
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 羽绒溶解及角蛋白的提取	2
1.2.1 羽绒及其溶解工艺概述	3
1.2.2 羽绒角蛋白及其提取方法	4
1.3 低共熔溶剂及其在纤维溶解中的应用	6
1.3.1 低共熔溶剂及其合成方法	6
1.3.2 低共熔溶剂的性质与应用	7
1.3.3 低共熔溶剂在纤维溶解中的研究进展	9
1.4 羽绒角蛋白及其高值化应用	9
1.4.1 羽绒角蛋白的概述及应用	9
1.4.2 羽绒角蛋白水凝胶的制备、性能及应用	11
1.4.3 羽绒角蛋白气凝胶的制备、性能及应用	13
1.5 本论文研究目的、内容及创新点	16
1.5.1 本论文的研究目的	16
1.5.2 本论文的研究内容	16
1.5.3 本论文的创新点	17
第 2 章 羽绒在低共熔溶剂中的溶解行为与角蛋白的提取	18
2.1 引言	18
2.2 实验部分	18
2.2.1 实验材料及化学试剂	18
2.2.2 实验主要设备	18
2.2.3 DES 的合成及提取工艺的优化	19
2.2.4 乳酸/半胱氨酸 DES 溶解羽绒角蛋白	19
2.2.5 羽绒角蛋白的提取	19

2.2.6 测试与表征	19
2.3 结果与讨论	20
2.3.1 乳酸/半胱氨酸低共熔溶剂红外光谱分析	20
2.3.2 羽绒溶解工艺参数分析	21
2.3.3 羽绒溶解历程分析	24
2.3.4 羽绒角蛋白分子结构分析	26
2.3.5 羽绒角蛋白分子质量分析	26
2.3.6 羽绒溶解机制分析	27
2.4 本章小结	28
第3章 羽绒角蛋白混合水凝胶的制备及其结构与性能分析	30
3.1 引言	30
3.2 实验部分	30
3.2.1 实验材料与化学试剂	30
3.2.2 实验设备	31
3.2.3 角蛋白溶液的制备	31
3.2.4 角蛋白水凝胶的制备	32
3.2.5 测试与表征	32
3.3 结果与讨论	34
3.3.1 角蛋白水凝胶的化学结构分析	34
3.3.2 角蛋白水凝胶的微观形貌分析	35
3.3.3 角蛋白水凝胶力学性能分析	36
3.3.4 角蛋白水凝胶导电性能分析	38
3.3.5 角蛋白水凝胶重塑性能分析	41
3.3.6 角蛋白水凝胶防霉特性分析	42
3.3.7 角蛋白水凝胶的机理分析	43
3.4 本章小结	43
第4章 增强型羽绒角蛋白复合气凝胶的制备与性能分析	45
4.1 引言	45
4.2 实验部分	45

4.2.1 实验材料与化学试剂	45
4.2.2 实验设备	46
4.2.3 丝素蛋白溶液的制备	46
4.2.4 羽绒角蛋白复合气凝胶的制备	47
4.2.5 测试与表征	48
4.3 结果与讨论	48
4.3.1 羽绒角蛋白复合气凝胶的密度	48
4.3.2 羽绒角蛋白复合气凝胶的力学性能分析	49
4.3.3 羽绒角蛋白复合气凝胶的隔热性能分析	51
4.3.4 羽绒角蛋白复合气凝胶的微观形貌	52
4.4 本章小结	53
第 5 章 总结与展望	55
5.1 总结	55
5.2 展望	56
参考文献	57
攻读学位期间发表的论文目录	68

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

我国作为世界上最大的羽绒生产国^[1]，具有丰富的羽绒资源。然而，羽绒产业在环保方面仍存在诸多问题^[2]，如废弃羽绒、低值羽绒带来的环境污染和资源浪费问题^[3]。为了解决这些问题的根源，政府出台了一系列政策来促进羽绒产业的发展^[4]，同时推动行业向低碳化转型，因此，实现羽绒的高值化应用，是符合双碳目标的重要举措。目前，羽绒除了具有优异的保温性能外，还因其富含大量的羽绒角蛋白而受到国内外学者的广泛关注，但这种蛋白质中含有丰富的半胱氨酸^[5]。半胱氨酸之间形成二硫键使得角蛋白具有较高的稳定性^[6]，为羽绒角蛋白的提取造成一定难度。

目前，常用的角蛋白提取方式有机械法、生物法及化学法^[7]。其中机械法因其价格低廉、操作简便成为最为普遍的角蛋白提取法^[8]，但其效率较低、蛋白质结构易受损、能耗高和操作复杂等缺点^[9]，极大限制其在实际应用中的使用。生物法相较于机械法提取羽绒角蛋白具有一些优点，如对蛋白质结构的较少破坏和环境友好等^[10]，但其时间成本较高、酶的特异性和稳定性等缺点限制了其在实际应用中的推广和应用^[11]。化学法相较于以上两种方式能够地效的可控提取出高纯度优质角蛋白^[12]，但化学法提取角蛋白通常需要使用一些化学试剂，如酸、碱或有机溶剂等^[13]，这些化学物质可能对环境造成污染，特别是在处理废水和废弃物时。因此，研究和发展更高效、更绿色的提取方法具有重要意义。

低共熔溶剂（DES）作为一种无毒性、环境友好型溶剂，具有低熔点和高溶解度^[14]。与传统的有机溶剂相比，它不仅不会污染环境，而且可以减少废水处理成本。此外，DES 还具有良好的生物降解性^[15]，因此可以用于环保型的生产工艺。目前，将 DES 用于角蛋白的提取中，创新性地开发具有高效、环保的新型溶剂，对于扩大羽绒角蛋白的应用领域具有重要意义。

水凝胶是一类极为亲水的三维网络结构凝胶，它在水中迅速溶胀并在此溶胀状态可以保持大量体积的水而不溶解^[16]，因其具有优异的可拉伸性、生物相容性、可调谐电导率及自愈合能力^[17]而被广泛应用于可拉伸/可穿戴传感器等领域。目前，可用于制备水凝胶的制备材料众多，其中聚乙烯醇（PVA）作为一种水溶性高分子材料在水凝胶的制备中被广泛^[18]，然而，大多数 PVA 水凝胶通常是通过

高浓度电解质浸泡法获得导电性能的提升^[19],但电解质溶液浸泡法耗时长且工艺复杂,造成大量高浓度盐溶液被浪费。相比之下,冻融法因其操作简单、工艺环保,且制备的 PVA 水凝胶在很大程度上保留了生物相容性和无毒性而受到广泛关注。Yang Zhou 等^[20]采用纤维素和硫酸锌共同配合,实现 PVA 水凝胶导电性能的提升,但此类方法制备的 PVA 水凝胶力学性能不能满足应用需求,无法实现水凝胶传感器与皮肤的完美匹配^[21]。鉴于此,探寻一种新型材料,替代高值材料,实现变废为宝^[22, 23],为可拉伸/可穿戴传感器提供良好的拉伸性和导电性具有重要意义。角蛋白的分子结构特征为其制备多功能的混合水凝胶提供了可能性,探究角蛋白高值化应用具有重要现实意义。

角蛋白气凝胶是一种利用角蛋白作为基本构成单元制备的气凝胶材料。近年来,随着科学技术的快速发展,角蛋白气凝胶在保温隔热^[24]、催化剂载体^[25]、药物吸附载体^[26]、介电材料等领域得到了广泛的研究和应用,其中隔热材料作为节能领域的重要组成部分,其研究意义和应用价值随着社会的发展日益凸显。然而,传统的角蛋白气凝胶在力学性能、热稳定性等方面存在一定的局限性,难以满足某些特殊应用场景中隔热性能的需求。因此,寻找一种具有优异的力学性能、热稳定性和柔韧特性的生物质基材料,以期实现生物蛋白基气凝胶力学弹性和保温隔热性能的双提升,扩展其应用场景,具有重要意义^[27, 28]。

为此,本论文采用乳酸/半胱氨酸低共熔溶剂(Lac/lcy DES)提取羽绒角蛋白,Lac/lcy DES 能够破坏蛋白质分子链间的氢键,并在半胱氨酸还原的过程中,二硫键被破坏,提高羽绒一次溶解率。将提取的羽绒角蛋白用于混合 PVA 水凝胶的制备,促进角蛋白 PVA 水凝胶网络交联结构的构筑,实现 PVA 水凝胶导电性能及拉伸性能的双提升,并探究其在可拉伸/可穿戴传感器领域中的应用;另一方面,将提取的羽绒角蛋白用于增强型复合气凝胶的制备,为羽绒角蛋白气凝胶在隔热材料中的应用提出新思路。综上,本论文的提出符合废弃羽绒生态高效处理及其角蛋白高值化利用的现实需求,研究成果将为我国羽绒产业的可持续健康发展提供技术支撑。

1.2 羽绒溶解及角蛋白的提取

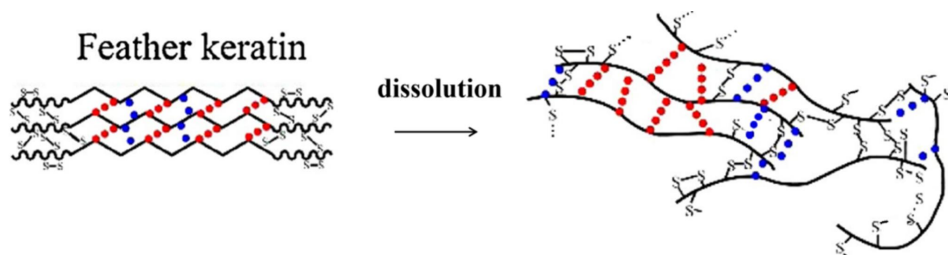
1.2.1 羽绒及其溶解工艺概述

1.2.1.1 羽绒的定义

羽毛是由羽绒、毛片、异形绒等组成的集合体^[29]，其中以羽绒的利用价值最高。羽绒是生长在水禽类动物身上的绒，常见种类有鹅绒和鸭绒。它是“羽”和“绒”组成的混合物^[30]，其中，“羽”其实就是一种覆盖在水禽体表的毛，它的功能主要是保护水禽免受风雨侵袭。它的特征包括一根微微弯曲的羽轴，以及两边的柔和的羽枝，而且根部还有大量的细小的羽枝，这些都可以提供足够的支持，使得羽绒可以快速地反弹^[31]；“绒”一词指的是水禽身上靠近皮肤的柔软毛发，其功能是维持体温。这些绒丝是由数以千计的微型鳞片堆积而成的^[32]。每一块鳞片都是中空的，内部充满了不流动的空气。同时，绒丝与绒朵之间也会存储大量的空气，从而形成一个保温层。“羽绒”是指“绒子含量”超过 50 % 的，而“羽毛”则是指“绒子含量”低于 50 % 的^[33]。

1.2.1.2 羽绒的溶解工艺

羽绒中的大量二硫键和致密角质层结构使其较难溶解(图 1-1)^[34]，给羽绒角蛋白的提取带来了挑战。目前，溶解羽绒的工艺包括酸性法、碱性法、氧化法、还原法、铜氨溶液法、金属盐法等^[35-37]。酸性法和碱性法是将羽毛浸泡在酸性或碱性溶液中，使角蛋白变性^[38]，从而达到溶解羽毛的目的。该方法具有溶解速度快、成本低的优点，但溶解过程中产生的酸性或碱性废水对环境有一定影响。氧化法是通过氧化剂使羽毛中的角蛋白分子断裂^[39]，实现羽毛蛋白的溶解。常用的氧化剂有双氧水、次氯酸钠等。氧化法具有溶解速度快、溶解效果好的特点，但氧化剂的使用量不易控制，过量使用可能导致纤维损伤。铜氨溶液法是将羽毛浸泡在铜氨溶液中，使角蛋白分子断裂^[38, 39]，实现羽毛蛋白的溶解。该方法具有溶解效果好、废水处理简单的优点，但铜氨溶液具有一定的毒性，需注意安全防护。金属盐法是将羽毛浸泡在金属盐溶液中，使角蛋白分子断裂，达到溶解羽毛蛋白的目的。常用的金属盐有硫酸钠、硝酸钠等。金属盐法具有溶解效果好、废水处理简单的特点，但金属盐对人体有一定的危害，需加强安全防护。总之，常用的羽毛溶解方法各有优缺点，适用于不同生产场景。为满足环保要求和提高羽绒制品的品质，研究者们不断探索新的溶解方法，以期实现羽毛的高效利用。

图 1-1 羽绒的溶解机制示意图^[35]Fig. 1-1 Solvent mechanism diagram of down^[35]

1.2.2 羽绒角蛋白及其提取方法

1.2.2.1 羽绒角蛋白的结构

羽绒角蛋白是存在于羽绒纤维中的一种蛋白质，它是鸟类羽毛和皮肤的主要成分。其空间结构有 α -螺旋结构（ α 角蛋白）和 β 折叠片层结构（ β 角蛋白）两种类型（图 1-2 a）^[40]。 α 角蛋白是羽绒角蛋白的主要组成部分，含量约占 70 %~80 %（图 1-2 a）^[41]。它主要由 20 种氨基酸组成，包括丝氨酸、苏氨酸、赖氨酸、芳香族氨基酸等^[42]。 α 角蛋白的氨基酸序列具有较高的多样性，决定了羽绒角蛋白的一级结构特点。 β 角蛋白含量约占 20 %~30 %（图 1-2 c）^[41]，是羽绒角蛋白的另一个重要组成部分。 β 角蛋白的氨基酸构成主要包含 18 种，如脯氨酸、羟脯氨酸和丙氨酸等^[43]。相较于 α 角蛋白， β 角蛋白的氨基酸序列更为简洁。在特定环境中，两种角蛋白可以进行交互作用，例如， α 角蛋白经过湿热处理后，其拉伸性能会提高，转变为抗张性更强的 β 角蛋白，而 β 角蛋白经过加热处理，其伸缩性能会提升，转变成 α 角蛋白^[44]。

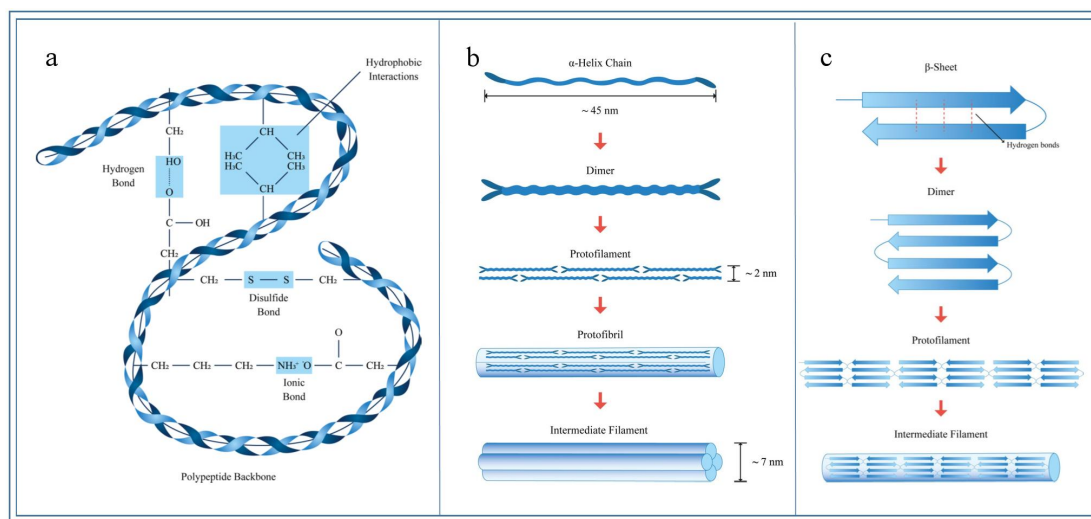


图 1-2 羽绒角蛋白分子结构示意图^[41]；(a) 角蛋白分子内相互作用的示意图；(b) α -角蛋白示意图；(c) β -角蛋白示意图

Fig. 1-2 Molecular structure diagram of down keratin^[41]; (a) Schematic diagram of the intramolecular interaction of keratin; (b) α -keratin schematic; (c) β -keratin schematic

1.2.2.2 羽绒角蛋白的提取方法

羽绒角蛋白的提取是将羽绒纤维转化为角蛋白的过程，以拓展其在纺织、化妆品、医疗等领域的应用。根据提取角蛋白的方法，可以将角蛋白提取工艺分为物理法、生物法、化学法。物理法主要采用物理手段（如高温高压、超声波、微波等）来破坏羽绒纤维的结构（图 1-3）^[45]，使其转化为可溶性蛋白。虽然物理法具有操作简便，设备要求较低等优势，但对羽绒纤维的来源和品质有一定要求，且提取程度和角蛋白性能的控制相对困难，适用范围有限。生物法主要采用生物酶或微生物发酵技术^[10]，通过破坏羽绒纤维的结构，使其转化为羽绒角蛋白。生物酶具有专一性，可选择性地作用于羽绒纤维，降低对其损伤。然而，生物法提取角蛋白不仅速度慢、效率低，且制备和发酵成本较高，导致生产成本上升，难以实现大规模生产应用。在常规的物理和生物方法之外，化学方法也被广泛应用于羽绒角蛋白的提取过程中，传统的化学法主要采用强碱性溶液（如氢氧化钠、氢氧化钙等）作为溶解液^[46]。在控制温度、时间和搅拌速度的条件下，使羽绒纤维逐渐溶解。化学法可通过调整溶解液浓度、温度和时间等条件，实现对羽绒角蛋白的可控制备，同时适用于不同来源的羽绒纤维，具有较强的通用性。但溶解过程中，羽绒角蛋白可能会受到化学品的损害，影响其性能，且溶解液具有强腐蚀性，处理不当可能导致环境污染。因此，传统的羽绒角蛋白提取工艺存在能耗高、污染环境等问题，难以满足现代社会对环保和可持续发展的需求。

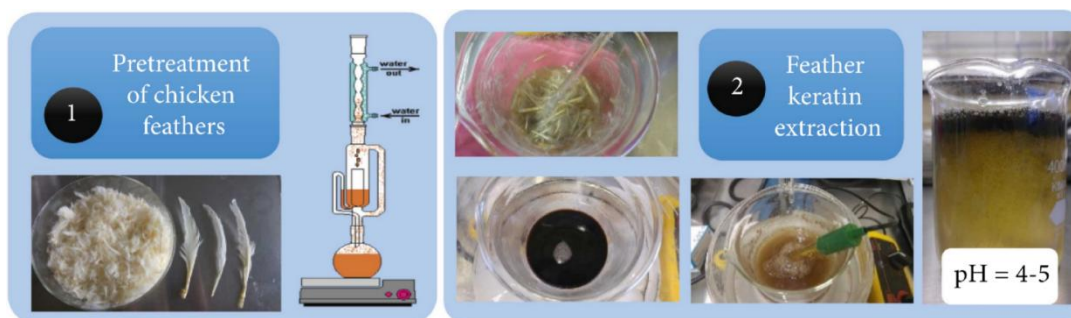


图 1-3 提取羽绒角蛋白的流程示意图

Fig. 1-3 Physical extraction of down keratin process diagram

1.3 低共熔溶剂及其在纤维溶解中的应用

1.3.1 低共熔溶剂及其合成方法

1.3.1.1 低共熔溶剂简介

低共熔溶剂（DES）是一种特殊的有机溶剂^[47]，其特点是在一定温度范围内具有优异的溶解度且不易挥发。这种特性使得它们可以在常温下保持稳定的状态，且 DES 制备简单、成本低、毒性低等特征^[48]，从而可以被广泛应用于各种工业生产中。同时，由于它们的特殊性质，也为研究提供了很多新的思路和方法。

1.3.1.2 低共熔溶剂的合成方法

DES 由氢键受体（HBA）和氢键供体（HBD）构建而成（图 1-4）^[49]。相较于离子液体（ILs），DES 的制备过程一向简洁而环保，原因在于无需使用其他有机溶剂，而是将氢键受体与氢键供体两种成分进行混合，然后经过加热，最后制得一种均质的液体。目前，DES 的制备方法有加热搅拌法、微波辐射法、研磨法、真空蒸发法、超声法及冷冻干燥法^[50-52]。其中加热搅拌法是制备 DES 最简单方便的方法之一。在 2003 年，Abbott 等^[53]首次在 80℃的环境中，将季盐（氯化胆碱，熔点 302℃）与酰胺（尿素，熔点 80℃）进行加热搅拌，制备出了在室温下呈现液态的 DES，再到 2004 年，Abbott 再次使用加热搅拌法使季盐（ChCl）以及多种酸（如草酸、丙二酸、己二酸、苯乙酸等）在 100℃的条件下制备出 DES^[54]，都采用这一简单方便的制备方法。

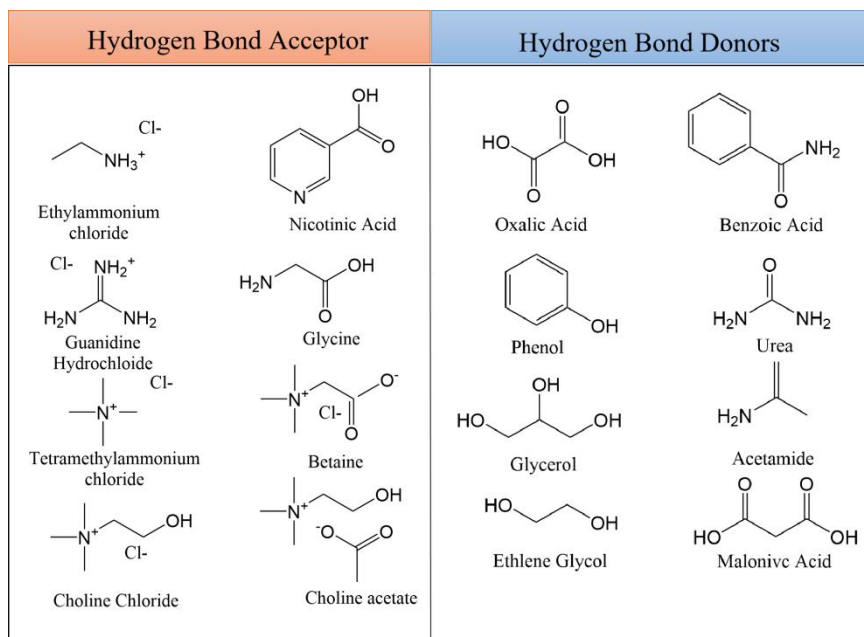


图 1-4 制备低共熔溶剂常用的 HBA 和 HBD

Fig. 1-4 The structure of HBA and HBD commonly used for preparing low eutectic solvents

1.3.2 低共熔溶剂的性质与应用

1.3.2.1 低共熔溶剂的性质

DES 的凝固点是 DES 性质的重要物理参数, 其温度通常在 $-38\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 其温度远低于高温熔盐^[55]。造成这一现象的主要原因是 DES 内部的氢键供体和氢键受体产生的氢键, 当氢键的作用力增强, DES 的凝固温度通常会下降^[56]。因此, 相较于构成该 DES 的氢键受体和供体的物质, 其凝固点可下降 $20 \sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。以氯化胆碱和两种羧酸为例来探究其氢键的产生造成凝固点降低的原理: 在氯化胆碱结构中, 胆碱离子作为氢键供体, 与乙酸和甲酸形成强氢键^[57], 并在氢键的作用力下, 氯化胆碱/羧酸 DES 的凝固温度下降, 凝固点降低。

大多数 DES 具有一定的粘度, 且高于大部分分子溶剂及离子液体。经研究表明, DES 的黏性主要由其混合比例、成份构成以及温度等多种要素所决定。例如 Ahmad Alhadid 等^[58]提出含有环己基环成分的共晶体系比含有直链或苯基成分的共晶体系粘性大得多。Sushma P 等^[59]发现由四丁基溴化铵和聚乙二醇组成的 DES, 其粘度随着温度的升高而降低。

DES 的电导率因溶剂成分和浓度的不同而有所不同。一般来说, DES 具有较高的电导率, 可以提供良好的电导性能。例如, 由各种咪唑碘化物和碘组成的 DES, 可显示出高达 70 mS/cm 的电导率, 并且可以通过改变混合物的组成和咪唑阳离子种类来控制^[60]。另一个常见的 DES 碘化铵和碘制备 DES^[60, 61]。这种 DES 同样具有较高的电导率, 且随着碘浓度的增加而增加, 适用于一些电导性要求较高的应用。需要注意的是, DES 的电导率还受到溶剂浓度、温度、溶质的种类和浓度等因素的影响。在使用 DES 时, 需要根据具体的应用需求和实验条件来选择合适的溶剂, 并了解其电导率以及其他相关物性参数。总之, 在实际应用中, 需要结合具体需求和实验条件进行选择和优化。

1.3.2.2 低共熔溶剂的应用领域

DES 是一种新型的环保溶剂, 具备了挥发性低、合成简单、溶解力强、成本低、环保友好以及可设计等优势^[61]。因此, DES 的应用受到国内外学者的广泛关注。目前, DES 已经被应用于化学领域、食品领域、生物质转化、医药和生物医学领域、能源领域、农业领域、电子领域、环保领域、建筑领域等^[47, 62, 63]。其中, DES 在化学领域中的应用最为广泛, 并充当不同角色, 例如以下几个方

面:

在有机合成领域,绿色化溶剂一直是研究的热点。由于常规使用的有机溶剂通常存在毒性、安全性和制备困难等问题。溶剂在有机合成过程中的功能不只是解决溶解问题,更关键的是推动催化剂与反应物的接触。近年来,DES在加成反应、环化反应、多组分反应、取代反应等领域得到了广泛的应用研究^[64]。其中,研究人员如Grosso等^[65]人研究了在胆碱/甘油溶剂(ChCl/Gly)中进行Diels-Alder反应的可行性。此外,Cuong等^[66]人对胆碱/乙二醇(ChCl:EG)所形成的DES催化Diels-Alder反应进行了研究,发现催化反应的产率大大提高,且环内/环外的选择性也较高。这些研究为绿色化溶剂在有机合成领域的应用提供了有价值的参考。

在酸催化反应领域,研究者通常利用咪基ILs将己糖酸催化脱水生成5-甲基糠醛(HMF)^[67]。然而,咪基ILs的高价格和毒性使其商业化进程受到限制。为了解决这一问题,科学家们开始尝试使用廉价且安全的DES进行酸催化。近期,Wang等^[68]人对ChCl/Urea基DES的酸催化果糖脱水过程中形成HMF的现象展开了深度探讨。DES的优势在于,它可以明显优于常规的有机溶剂,例如甲醇和氯仿。另一方面,他们还通过将水添加到反应过程的末尾,使得ChCl/Urea的产品得以被精确地分离出来。经过5次循环,反应产率没有明显下降。这些研究成果为酸催化反应提供了新的思路和方法。

天然低共熔溶剂(NADES)是由ChCl和果糖、苹果酸等成分制得的一种新型溶剂,其具备出色的萃取能力^[69]。研究发现,NADES协调溶剂性质的同时,还显著提升萃取物的活性。这种溶剂已被成功用于从葡萄皮中萃取酚类化合物^[70],并用于体外肿瘤细胞的活性测试。DES作为一种低成本、高效、环保的提取方法,被广泛用于萃取和分离各类样品^[71-73]。例如,研究发现DES的水分含量是影响酚类化合物萃取效率的主要因素,特别是在极性和极性较低的代谢产品上,DES的萃取效率超过了一般的溶剂。另一方面,Li等^[74]学者提出了一种将DES负压气蚀辅助法和大孔树脂柱色谱法相结合的环保且高效的萃取方法,能够成功地在降香黄檀叶子里抽取和分离出不同的黄酮。采用单因素试验方法对提取流程进行了改良,其产出率可以达到80%。这表明,DESs在提取领域具有广泛的应用前景。总之,DESs作为一种简单、低成本、绿色和高效的方法,有望在生物材料中发挥重要作用,为天然产物的提取和分离提供新思路。综上所述,DES

在化学领域具有广泛的应用，有望为绿色化学、新能源、纳米材料等领域的发展提供支持。

1.3.3 低共熔溶剂在纤维溶解中的研究进展

纤维作为一种广泛应用于纺织、造纸、化工等领域的天然或合成材料，其溶解特性研究具有重要意义。然而，纤维在传统溶剂中的溶解过程常常伴随着化学溶剂可能对环境产生污染、能源消耗、纤维性能损失、工艺复杂等^[75]。因此，DES 作为一种具有环境友好、可生物降解等特点的新型绿色溶剂，在纤维溶解领域得到了广泛关注^[76]。

近年来，许多研究者采用 DES 对不同纤维进行了溶解研究。例如，Dongyue Wang 等^[77]采用氯化胆碱/草酸（ChCl-OA）DES 溶解羊毛，发现在溶解过程中，DES 削弱羊毛的分子内和分子间相互作用，羊毛的大分子结构被破坏，羊毛分子的二硫键断裂。结果表明 DES 提高了羊毛纤维的溶解速率；Li 等^[78]人对木质素进行了 DES 溶解研究，合成并筛选了由 DBU-HexOH-SIL 与氢键供体偶联形成可切换的 DES（SDES）系统，该系统具有适度的粘度、电导率和 pH 值，同时保持可切换性。与 SIL 相比，SDES 产生的木质素和木质素模型化合物溶解度得到了显著改善；将 CO₂ 充入 SDES 导致溶解度进一步增加。与原始磨碎木材木质素相比，SDESCO₂ 木质素具有更高的分子量改善的均匀性（多分散指数 = 1.35）和更高的愈创木基木质素单元含量。因此，DES 对纤维的溶解具有良好的环保优势，有助于减少传统溶剂对环境的污染，同时提高纤维的溶解度，降低生产成本，并获得具有不同性能的纤维溶液，为纤维在新材料领域的应用提供了可能。

1.4 羽绒角蛋白及其高值化应用

1.4.1 羽绒角蛋白的概述及应用

羽绒角蛋白是一种源于羽绒的动物性蛋白质，它是鸟类羽毛和皮肤的主要成分。其主要由氨基酸、胱氨酸、磷酸化丝氨酸、矿物质、脂肪和蛋白质等多种成分组成^[79]。其中氨基酸由丝氨酸、脯氨酸、赖氨酸、羟脯氨酸、精氨酸等组成^[41]，这些氨基酸相互连接形成多肽链，进而组成角蛋白纤维。胱氨酸是角蛋白纤维中的一种特殊氨基酸^[5]，其含有硫原子，能与其他氨基酸形成二硫键，使角蛋白纤维具有较强的韧性和弹性。而磷酸化丝氨酸是角蛋白纤维中的另一种重要成分，它使角蛋白具有较好的柔韧性和伸缩性。与此同时，羽绒角蛋白中还含有一定量

的矿物质，如钙、磷、铁等。这些矿物质有助于增强角蛋白纤维的强度和硬度^[80]。以上这些成分共同赋予了角蛋白纤维良好的韧性和弹性，使其在饲料、化妆品、纺织、食品、皮革加工、生物降解材料、环境保护、医药、酶制剂和科研等多个方面具有广泛的应用前景。

羽绒角蛋白作为一种具有丰富氨基酸和独特物理性质的生物材料，其角蛋白及衍生物可用于纺织品、化妆品、生物材料及医药领域等。早期羽绒角蛋白经过酶解处理后，可以转化为可消化蛋白，作为饲料添加剂，提高饲料的营养价值。但随着社会科技的不断发展，羽绒角蛋白在生物医学和生物材料方面展现出巨大的潜力。Wenjin Ye 等^[81]证实角蛋白与合成和天然聚合物结合（图 1-5），角蛋白基的薄膜、水凝胶和纳米纤维形式的伤口敷料可以提高力学性能，同时适应复杂的伤口愈合条件。Xianpan Ye^[82]等采用硫醇-烯光点击反应将聚（乙二醇）甲醚甲基丙烯酸酯（MPEGMA）接枝到角蛋白上，在不降低生物相容性的情况下成功修饰了角蛋白膜，提高了角蛋白的灵活性，为制备角蛋白生物材料提供了一种有效的途径。综上所述，羽绒角蛋白在生物医学和生物材料方面展现出巨大的潜力。

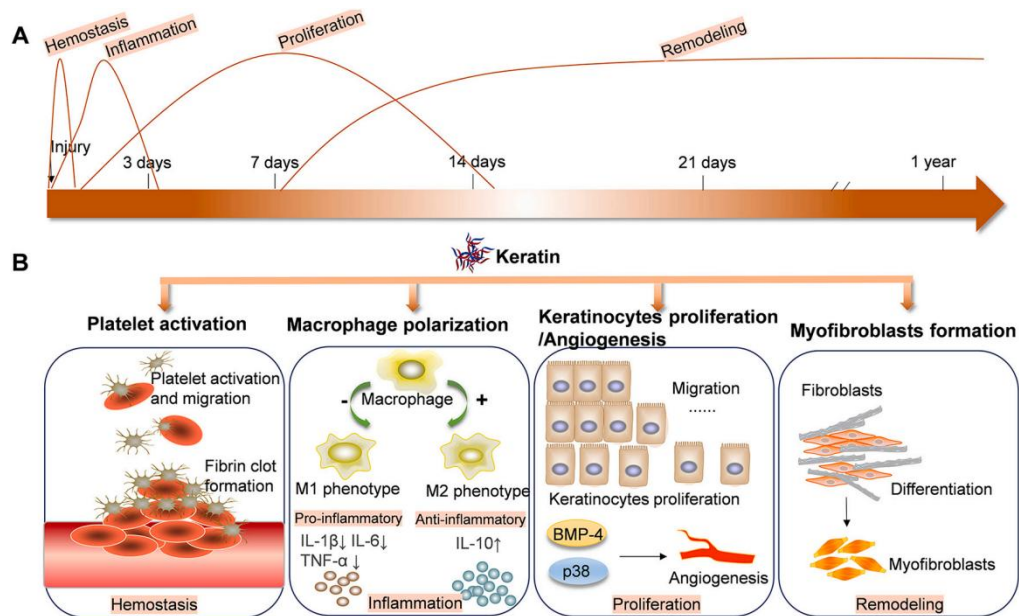


图 1-5 伤口愈合的四个阶段及角蛋白在其中的作用；(a)创面愈合的不同阶段:止血、炎症、增殖和重塑；(b)角蛋白在这四个阶段中的作用^[81]

Fig. 1-5 Four stages in wound healing and the role of keratin in them; (a) Different stages of wound healing: hemostasis, inflammation, proliferation and remodeling; (b) Roles of keratin in these four stages^[81]

1.4.2 羽绒角蛋白水凝胶的制备、性能及应用

1.4.2.1 羽绒角蛋白水凝胶的制备

角蛋白水凝胶是一种高分子网络结构，能吸附大量水分并具有良好的透气性、溶胀性和降解性的材料^[83]。由于其具有优良的生物相容性和柔韧性，常被作为药物载体控制释放、组织工程支架细胞培养、化妆品保湿剂及美容等^[84-86]。目前。水凝胶常见的制备方法有冻干法、化学交联法、辐射交联法和物理交联法等。化学交联法是利用化学反应将高分子链交联形成三维网络结构的水凝胶^[87]。常用的交联剂有戊二醛、双醛淀粉等。该方法的优点是制备工艺简单，可调节交联程度，但可能会引起过敏反应。物理交联法是利用高分子链间的物理相互作用，如氢键、离子键等，形成三维网络结构的水凝胶^[88]。该方法的优点是无毒无害，对生物组织无损伤，但强度较低。辐射交联法是利用放射性射线引发高分子链的交联反应，形成水凝胶。常用的射线有紫外线、X射线等。这种方式的优势在于操作简洁、无污染，但也有可能对生物体造成伤害。与前面提到的三种方式相比，冻干法由于其制备过程简洁、操作便捷，得到了大量的关注。这种方式是先将含水的水凝胶物质冷冻至固态，然后在特定的真空条件下，让其中的水分直接从固态转化为气态，以此来消除水分并保留水凝胶物质的方式。经过冷冻处理的产品表现出海绵般的松散和多孔性，其颜色和形态几乎没有改变，这种方式可以有效地维持热敏性成分的稳定，同时也能保持活性物质和营养元素的完整性。此外，加入水后，它们可以迅速溶解并重新恢复其原始的物理和化学特性以及生物活性。综上所述，在选择制备方法时，应根据实际需求考虑材料的生物相容性、机械性能、交联程度等因素。同时，也需要考虑生产成本和操作难度等因素。

1.4.2.2 羽绒角蛋白水凝胶的性能

角蛋白水凝胶作为一种生物相容性良好的生物材料，在医疗、农业、化学、电子等领域都有广泛应用^[89]。为了满足这些领域的需求，发现其新兴领域的应用，探究其性能，从而改进和优化其性能，具有重要意义。

硬度是衡量角蛋白水凝胶材料力学性能的重要指标之一，它反映了材料在受到外力时的抵抗能力。通过测试硬度，可以了解水凝胶的抗压、抗拉、抗弯等力学性能，为材料的设计和应用提供依据。不同领域对水凝胶材料的需求和应用场景不同，硬度适宜的水凝胶更能满足特定领域的应用要求。例如，在生物医学领域，软硬适中的水凝胶有利于植入人体，具有较好的生物相容性和降解性^[90]；在

工程领域，水凝胶的硬度较高，能够承受较大的负荷，并且具有优秀的耐磨性和稳定性。因此，通过测试水凝胶的硬度，可以便于比较不同材料之间的性能差异，从而为研究人员在材料设计和筛选过程中提供参考。综上所述，测试水凝胶的硬度有助于评估其性能、指导应用、优化制备工艺、监控产品质量、开展对比研究以及评估安全性等方面。这为水凝胶材料的研究、开发和应用提供了重要依据。

测试角蛋白水凝胶的流变性能主要是为了了解其在不同条件下的变形和流动特性，这涉及材料在受力和环境变化下的表现。具体来说，流变性能是材料的重要物理性质之一，通过对水凝胶的流变性能进行测试，可以深入了解其力学行为和流变特性^[91]，有助于更好地理解和掌握这种材料的物理性质。通过了解水凝胶的物理性质，探索水凝胶在多个领域的可能性，例如药品载体、组织工程、生物医学等，必须要求水凝胶拥有足够的流动特性来满足实际使用的需求。并通过测试其流变性能，可以评估水凝胶在不同应用场景下的适用性和可行性，有助于指导其在实际应用中的选择和使用。

随着科技的发展，水凝胶在制备生物传感器、药物控释系统等领域也有广泛的应用。在这些应用中，电导率是一个关键的性能指标，因为它直接影响到材料的导电性能和电子传输效率。通过测试水凝胶的电导率，可以评估其在特定应用中的性能，从而指导设计决策。在某些应用中，如电生理传感器或电极，高电导率可能是必需的。而在其他应用中，低电导率可能是更可取的，因为它可能减少对周围组织的刺激或热损伤的风险^[92]。通过测试电导率，可以评估水凝胶在不同应用中的安全性。因此，通过测试水凝胶的电导率，我们可以更好地了解其性质和应用潜力，为其在实际应用中的选择和使用提供依据和指导。同时，这也有助于优化水凝胶的设计和制备过程，提高其性能和安全性。

1.4.2.3 羽绒角蛋白水凝胶的应用

角蛋白水凝胶是一种具有三维网络结构的水基高分子材料^[93]，由于其良好的生物相容性和化学反应活性，被广泛应用于各个领域。例如，水凝胶作为药物的载体，将药物包裹其中，通过调控水凝胶的膨胀和分解，达到药物的缓慢释放和控制释放的效果^[94]。在组织工程领域，水凝胶能够模拟细胞外基质的构造和特性，为细胞的生长和分化创造适宜的环境。此外，水凝胶还可作为创伤敷料，具有保湿、抗炎、抗菌等作用，促进伤口的愈合。水凝胶在生物技术领域的应用主要包括 DNA 和蛋白质的分离纯化、酶的固定化等^[95]。水凝胶可以将混合物中的不同

组分进行分离，从而实现 DNA 和蛋白质的纯化。水凝胶还可以作为酶的载体，将酶固定在水凝胶网络中，实现酶的重复利用。水凝胶在化妆品领域也受到广泛关注，其主要应用包括面膜、精华液等。水凝胶面膜具有保湿、美白、抗衰老等作用，能够为肌肤提供充足的营养和水分，当水凝胶作为精华液的载体，对提高肌肤的保湿度和弹性具有重要辅助作用。此外，水凝胶在环保领域也具有重要作用，水凝胶可以作为水处理、土壤修复等材料。除了上述领域外，水凝胶还可以应用于纺织、皮革、建筑等领域。例如，水凝胶可以作为纺织品的涂层材料，提高纺织品的舒适度和功能性；在建筑领域中，水凝胶可以用于密封和防水材料。总之，水凝胶作为一种多功能材料，在医疗、生物技术、化妆品、环保、智能材料、食品工业和其他领域都发挥着重要的作用。伴随科技的持续提升与使用需求的持续增长，水凝胶将会在未来发挥更加广泛的作用。

1.4.3 羽绒角蛋白气凝胶的制备、性能及应用

1.4.3.1 羽绒角蛋白气凝胶的制备

羽绒角蛋白气凝胶是一种呈现多孔状结构固体物质^[96]，因其具有密度低、孔隙率高、比表面积大、导热系数低等特性，而受到广泛学者的关注。目前，气凝胶常见的制备方法有溶胶-凝胶法、凝胶注模法、真空浸渍法等。其中溶胶-凝胶法应用最为广泛^[97]，这种方法利用超临界流体的特性，将溶胶中的溶剂转变为超临界状态，然后通过减压或加热来实现快速干燥。溶胶-凝胶法主要适用于制备高纯度、高分散性的气凝胶材料，由于溶胶-凝胶法制备过程中使用的有机溶剂可以回收和循环利用，避免了引入杂质的问题，因此该方法适合制备高纯度、高分散性的气凝胶材料。且溶胶-凝胶法制备气凝胶过程中，不需要使用过多的有害试剂，可以通过控制反应条件实现化学均匀性和纯度的控制，因此，溶胶-凝胶法在环保性和特定性能要求较高的场合具有一定的优势。凝胶注模法是将凝胶溶胶注入模具中，通过固化和干燥来制备气凝胶^[98]。该方法制备的气凝胶可以任意调控形状、尺寸、表面性质、孔径和比表面积等性质。然而制备过程中需要使用大量的有机溶剂，且制备时间较长，导致生产成本较高，操作难度较大。还可能与溶剂不相容的问题，导致无法通过凝胶注模法制备气凝胶。因此，凝胶注模法制备气凝胶具有一定局限性。真空浸渍法是将基底材料浸渍在凝胶溶液中，然后通过真空处理来实现凝胶的固化和干燥。因此，真空浸渍法制备气凝胶复合材料可以将凝胶嵌入到基底材料中，增加材料的功能和性能。然而，真空浸渍法

制备过程较为复杂，需要经过多次浸渍、干燥和焙烧等步骤，生产周期较长。且过程中需要使用大量的有机溶剂，存在一定的安全风险和环境污染问题。综上所述，不同方法制备气凝胶适用于不同场合，需要根据具体的应用需求和场景进行选择和使用。

1.4.3.2 羽绒角蛋白气凝胶的性能

气凝胶拥有众多独特的物理属性，例如极低的密度、高孔隙率和高比表面积等^[99]，这些属性为其在保温、隔音、吸附、催化等方面提供了广阔的应用空间。经过对气凝胶性能的评估，可以深入了解其性质，进一步发掘其潜在应用价值。目前，常探究角蛋白气凝胶的性能具体有以下几点：

气凝胶的密度是衡量其质量的重要参数之一。通过测试气凝胶的密度，可以了解其轻重程度、材料的纯度和性质差异等。进而评估它们的性能和应用潜力和确保产品的一致性和稳定性，因此，测量气凝胶的密度可以为科研提供基础数据和参考，推动气凝胶材料的研究和应用发展。

气凝胶的吸附和隔热特性受到其孔径尺寸的显著影响。例如，在吸附分离领域，孔径的大小决定了气凝胶能够吸附的分子大小，从而影响其吸附选择性。在隔热领域，孔径的大小会影响空气在气凝胶中的流动，进而影响其隔热性能。其次，孔径分布也是一个重要的参数^[100]，它决定了气凝胶内部孔洞的均匀性。孔径分布窄的气凝胶具有更为均匀的内部结构，这对其机械性能和热导率等有重要影响。通过测试孔径和孔径分布，可以评估气凝胶的制备工艺，例如裂解温度、前驱体种类等，有助于优化制备过程，提高气凝胶的性能和稳定性。因此，测试气凝胶的孔径对于评估其性能、优化制备工艺以及了解其在实际应用中的表现至关重要。

抗压强度是评估气凝胶力学性能的重要指标之一。通过测试气凝胶的抗压强度，可以了解其承受压力的能力，从而评估其在不同应用场景下的可靠性和安全性。还可以通过测试不同气凝胶样品的抗压强度，对它们的性能进行比较，进而评估它们的优缺点和适用范围。例如，在需要承受较大压力的场合，可以通过调整制备工艺和组分来提高气凝胶的抗压强度^[101]，以满足实际需求。且抗压强度也是质量控制的重要指标之一。通过测试气凝胶的抗压强度，可以监控生产过程中的参数变化，确保产品的一致性和稳定性。综上所述，对气凝胶的抗压力进行检验，在评价其特性、分析各类材料、改善设计、引领生产过程以及管理品质等

方面，都起着关键作用。

热导率是评估物质热传导性能的关键参数。通过测试气凝胶的导热系数，可以了解其在热传导方面的性能。对于需要高效隔热、保温的应用，如航天、建筑等领域，具有较低导热系数的气凝胶材料具有显著的优势。了解气凝胶的导热系数后，可以针对特定应用场景进行材料设计和优化。例如，在需要高效隔热的场合，通过优化制备流程和成分，能够有效的减少气凝胶的导热系数，从而增强其隔热性能。此外，测试气凝胶的导热系数可以帮助深入了解其微观结构和导热性能之间的关系，对未来的探索与创新，我们需要依赖基本数据。简而言之，对气凝胶的热传递系数的检验可以帮助我们衡量它的热传递特性、对比各种材料、改善设计、引领生产与品质管理，并促使科学探索的前行。

气凝胶在许多领域都有广泛的应用，如隔音、隔热、催化剂载体、吸附剂等。这些应用场景常常涉及不同的化学环境，因此，气凝胶的化学稳定性决定了其在实际应用中的稳定性和使用寿命^[102]。化学稳定性高的气凝胶能够在不同的化学介质中保持其结构和性能的稳定，从而保证其功能的正常发挥。具有良好化学稳定性的气凝胶能够在苛刻的化学环境中使用时更加安全可靠，降低了因材料降解引发安全事故的风险。因此，测试气凝胶的化学稳定性对于评估其在实际应用中的稳定性和使用寿命、保证性能的保持、提高安全性、指导生产和质量控制以及推动科学研究的发展都具有重要意义。

综上所述，以上这些性能是气凝胶在应用开发中需要重点关注和测试的性能指标。通过对这些性能的测试和评估，可以全面了解气凝胶的性能特点和使用范围，为其在实际应用中的选择和使用提供依据和指导。同时，这些性能指标也是衡量气凝胶质量的重要标准，对于生产过程中的质量控制和产品研发具有重要意义。

1.4.3.3 羽绒角蛋白气凝胶的应用

羽绒角蛋白气凝胶是一种轻质、高比表面积、高孔洞率的新型纳米多孔材料，其凭借优异的性能，在多个领域得到了广泛的应用。例如，气凝胶作为隔热材料，气凝胶的纳米级孔洞结构和高度交联的网络结构使其具有极低的导热系数^[103]，因此气凝胶在隔热材料领域有着广泛的应用。在建筑领域，气凝胶可以被用作保温材料，提高建筑的隔热性能；在航空航天领域，气凝胶可以用于飞机和火箭的隔热罩，防止高温对内部结构造成损害。此外，气凝胶也在管道的保温中发挥了

重要作用。因为其卓越的保温效果及轻质的属性，它在石油、化学、电力等领域的管道防护中得到了大量的运用。使用气凝胶作为管道保温材料可以减少能源损失、降低运行成本、提高设备效率。气凝胶还具有高比表面积和良好的电化学性能，因此在电池组件领域也有着重要的应用。此外，气凝胶可以被用作锂离子电池的隔膜材料^[104]，提高电池的能量密度和安全性；在燃料电池中，气凝胶可以作为电极材料，提高电极的导电性能和催化活性。除了上述领域外，气凝胶因其特有的纳米级孔洞结构使其具有很高的吸附性能，因此也被广泛应用于空气净化领域。例如，在室内空气净化中，气凝胶可以有效地吸附和去除甲醛、苯等有害气体；在工业废气处理中，气凝胶可以作为吸附剂去除挥发性有机物和有害气体。综上所述，气凝胶材料具有广泛的应用前景，有望为各行各业带来技术创新和性能提升。随着气凝胶技术的不断发展，未来其在各个领域的应用将更加广泛。

1.5 本论文研究目的、内容及创新点

1.5.1 本论文的研究目的

本课题研究绿色环保 DES，高效提取羽绒角蛋白，实现变废为宝。本实验基于乳酸/半胱氨酸 DES 的溶解特性，从羽绒中提角蛋白，并对其进行功能化改性，赋予其特殊性能，拓展其再生角蛋白应用场景。为此，通过本论文的研究将实现以下三个目标：

- （1）探明羽绒在 DES 中的溶解行为及溶解机制，提高羽绒溶解的一次溶解率。并系统研究提取羽绒蛋白的结构及其化学官能团的影响规律及机制。
- （2）制备功能化角蛋白混合水凝胶，探索角蛋白凝胶的导电性及拉伸性，为后续角蛋白水凝胶复合材料在智能可穿戴传感器上的运用提供支持。
- （3）制备角蛋白/丝素复合气凝胶材料，通过增加丝素蛋白溶液，提高复合气凝胶材料的结构稳定性能，进而提升其力学性能；探究随着丝素溶液质量分数的增加，角蛋白/丝素多孔复合材料孔隙率、密度及压缩强度的变化规律，为后续角蛋白/丝素复合气凝胶材料在保温隔热上的运用提供支持。

1.5.2 本论文的研究内容

为实现上述研究目标，本论文将开展以下三个方面的研究工作，具体研究内容为：

- （1）羽绒在 DES 中的溶解行为与角蛋白的提取

合成不同配比的 Lac/lcy DES（至少选择 3 种不同的配比），测试不同配比 Lac/lcy DES 对羽毛的溶解历程，遴选出适用于溶解羽绒的 Lac 和 lcy 的配比；在此基础上，拟定采用紫外、红外对合成 DES 进行测试表征，同时获取 DES 的酸碱性、热稳定性等指标，探究 DES 自身的稳定性能，优化羽绒的溶解工艺参数。并采用透析、过滤、冷冻干燥等工序得到提取的羽绒蛋白，拟定采用紫外、红外、高效液相、XRD、SEM 等方法，系统测试不同工艺提取蛋白的微观形貌、化学及聚集态结构、分子量分布等特征，探明羽绒溶解及羽绒蛋白提取的工作机制。

（2）羽绒角蛋白混合水凝胶的制备及其结构与性能分析

将制备的羽绒蛋白用于制备角蛋白水凝胶，具体采用冷冻干燥技术制备角蛋白凝胶。系统测试制备角蛋白凝胶的微观结构、化学形态、热稳定性、力学性能等指标，分析不同浓度的羽绒角蛋白对混合水凝胶性能的影响规律，探明相关作用机制及其在可穿戴传感器中的应用。

（3）增强型羽绒角蛋白复合气凝胶的制备与性能分析

采用冷冻干燥技术合成了不同配比的角蛋白/丝素复合气凝胶材料，探究不同配比气凝胶材料的形貌结构、力学性能及热性能的影响规律，阐释气凝胶材料自身的力学稳定性能及隔热性能。

1.5.3 本论文的创新点

通过上述三项内容的研究，本论文具有以下三个创新点：

（1）本课题采用乳酸/半胱氨酸体系的 DES，利用 DES 对蛋白质的变性与溶解等理化特性，通过 DES 破坏羽绒蛋白中的氢键及二硫键，从而溶解羽绒蛋白纤维，高效、绿色、可调控的溶解羽绒，并通过冷冻干燥的方法制备出纯生物物质环保型蛋白。

（2）以羽绒角蛋白为功能组分，制备了角蛋白掺杂的 PVA 基混合水凝胶，实现了 PVA 水凝胶导电性能及拉伸性能的双提升，为凝胶在可穿戴传感器的开发提供新材料。

（3）以丝素蛋白为增强组分，制备了增强型羽绒角蛋白复合气凝胶材料，揭示了调控复合气凝胶结构特征的规律，拓展了其应用范围。

第 2 章 羽绒在低共熔溶剂中的溶解行为与角蛋白的提取

2.1 引言

近年来低共熔体系在天然高分子材料方面的应用已经受到了研究人员的极大关注^[105-107]，低共熔体系应用于角蛋白的溶解再生，近年来已有相关报道，但仍存在一次溶解率低，溶解成本高，溶解不完全等问题。为此，本章选用乳酸/半胱氨酸低共熔体系（Lac/lcy DES）作为羽绒角蛋白的溶解再生体系，分别从溶解温度、溶解时间、羽绒与乳酸/半胱氨酸低共熔体系（Lac/lcy DES）的质量比 3 个方面探讨了其对羽绒的一次溶解率及再生羽绒角蛋白提取率的影响^[108-111]，并通过红外光谱、X 射线衍射、凝胶渗透测试等对原羽绒和再生羽绒角蛋白的结构特征进行了详细对比，探究 Lac/lcy DES 下的溶解再生过程对羽绒角蛋白结构的影响。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料及化学试剂

实验材料：羽绒，安徽古麒绒材股份有限公司提供；本章实验中所用的化学试剂见表 2-1 所示：

表 2-1 实验主要的化学试剂

Table 2-1 Main chemical reagents in the experiment		
名称	规格	生产厂家
L-乳酸	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
L-半胱氨酸	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司

2.2.2 实验主要设备

本章实验所用的主要设备见表 2-2 所示。

表 2-2 实验设备

Table 2-2 Experimental equipment		
设备名称	设备型号	生产厂家
超景深显微系统	VHX-970F	日本基恩士公司
多功能粉碎机	SS-1022	永康市铂欧五金制品有限公司
X射线衍射仪	D8 系列	德国布鲁克公司
高效液相色谱	Prominence GPC	美国 Agilent Technologies 公司

表 2-2 实验设备

Table 2-2 Experimental equipment

续前表

设备名称	设备型号	生产厂家
超景深显微系统	VHX-970F	日本基恩士公司
多功能粉碎机	SS-1022	永康市铂欧五金制品有限公司
X射线衍射仪	D8 系列	德国布鲁克公司
高效液相色谱	Prominence GPC	美国Agilent Technologies公司
紫外-可见分光光度计	Lambda 950	美国PerkinElmer公司
傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet iS50	美国Therom Nicolet公司

2.2.3 DES 的合成及提取工艺的优化

合成 L-乳酸/L-半胱氨酸质量比分别为 24.0 g : 1.4 g、24.0 g : 1.6 g、24.0 g : 1.8 g 的三种乳酸/半胱氨酸 DES 体系(以下统一简称为 DES-Q1、DES-Q2、DES-Q3)，遴选出适用于溶解羽绒的 Lac 和 lcy 的最优配比。

2.2.4 乳酸/半胱氨酸 DES 溶解羽绒角蛋白

在上述基础上，拟定采用 85 °C、95 °C、105 °C 的温度下对最优配比的 DES 进行溶解（以下统一简称为 DES-T1、DES-T2、DES-T3），遴选出适用于溶解羽绒的 Lac 和 lcy 的最优温度，同时探究 DES 自身的稳定性能，优化羽绒的溶解工艺参数。

2.2.5 羽绒角蛋白的提取

待羽绒充分溶解后，将溶解液倒入透析袋在温度 5 °C 下进行透析处理，每间隔 6 h 更换去离子水，共透析 72 h，检测透析水的电导率小于 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 后，将透析后的蛋白冷冻干燥，制得羽绒蛋白待测。

2.2.6 测试与表征

2.2.6.1 形貌表征

采用光学图像法来观测 DES 及羽绒溶解的形态。将羽绒溶解体系置于相同的环境中进行溶解，并抽取不同时间段羽绒溶解体系（间隔时长为 1 h），观察溶剂的颜色、透明度等属性，记录其光学图像。

利用超景深显微系统研究羽绒在不同时间后的溶解形态特性，具体步骤如下：移液器提取 1 mL 溶解液，然后将其放在载玻片上，调节焦距，采用同轴侧射的照明方法来记录这些形态特性。

2.2.6.2 紫外-可见分光光度计测试

通过紫外-可见分光光度计,对在不同时间溶解后的羽绒液体进行光谱曲线测试。首先,精确地量取溶解体系的上清液,然后将其用去离子水稀释至 100 倍。在测试过程中,选择的波长范围为 260 ~ 500 nm,并以去离子水作为测试参比。

2.2.6.3 高效液相色谱系统测定 (HPLC)

采用高效液相色谱法对制备的羽绒蛋白水解液进行分子质量分布的测定。样品经过 0.22 μm 滤膜过滤处理后,利用 TSK-gel 2000SWXL 柱(尺寸为 300 mm $\times$ 7.8 mm,粒径为 5 μm)进行色谱分析。色谱条件设置为等度洗脱,流动相 A 为纯水(含 0.05 %三氟乙酸),流动相 B 为乙腈溶液(含 0.05 %三氟乙酸)。实验过程中,柱温控制在 30 $^{\circ}\text{C}$,流速为 0.5 mL/min,检测波长为 220 nm,检测时间为 0 ~ 25 min。

2.2.6.4 傅里叶变换红外光谱测试 (FTIR)

采用了溴化钾压片法,利用傅里叶变换红外光谱仪对羽绒蛋白及乳酸/半胱氨酸 DES 进行了红外光谱图的测试。测试过程中,我们将波长范围设定在 4000 ~ 400 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,分辨率达到了 4 cm^{-1} 。此外,我们还对羽绒粉末自身的红外光谱图进行了测试,以用于对比分析。

2.2.6.5 X-射线衍射测试 (XRD)

通过 X 射线衍射仪对羽绒蛋白及纤维进行了测试。测试过程中采用了 $\text{CuK}\alpha$ 靶($\lambda=0.154\text{ nm}$)作为 X 射线源,电压为 40 kV,电流为 30 mA。衍射角度扫描范围涵盖了 5 $^{\circ}$ ~ 50 $^{\circ}$,扫描步长为 0.02 ($^{\circ}$) $\cdot\text{s}^{-1}$,扫描速度为 2 ($^{\circ}$) $\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2.3 结果与讨论

2.3.1 乳酸/半胱氨酸低共熔溶剂红外光谱分析

按照 2.2.3 所述工艺合成的 Lac/lcy DES,该物质呈现出澄清透明的液体状态,并具有一定的表观黏度。在阴暗环境下静置 10 小时后,其溶液颜色和表观黏度均未发生明显变化,显示出较好的稳定性。图 2-1 展示了 Lac/lcy DES 的红外光谱。在光谱中,1 119、1 454、1 732 cm^{-1} 为乳酸的特征吸收峰,分别对应 C-O 伸缩、-CH₃ 弯曲、-C=O 伸缩振动的特征吸收^[111, 112]。此外,1 388、2 632 cm^{-1} 为半胱氨酸的特征吸收峰,分别归属于 C-N、-SH 伸缩振动特征吸收^[113]。综合

分析, Lac/lcy DES 的红外光谱中包含了乳酸和半胱氨酸两组分的特征峰信号, 这说明该 DES 为两组分的混合体系。组分之间形成了氢键作用力, 但并未发生化学反应。这一研究结果对于理解 Lac/lcy DES 的化学性质及应用具有重要意义。

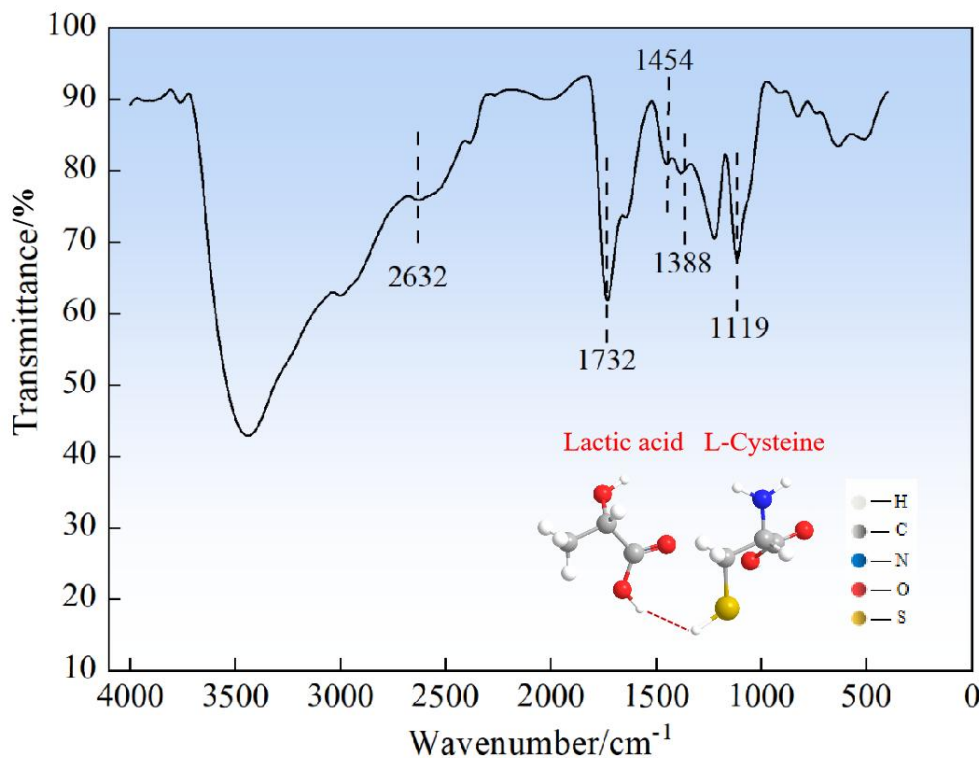


图 2-1 乳酸/半胱氨酸低共熔溶剂的红外光谱

Fig. 2-1 FT-IR spectrum of Lac/lcy DES

2.3.2 羽绒溶解工艺参数分析

为探究 Lac/lcy DES 的最优配比, 实验进一步采用单因素实验法对 DES 的配比进行优化。观测不同配比的 DES 对溶解羽绒的历程, 采用了 3D 显微系统进行了测试。如图 2-2 (a)所示, DES-Q2 与 DES-Q3 当溶解时间达到 7 小时, DES 中已无羽绒纤维痕迹。这说明此时羽绒已完全溶解。为进一步探究 DES 的最优配比, 对不同配比的 DES 溶液进行了紫外吸收光谱的测试。测试结果如图 2-2 (b)所示, 与我们所使用的原样相比, DES-Q2 与 DES-Q3 在 7 h 后的羽绒蛋白液呈现的特征吸收最高, 这是羽绒蛋白特有的吸收现象。综上所述, 考虑材料成本及时间成本, 乳酸/半胱氨酸 (最优配比=24.0 g : 1.6 g) 在 105 °C 下 7 h 能够完全溶解羽绒, 以下实验条件均以最优工艺为准。

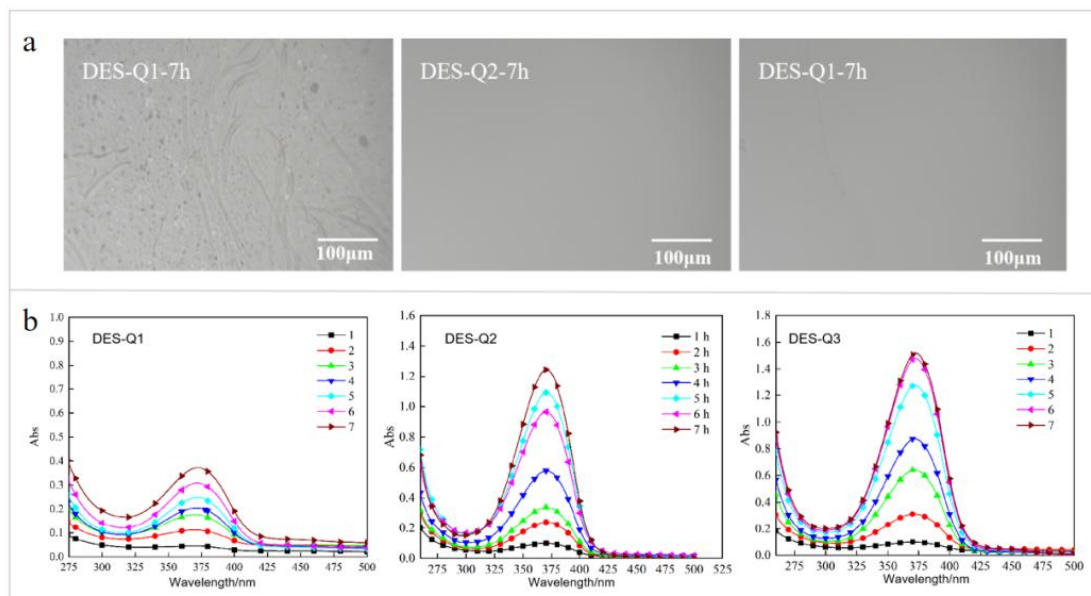


图 2-2 (a)羽绒在 DES-Q1~3 中溶解的微观形貌变；(b) DES-Q1~3 溶解羽绒的紫外-可见光光谱图

Fig. 2-2 (a) The change of micromorphology of down dissolved in DES-Q1~3; (b)

Ultraviolet-visible spectrum of DES-Q1~3 dissolved down

实验进一步探究了不同温度对羽绒的溶解历程的微观形貌，采用了 3D 显微系统进行了测试。如图 2-3 (a)所示，羽绒在乳酸/半胱氨酸 DES 中溶解 7 h 后，当温度为 85 °C 时，羽绒的绒丝和菱节形貌保持完整，纤维边界清晰可见，此时，未出现明显的纤维溶胀现象。然而，当溶解温度为 95 °C 时，纤维发生了明显的溶胀现象，形貌变得模糊，边界糊化，无法观察到羽绒独特的菱节等形貌特征。继续增加温度至 105 °C 时，溶解 7 h 后，羽绒纤维几乎已被完全溶解。当溶解时间达到 7 小时，DES 中已无羽绒纤维痕迹。这说明此时羽绒已完全溶解。羽绒溶解过程中，对不同溶解温度的 DES 溶液进行了紫外吸收光谱的测试。测试结果如图 2-3 (b)所示，与我们所使用的 Lac/lcy DES 原样相比，105 °C 下的羽绒蛋白液在 371 nm 处呈现的特征吸收最高，这是羽绒蛋白特有的吸收现象。这一结果再次表明，105 °C 下羽绒能够短时间内在 DES 中溶解。

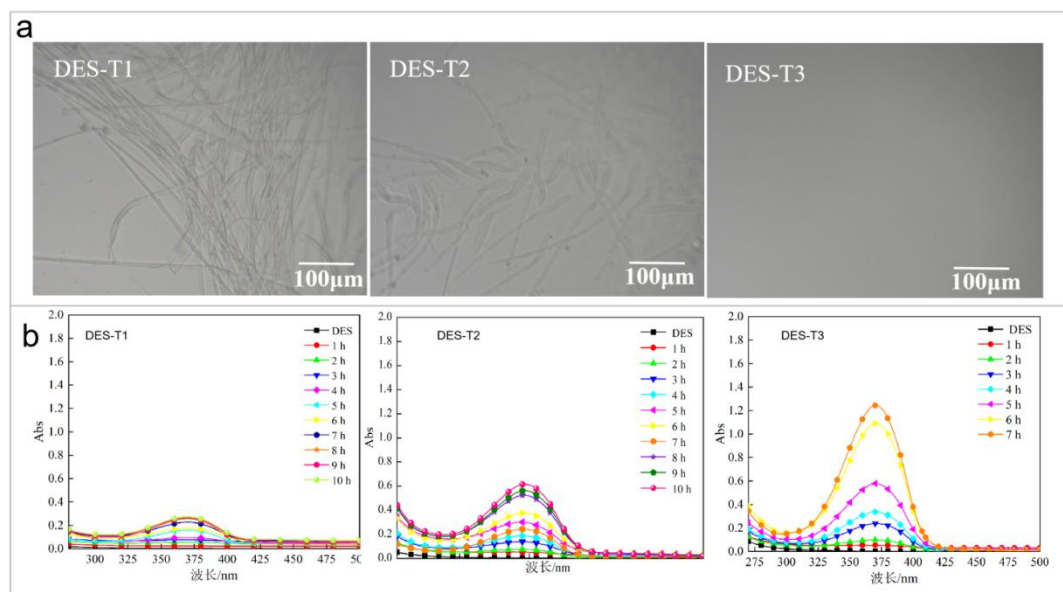


图 2-3 (a)羽绒在 DES-T1~3 中溶解的微观形貌变; (b) DES-T1~3 溶解羽绒的紫外-可见光光谱图

Fig. 2-3 (a) The change of micromorphology of down dissolved in DES-T1~3; (b) Ultraviolet-visible spectrum of DES-T1~3 dissolved down

此外，针对不同温度提取的羽绒蛋白，其红外光谱测试的结果显示（如图 2-4），DES-T3 相较于 DES-T2、DES-T1 及羽绒纤维具有显著的二硫键特征吸收（ 550 cm^{-1} ）。这表明，羽绒纤维的二硫键在 Lac/lcy DES 的作用下发生断键，破坏了羽绒蛋白原有的分子链内及链间作用力，形成了羽绒蛋白。这一结果与紫外-可见光光谱结果相一致。羽绒纤维的二硫键在 Lac/lcy DES 的作用下发生断键，破坏了羽绒蛋白原有的分子链内及链间作用力，形成小分子蛋白。

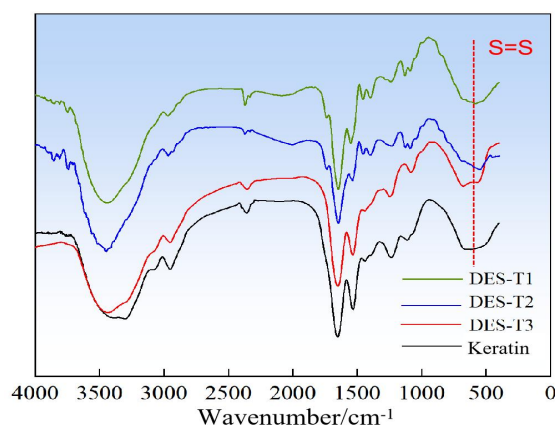


图 2-4 羽绒及 DES-T1~3 提取羽绒蛋白的红外光谱图

Fig. 2-4 FT-IR spectra of down protein extracted from down and DES-T1~3

2.3.3 羽绒溶解历程分析

将磨碎的羽绒短纤维放入 Lac/lcy DES 中,并在加热搅拌的条件下进行溶解。通过对 DES 的颜色和透明度进行观察(图 2-5)。首先,未溶解羽绒的 DES 呈现出澄清透明的状态,这表明羽绒短纤维尚未影响到 DES 的透明度。然而,随着羽绒溶解时间的延长,DES 的颜色逐渐发生黄变,颜色深度也在不断加深。这一变化的原因是羽绒短纤维在 DES 中的分散,导致溶液的透明度下降。进一步观察发现,当溶解时间延长至 5 小时及以上时,DES 中分散的短纤维数量逐渐减少。这使得溶液的透明度相较于之前有所提高。到了溶解 7 小时,DES 呈现出红褐色半透明状,颜色变化的原因在于蛋白质大分子链的断裂,生成大量游离或小分子蛋白,对光波具有选择性吸收。综上所述,在加热搅拌条件下,磨碎的羽绒短纤维溶解于 Lac/lcy DES 中会使其颜色发生变化,并影响溶液的透明度。随着溶解时间的延长,DES 的颜色加深,透明度降低。然而,当溶解时间达到 5 小时及以上时,溶液中的短纤维数量减少,透明度有所提高。



图 2-5 低共熔溶剂溶解羽绒的光学图像

Fig. 2-5 Optical image of down dissolving in DES

在研究羽绒短纤维在不同溶解时间下的微观形貌时,采用了 3D 显微系统进行了测试。如图 2-6 所示,溶解 1 小时后,羽绒的绒丝和菱节形貌保持完整,纤维边界清晰可见。此时,绒丝的直径约为 $5.5\ \mu\text{m}$,与未溶解羽绒绒丝的直径相当。然而,当溶解时间延长至 3 小时,纤维发生了明显的溶胀现象,形貌变得模糊,边界糊化。通过边界测试,我们发现纤维的直径大约在 $9.5\ \mu\text{m}$ 附近。此时,纤维发生了剥离、原纤化及断裂,已无法观察到羽绒独特的菱节等形貌特征。继续延长溶解时间至 5 小时,我们几乎无法捕捉到羽绒纤维聚集体形貌,仅有零散的超短纤维和超细纤维存在。这表明,溶解 5 小时后,羽绒纤维几乎已被完全溶解。当溶解时间达到 7 小时,DES 中已无羽绒纤维痕迹。这说明此时羽绒已完全溶解,羽绒的一次溶解率高达 100 %。这些结果为我们提供了深入了解羽绒纤维在

不同溶解时间下微观形貌变化的重要依据。

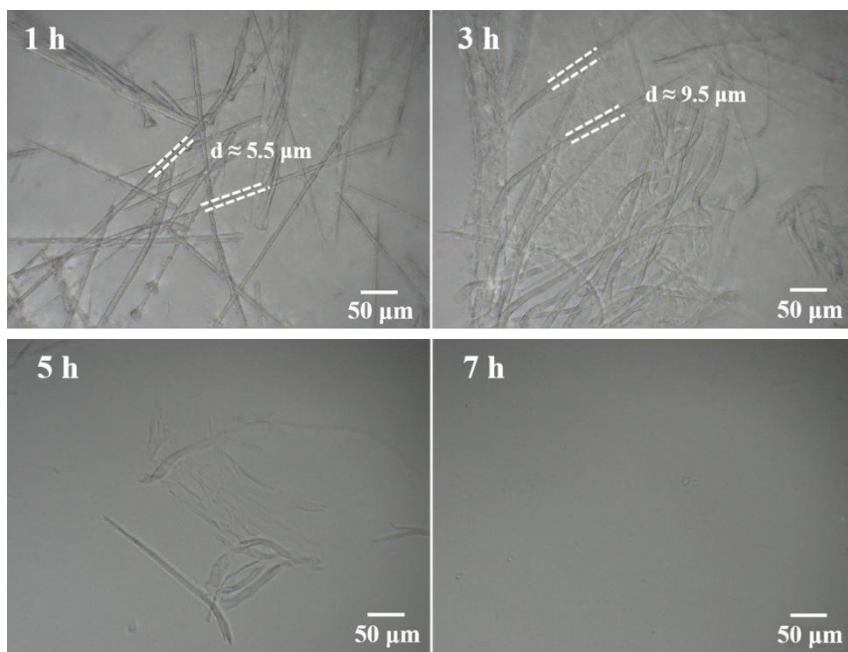


图 2-6 羽绒在低共熔溶剂中溶解的微观形貌变化

Fig. 2-6 Micromorphology changes of down dissolving in DES

在本文中，我们通过 2.2.6.2 所述的方法，对溶解不同时间后的 DES 溶液进行了紫外吸收光谱的测试。测试结果如图 2-7 (a)所示，与我们所使用的 Lac/lcy DES 原样相比，溶解羽绒蛋白的 DES 在 371 nm 处呈现出特征吸收，这是羽绒蛋白特有的吸收现象。进一步观察到，371 nm 处的吸收峰强度随着溶解羽绒时间的延长而逐渐增强（图 2-7 b）。这一结果表明，DES 中的蛋白组分浓度随着溶解时间的延长而逐渐增加。这一发现与羽绒溶解过程的光学图像表征相吻合。

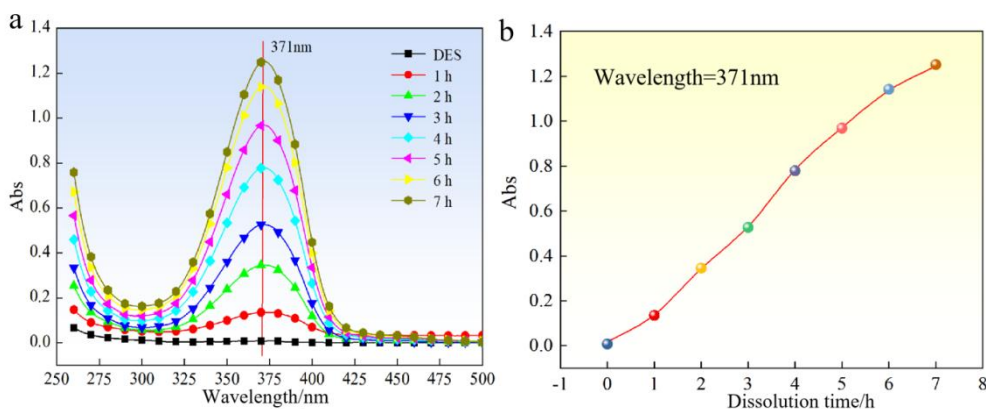


图 2-7 (a)羽绒溶解液的紫外-可见光光谱图；(b)羽绒溶解液在 371 nm 处的紫外-可见光光谱

图

Fig. 2-7 (a) UV-Vis spectrum of down solution; (b) UV-Vis spectrum of down solution at 371 nm

2.3.4 羽绒角蛋白分子结构分析

图 2-8 (a)展示了羽绒及羽绒蛋白的 X 射线衍射谱图, 研究发现羽绒蛋白在 10.8° 和 20.4° 处存在衍射信号, 这是蛋白 α -螺旋和 β -折叠结构的特征衍射信号^[114, 115]。通过对比发现, 羽绒蛋白的 β -折叠衍射峰强度显著增强, 而 α -螺旋结构衍射峰强度明显降低。这表明在 Lac/lcy DES 的溶解过程中, DES 组分成功渗透到蛋白纤维大分子内部的无定形区, 通过溶胀、原纤剥离、断键等途径破坏了蛋白大分子的链内及链间作用力。这一变化导致羽绒纤维蛋白质集聚态结构发生显著变化, 特别是 β -折叠结构的占比显著增强。此外, 对羽绒及羽绒蛋白进行红外光谱测试的结果显示 (如图 2-8 b), 与羽绒纤维相比, 提取的羽绒蛋白在酰胺 I 带 (1651 cm^{-1})、II 带 (1534 cm^{-1})、III 带 (1233 cm^{-1}) 均有特征吸收^[12, 116, 117]。然而, 两者最大的不同在于羽绒纤维具有二硫键的特征吸收 (550 cm^{-1}), 而羽绒蛋白并未出现二硫键特征吸收峰。这表明, 羽绒纤维的二硫键在 Lac/lcy DES 的作用下发生断键, 破坏了羽绒蛋白原有的分子链内及链间作用力^[118], 形成了小分子蛋白。这一结果与羽绒蛋白分子量的测试结果相一致。

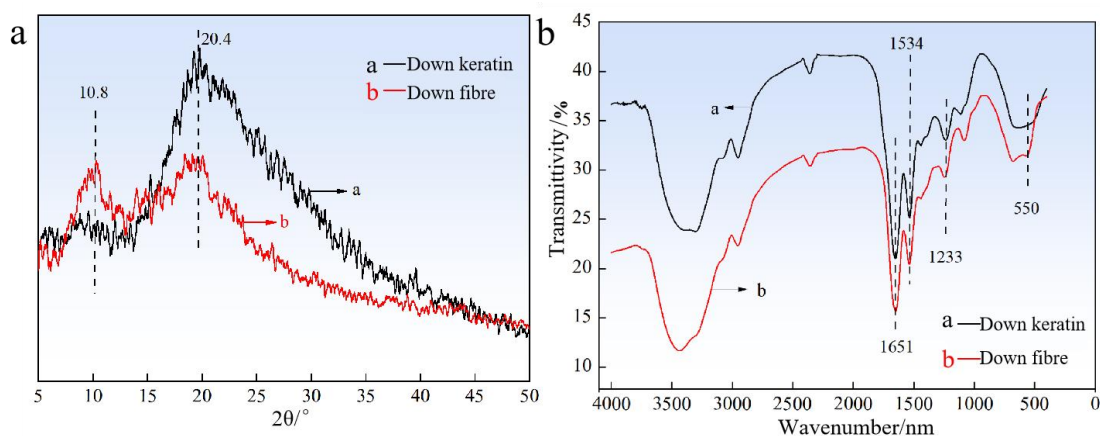


图 2-8 (a)羽绒及羽绒蛋白的 X 射线衍射曲线图; (b)羽绒及羽绒蛋白的红外光谱图

Fig. 2-8 (a) X-ray diffraction curve of down and down protein; (b) FT-IR spectra of down and down protein

2.3.5 羽绒角蛋白分子质量分析

通过按照 2.2.5 所述工艺提取羽绒蛋白, 并采用 HPLC 测试其分子量分布。结果如图 2-9 所示, 数均分子量 M_w 为 11 309 的蛋白在 12.25 min 最先出峰, 但其峰面积仅为 0.38 %。这表明, 在 105°C 条件下经 Lac/lcy DES 溶解提取的蛋白分子量最大值为 11 309, 且占比非常小。随后, 分子量在 6 522、3 838、2 474、1 470 的蛋白依次在 13.54、14.49、14.61、15.24 min 出峰, 这四种蛋白组分的质

量占比合计为 57.93 %。此外, 研究还发现分子量为 750、301 和 111 的小分子量蛋白和寡肽组分, 在 16.52~20.85 min 之间出峰, 质量占比合计达到 41.69 %。综合来看, Lac/lcy DES 溶解提取的蛋白分子量小于现有文献报道的其他方法^[44, 119]。

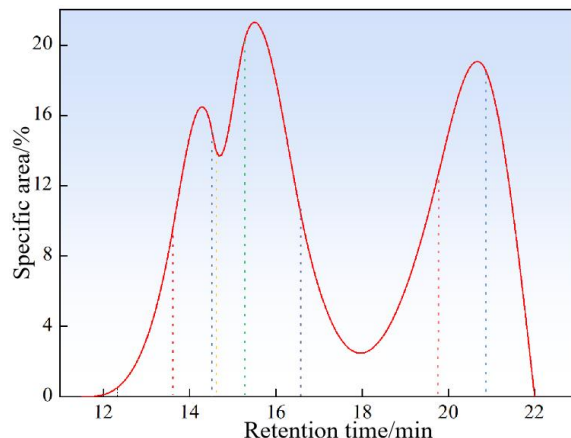


图 2-9 羽绒蛋白组分的出峰时间及占比分布图

Fig. 2-9 Retention time and distribution of different components of down protein

2.3.6 羽绒溶解机制分析

首先, Lac/lcy DES 具有中强酸性 (pH 值为 3.5), 在加热条件下, DES 直接作用于羽绒纤维表面, 产生侵蚀和表面刻蚀, 使蛋白大分子链的稳定性变差。此外, DES 中的乳酸组分对角质层具有优异的软化、膨润和渗透作用^[120]。当乳酸与羽绒纤维接触时, 它可以破坏纤维表面致密的角质层, 促使 DES 向纤维内部渗透。在这个过程中, 纤维发生剧烈溶胀, 直径几乎膨胀至原来的 1.73 倍 (纤维直径由 5.5 μm 膨胀到 9.5 μm)。研究发现, 乳酸和半胱氨酸在 Lac/lcy DES 中分别作为氢键供体和氢键受体, 表现出强极性。它们可以破坏蛋白分子链间的氢键作用力, 并通过半胱氨酸肽键中的氧与乳酸中羟基的氢形成氢键 (如图 2-10)。由于氧的电负性更强, 导致乳酸分子氢的丢失, 使乳酸中氧的亲核性更强。这种情况下, 乳酸可以直接攻击羽绒蛋白大分子肽键中的碳, 导致蛋白大分子肽键的断裂, 生成小分子蛋白, 从而表现出羽绒纤维的原纤化。在加热条件下, DES 溶胀羽绒纤维, 导致角蛋白从致密晶体结构向无定形转变。此时, 纤维内部的二硫键被暴露于蛋白表面。在半胱氨酸的还原作用下, 二硫键被破坏, 进一步加速了羽绒纤维的溶解。综上所述, Lac/lcy DES 是一种绿色溶剂, 可以破坏羽绒蛋白大分子的分子间氢键、肽键以及二硫键。羽绒纤维的溶解历程主要由纤维膨化、原纤剥离、纤维断裂溶解三个阶段构成。

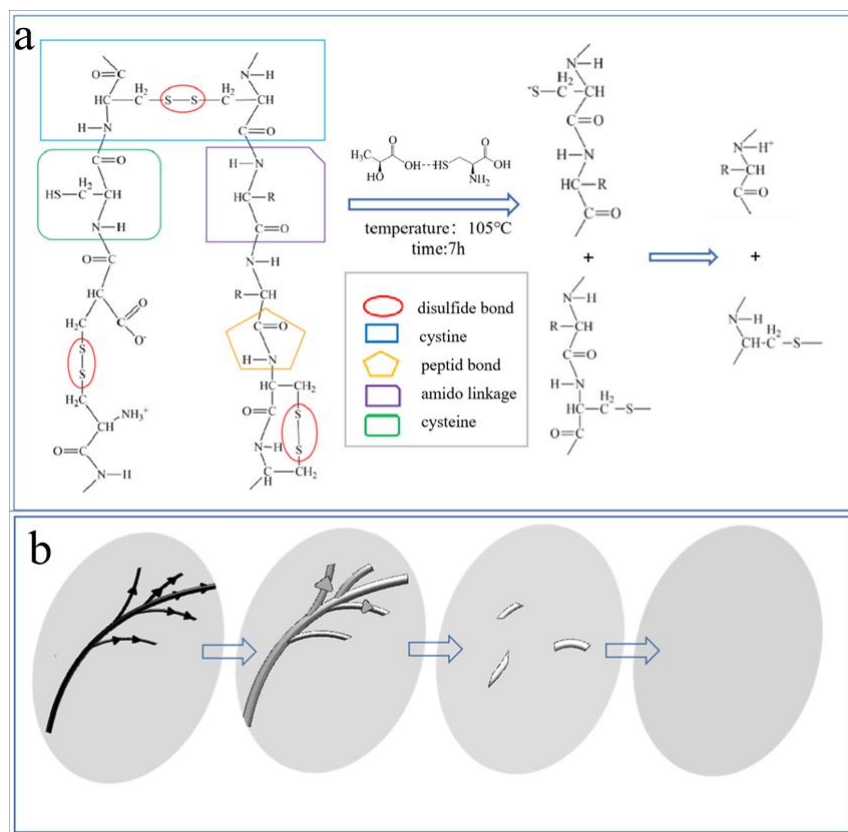


图 2-10 羽绒溶解机制与历程分析：(a)化学反应式；(b)溶解过程示意图

Fig. 2-10 Analysis of down dissolution mechanism and course; (a) Chemical reaction formula; (b) Schematic diagram of dissolution process

2.4 本章小结

选用乳酸/半胱氨酸低共熔体系（Lac/lcy DES）作为羽绒角蛋白的溶解再生体系，分别考察了溶解温度、溶解时间、羽绒与乳酸/半胱氨酸低共熔体系（Lac/lcy DES）的质量比 3 个因素对羽绒的一次溶解率及再生羽绒角蛋白提取率的影响规律，通过红外光谱、X 射线衍射、凝胶渗透测试等对原羽绒和再生羽绒角蛋白的结构特征进行了详细对比，探究 Lac/lcy DES 下的溶解再生过程对羽绒角蛋白结构的影响，并得到以下结论：

(1) 羽绒溶解与提取羽绒角蛋白的结构分析。实验结果显示，羽绒在一次溶解过程中，其溶解率达到了 100 %。在此基础上，我们对溶解后的蛋白进行了分析。研究发现，溶解提取的蛋白主要为分子量小于 6 522 的小分子蛋白、多肽和寡肽组分。这些蛋白具有 α -螺旋和 β -折叠结构，具有一定的稳定性。通过对蛋白进行红外光谱分析，发现在酰胺 I 带、II 带、III 带存在特征吸收，表明这些蛋白具有一定的结构特征。值得注意的是，这些蛋白无二硫键特征吸收。这意味着在蛋

白的合成过程中，没有形成二硫键，可能影响了蛋白的稳定性。然而，这也有可能为后续的研究提供了新的方向，通过引入二硫键或其他交联方式，提高蛋白的稳定性。

(2) Lac/lcy DES 溶解羽绒工作机制分析。羽绒的溶解过程主要包括三个阶段：纤维膨化、原纤剥离和纤维断裂溶解。在纤维膨化阶段，DES 作用于羽绒纤维，使其膨胀、软化，为后续溶解创造条件。在原纤剥离阶段，DES 进一步作用，使纤维表面的原纤层分离，增加溶解速度；破坏羽绒蛋白大分子的分子间氢键、肽键以及二硫键。最后，在纤维断裂溶解阶段，DES 破坏纤维内部的氢键和肽键，使纤维断裂，实现羽绒的完全溶解。

第3章 羽绒角蛋白混合水凝胶的制备及其结构与性能分析

3.1 引言

水凝胶是饱和于水的交联聚合物网络^[121]，因其优异的可拉伸性、生物相容性、可调谐电导率及自愈合能力^[122]而被广泛应用于可拉伸/可穿戴传感器等领域。目前，被用于水凝胶的制备材料众多，其中聚乙烯醇（PVA）作为一种水溶性高分子材料在水凝胶的制备中被广泛应用^[18]，然而，基于通用冻融法制备的 PVA 水凝胶具有一定的脆性，且导电性能有待进一步提升^[123]，不能满足可拉伸电子器件的应用需求。许多学者为冻融法制备的 PVA 水凝胶的拉伸性能和导电性能提升做出努力，Yang Zhou 等^[124]采用纤维素和硫酸锌共同配合，实现 PVA 水凝胶导电性能的提升，但此类方法制备的 PVA 水凝胶力学性能不能满足应用需求，无法实现水凝胶传感器与皮肤的完美匹配。Dan Zhao 等^[21]提出利用丝素蛋白辅助 PVA 水凝胶实现拉伸性能和导电性能的双提升，将 2.5 % 的丝素蛋白加入 PVA 水凝胶中，PVA 水凝胶拉伸应力从 0.15 MPa 提升到 0.19 MPa，制备出类似皮肤的机械特性，实现皮肤与水凝胶传感器完美匹配，但蚕丝需求的日益增长使蚕丝价格居高不下^[22, 125]，达不到可拉伸/可穿戴传感器材料的广泛应用需求，鉴于此，本文将提取的羽绒角蛋白混合到 PVA 基质中，后采用一步冻融法辅助 PVA 水凝胶的制备，在本章实验中将重点开展角蛋白水凝胶应用于可拉伸/可穿戴传感器的研究，研究结果将为羽绒角蛋白的高值化利用，尤其在高性能混合水凝胶中的应用提供理论基础和实验支撑。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料与化学试剂

鸭绒，由安徽古麒绒材股份有限公司提供；本章实验中所用的化学试剂见表 3-1 所示：

表 3-1 实验主要的化学试剂

Table 3-1 Main chemical reagents in the experiment

名称	规格	生产厂家
----	----	------

表 3-1 实验主要的化学试剂

Table 3-1 Main chemical reagents in the experiment

续前表

名称	规格	生产厂家
L-半胱氨酸	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
L-乳酸	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
聚乙烯醇	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
无水氯化钙	分析纯	上海阿拉丁试剂有限公司

3.2.2 实验设备

本章实验所用的主要设备见表 3-2 所示：

表 3-2 实验设备

Table 3-2 Experimental equipment

设备名称	设备型号	生产厂家
傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet iS50	美国 Therom Nicolet 公司
粉碎机	多功能	永康市铂欧五金 制品有限公司
万能材料试验机	PT- 1198GTD-C	广东宝大宣力科技有限公司
便携式电阻/ 电容设备	01RC	厦门擎盒科技有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
透析袋	MW 3 500	北京瑞达恒辉科技有限公司
万用表	ZTY890D	杭州正泰仪器仪表有限公司

3.2.3 角蛋白溶液的制备

Lac/lcy DES 的制备：首先精确称取 1.6 gL-半胱氨酸与 24.0 gL-乳酸依次加入锥形瓶中，后在密闭环境下置于 90 °C油浴锅中，转速为 20 r/min，2 h 后待溶液呈澄清透明粘稠状，取出待用。

角蛋白的提取：将待用羽绒利用去离子水洗去表面浮尘，后烘干至恒重，采用多功能粉碎机将预处理后的羽绒粉碎至 5 ~ 15 mm 的羽绒短纤维，待用；采用上述制备的 Lac/lcy DES 对羽绒进行溶解及角蛋白的提取，DES 与羽绒短纤维的质量比为 25 : 1，将溶解液置于 105 °C的油浴锅中磁力搅拌直至羽绒完全溶解，采用透析工艺提取羽绒角蛋白，获得羽绒角蛋白溶解液，后离心过滤获得水溶性羽绒角蛋白。

3.2.4 角蛋白水凝胶的制备

实验制备羽绒角蛋白水凝胶如图 3-1 所示，将提取的羽绒角蛋白分别稀释为不同浓度的羽绒角蛋白溶解液 30 g，后将 5.3 g 聚乙烯醇（PVA）与 2 g 无水氯化钙依次加入 30 g 的羽绒角蛋白溶解液，并置于 100 °C 油浴锅中 2 h 直至完全溶解。将 PVA/无水氯化钙/羽绒角蛋白混合溶液冷却到 40 °C 后，采用一步冻融法将 PVA/无水氯化钙/羽绒角蛋白混合溶液置于 -25 °C 冷冻机下冷冻 12 h，在冷冻过程中，随着混合溶液中冰晶的形成，PVA 分子链互相靠近缠绕导致相分离加剧^[161]，体系中形成富含 PVA 高分子链的相与水相^[126]；在 28 °C 的环境中进行 6 小时的解冻，冰晶逐步消融，形成半透明物理交联网络结构凝胶，制成两种角蛋白质量占比分别为 1.2 %、2.4 % 的水溶性角蛋白/PVA 水凝胶（简称：1.2 % HK/PVA、2.4 % HK/PVA）。同时采用上述制备方式，在 30 g 去离子水中加入 5.3 g 聚乙烯醇（PVA）与 2 g 无水氯化钙，采用一步冻融法制备出纯 PVA 水凝胶，用于对照试验。

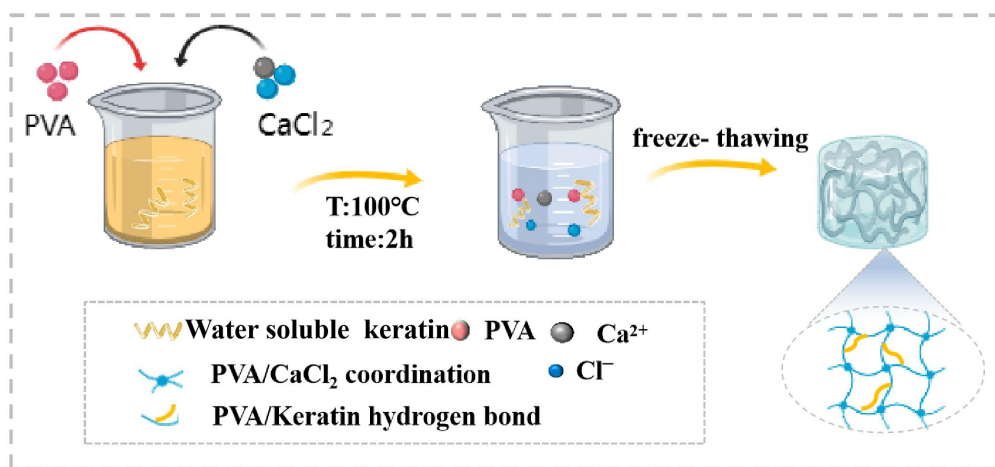


图 3-1 羽绒角蛋白水凝胶的制备流程图

Fig. 3-1 Preparation flow chart of down keratin hydrogel

3.2.5 测试与表征

3.2.5.1 微观形貌

采用 S-4800 型扫描电子显微镜观察 3 种不同浓度羽绒角蛋白水凝胶表面形貌，测试前，将羽绒角蛋白凝胶剪成长宽高分别为 5 mm×5 mm×5 mm 的正方体样品，将样品粘在导电胶上并固定在铝台上，样品喷金，送入测试仪器测试。

3.2.5.2 红外测试

采用溴化钾压片法测试不同浓度的角蛋白/PVA 水凝胶的红外光谱，波长范围设置为 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ ，扫描次数为 32 次，分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。

3.2.5.3 力学性能测试

采用 PT-1198GTD-C 万能材料试验机测试羽绒角蛋白水凝胶的拉伸性能，将不同浓度的角蛋白/PVA 水凝胶剪切成片状结构（长度 = 50 mm，宽度 = 10 mm，厚度 = 3 mm），拉伸速度为 200 mm/min，测试所得的力学性能参数包括：单次断裂伸长率、单次断裂伸长强度、弹性模量及往复循环 50 次（应变范围：0~60 %）的自回收性能。为确保数据的准确性，每个样品测试 5 次，去除不合理数据后取平均值。

3.2.5.4 电导性能及应变传感性能测试

角蛋白水凝胶的电导率($\sigma, \text{S/m}$)采用万用表测试，将不同浓度的蛋白/PVA 水凝胶剪切成片状结构（长度 = 50mm，宽度 = 10mm，厚度 = 3mm），以便后续测试，计算公式如下：

$$\sigma = L/(A \times R) \quad (3-1)$$

其中 L 为相邻两个电极之间的距离，m；A 为羽绒角蛋白水凝胶的横截面积， m^2 ；R 为测试出的角蛋白水凝胶电阻， Ω 。

采用便携式电阻/电容设备和万能材料试验机相结合，测试不同浓度的角蛋白/PVA 水凝胶在不同程度拉伸形变下的电阻变化，具体方式为：通过胶带将水凝胶附着在指关节、肘关节等部位，水凝胶两端与便携式电阻/电容设备相连接，电阻变化量的计算公式如下：

$$\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0 \times 100\% \quad (3-2)$$

其中 R 为水凝胶拉伸形变后电阻， Ω ； R_0 为水凝胶原始电阻， Ω 。此外，表示水凝胶灵敏度的测量因子（GF）由以下公式得到：

$$GF = (\Delta R/R_0)/\varepsilon \quad (3-3)$$

其中 ε 表示角蛋白水凝胶样品的应变，%。

3.2.5.5 角蛋白水凝胶的防霉特性

将 0 %、1.2 %、2.4 %角蛋白/PVA 水凝胶的两个样本，按照其各自的规格，分别存储于相同的室内环境中 10 天，然后直接观察其防霉性能。

3.2.5.6 角蛋白水凝胶复塑性

为探究羽绒角蛋白水凝胶的复塑性,将断裂的 2.4 %角蛋白/PVA 水凝胶置于 100 °C的油浴锅中 2 h 直至完全溶解。后将再次溶解的 PVA/无水氯化钙/羽绒角蛋白混合溶液冷却到 40 °C后,采用一步冻融法将 PVA/无水氯化钙/羽绒角蛋白混合溶液置于-25 °C冷冻机下冷冻 12 h, 28 °C环境下解冻 6 h, 重新制成 0.6 %角蛋白/水凝胶。

3.3 结果与讨论

3.3.1 角蛋白水凝胶的化学结构分析

按照上述工艺合成角蛋白/PVA 水凝胶材料,如图 3-2 所示,将 PVA、CaCl₂按照上述顺序、比例加入水溶性角蛋白液中,在冷冻过程中,随着混合溶液中冰晶的形成,PVA 分子链互相靠近缠绕导致相分离加剧^[127],体系中形成富含 PVA 高分子链的相与水相^[126];在解冻的过程中,冰晶逐渐融化,形成半透明物理交联网络结构凝胶。其工作机制是利用聚合物 PVA 的氢键相互作用通过冻融法形成化学交联使 PVA 链结晶形成水凝胶传感器的骨架^[128],为水凝胶传感器的拉伸性能提供结构基础,同时水溶性角蛋白作为增强剂引入 PVA 水凝胶体系中,PVA 的氢羟基与水溶性角蛋白中存在的氨基形成分子间氢键^[129],辅助 PVA 链互穿网络结构的构筑,赋予了角蛋白/PVA 水凝胶较高的拉伸性能,也为高导电性提供导电通道^[130],此外,钙离子作为导电离子与 PVA 和水溶性角蛋白 PVA 链中运行形成多个配位键^[131],在 PVA 链中运行,为水凝胶传感器对人体运动的监测提供优异的导电性能。

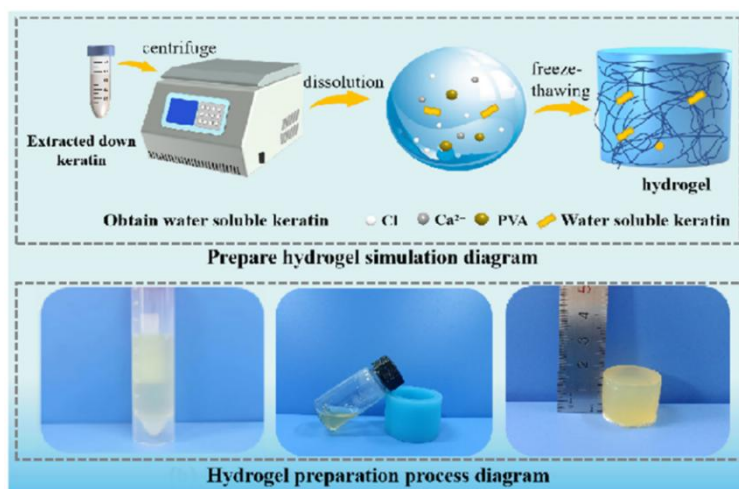


图 3-2 角蛋白水凝胶合成图

Fig. 3-2 Keratin hydrogel synthesis diagram

同时对实验制备的凝胶进行微观形貌及化学结构分析。图 3-3 为角蛋白/PVA 水凝胶的红外光谱图,与 PVA 水凝胶相比,角蛋白/PVA 水凝胶分别在 1680 cm^{-1} 、 1560 cm^{-1} 、 1232 cm^{-1} 处出现羽绒角蛋白特征吸收峰酰胺 I、酰胺 II、酰胺 III^[12, 115, 116],且特征吸收峰面积较小,根据上述结果表明,角蛋白/PVA 水凝胶中含有少量的羽绒角蛋白, 2949 cm^{-1} 处为 PVA 的氢氧基与水溶性角蛋白中存在的氨基形成分子间氢键^[132],造成氢键特征吸收峰的出现。

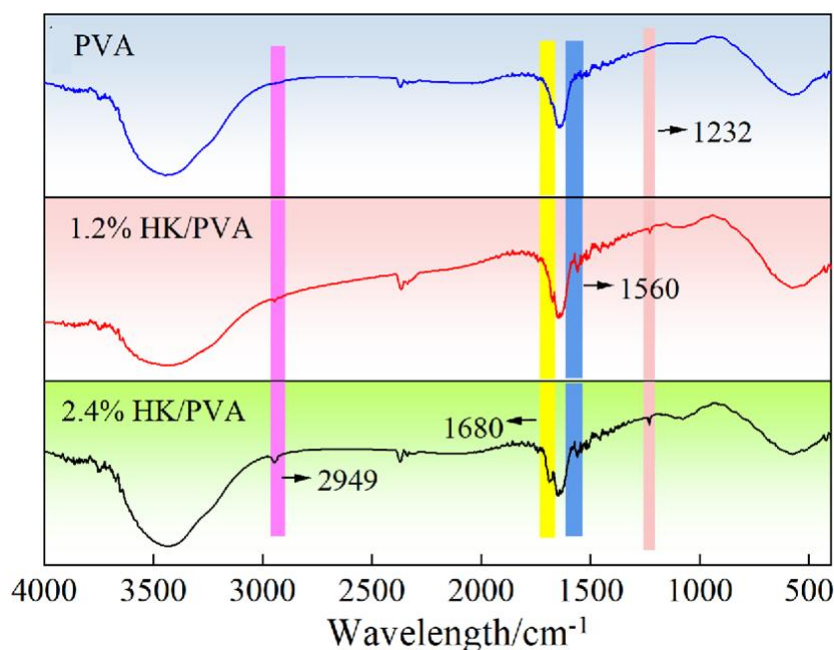


图 3-3 1.2 %、2.4 % HK/PVA 与 PVA 水凝胶红外光谱图

Fig. 3-3 FT-IR spectra of 1.2 %, 2.4 % HK/PVA and PVA hydrogel

3.3.2 角蛋白水凝胶的微观形貌分析

图 3-4 为 1.2 %、2.4 % HK/PVA 和纯 PVA 水凝胶放大 1×10^4 倍的微观形貌对比图,由图可知,水凝胶内部存在三维多孔结构,角蛋白/PVA 质量比不同时,其结构存有差异,水凝胶孔径及孔隙率随着水溶性羽绒角蛋白的增加逐渐减小,相较于纯 PVA 水凝胶,1.2 %、2.4 % HK/PVA 结构紧密、分布均匀,交联网络结构更为显著。值得注意的是,角蛋白/PVA 水凝胶传感器还表现出优异的耐用性、稳定性、易储存及可回收等,为可穿戴传感器的应用提供功能支持。

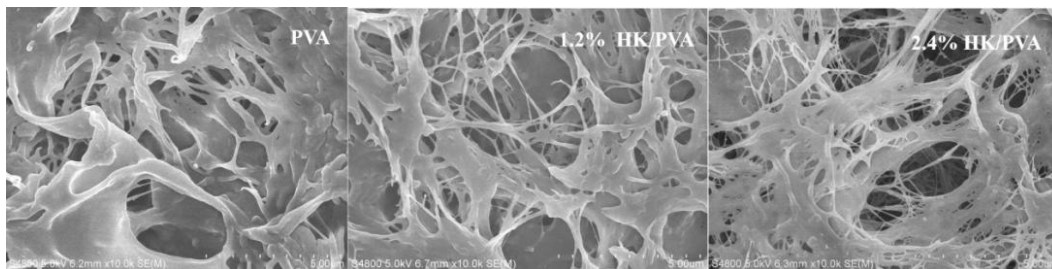


图 3-4 1.2 %、2.4 % HK/PVA 与纯 PVA 水凝胶微观形貌图

Fig. 3-4 Optical image of 1.2 %, 2.4 % HK/PVA and pure PVA hydrogels

3.3.3 角蛋白水凝胶力学性能分析

由图 3-5 (a)水凝胶水平方向拉伸性能展示可知, 长度 5.0 cm 的角蛋白/PVA 水凝胶最长拉伸长度为 10.3 cm, 相同规格下 2.4 % HK/PVA 的最长拉伸长度为 20.5 cm, 约为纯 PVA 水凝胶最长拉伸长度的 200 %, 是自身长度的 400 %, 水溶性羽绒角蛋白的添加大大增强了水凝胶的拉伸性能。图 3-5 (b)为 2.4 % HK/PVA 重力拉伸性能展示, 直径 1 cm 的 2.4 % HK/PVA 可以承受 500 g 的拉力, 且相较于 200 g 砝码, 500 g 使 2.4 % HK/PVA 的拉伸长度显著增长, 展现出优异的韧性和强度^[133]。

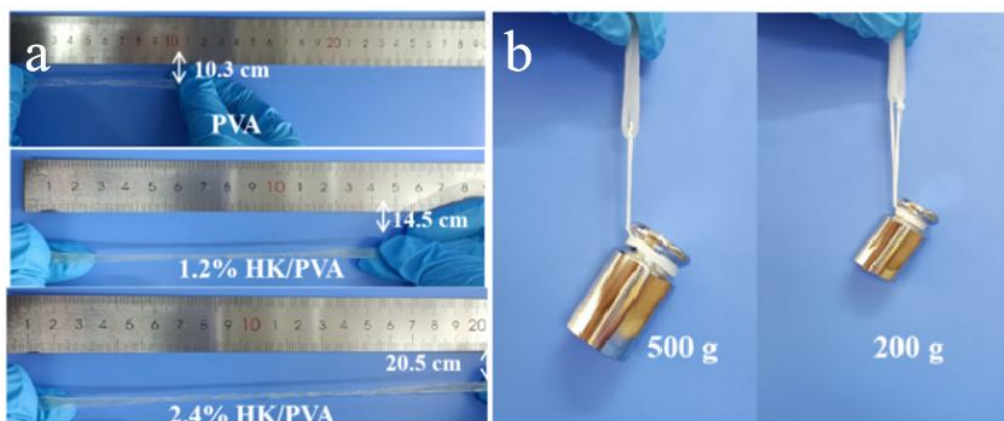


图 3-5 (a) 1.2 %、2.4 % HK/PVA 与纯 PVA 水凝胶拉伸性能展示; (b) 2.4 % HK/PVA 重力拉伸性能展示

Fig 3-5 (a) Optical image of 1.2 %; 2.4 % HK/PVA and pure PVA hydrogels; (b) 2.4 % HK/PVA gravity tensile performance;

为更精准测量 PVA 水凝胶的力学性能, 采用万能材料试验机对片状结构(长度 = 50 mm, 宽度 = 10 mm, 厚度 = 3 mm)的 PVA 水凝胶进行测试, 如图 3-5 (a)所示, 相较于 0 %角蛋白/PVA 水凝胶的韧性 152 kJ/m³, 2.4 % m/m HK/PVA

显著提升，韧性达到 781 kJ/m^3 ，与天然皮肤的韧性相接近^[134, 135]，图 3-5 (b) 为 1.2 %、2.4 % HK/PVA 与纯 PVA 水凝胶拉伸应力应变曲线，由图可知 PVA 水凝胶最大应变 305 %，随着水溶性羽绒角蛋白的增加，水凝胶的最大应变显著增加，2.4 % HK/PVA 最大应变增长至 639 %，是未加水溶性羽绒角蛋白的 2.1 倍。最大应力也随着水溶性角蛋白的增加发生改变，由图 3-5 (c) 可知，0 % 角蛋白/PVA 水凝胶最大拉伸应力 110 kPa 随着角蛋白的增加，水凝胶的拉伸应力显著增加，2.4 % HK/PVA 拉伸应力增长至 270 kPa，是未加羽绒角蛋白的 2.5 倍，再次证实上述拉伸性能展示测试结果，羽绒角蛋白的添加使 PVA 水凝胶的拉伸性能显著提升。与此同时，PVA 水凝胶的抗疲劳强度是支持可穿戴传感器长期使用的关键指标^[136]，故实验针对 1.2 %、2.4 % HK/PVA 与纯 PVA 水凝胶在 60 % 应变下循环 50 次后的弹性模量及力学回复性进行探究，如图 3-5 (d) 所示，随着循环次数的增加，0 % 角蛋白 PVA 水凝胶弹性模量显著下降，但添加 2.4 % 的少量角蛋白能够显著改善缺陷，在应变 60 % 下循环 50 次后，弹性模量几乎未发生改变，大大增强 PVA 水凝胶的弹性模量，保持 PVA 水凝胶原有的刚度。

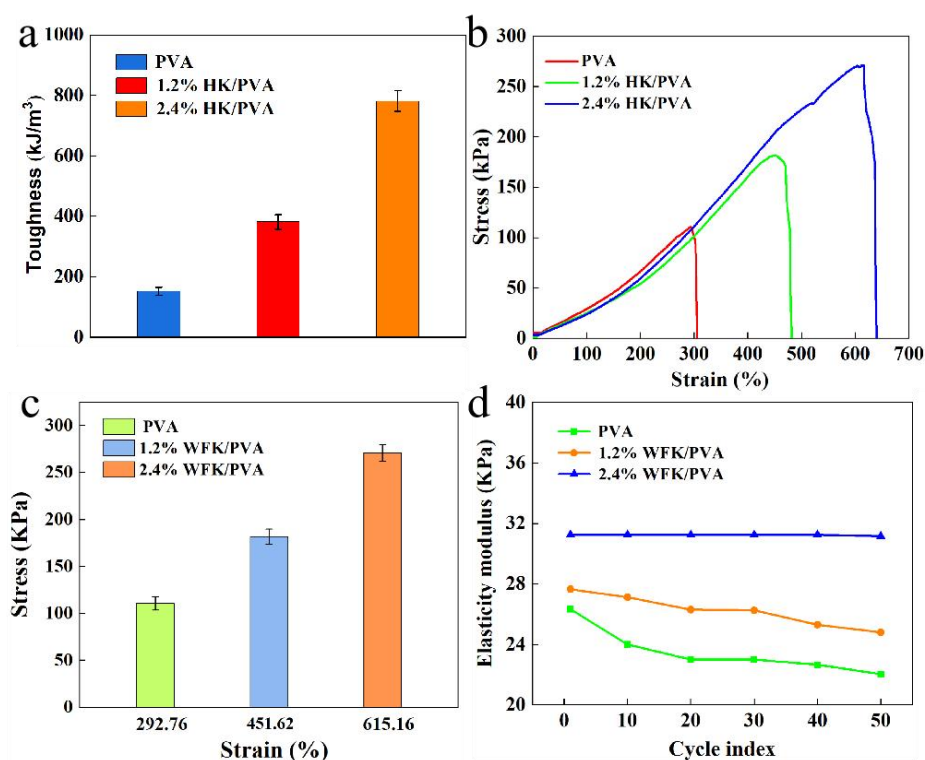


图 3-5 (a) 1.2 %、2.4 % HK/PVA 与纯 PVA 水凝胶的韧性；(b) 1.2 %、2.4 % HK/PVA 与纯 PVA 水凝胶拉伸应力应变曲线；(c) 1.2 %、2.4 % HK/PVA 与纯 PVA 水凝胶的最大应力应变；(d) 1.2 %、2.4 % HK/PVA 与纯 PVA 水凝胶在 60 % 应变下循环 50 次的弹性模量变化

Fig 3-5 (a) Toughness of 1.2 %, 2.4 % HK/PVA and pure PVA hydrogels; (b) Tensile stress-strain curves of 1.2 %, 2.4 % HK/PVA and pure PVA hydrogel; (c) Maximum stress and strain of 1.2 %, 2.4 % HK/PVA and pure PVA hydrogels; (d) Changes of elastic modulus of 1.2 %, 2.4 % HK/PVA and pure PVA hydrogels after 50 cycles under 60 % strain

最后，实验通过加载-卸载试验测试水凝胶在应变 60 % 循环往复拉伸 50 次后的力学回复性能，结果如图 3-6 (a-c) 所示。2.4 % HK/PVA 的应力应变曲线几乎重叠，角蛋白的添加增强了 PVA 水凝胶网络结构的构筑，促进角蛋白/PVA 水凝胶在拉伸循环中交联网络结构的保持，使抗疲劳性能、稳定性能显著提升。

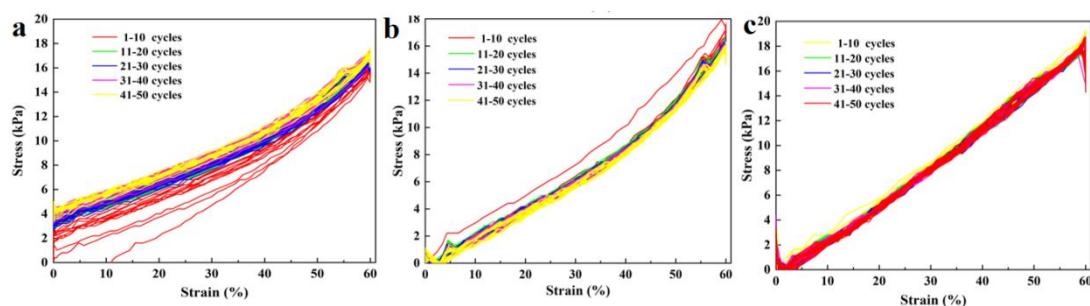


图 3-6 (a~c) 1.2 %、2.4 % HK/PVA 与纯 PVA 水凝胶在应变 60 % 循环往复拉伸 50 次后的抗疲劳断裂性能

Fig 3-6 (a~c) Fatigue fracture resistance of 1.2 %, 2.4 % HK/PVA and pure PVA hydrogels after 50 cyclic stretching at 60 % strain

3.3.4 角蛋白水凝胶导电性能分析

为评估角蛋白水凝胶的导电性能，采用万用表测试相同规格（长度 = 50mm，宽度 = 10mm，厚度 = 3mm）的 PVA 水凝胶样品的电阻值，由图 3-7 (a) 得知，2.4 % HK/PVA 的导电率为 0.25 S/m，是纯 PVA 水凝胶电导率 0.14 S/m 的 1.8 倍，少量角蛋白添加大大增加了 PVA 水凝胶的导电率。同时为更直观地展示羽绒角蛋白水凝胶传感器的导电率及灵敏性，如图 3-7 (b) 所示，通过将 LED 灯与 2.4 % HK/PVA 水凝胶导体连接到电路中，随着拉伸的延长，水凝胶内部导电通道的短路可以有效地限制离子的传输距离^[137]，并且可以有效地抑制它们的运动，造成 LED 光由明亮逐渐变暗，待拉伸恢复原形后，LED 光逐渐变亮，恢复到原始亮度，直观展示了角蛋白 PVA 水凝胶超强的灵敏度及导电性能。此外，如图 3-7 (c) 所示，随着 2.4 % HK/PVA 水凝胶就拉伸应变的增加，其相对电阻也会呈

现出上升趋势，这表明水凝胶具有良好的机械变形响应能力。与此同时，当应变范围在 150~200 % 之间时，2.4 % HK/PVA 水凝胶传感器的灵敏度测量因子会迅速攀升至 1.26。同时探究了 2.4 % HK/PVA 水凝胶不同应变的可靠性，结果如图 3-7 (d~e) 所示，角蛋白/PVA 水凝胶能够精确识别 5 % 的小应变及 200 % 的大应变在多次循环后产生的电信号，表现出优异的灵敏性。综上所述，角蛋白 PVA 水凝胶具有类皮肤拉伸性能且灵敏度显著等优点。

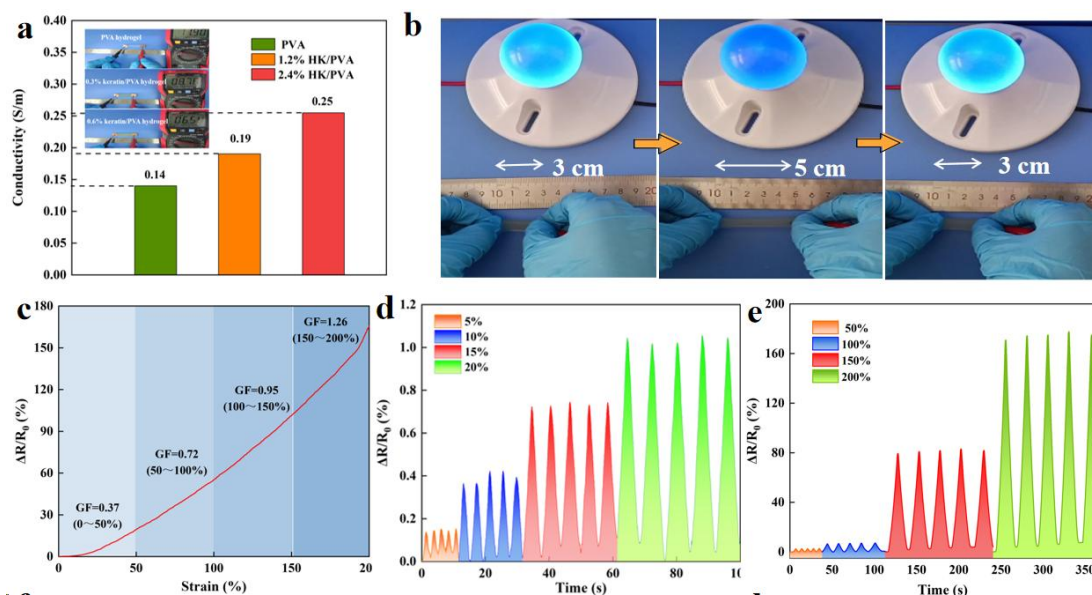


图 3-7 (a) 1.2 %、2.4 % HK/PVA 与纯 PVA 水凝胶的电导率；(b) 2.4 % HK/PVA 水凝胶的拉伸对 LED 灯光的影响；(c) 2.4 %HK/PVA 水凝胶随拉伸应变的变化，造成其相对电阻和敏感性的变化；(d) 2.4 % HK/PVA 水凝胶小应变下的相对电阻变化；(e) 2.4 % HK/PVA 水凝胶大应变下的相对电阻变化

Fig. 3-7 (a) Conductivity of 1.2 %, 2.4 % HK/PVA and pure PVA hydrogels; (b) Effect of stretching of 2.4 % HK/PVA hydrogel on LED lighting; (c) The relative resistance and sensitivity of 2.4 %HK/PVA hydrogel change with tensile strain; (d) Change of relative resistance of 2.4 % HK/PVA hydrogel under small strain; (e) Change of relative resistance of 2.4 % HK/PVA hydrogel under large strain

但作为可穿戴传感器检测各种人体运动是必要的，如图 3-8 (a~b) 所示，肘部与指关节附着了水凝胶传感器检测肘部和不同程度弯曲的指关节 (30°、60°、90°) 在弯曲运动中的相对电阻变化，不同部位的弯曲造成 $\Delta R/R_0$ 存在明显差异，当弯曲角度不变时， $\Delta R/R_0$ 恒定，显示了水凝胶传感器突出的灵敏性和可靠性。最后，

针对在大应变 60 % 状态下, PVA 水凝胶传感器循环 50 次后对该频率的响应, 采用便携式电阻/电容量测设备与万能材料试验机共同协作测得相同规格 (长度 = 50 mm, 宽度 = 10 mm, 厚度 = 3 mm) 的 PVA 水凝胶样品的电阻变化量, 如图 3-8 (d) 所示, 纯 PVA 水凝胶的电阻变化 ($\Delta R/R_0$) 为 1.29 %, 增加 1.2 % 羽绒角蛋白后, 羽绒角蛋白与 PVA 溶液冻结时, 分子链的运动减弱, 链间的接触时间延长, 链之间的距离缩短促进了分子间氢键的形成^[153], 形成了导电通道, 但应变 60 % 的拉伸状态下, 羽绒角蛋白与 PVA 链之间的距离增长, 导电通道阻断, $\Delta R/R_0$ 为 9.15 %, 继续增加羽绒角蛋白含量至 2.4 %, 羽绒角蛋白与 PVA 链间连接紧密, 导电率增强, 但相较于 1.2 % HK/PVA 在应变 60 % 的拉伸状态下, 导电通道阻断程度减少, $\Delta R/R_0$ 增长率降低, 2.4 % HK/PVA 水凝胶的 $\Delta R/R_0$ 为 11.2 %, 是纯 PVA 水凝胶的 8.7 倍, 意味着角蛋白的添加促使 PVA 水凝胶的具有高敏感度。除此以外, 1.2 %、2.4 % HK/PVA 与纯 PVA 水凝胶在应变 60 % 下循环 50 次后, 其 $\Delta R/R_0$ 的变化率分别是循环前的 75 %、34 %、4 % 倍, 综上所述, 表面添加少量的水溶性羽绒角蛋白增强了传感器的耐久性、稳定性及优异的导电性。

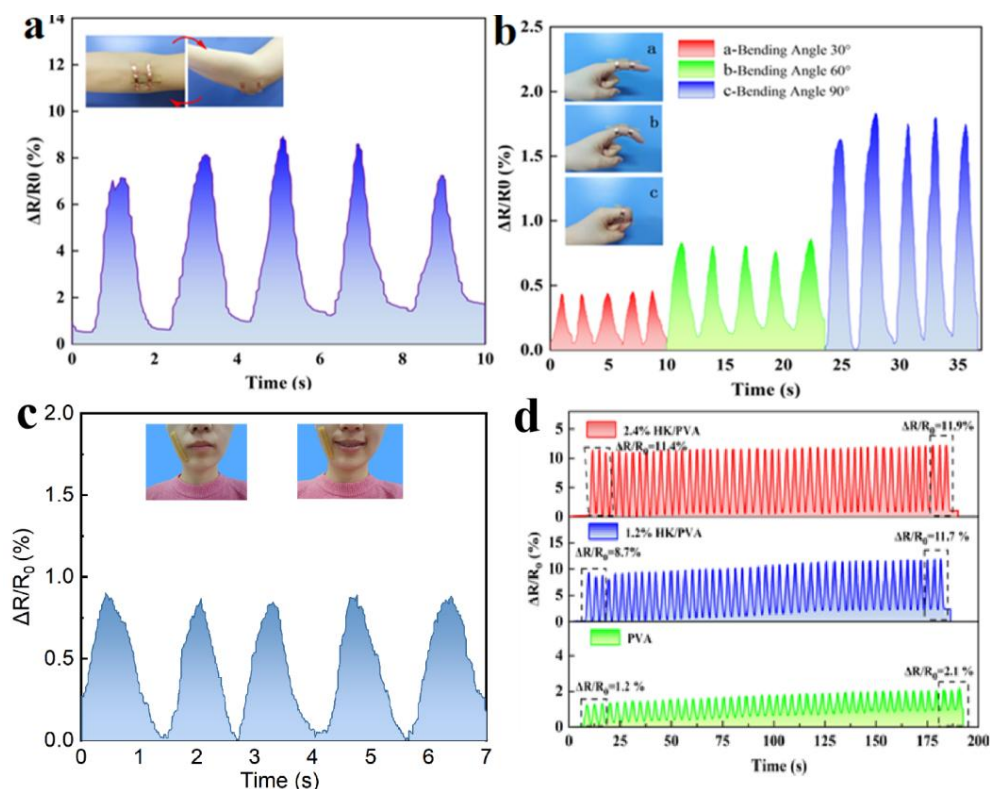


图 3-8 (a)水凝胶传感器在肘部的弯曲运动中产生了对该频率的响应; (b)水凝胶传感器在不同角度弯曲手指(30°、60°、90°)运动中产生了对该频率的响应; (c)水凝胶传感器对面部微表情产生的频率响应; (d)测定水凝胶传感器在应变 60 % 下循环拉伸 50 次后的稳定性

Fig. 3-8 (a) The hydrogel sensor generates a response to this frequency in the bending motion of the elbow; (b) The hydrogel sensor produces a response to this frequency in the bending motion of the elbow The hydrogel sensor produces a response to this frequency in the bending of the finger at different angles (30°, 60°, 90°); (c) Frequency response of hydrogel sensor to facial microexpression; (d) The stability of the hydrogel sensor was measured after cyclic stretching for 50 times at 60 % strain

相较于现有文献报道^[138-144], 角蛋白/PVA 混合水凝胶的拉伸性能及导电性能远超前于现有文献报道的水凝胶材料 (图 3-9), 为制备稳定、环保和易储存的可穿戴传感器提供新思路。

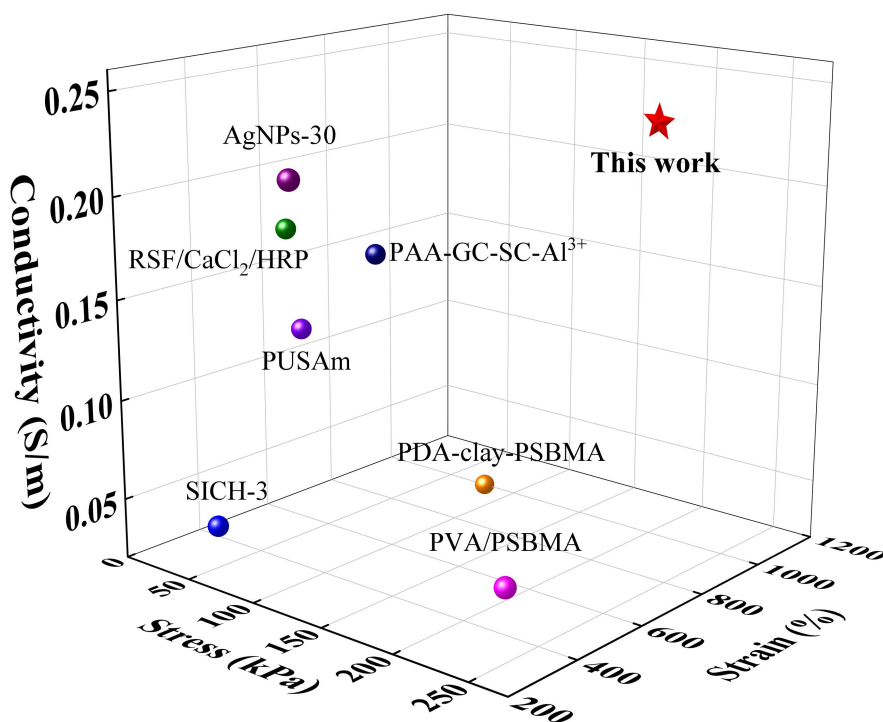


图 3-9 HK/PVA 水凝胶导电率及拉伸性能先进性展示

Fig. 3-9 HK/PVA hydrogel conductivity and tensile properties advanced demonstration

3.3.5 角蛋白水凝胶重塑性能分析

为解决电子废弃物污染问题, 开发一种具有可重复使用的传感器具有重要意义, 实验将上述废弃的 2.4 % HK/PVA 基于可逆物理交联网络结构重塑水凝胶传感器。如图 3-10 (a)所示, 复塑后的 2.4 % HK/PVA 依然能够恢复到复塑前的宏观形貌, 后进行拉伸测试, 如图 3-10 (b)所示, 复塑后的 2.4 % HK/PVA 拉伸长

度为 15 cm，仍高于 PVA 水凝胶的拉伸长度 50 %。除此以外，同时对复塑后的 PVA 水凝胶进行导电测试，研究表明，复塑后的导电性能约为 0.1 S/m，与 PVA 水凝胶的导电性能相近（图 9 (c)）。

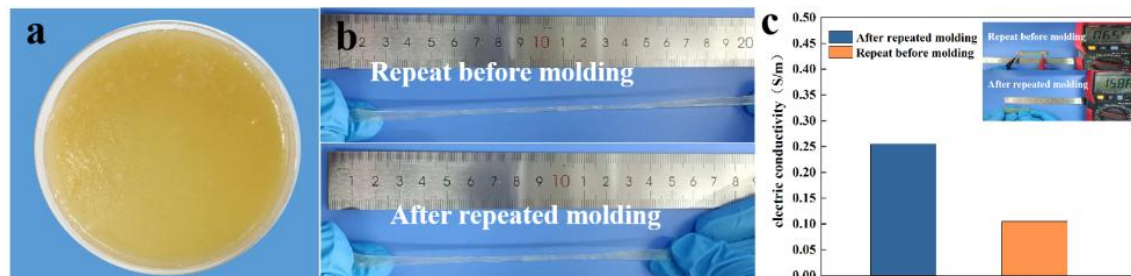


图 3-10 (a)复塑后的 2.4 % HK/PVA 光学图像；(b) 2.4 % HK/PVA 复塑前后的拉伸性能展示；
(c) 2.4 % HK/PVA 复塑前后的电阻值

Fig. 3-10 (a)2.4 % HK/PVA optical image after remolding; (b) Tensile properties of 2.4 % HK/PVA before and after remolding; (c) 2.4 % HK/PVA resistance value before and after remolding

3.3.6 角蛋白水凝胶防霉特性分析

天然高分子基水凝胶极易受微生物的腐蚀与降解^[12,133]，且作为可穿戴传感器的 PVA 水凝胶无法避免与空气进行接触，故导致其使用周期大幅缩短，为探究角蛋白/PVA 水凝胶的防霉特性，如图 3-11 所示，将实验制备的三种水凝胶放置在室温下 10 天后，未添加羽绒角蛋白的 PVA 水凝胶产生霉菌，添加 1.2 %、2.4 % HK/PVA 均未发现霉菌，表明羽绒角蛋白的添加能够有效地抑制霉菌的滋生^[168]，这有利于 PVA 水凝胶可穿戴传感器的长期储存和使用。

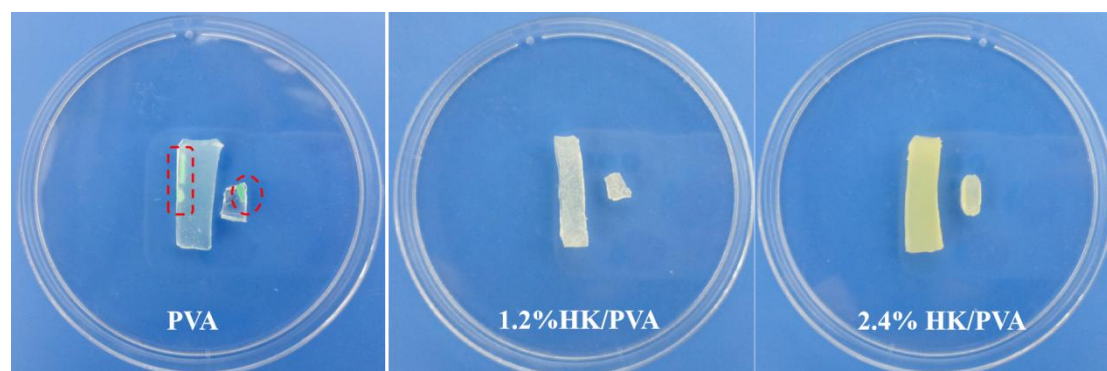


图 3-11 1.2 %、2.4 % HK/PVA 及 PVA 水凝胶室温下放置 10 天的光学图像

Fig. 3-11 Optical images of 1.2 %, 2.4 % HK/PVA and PVA hydrogel at room temperature for 10 days

3.3.7 角蛋白水凝胶的机理分析

图 3-12 为 PVA 水凝胶的合成示意图,利用聚合物 PVA 的氢键相互作用通过冻融法形成化学交联使 PVA 链结晶形成水凝胶传感器的骨架^[145],为水凝胶传感器的拉伸性能提供结构基础,同时水溶性角蛋白作为增强剂引入 PVA 水凝胶体系中,PVA 氢键与水溶性角蛋白中存在的活性基团 COO-产生分子与分子间的范德华力^[135],形成大量的氢键,辅助 PVA 链互穿网络结构的构筑,赋予了 PVA 水凝胶较高的拉伸性能,也为高导电性提供导电通道^[146],此外,钙离子作为导电离子与 PVA 和水溶性角蛋白 PVA 链中运行形成多个配位键^[137],在 PVA 链中运行,为水凝胶传感器对人体运动的监测提供优异的导电性能。值得注意的是,角蛋白/PVA 水凝胶传感器还表现出优异的耐用性、稳定性、易储存及可回收等,为可穿戴传感器的应用提供功能支持。

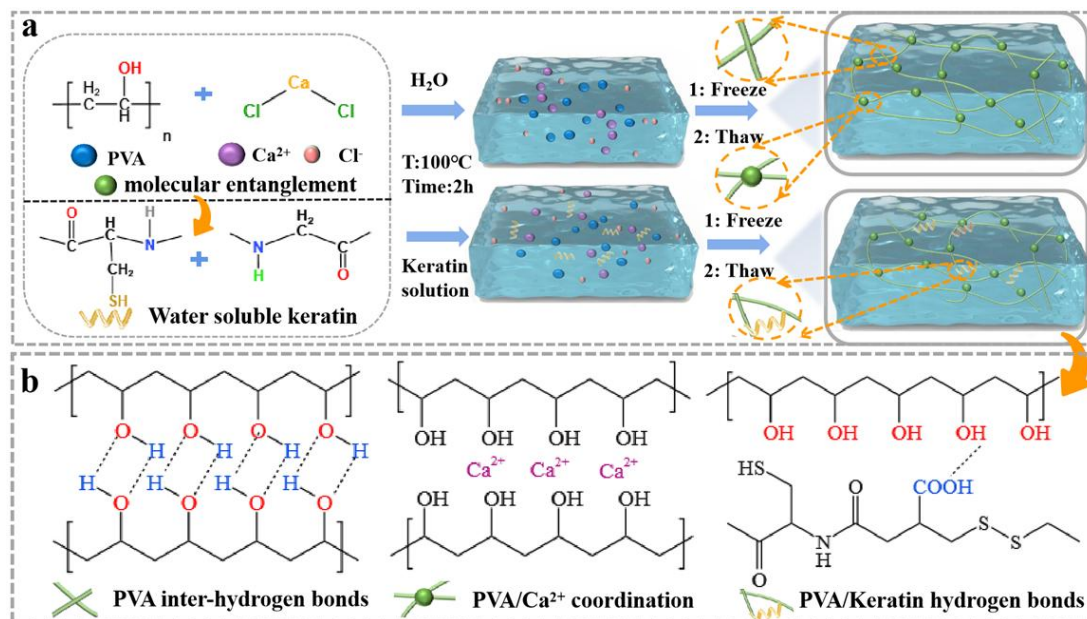


图 3-12 角蛋白水凝胶合成机理图

Fig. 3-12 Diagram of keratin hydrogel synthesis mechanism

3.4 本章小结

本章采用一步冻融法,将水溶性羽绒角蛋白引入 PVA 水凝胶基质中,制备出一种具备导电性能和拉伸性能双提升的可穿戴传感器。系统测试制备角蛋白凝胶的微观结构、化学形态、力学性能、导电性能等指标,最后分析了不同浓度的羽绒蛋白对羽绒角蛋白水凝胶性能的影响规律,探明相关作用机制,得到以下结论:。

(1) 引入 2.4 %的水溶性羽绒角蛋白的 PVA 水凝胶具有较高的应力(270 kPa_~和韧性(781 kJ/m³), 是未添加水溶性羽绒的 PVA 水凝胶的 2.50 和 5.1 倍, 且在应变 60 %下循环 50 次后仍保持优异的力学性能, 与皮肤的力学性能相匹配, 保证了穿着的舒适性及稳定性。

(2) 水溶性角蛋白增强了 PVA 链互穿网络结构, 为高导电性提供导电通道, 促使钙离子在水溶性羽绒角蛋白/PVA 链中高速运行, PVA 水凝胶导电率从 0.14 S/m 提升至 0.25 S/m, 为水凝胶传感器对人体运动的监测提供优异的导电性能, 能够监测和识别大幅度运动和全身微小运动的生理信号。且角蛋白/PVA 水凝胶的拉伸性能及导电性能远超前文献报道的水凝胶材料, 为制备稳定、环保和易储存的可穿戴传感器提供新思路。

第 4 章 增强型羽绒角蛋白复合气凝胶的制备与性能分析

4.1 引言

气凝胶是一种呈现多孔状结构的固体物质^[147]，因其具有密度低、孔洞率高、比表面积大、导热系数低等特性而被广泛应用于保温隔热材料的制备。目前，被用于气凝胶的材料众多，其中角蛋白作为一种天然高分子在气凝胶的制备中受到广泛应用。然而，大多数纯角蛋白气凝胶存在一些问题，如力学性能较差、耐热性不佳等，这些问题限制了气凝胶在实际应用中的进一步发展。为了解决这些问题，许多学者为角蛋白水凝胶的力学性能和耐热性能提升做出努力，Mingze Sun^[27]等采用粘土和聚乙烯醇共同配合，实现角蛋白气凝胶耐热性能的提升，但此类方法制备的角蛋白复合气凝胶材料脆性较强、耐久性较差，易受外力破坏或压缩，无法满足角蛋白气凝胶作为保温隔热材料在实际中的应用。本章将角蛋白和丝素蛋白溶液共混制备性能可调的生物相容性角蛋白/丝素共混气凝胶材料^[147]。旨在通过制备增强型羽绒角蛋白复合气凝胶，并对其性能进行分析，为复合生物质气凝胶材料的研究和应用提供新的思路和方法，并为羽绒角蛋白的合理利用提供科学依据。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料与化学试剂

蚕生丝，安徽青阳县三方丝绸有限公司；鸭绒，由安徽古麒绒材股份有限公司提供；本章实验中所用的主要化学试剂见表 4-1 所示：

表 4-1 实验主要的化学试剂

Table 4-1 Main chemical reagents in the experiment

名称	规格	生产厂家
尿素	分析纯	上海阿拉丁试剂有限公司
盐酸胍	分析纯	上海阿拉丁试剂有限公司
碳酸钠	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司

4.2.2 实验设备

本章实验所用的主要设备见表 4-2 所示:

表 4-2 实验设备

Table 4-2 Experiment equipment

设备名称	设备型号	生产厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-01S	上海秋佐科学仪器有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
真空冷冻干燥机	LGJ- 10	北京松源华兴科技发展有限公司
万能材料试验机	Intron 5543	美国英斯特朗公司
导热系数仪	Hot Disk TPS 2500S	瑞典 Hot Disk 公司
红外热成像仪	2500S A320	美国菲力尔公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海金三发科学仪器有限公司
红外热成像仪	UTi260A 型	中国优利德科技股份有限公司

4.2.3 丝素蛋白溶液的制备

碳酸钠脱胶:选取质量为 20 g 的生丝作为原料。将生丝放入质量分数为 5 % 的碳酸钠溶液中,此时需要注意的是,溶液的浴比需保持在 50 : 1。随后,将溶液缓慢加热至 100 °C,并在这一温度下进行 60 mim 的脱胶处理。脱胶完成后,采用去离子水对脱胶蚕丝进行充分洗涤,直至洗涤过的蚕丝不再有滑腻感后,将洗涤过的蚕丝在 45 °C 的环境下进行烘干,直至达到恒重。最后,为保持蚕丝的品质,需要将其避光保存。

尿素/盐酸胍低共熔溶剂提取丝素蛋白:将 60.06 g 的尿素和 47.76 g 的盐酸胍以 2:1 的摩尔比混合,然后将此混合物放入 250 ml 的锥形瓶中。并将锥形瓶密封,置于 100 °C 的油浴锅中加热搅拌 24 h,直至混合物完全溶解,形成澄清透明的溶液。将脱胶蚕丝纤维浸入重量比为 1 : 100 的尿素/盐酸胍低共熔溶剂中,通过磁力搅拌使混合物在 100 °C 下溶成浆糊状。随后,使用去离子水对混合溶液进行过滤洗涤,直至滤液的电导率低于 20 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。最后,将得到的丝素蛋白溶液

重新分散至去离子水中，制成浓度约为 $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的丝素蛋白溶液，以备后续实验使用。

4.2.4 羽绒角蛋白复合气凝胶的制备

将 3.1.3 步骤中制备的非水溶性角蛋白稀释至 $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的浓度(图 4-1 a)，并与相同浓度的丝素溶液按照 20 : 0、19 : 1、18 : 2、17 : 3、16 : 4 的质量比进行混合(简称: FK aerogel-1、2、3、4、5)。混合后的溶液在磁力搅拌器上以 300 r/min 的转速搅拌 30 min，以确保两种物质充分融合。然后，向混合溶液中加入质量分数为 10 % 的 2 % 海藻酸钠溶液，作为凝胶剂，使溶液更具稳定性。在搅拌均匀后，利用移液枪迅速取出 10 mL 混合溶液至固定模具中，完成取样。取样完成后，将模具迅速放入超低温冰箱进行冷冻 24 小时，以使混合溶液凝固。冷冻后，将模具取出并放入冷冻干燥机中，在 $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温条件下，真空度小于 10 Pa 的环境中干燥 48 h。经过这一过程，最终获得丝素/角蛋白复合气凝胶材料(图 4-1 b)。

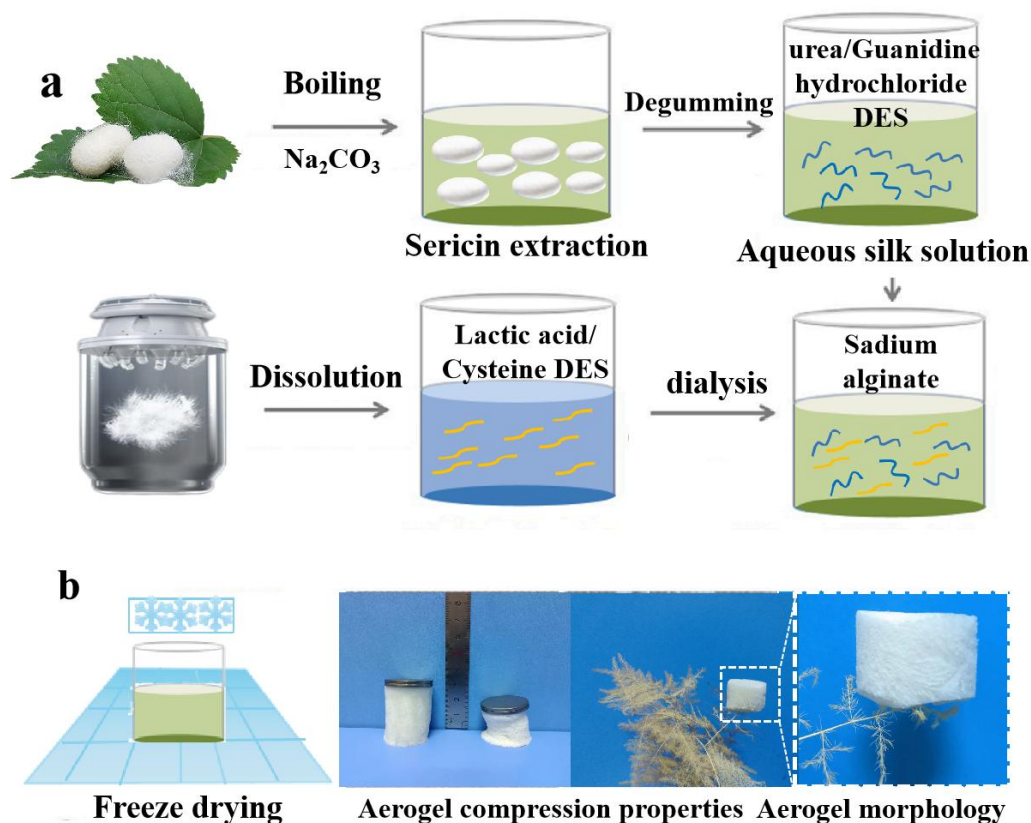


图 4-1 (a) DES 提取蛋白的实验流程图; (b)复合气凝胶的实验制备流程模拟图

Fig. 4-1 (a)Experimental flow chart of DES protein extraction; (b)The simulation test of composite aerogel was prepared

4.2.5 测试与表征

4.2.5.1 密度和孔隙率测试

将丝素/角蛋白复合气凝胶制成圆柱体,采用数显卡尺和分析天平对气凝胶的尺寸(长度和直径)和质量进行精确测量,测量精度分别达到 0.01 mm 和 0.01 mg。以便获得精确的数据,从而计算出复合气凝胶的密度。并在测量完尺寸和质量后,根据公式(4-1)计算出丝素/角蛋白复合气凝胶的孔隙率 P (%)。

$$P(\%) = (1 - \rho_v/\rho_s) \times 100\% \quad (4-1)$$

式中: P 为丝素/角蛋白复合气凝胶的孔隙率, %; ρ_v 为丝素/角蛋白复合气凝胶的体积密度, g/cm^3 ; ρ_s 是丝素/角蛋白的骨架密度, $1.464 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

4.2.5.2 微观形貌表征

采用扫描电子显微镜(SEM)对丝素/角蛋白复合气凝胶的微观形貌进行了深入分析。首先对丝素/角蛋白复合气凝胶样品进行了精细的镀金处理后,利用导电胶将镀金后的样品稳固在样品台上,确保在观察过程中不会发生移动。并在 5 kV 的加速电压下,使用了 S-4800 扫描电子显微镜,对丝素/角蛋白复合气凝胶 200 倍的微观形貌进行了详细观察。

4.2.5.3 力学性能测试

采用 Intron 5543 型万能材料试验机对复合气凝胶的力学性能进行测试,所有测试的气凝胶样品均为圆柱体(直径 27 mm, 高 30 mm),压缩试验的应变速率为 $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

4.2.5.4 保温隔热性能测试

选取直径 27 mm、高 30 mm 的复合气凝胶样品作为研究对象。为评估其保温隔热性能,分别将样品放置在加热板和冰块冷板上,并利用红外热成像仪捕捉样品的光热红外图像。通过对气凝胶表面与加热板之间的绝对温度差 ($|\Delta T|$) 进行计算,直观地表征气凝胶的保温隔热性能。

4.3 结果与讨论

4.3.1 羽绒角蛋白复合气凝胶的密度

气凝胶的密度和孔隙率对于评估其性能、优化制备工艺以及确定应用领域具有重要意义,这些测试结果将为气凝胶的研究和应用提供宝贵的参考数据。为此,通过测定由不同质量比角蛋白/丝素蛋白溶液制备的复合气凝胶的密度和孔隙率

来评价气凝胶的孔隙结构,结果如图 4-2 所示。由图 4-2 (a)可以看出,随着丝素蛋白的占比从 0 %提高到 20 %时,复合气凝胶的密度也相应地从 8.969 mg/cm^3 下降至 7.056 mg/cm^3 ,这是由于参与构成气凝胶结构的丝素蛋白增多,导致气凝胶结构产生更多的网状连接的缘故。与之相对应的是气凝胶的孔隙率从 92.68 %上升到了 94.24 %,孔隙率保持在 94 %以上(图 4-2 b)。图 4-2 (c~d)的插图显示,FK aerogel-5 (又称 KSA-20)具有质量轻、密度大等优势,为其在保温隔热领域的应用提供理论支撑。

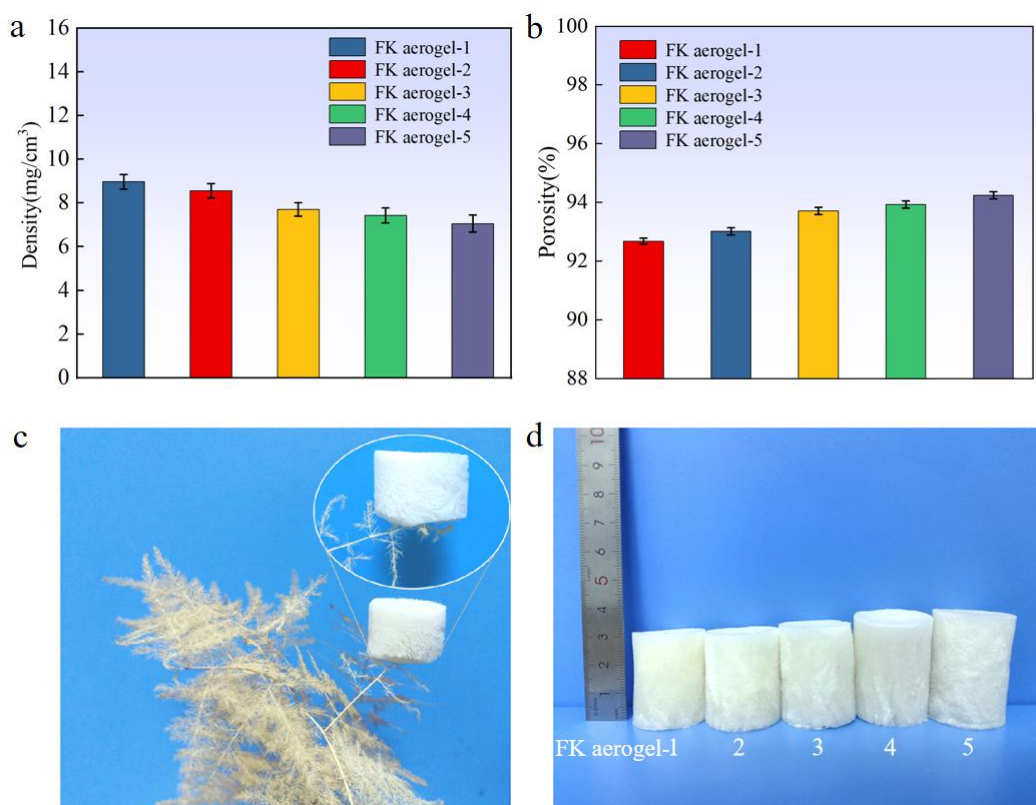


图 4-2 羽绒角蛋白复合气凝胶的密度; (a) FK aerogel-1~5 的密度; (b) FK aerogel-1~5 的孔隙率(c) FK aerogel-5 的光学图像; (d) FK aerogel-1~5 的对比图像;

Fig. 4-2 Density of down keratin complex aerogel; (a) The density of FK aerogel-1~5; (b) The porosity of FK aerogel-1~5; (c) Optical image of FK aerogel-5; (d) Comparative image of FK aerogel-1~5;

4.3.2 羽绒角蛋白复合气凝胶的力学性能分析

图 4-3 (a)为羽绒角蛋白复合气凝胶的压缩应力-应变曲线。曲线呈现了三个不同的变形阶段: 1)孔壁的弹性弯曲引发了 10 %的线性弹性区域(应变<10 %); 2)应力平台的相对平坦(10 %<应变<45 %)反映了孔壁的弹性弯曲; 3)由于纤维

孔壁的致密化，应力急剧上升（应变 $>45\%$ ）。另外，丝素蛋白水溶液的比例对其力学特性产生了重大影响。随着占比的增加，最大应力和压缩模量均逐渐增加，这是由于骨架结构的比例增加所致(图 4-3 b)^[148]。当丝素蛋白水溶液达到 20 %时，在 60 %应变下，FK aerogel-5 的最大应力和压缩模量达到最大值(分别为 13.4 kPa 和 22.48 kPa)。相较于未添加丝素蛋白的纯角蛋白气凝胶（简称：FK aerogel-1），最大应力及压缩模量同比增长 172 %、170 %。与此同时，添加 20 %的丝素蛋白/角蛋白复合气凝胶的压缩强度是纯角蛋白气凝胶的压缩强度 1.35 倍（图 4-3 c）。这种优异的压缩力学性能在其他蛋白基气凝胶中是罕见的^[149-151]，与传统的纯角蛋白气凝胶的刚度和脆性形成鲜明对比。图 4-3 (d)的插图显示，FK aerogel-5 与 FK aerogel-1 在重物下，FK aerogel-1 发生明显形变，而 FK aerogel-5 具有优异的支撑力，展示出 FK aerogel-5 良好的结构稳定性、超弹性和抗疲劳性。

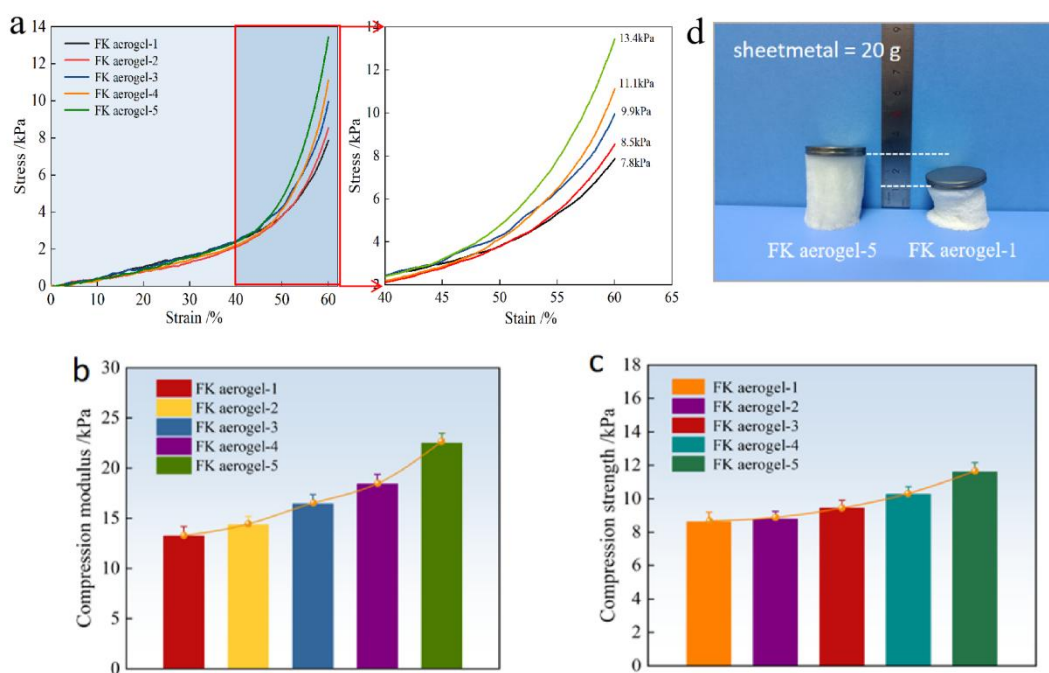


图 4-3 羽绒角蛋白气凝胶力学性能；(a) FK aerogel-1~5 的应力应变曲线；(b) FK aerogel-1~5 的压缩模量；(c) FK aerogel-1~5 的压缩强度；(d) FK aerogel-1 与 FK aerogel-5 在 20 g 金属片下的抗压对比图；

Fig. 4-3 Mechanical properties of down keratin aerogel; (a) Stress-strain curves of FK aerogel-1~5; (b) Compression modulus of FK aerogel-1~5; (c) Compressive strength of FK aerogel-1~5; (d) Comparison of FK aerogel-1 and FK aerogel-5 under a 20g metal sheet;

4.3.3 羽绒角蛋白复合气凝胶的隔热性能分析

由于羽绒角蛋白复合气凝胶具有优异的力学性能,在较大的压缩应变下仍能保持原有的组织结构,满足了对保温材料的高要求^[152]。因此,论文进一步评价了羽绒角蛋白复合气凝胶的保温隔热性能。为测试气凝胶在高温下的隔热性能,将 FK aerogel-1~5 放置在加热板上,在 30 °C 到 150 °C 下加热时拍摄热图像。并记录其表面的温度-时间曲线和热板表面的温度差($|\Delta T|$), $|\Delta T|$ 值越高,保温性能越好。如图 4-4 所示,随着丝素蛋白的增加,样品表明温度与加热板温差逐渐增大,当温度上升至 150 °C 时,FK aerogel-5 的温度差高达 101.9 °C,相较于未添加丝素蛋白 FK aerogel-1 的温差 83.9 °C,FK aerogel-5 高于 FK aerogel-1 温差 18 °C,综上所述,丝素蛋白的添加有利于羽绒角蛋白复合气凝胶的隔热性能的改善。

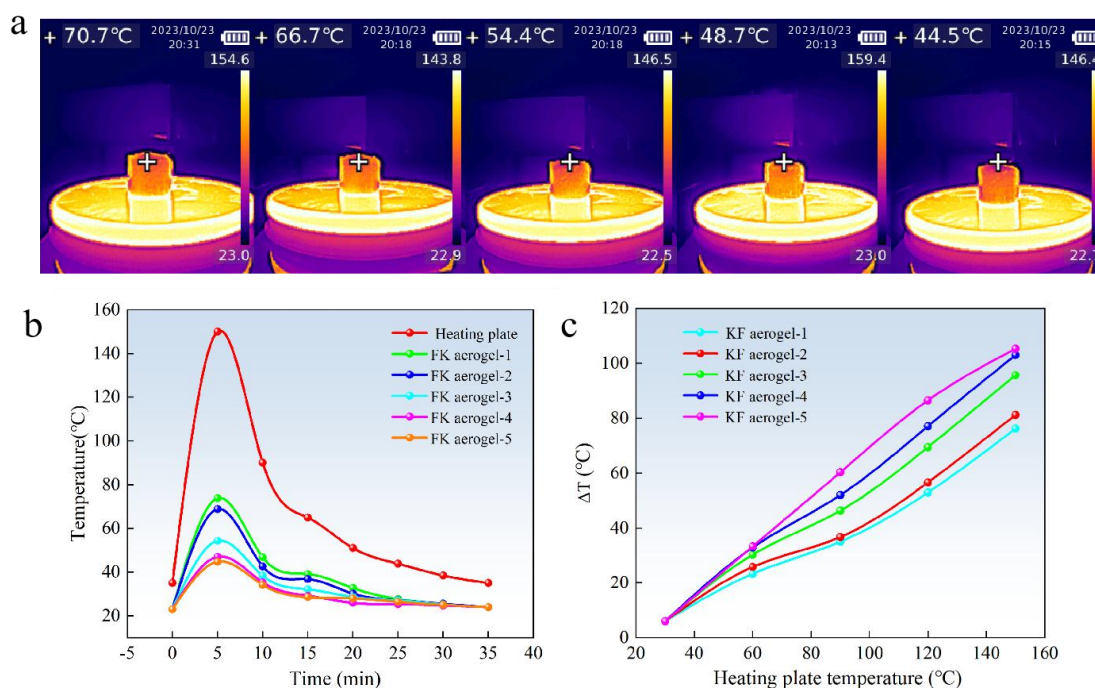


图 4-4 羽绒角蛋白气凝胶隔热性; (a) FK aerogel-1~5 在 150 °C 热板时的热成像; (b) FK aerogel-1~5 表面的温度-时间曲线; (c) 热板表面与 FK aerogel-1~5 表面的温度差

Fig. 4-4 Heat insulation of down keratin aerogel; (a) Optical image of FK aerogel-1~5 at 150°C hot plate; (b) Temperature-time curve of FK aerogel-1~5 surface; (c) The temperature difference between the hot plate surface and the FK aerogel-1~5 surface

测试气凝胶在寒冷环境下的保温性能,将羽绒角蛋白复合气凝胶静置在寒冷冰块表面 5 min (表面温度约 0 °C),并拍摄热图像。同时计算了羽绒角蛋白复合气凝胶冰块表面对应的绝对温差($|\Delta T|$)。 $|\Delta T|$ 值越高,保温性能越好。如图 4-5 所

示,当复合气凝胶静止冰块 5 min 后,随着丝素蛋白的增加,样品表明温度与冰块温差逐渐增大,FK aerogel-5 的温度差高达 21.4 °C,相较于未添加丝素蛋白 FK aerogel-1 的温差 16.6 °C,FK aerogel-5 是 FK aerogel-1 温差的 1.29 倍,综上所述,丝素蛋白的添加有利于羽绒角蛋白复合气凝胶的保温隔热性能的改善。

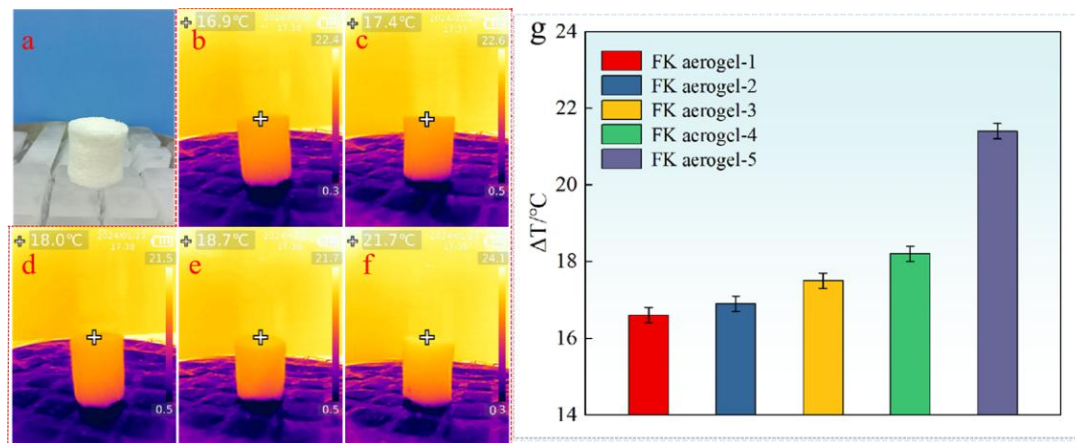


图 4-5 羽绒角蛋白气凝胶保温性; (a) FK aerogel-1~5 在 0 °C 冷板时的光学图像; (b~f) FK aerogel-1~5 在 0 °C 冷板时的热成像; (g) 冷板板表面与 FK aerogel-1~5 表面的温度差

Fig. 4-5 Down keratin aerogel insulation; (a) Optical diagram of FK aerogel-1~5 cooling plate at 0 °C; (b~f) Temperature-time curve of FK aerogel-1~5 surface; (d) The temperature difference between the cold plate surface and the FK aerogel-1~5 surface

4.3.4 羽绒角蛋白复合气凝胶的微观形貌

图 4-6 (a~e) 为不同丝素/角蛋白占比的复合气凝胶放大 200 倍的微观形貌对比图,由图可知,丝素蛋白浓度对角蛋白复合材料结构有显著影响。随着丝素蛋白占比逐渐提高,羽绒角蛋白复合气凝胶的孔径逐渐减小。这是因为由于丝素蛋白的构象比羽绒角蛋白更易转变,这使得体系的粘度增长更快。在低温冷冻的过程中,水分子不易形成大的冰晶结构,因此,在冷冻干燥去除冰晶后,材料内部的孔隙会变小^[147]。因此,可以通过调整丝素溶液的浓度来有效地控制角蛋白复合气凝胶的孔径大小,以满足不同的孔径分布需求。羽绒复合角蛋白气凝胶是角蛋白/丝素混合体系在冷冻后经过真空干燥的产物,在真空干燥过程中,水分的升华和负压的共同作用使得复合材料形成了多孔结构^[147]。图 4-6 (f) 揭示了角蛋白浓度和角蛋白复合气凝胶孔径之间的相互作用。当角蛋白浓度降低时,角蛋白复合气凝胶的孔径会持续减少,而其密度会相应提升。这主要归因于角蛋白浓度的降低会导致分子之间的距离减少,形成一个无序的、相互交错的链状结构,形

成一个连续的溶液相。在冷却的过程中，这个连续的溶液相会形成冰核，而在单位体积内，冰核的数目会对多孔复合材料的孔径大小造成直接的影响。随着冰核的增加，经过冷冻干燥制备的多孔复合物的孔隙率也会相应提高。

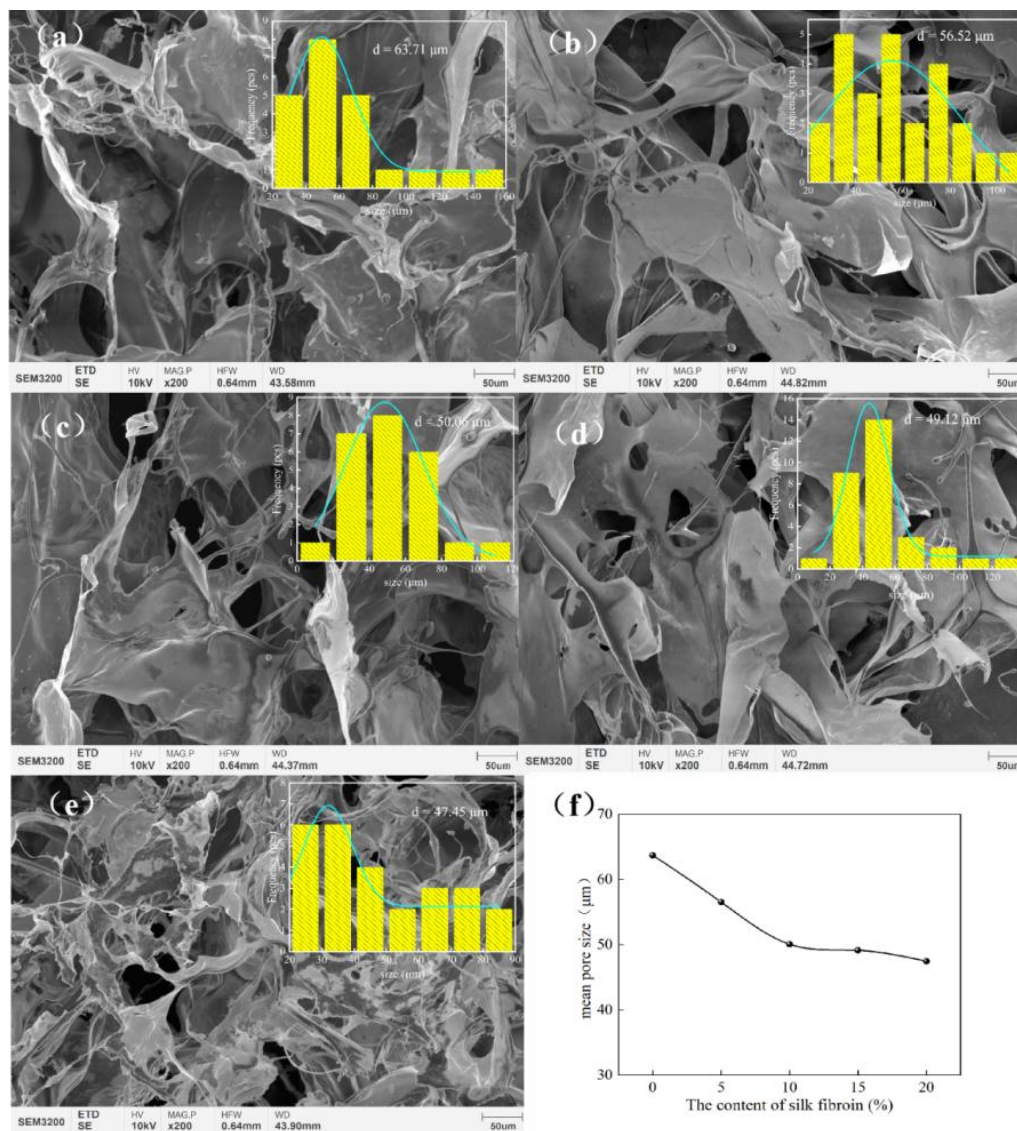


图 4-6 羽绒角蛋白气凝胶微观形貌图(a)~(e)FK aerogel-1~5 的 SEM 图像; (f)FK aerogel-1~5 的平均孔径

Fig. 4-6 Micromorphology of down keratin aerogel; (a)~(e) SEM images of FK aerogel-1~5; (f) Average aperture of FK aerogel-1~5

4.4 本章小结

本章以不同配比的角蛋白/丝素溶液为前驱体溶液，采用冷冻诱导和真空干燥法制备了羽绒角蛋白复合气凝胶，测试表征了羽绒角蛋白复合气凝胶的密度与孔

隙率和微观形貌，同时系统分析了羽绒角蛋白复合气凝胶的力学性能，最后研究了羽绒角蛋白复合气凝胶的保温隔热性能，得到以下结论：

(1) 随着丝素蛋白的增加，丝素/角蛋白复合气凝胶成型效果逐渐变好，当丝素蛋白含量达到 20 % 时，具有较高的孔隙率(94.24 %)和较低的密度(7.056 mg/cm^3)，气凝胶呈现出丰富的多孔胞腔结构，其主要原因是含有大量的 β -sheet 且结构相对稳定的丝素蛋白微-纳原纤加入羽绒角蛋白中，大分子的运动使得角蛋白与丝素蛋白微-纳原纤的疏水段之间更容易形成氢键，羽绒角蛋白的分子链附着在丝素蛋白分子链上。从而更有可能形成更稳定的复合多尺度微-纳米原纤穿插结构。与纯丝素蛋白微-纳原纤气凝胶相比，复合气凝胶具有更密集的孔径和更好的连通性，当蛋白质含量相似时，丝素蛋白微-纳原纤的减少使内部空间增加，从而增加了孔隙。

(2) 对由不同配比的丝素/角蛋白水溶液制备的气凝胶进行了压缩性能测试，在压缩应变为 60 % 时，FK aerogel-5 的性能最好，FK aerogel-5 的最大应力和压缩模量达到最大值(分别为 13.4 kPa 和 22.48 kPa)；表明丝素蛋白的增加，有利于实现增强型羽绒角蛋白复合气凝胶的构筑。

第5章 总结与展望

5.1 总结

论文基于 Lac/lcy DES 的溶解特性，从羽绒中提取再生角蛋白，并对其进行功能化改性，赋予其特殊性能，拓展其再生角蛋白应用场景，研究的具体结果如下：

Lac/lcy DES 作为羽绒角蛋白的溶解再生体系，其一次溶解率达到了 100 %。在此基础上，我们对溶解后的蛋白进行了分析。研究发现，溶解提取的蛋白主要为分子量小于 6 522 的小分子蛋白、多肽和寡肽组分。这些蛋白具有 α -螺旋和 β -折叠结构，具有一定的稳定性。通过对蛋白进行红外光谱分析，发现在酰胺I带、II带、III带存在特征吸收，表明这些蛋白具有一定的结构特征。值得注意的是，这些蛋白无二硫键特征吸收。这意味着在蛋白的合成过程中，没有形成二硫键，可能影响了蛋白的稳定性。然而，这也有可能为后续的研究提供了新的方向，通过引入二硫键或其他交联方式，提高蛋白的稳定性。

水溶性羽绒角蛋白采用一步冻融法引入 PVA 水凝胶基质中，当引入 2.4 % 的水溶性羽绒角蛋白时，羽绒角蛋白混合水凝胶具有较高的应力(270 kPa_和韧性 781 kJ/m³)，是纯 PVA 水凝胶的 2.50 和 5.1 倍，且在应变 60 %下循环 50 次后仍保持优异的力学性能，与皮肤的力学性能相匹配，保证了穿着的舒适性及稳定性。水溶性角蛋白增强了 PVA 链互穿网络结构，为高导电性提供导电通道，促使钙离子在水溶性羽绒角蛋白/PVA 链中高速运行，PVA 水凝胶导电率从 0.14 S/m 提升至 0.25 S/m，为水凝胶传感器对人体运动的监测提供优异的导电性能，能够监测和识别大幅度运动和全身微小运动的生理信号。水溶性羽绒角蛋白的引入为制备稳定、环保和易储存的可穿戴传感器提供新思路。

不同配比的丝素/角蛋白溶液为前驱体溶液，采用冷冻诱导组装和真空冷冻干燥法制备了羽绒角蛋白复合气凝胶，随着丝素蛋白的增加，具有大量的 β -sheet 且结构相对稳定的丝素蛋白微-纳原纤加入羽绒角蛋白中，丝素蛋白微-纳原纤的疏水段和角蛋白之间快速形成氢键，羽绒角蛋白的分子链附着在丝素蛋白分子链上，形成稳定的复合多尺度微-纳米原纤穿插结构。造成 FK aerogel-5 具有较高的孔隙率(94.24 %)和较低的密度(7.056 mg/cm³)。在压缩应变为 60 %时，羽绒角

蛋白复合气凝胶的性能显著提升, FK aerogel-5 的最大应力和压缩模量达到最大值(分别为 13.4 kPa 和 22.48 kPa); 表明丝素蛋白的增加, 有利于实现增强型羽绒角蛋白复合气凝胶的构筑。

5.2 展望

本论文针对废弃羽绒产量逐年增加, 羽绒产业在环境污染和资源浪费方面存在的诸多问题, 提出了一种绿色、高效、经济、环保的羽绒溶解再生方法, 利用 Lac/lcy DES 提取再生羽绒角蛋白, 探究 Lac/lcy DES 提取工艺对再生羽绒角蛋白的微观结构和性质的影响规律, 揭示 Lac/lcy DES 作用下羽绒角蛋白结构性质的调控机制, 实现羽绒角蛋白的可控制备; 后将制备的羽绒角蛋白一方面用在蛋白凝胶的制备, 拓展羽绒角蛋白在可穿戴传感器领域的应用; 另一方面用于制备角蛋白气凝胶材料, 探究其作为保温隔热材料的应用潜力, 虽然取得了一些研究成果。但受到时间和条件的限制, 仍有一些工作需要进一步深入研究, 具体如下:

(1) 本论文采用的 Lac/lcy DES 提取羽绒角蛋白的条件依旧限制了该 DES 的应用, 不能满足大规模、产业化的应用, 因此需要进一步探究不同体系的 DES, 并充分利用 DES 的可重复使用性能。

(2) 需要进一步研究角蛋白水凝胶的其他功能性, 如生物相容性等, 发掘其更多领域中的应用可能性

(3) 通过功能组分的修饰、改性仍是获得功能性角蛋白气凝胶的研究趋势, 如何利用绿色材料、绿色方法制备多功能气凝胶材料还具有深入挖掘的潜力。

参考文献

- [1] Yang S, Wang Y, Xin B. Composite Wadding of Down Fibers Encapsulated in Fabrics [J]. *Materials*, 2022, 15(8): 2825.
- [2] Guan L-Y, Shi M-W, Long J-J. A novel and green method for recycling of waste feather for down via flash explosion with supercritical carbon dioxide [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 870: 162044.
- [3] Quaglia L, Rocchi A, Santonico R, et al. Searching for an eco-friendly gas mixture for the ALICE Resistive Plate Chambers; proceedings of the 10th Annual Conference on Large Hadron Collider Physics [C]. Sissa Medialab Srl, 2022, DIO: arxiv-2209.02020.
- [4] 朱昌昊, 刘从九. 如何促进六安市羽绒产业高质量发展 [J]. *中国纤检*, 2023, (03): 32-34.
- [5] Yan R-R, Gong J-S, Su C, et al. Preparation and applications of keratin biomaterials from natural keratin wastes [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2022, 106(7): 2349-2366..
- [6] Yu W-d, Du Z, Liu H, et al. Fractal structure and hydration-driven shape memory of duck down in the dry-wet state [J]. *Textile Research Journal*, 2022, 92(9-10): 1444-1453.
- [7] Senthilkumar N, Chowdhury S, Sanpui P. Extraction of keratin from keratinous wastes: current status and future directions [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2023, 25(1): 1-16.
- [8] Pulidori E, Micalizzi S, Bramanti E, et al. One-Pot Process: Microwave-Assisted Keratin Extraction and Direct Electrospinning to Obtain Keratin-Based Bioplastic [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(17): 9597.
- [9] Chilakamaray C R, Mahmood S, Saffe S N B M, et al. Extraction and application of keratin from natural resources: a review [J]. *3 Biotech*, 2021, 11(5): 1-12.
- [10] Su C, Gong J-S, Ye J-P, et al. Enzymatic Extraction of Bioactive and Self-Assembling Wool Keratin for Biomedical Applications [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2020, 20(9): 2000073.
- [11] Dillon D, Ajo A F, Hunt K E, et al. Investigation of keratinase digestion to improve steroid hormone extraction from diverse keratinous tissues [J]. *General and Comparative Endocrinology*, 2021, 309: 113795.
- [12] Alahyaribeik S, Ullah A. Methods of keratin extraction from poultry feathers and their effects on antioxidant activity of extracted keratin [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 148: 449-456.
- [13] Mattiello S, Guzzini A, Del Giudice A, et al. Physico-Chemical Characterization of Keratin from Wool and Chicken Feathers Extracted Using Refined Chemical Methods [J]. *Polymers*, 2023, 15(1): 181-186.
- [14] Zhang X, Feng Y, Yang X. Extraction of Keratin from Poultry Feathers with Choline Chloride-Oxalic Acid Deep Eutectic Solvent [J]. *Fibers and Polymers*,

- 2021, 22(12): 3326-3335.
- [15] Zhang Y, Wang S, Fang Z, et al. Molecular design and experimental study of deep eutectic solvent extraction of keratin derived from feathers [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 241: 124512.
- [16] Pepelanova I. Tunable Hydrogels: Introduction to the World of Smart Materials for Biomedical Applications [M]. *Smart Materials for Biomedical Applications*, 2021, DOI: 10.1007/10.2021.168.
- [17] Zou Y, Zhong M, Li S, et al. Flexible Wearable Strain Sensors Based on Laser-Induced Graphene for Monitoring Human Physiological Signals [J]. *Polymers*, 2023, 15(17): 3553.
- [18] Wang M, Bai J, Shao K, et al. Poly(vinyl alcohol) Hydrogels: The Old and New Functional Materials [J]. *International Journal of Polymer Science*, 2021, DOI: 10.1155/2021/2225426.
- [19] Waresindo W X, Luthfianti H R, Priyanto A, et al. Freeze-thaw hydrogel fabrication method: basic principles, synthesis parameters, properties, and biomedical applications [J]. *Materials Research Express*, 2023, 10(2): 024003.
- [20] Wang C, Shen Z, Hu P, et al. Facile fabrication and characterization of high-performance Borax-PVA hydrogel [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2022, 101(1): 103-113.
- [21] Zhao D, Nuntanaranont T, Thuaksubun N, et al. Osteo-conductive hydrogel scaffolds of poly(vinylalcohol) with silk fibroin particles for bone augmentation: Structural formation and in vitro testing [J]. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 2021, 36(6): 481-496.
- [22] Zhao L, Sun X, Wang X, et al. Bombyx mori is a key gene affecting silk yield [J]. *Plos One*, 2022, 17(7): e0270840.
- [23] Yetiskin B, Tavsanlı B, Okay O. Photocurable Methacrylated Silk Fibroin/Hyaluronic Acid Dual Macrocrosslinker System Generating Extracellular Matrix-Inspired Tough and Stretchable Hydrogels [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022, 307(10): 2200334.
- [24] Jadhav P S, Sarkar A, Pasupathy S, et al. Biogenic Straw Aerogel Thermal Insulation Materials [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25(13): 2300037.
- [25] Betz M, Garcia-Gonzalez C A, Subrahmanyam R P, et al. Preparation of novel whey protein-based aerogels as drug carriers for life science applications [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2012, 72: 111-119.
- [26] Lovskaya D, Menshutina N. Alginate-Based Aerogel Particles as Drug Delivery Systems: Investigation of the Supercritical Adsorption and In Vitro Evaluations [J]. *Materials*, 2020, 13(2): 329.
- [27] Sun M, Sun H, Hostler S, et al. Effects of feather-fiber reinforcement on poly(vinyl alcohol)/clay aerogels: Structure, property and applications [J]. *Polymer*, 2018, 137: 201-218.
- [28] Streimikiene D, Skulskis V, Balezentis T, et al. Uncertain multi-criteria sustainability assessment of green building insulation materials [J]. *Energy and Buildings*, 2020, 219: 110021.

- [29] Lyu L, Su S, Lu J, et al. Structural characteristics and sound absorption properties of different kinds of waste feather fibers [J]. *Textile Research Journal*, 2023, 93(9-10): 2138-2148.
- [30] 高晶. 羽绒纤维及其集合体结构和性能的研究 [D], 东华大学, 2006, 6-12.
- [31] 刘喜梅, 冯岑. 羽绒纤维的性能及应用进展 [J]. *现代丝绸科学与技术*, 2010, 25(05): 12-24.
- [32] 李慧皓, 齐鲁, 李俊. 氯化氧化锆修饰羽绒蛋白纤维的制备及性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46(03): 253-256.
- [33] 王丽娟, 杜劲松, 胡海萍, 等. 角蛋白生物医学应用研究进展 [J]. *高分子通报*, 2023, 36(01): 41-53.
- [34] Esparza Y, Ullah A, Wu J. Molecular mechanism and characterization of self-assembly of feather keratin gelation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 107: 290-296.
- [35] Sharma S, Gupta A, Chik S M S T, et al. Characterization of keratin microparticles from feather biomass with potent antioxidant and anticancer activities [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104: 189-196.
- [36] Tsuda Y, Nomura Y. Properties of alkaline-hydrolyzed waterfowl feather keratin [J]. *Animal Science Journal*, 2014, 85(2): 180-185.
- [37] Zhao L, Zhang N-Y, Pan Y-X, et al. Efficacy of 2-hydroxy-4-methylthiobutanoic acid compared to DL-Methionine on growth performance, carcass traits, feather growth, and redox status of Cherry Valley ducks [J]. *Poultry Science*, 2018, 97(9): 3166-3175.
- [38] 周彬, 王慧玲. 羽毛的理化结构及其应用 [J]. *山东纺织经济*, 2011, (03): 50-52.
- [39] Peng Z, Zhang J, Du G, et al. Keratin Waste Recycling Based on Microbial Degradation: Mechanisms and Prospects [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(11): 9727-9736.
- [40] Mowafi S, El-Sayed H. Production and utilization of keratin and sericin-based electro-spun nanofibers: A comprehensive review [J]. *Journal of Natural Fibers*, 2023, 20(1): 2192544.
- [41] Souza G E d Q E, Burin G R M, de Muniz G I B, et al. Valorization of feather waste in Brazil: structure, methods of extraction, and applications of feather keratin [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(14): 39558-39567.
- [42] Hinton Jr E H. Survey and critique of the literature on crosslinking agents and mechanisms as related to wool keratin [J]. *Textile Research Journal*, 1974, 44(4): 233-292.
- [43] Mora A, Pacheco A, Roberts C, et al. Refining dietary reconstruction through amino acid analysis of tendon collagen and hair keratin [J]. *Journal of Archaeological Science*, 2018, 93: 94-109.
- [44] Du W, Zhang L, Zhang C, et al. Green and Highly Efficient Wool Keratin Extraction by Microwave Induction Method [J]. *Frontiers in Materials*, 2022, 8(1): 789081.

- [45] Rodriguez-Clavel I S, Paredes-Carrera S P, Flores-Valle S O, et al. Effect of Microwave or Ultrasound Irradiation in the Extraction from Feather Keratin [J]. *Journal of Chemistry*, 2019, DOI: 10.1155/2019/1326063.
- [46] Fagbemi O D, Sithole B, Tesfaye T. Optimization of keratin protein extraction from waste chicken feathers using hybrid pre-treatment techniques [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2020, DOI: 10.1016/j.scp.2020.100267.
- [47] Ren S, Mu T, Wu W. Advances in Deep Eutectic Solvents: New Green Solvents [J]. *Processes*, 2023, 11(7): 1920.
- [48] Meenu M, Bansal V, Rana S, et al. Deep eutectic solvents (DESs) and natural deep eutectic solvents (NADESs): Designer solvents for green extraction of anthocyanin [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2023, 34: 101168.
- [49] Plotka-Wasyłka J, de la Guardia M, Andruch V, et al. Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 159: 105539.
- [50] Popovic B M, Micic N, Potkonjak A, et al. Novel extraction of polyphenols from sour cherry pomace using natural deep eutectic solvents-Ultrafast microwave-assisted NADES preparation and extraction [J]. *Food Chemistry*, 2022, 366: 130562.
- [51] Liu Y-j, Lou L, Huang Q, et al. Ultrasonic extraction and purification of scutellarin from *Erigerontis Herba* using deep eutectic solvent [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 99: 106560.
- [52] Javahershenas R. Recent advances in the application of deep eutectic solvents for the synthesis of Spiro heterocyclic scaffolds via multicomponent reactions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 385: 122398.
- [53] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. *Chemical communications*, 2003, 12(1): 70-77.
- [54] Abbott A P, Boothby D, Capper G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(29): 9142-9147.
- [55] Khajeh A, Shakourian-Fard M, Parvaneh K. Quantitative structure-property relationship for melting and freezing points of deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 321: 114744.
- [56] Stephens N M, Smith E A. Structure of Deep Eutectic Solvents (DESs): What We Know, What We Want to Know, and Why We Need to Know It [J]. *Langmuir*, 2022, 38(46): 14017-14024.
- [57] Gautam R, Kumar N, Lynam J G. Theoretical and experimental study of choline chloride-carboxylic acid deep eutectic solvents and their hydrogen bonds [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1222: 128849.
- [58] Alhadid A, Mokrushina L, Minceva M. Influence of the Molecular Structure of Constituents and Liquid Phase Non-Ideality on the Viscosity of Deep Eutectic Solvents [J]. *Molecules*, 2021, 26(14): 4208.
- [59] Ijardar S P. Deep eutectic solvents composed of tetrabutylammonium bromide and PEG: Density, speed of sound and viscosity as a function of temperature

- [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2020, 140: 105897.
- [60] Shirota H, Koyakkat M, Cao M, et al. Facile preparation of deep eutectic solvents having high electrical conductivities [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 372: 121176.
- [61] Koyakkat M, Moriyama K, Asakura S, et al. Deep eutectic solvents based on ammonium iodide and iodine possessing high electrical conductivity [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 384: 122250.
- [62] Carlesi C, Guajardo N, Schrebler R, et al. Greener gas capture in deep eutectic solvents aqueous solutions: Performance in a dynamic condition [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 240: 118240.
- [63] Turiel E, Diaz-Alvarez M, Martin-Esteban A. Natural deep eutectic solvents as sustainable alternative for the Ultrasound-Assisted extraction of triazines from agricultural soils [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 196: 109675.
- [64] Yang C, Liu Z, Li Y, et al. Electric field-catalyzed single-molecule Diels-Alder reaction dynamics [J]. *Science Advances*, 2021, 7(4): eabf0689.
- [65] Grosso C, Brigas A, de los Santos J M, et al. Natural deep eutectic solvents in the hetero-Diels-Alder approach to bis(indolyl)methanes [J]. *Monatshefte Fur Chemie*, 2019, 150(7): 1275-1288.
- [66] Le C M Q, Xuan Thang C, Tu T T K, et al. Facile covalent functionalization of carbon nanotubes via Diels-Alder reaction in deep eutectic solvents [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 450: 122-129.
- [67] 吕喜蕾, 陈旭杰, 郑丽萍, 等. 己糖二酸脱水环合制备呋喃二甲酸反应路径探究 [J] *浙江大学学报*, 2022, 49(02): 195-200.
- [68] Wang C, Zhao C, Zhang L. Highly efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in a green deep eutectic solvents system [J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2023, 136(6): 2893-2906.
- [69] Cannavacciuolo C, Pagliari S, Frigerio J, et al. Natural Deep Eutectic Solvents (NADESs) Combined with Sustainable Extraction Techniques: A Review of the Green Chemistry Approach in Food Analysis [J]. *Foods*, 2023, 12(1): 56.
- [70] Bubalo M C, Curko N, Tomasevic M, et al. Green extraction of grape skin phenolics by using deep eutectic solvents [J]. *Food Chemistry*, 2016, 200: 159-166.
- [71] Rodriguez-Juan E, Rodriguez-Romero C, Fernandez-Bolanos J, et al. Phenolic compounds from virgin olive oil obtained by natural deep eutectic solvent (NADES): effect of the extraction and recovery conditions [J]. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 2021, 58(2): 552-561.
- [72] Ozkan G. Valorization of artichoke outer petals by using ultrasound-assisted extraction and natural deep eutectic solvents (NADES) for the recovery of phenolic compounds [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2023.132-142
- [73] Lanari D, Zadra C, Negro F, et al. Influence of choline chloride-based NADES on the composition of *Myristica fragrans* Houtt [J]. *Heliyon*, 2022, DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e09531.
- [74] Li L, Liu J-Z, Luo M, et al. Efficient extraction and preparative separation of

- four main isoflavonoids from *Dalbergia odorifera* T. Chen leaves by deep eutectic solvents-based negative pressure cavitation extraction followed by macroporous resin column chromatography [J]. *Journal of Chromatography*, 2016, 1033: 40-48.
- [75] Chen Y, Yu H-Y, Li Y. Highly Efficient and Superfast Cellulose Dissolution by Green Chloride Salts and Its Dissolution Mechanism [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(50): 18446-18454.
- [76] Okwuwa C C, Adam F, Said F M, et al. Cellulose dissolution for edible biocomposites in deep eutectic solvents: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 427: 139166.
- [77] Wang D, Tang R-C. Dissolution of wool in the choline chloride/oxalic acid deep eutectic solvent [J]. *Materials Letters*, 2018, 231: 217-220.
- [78] Li D, Qi L, Yang M, et al. Switchable Deep Eutectic Solvents for Lignin Dissolution and Regeneration [J]. *Polymers*, 2023, 15(21): 4233.
- [79] Slater T S, Edwards N P, Webb S M, et al. Preservation of corneous β -proteins in Mesozoic feathers [J]. *Nature Ecology & Evolution*, 2023, 7(10): 1706.
- [80] Zhang L, Ma N, Jia X, et al. Ultra-Strong Regenerated Wool Keratin Fibers Regulating via Keratin Conformational Transition [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(44): 2301447.
- [81] Ye W, Qin M, Qiu R, et al. Keratin-based wound dressings: From waste to wealth [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 211: 183-197.
- [82] Ye X, Yuan J, Jiang Z, et al. Thiol-ene photoclick reaction: An eco-friendly and facile approach for preparation of MPEG-g-keratin biomaterial [J]. *Engineering in Life Sciences*, 2020, 20(1-2): 17-25.
- [83] Ashna M, Senthilkumar N, Sanpui P. Human Hair Keratin-Based Hydrogels in Regenerative Medicine: Current Status and Future Directions [J]. *Acs Biomaterials Science & Engineering*, 2023, 9(10): 5527-5547.
- [84] Liu J, Sun H, Peng Y, et al. Preparation and Characterization of Natural Silk Fibroin Hydrogel for Protein Drug Delivery [J]. *Molecules*, 2022, 27(11): 3418.
- [85] Tan C, Wang J, Sun B. Biopolymer-liposome hybrid systems for controlled delivery of bioactive compounds: Recent advances [J]. *Biotechnology Advances*, 2021, 48: 107727.
- [86] Zhang X, Qi L, Chen X, et al. Comparative study of alginate and type I collagen as biomaterials for cartilage stem/progenitor cells to construct tissue-engineered cartilage in vivo [J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2023, 10(2): 1057199.
- [87] Laquerbe S, Sayed J E, Lorthioir C, et al. Supramolecular Crosslinked Hydrogels: Similarities and Differences with Chemically Crosslinked Hydrogels [J]. *Macromolecules*, 2023, 56(18): 7406-7418.
- [88] Chen W, Li N, Ma Y, et al. Superstrong and Tough Hydrogel through Physical Cross-Linking and Molecular Alignment [J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20(12): 4476-4484.

- [89] Xu W G, Dong S J, Han Y P, et al. Hydrogels as Antibacterial Biomaterials [J]. *Current Pharmaceutical Design*, 2018, 24(8): 843-854.
- [90] Bai R, Chen B, Yang J, et al. Tearing a hydrogel of complex rheology [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2019, 125: 749-761.
- [91] Hu X, Sun C, Peng B, et al. Swelling property of PVA hydrogels with different concentration and specifications and its influencing factors [J]. *International Journal of Clinical and Experimental Medicine*, 2016, 9(2): 708-716.
- [92] Wang Z, Xu X, Tan R, et al. Hierarchically Structured Hydrogel Composites with Ultra-High Conductivity for Soft Electronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 3(4): 2312667.
- [93] Trang V, Xue Y, Trinh V, et al. Comparative Study of Ultrasonication-Induced and Naturally Self-Assembled Silk Fibroin-Wool Keratin Hydrogel Biomaterials [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2016, 17(9): 1497.
- [94] Rehman W U, Asim M, Hussain S, et al. Hydrogel: A Promising Material in Pharmaceutics [J]. *Current Pharmaceutical Design*, 2020, 26(45): 5892-5908.
- [95] Abasi S, Podstawczyk D A, Sherback A F, et al. Biotechnical Properties of Poly(HEMA-co-HPMA) Hydrogels Are Governed by Distribution among Water States [J]. *Acs Biomaterials Science & Engineering*, 2019, 5(10): 4994-5004.
- [96] Yi Y, Fu Y, Wang Y, et al. Lanthanum/iron co-modified biochar for highly efficient adsorption of low-concentration phosphate from aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 111876.
- [97] Malakooti S, Zhao E, Tsao N, et al. Synthesis of aerogel foams through a pressurized sol-gel method [J]. *Polymer*, 2020, 208: 122925.
- [98] Sonu S S, Rai N, Chauhan I. Multifunctional Aerogels: A comprehensive review on types, synthesis and applications of aerogels [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2023, 105(2): 324-336.
- [99] Kim S Y, Park B J, Lee Y, et al. Human hair keratin-based hydrogels as dynamic matrices for facilitating wound healing [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 73: 142-151.
- [100] Sivaraman D, Siqueira G, Maurya A K, et al. Superinsulating nanocellulose aerogels: Effect of density and nanofiber alignment [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 292: 119675.
- [101] Zhu X, Hope-Weeks L J, Baghi R, et al. Enhanced compressive strength of carbon aerogels with low density and high specific surface areas [J]. *Journal of Porous Materials*, 2022, 29(4): 1279-1285.
- [102] Frindy S, Primo A, Ennajih H, et al. Chitosan-graphene oxide films and CO₂-dried porous aerogel microspheres: Interfacial interplay and stability [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 167: 297-305.
- [103] Goodarzi B V, Bahramian A R. Applying machine learning for predicting thermal conductivity coefficient of polymeric aerogels [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(11): 6227-6238.
- [104] Angelopoulou P, Vrettos K, Georgakilas V, et al. Graphene Aerogel Modified

- Carbon Paper as Anode for Lithium-Ion Batteries [J]. *Chemistryselect*, 2020, 5(9): 2719-2724.
- [105] Li Q-F, He Y, Wang R-M. A facile extraction of keratin from pig hair and its properties [J]. *Biologia*, 2019, 74(5): 563-571.
- [106] 李长龙, 汤立洋, 王宗乾, 等. 不同体系下羽毛绒的溶解性能及光谱特性 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(04): 27-31.
- [107] 成洪业, 漆志文. 低共熔溶剂用于萃取分离的研究进展 [J]. *化工进展*, 2020, 39(12): 4896-4907.
- [108] Tan X, Zhao W, Mu T. Controllable exfoliation of natural silk fibers into nanofibrils by protein denaturant deep eutectic solvent: nanofibrous strategy for multifunctional membranes [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(15): 3625-3633.
- [109] Hahn L, Zorn T, Kehrein J, et al. Unraveling an Alternative Mechanism in Polymer Self-Assemblies: An Order-Order Transition with Unusual Molecular Interactions between Hydrophilic and Hydrophobic Polymer Blocks [J]. *Acs Nano*, 2023, 17(7): 6932-6942.
- [110] Okoro O V, Jafari H, Hobbi P, et al. Enhanced keratin extraction from wool waste using a deep eutectic solvent [J]. *Chemical Papers*, 2022, 76(5): 2637-2648.
- [111] Eslahi N, Dadashian F, Nejad N H. An investigation on keratin extraction from wool and feather waste by enzymatic hydrolysis [J]. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 2013, 43(7): 624-648.
- [112] Tripathi N, Katiyar V. Lactic acid oligomer (OLLA) grafted gum arabic based green adhesive for structural applications [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 120: 711-720.
- [113] Ibrayev N, Dzhanabekova R, Seliverstova E, et al. Optical properties of N- and S-doped carbon dots based on citric acid and L-cysteine [J]. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2022, 30(1): 22-26.
- [114] Feroz S, Muhammad N, Dias G, et al. Extraction of keratin from sheep wool fibres using aqueous ionic liquids assisted probe sonication technology [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 350: 118595.
- [115] Yang G, Yao Y, Wang X. Comparative study of keratine and keratose based composite nanofibers for biomedical applications [J]. *Materials Science & Engineering*, 2018, 83: 1-8.
- [116] Wang D, Yang X-H, Tang R-C, et al. Extraction of Keratin from Rabbit Hair by a Deep Eutectic Solvent and Its Characterization [J]. *Polymers*, 2018, 10(9): 993-911.
- [117] 付学忠, 刘琳, 姚菊明, 等. 羊毛角蛋白的提取工艺及其特性表征 [J]. *浙江理工大学学报*, 2012, 29(02): 160-163.
- [118] Shavandi A, Jafari H, Zago E, et al. A sustainable solvent based on lactic acid and l-cysteine for the regeneration of keratin from waste wool [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(3): 1171-1174.
- [119] 王宗乾, 杨海伟, 王邓峰, 等. 脱胶对蚕丝纤维的溶解及丝素蛋白性能的影响 [J]. *纺织学报*, 2018, 39(04): 69-76.

- [120] Maiuolo L, Algieri V, Olivito F, et al. Recent Developments on 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions by Catalysis in Green Solvents [J]. *Catalysts*, 2020, 10(1): 12293-12307.
- [121] Schmidt B V K J. Multicompartment Hydrogels [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2022, 43(7): 2100895.
- [122] Wu Z, Yang X, Wu J. Conductive Hydrogel- and Organohydrogel-Based Stretchable Sensors [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(2): 2128-2144.
- [123] Yang Y, Yang Y, Cao Y, et al. Anti-freezing, resilient and tough hydrogels for sensitive and large-range strain and pressure sensors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126431.
- [124] Zhou Y, Wan C, Yang Y, et al. Highly Stretchable, Elastic, and Ionic Conductive Hydrogel for Artificial Soft Electronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(1): 1806220.
- [125] Zhao L, Zhao J, Zhang F, et al. Highly Stretchable, Adhesive, and Self-Healing Silk Fibroin-Doped Hydrogels for Wearable Sensors [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2021, 10(14): 2002083.
- [126] Adelnia H, Ensandoost R, Moonshi S S, et al. Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future [J]. *European Polymer Journal*, 2022, 164: 110974.
- [127] Xu K, Tang L, Zhang Y, et al. Study on the Microscopic Network Model of PVA Hydrogel Based on the Tensile Behavior [J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2019, 32(5): 663-674.
- [128] Guan S, Xu C, Dong X, et al. A highly tough, fatigue-resistant, low hysteresis hybrid hydrogel with a hierarchical cross-linked structure for wearable strain sensors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(28): 15404-15415.
- [129] Li X, Wang J, Lin Y, et al. High-strength, biocompatible and multifunctional hydrogel sensor based on dual physically cross-linked network [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 635: 128091.
- [130] 卜凡, 应丽丽, 李长龙, 等. 羽绒在乳酸/半胱氨酸低共熔溶剂中的溶解行为及其机制 [J]. *纺织学报*, 2023, 44(10): 24-30.
- [131] Luo C, Guo A, Zhao Y, et al. A high strength, low friction, and biocompatible hydrogel from PVA, chitosan and sodium alginate for articular cartilage [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 286: 119268.
- [132] Huang X, Ao X, Yang L, et al. One-Pot Freezing-Thawing Preparation of Hydroxyethyl Cellulose Reinforced Polyvinyl Alcohol Based Ionic Hydrogel [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2023, 231(1): 106-114.
- [133] Koshut W J, Smoot D, Rummel C, et al. Tensile Fatigue of Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels with Bio-Friendly Toughening Agents [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(8): 1900784.
- [134] Wang Q, Li Y, Lin Y, et al. A Generic Strategy to Create Mechanically Interlocked Nanocomposite/Hydrogel Hybrid Electrodes for Epidermal Electronics [J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 16(1): 87.
- [135] Low Z W K, Li Z, Owh C, et al. Using Artificial Skin Devices as Skin

- Replacements: Insights into Superficial Treatment [J]. *Small*, 2019, 15(9): 1805453.
- [136] Han L, Zhou Q, Chen D, et al. Flexible sensitive hydrogel sensor with self-powered capability [J]. *Colloids and Surfaces*, 2022, 639: 128381.
- [137] Guo Y, Bae J, Fang Z, et al. Hydrogels and Hydrogel-Derived Materials for Energy and Water Sustainability [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(15): 7642-7707.
- [138] Zhao B, Chen Q, Da G, et al. A highly stretchable and anti-freezing silk-based conductive hydrogel for application as a self-adhesive and transparent ionotronic skin [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(28): 8955-8965.
- [139] Jin X, Jiang H, Qiao F, et al. Fabrication of alginate-P(SBMA-co-AAm) hydrogels with ultrastretchability, strain sensitivity, self-adhesiveness, biocompatibility, and self-cleaning function for strain sensors [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(3): 49697.
- [140] Li X, Li X, Yan M, et al. Chitosan-based transparent and conductive hydrogel with highly stretchable, adhesive and self-healing as skin-like sensor [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242: 49697.
- [141] Cheng K, Zou L, Chang B, et al. Mechanically robust and conductive poly(acrylamide) nanocomposite hydrogel by the synergistic effect of vinyl hybrid silica nanoparticle and polypyrrole for human motion sensing [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(4): 2834-2846.
- [142] Kang B, Gao M, Zhao R, et al. Multi-environmentally stable and underwater adhesive DNA ionogels enabling flexible strain sensor [J]. *Polymer*, 2023, 272: 125844.
- [143] Jia Z, Li G, Wang J, et al. Polypyrrole/PU hybrid hydrogels: electrically conductive and fast self-healing for potential applications in body-monitor sensors [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(16): 7321-7331.
- [144] Zhan T Y, Wang S, Guo Z Y, et al. Preparation and application of a stretchable, conductive and temperature-sensitive dual-network nanocomposite hydrogel [J]. *Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry*, 2022, 59(1): 72-82.
- [145] Pan S, Zhang F, Cai P, et al. Mechanically Interlocked Hydrogel-Elastomer Hybrids for On-Skin Electronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(29): 1909540.
- [146] Zhou Z, Sun W, Lv C, et al. Ultra-stretchable, antifreezing, and self-healing ZnO nanofluid-based hydrogels for triboelectric nanogenerators and self-powered biosensors [J]. *European Polymer Journal*, 2023, 200: 112500.
- [147] Pu Y, Qiang T, Li G, et al. Efficient adsorption of low-concentration uranium from aqueous solutions by biomass composite aerogel [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 259: 115053.
- [148] Liu Z, Lyu J, Fang D, et al. Nanofibrous Kevlar Aerogel Threads for Thermal Insulation in Harsh Environments [J]. *Acs Nano*, 2019, 13(5): 5703-5711.
- [149] Yang H, Wang Z, Wang M, et al. Structure and properties of silk fibroin aerogels prepared by non-alkali degumming process [J]. *Polymer*, 2020, 192:

122298.

- [150] Wang Z, Yang H, Li Y, et al. Robust Silk Fibroin/Graphene Oxide Aerogel Fiber for Radiative Heating Textiles [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13): 15726-15736.
- [151] Marin M A, Mallepally R R, McHugh M A. Silk fibroin aerogels for drug delivery applications [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2014, 91: 84-89.
- [152] An L, Wang J, Petit D, et al. An all-ceramic, anisotropic, and flexible aerogel insulation material [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(5): 3828-3835.

攻读学位期间发表的论文目录

发表的论文

1. **Bu F**, Yang H, Jiang S, et al. Enhanced polyvinyl alcohol ionic conductive hydrogel with feather keratin extracted via deep eutectic solvent for wearable strain sensor [J]. Polymer, 2024, 299: 126950.
2. 卜凡,应丽丽,李长龙等.羽绒在乳酸/半胱氨酸低共熔溶剂中的溶解行为及其机制[J].纺织学报,2023,44(10):24-30.
3. 卜凡,郭明明,张蕙等.冻融循环老化对PE@桉木粉复合材料性能的影响[J].安徽工程大学学报,2023,38(05):73-78.

授权发明专利

1. 王宗乾;卜凡;刘凡;万颖萍;李长龙 一种羽绒燃烧性能的测试评价方法及其设备 (ZL 2022 1 0221506.X, 已授权)
2. 王宗乾;杨海伟;杨其亮;卜凡;李长龙;刘志;郑嫚嫚 黄江胜 一种多功能生物蛋白基气凝胶材料及其制备方法和应用 (ZL 2022 1 0343835.1, 已授权)

主持的省级研究生创新项目

羽毛绒在低共熔溶剂中的溶解及再生蛋白的高值化应用,安徽省先进纤维材料工程研究中心开放课题(编号:2023AFMC18)

获得的奖项荣誉

1. 挑战杯“超弹性生物蛋白基气凝胶的构筑及其多功能应用”省级 二等奖
2. 合力杯“低共熔溶剂对聚酯纤维材料的染色提升研究”省级 三等奖
3. 互联网+“SF Aerogel 气凝胶材料-最“轻”的保温材料生产商”省级 铜奖
4. 挑战杯.华安证券“超弹性蚕丝纳米纤维气凝胶的构筑及其在空气净化领域的应用”市级 一等奖
5. 专利大赛“一种仿生超疏水丝素蛋白膜及其制备方法”市级 三等奖

致 谢

岁月如梭，转瞬间三年的研究生生涯即将落下帷幕。回首这段宝贵的时光，心中涌动着无尽的感激与感慨。在此，我要向所有在研究过程中给予我帮助和支持的人表达最诚挚的谢意。

首先，我要衷心感谢我的导师王宗乾老师。王老师严谨的科研态度和不懈的奋斗精神，一直是我学术道路上的灯塔。他的每一次悉心指导都让我受益匪浅，不仅让我领略了学术的魅力，也使我明白了人生的价值。在他的引领下，我学会了如何开展科学研究，如何面对困难和挫折。王老师，您的教诲我将铭记在心，永不敢忘。同时感谢李长龙老师在我研究生生涯中的无私指导与帮助。李老师不仅在学习上给予我极大的支持，更在生活中给予我关怀和温暖。您的耐心和细心让我深感敬佩。在此，我向您表示最衷心的感谢和崇高的敬意。同时，我要感谢李林刚老师在校外实践环节给予我的指导与帮助。李老师丰富的实践经验和敏锐的行业洞察力，使我在实践中得到了宝贵的锻炼和成长。其次，感谢我的老公刘凡在研究过程中给予我的关照和支持。你的陪伴和帮助让我在困难中坚持不懈，你的鼓励和激励让我不断前行。你的优秀品质和拼搏精神一直是我学习的榜样。感谢课题组的每一位成员，是你们的关心和爱护让我感受到了家的温暖。尤其感谢郑漫漫和王心雨同学在学术和生活中给予的指导与帮助，你们的智慧和才华让我受益匪浅。感谢课题组各个老师的关心和支持，你们的付出和奉献为课题组的繁荣和发展作出了重要贡献。此外，我要感谢我的家人和朋友，是你们的默默付出和无私奉献，是我不断追求卓越的坚强后盾。同时，我要感谢实验室提供的良好科研环境和资源支持，为我的研究工作提供了坚实的保障。

在研究过程中，我遇到了许多挑战和困难。面对这些挑战，我始终保持坚定的信念和顽强的毅力，不断寻找解决问题的方法和途径。通过查阅大量文献资料、与导师和同学们深入讨论、参加学术会议等方式，我逐渐攻克了一个又一个难题。这些经历不仅锻炼了我的意志品质，也提升了我的学术能力。

最后，我要再次向所有给予我帮助和支持的人表示衷心的感谢。你们的支持和鼓励是我取得今天成果的重要动力。在未来的学术道路上，我将继续秉承这种感恩之心，勇往直前，为实现自己的梦想和追求不懈努力。

尚德敏学 · 唯实惟新

