



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109706531 A

(43)申请公布日 2019.05.03

(21)申请号 201910038109.7

(22)申请日 2019.01.16

(71)申请人 南通纺织丝绸产业技术研究院
地址 226300 江苏省南通市通州区新世纪大道266号
申请人 苏州大学

(72)发明人 徐岚 方月 李思琦

(74)专利代理机构 苏州谨和知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 32295
代理人 叶栋

(51)Int.Cl.
D01D 5/00(2006.01)
D01D 1/02(2006.01)
D01F 8/02(2006.01)

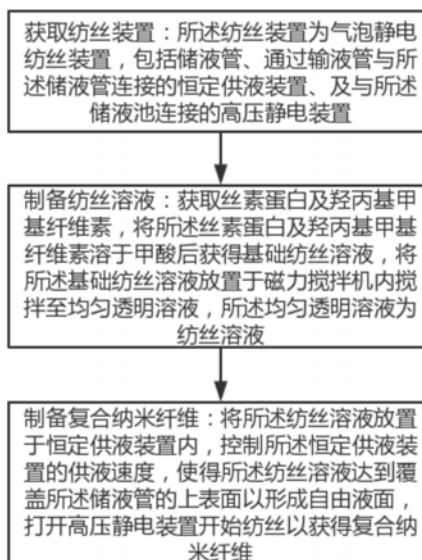
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

再生丝素蛋白/羟丙基甲基纤维素纳米纤维的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种再生丝素蛋白/羟丙基甲基纤维素纳米纤维的制备方法,包括:获取纺丝装置:纺丝装置为气泡静电纺丝装置,包括储液管、通过输液管与储液管连接的恒定供液装置、及与储液池连接的高压静电装置;制备纺丝溶液:获取丝素蛋白及羟丙基甲基纤维素,将丝素蛋白及羟丙基甲基纤维素溶于甲酸后获得基础纺丝溶液,将基础纺丝溶液放置于磁力搅拌机内搅拌至均匀透明溶液;制备复合纳米纤维:将纺丝溶液放置于恒定供液装置内,控制恒定供液装置的供液速度以在储液管的上表面形成自由液面,打开高压静电装置开始纺丝以获得纳米纤维。本发明方法步骤简单,操作方便,且能够批量制备再生丝素蛋白/羟丙基甲基纤维素纳米纤维。



1. 一种再生丝素蛋白/羟丙基甲基纤维素纳米纤维的制备方法,其特征在于,所述方法包括:

获取纺丝装置:所述纺丝装置为气泡静电纺丝装置,包括储液管、通过输液管与所述储液管连接的恒定供液装置、及与所述储液池连接的高压静电装置;

制备纺丝溶液:获取丝素蛋白及羟丙基甲基纤维素,将所述丝素蛋白及羟丙基甲基纤维素溶于甲酸后获得基础纺丝溶液,将所述基础纺丝溶液放置于磁力搅拌机内搅拌至均匀透明溶液,所述均匀透明溶液为纺丝溶液;

制备复合纳米纤维:将所述纺丝溶液放置于恒定供液装置内,控制所述恒定供液装置的供液速度,使得所述纺丝溶液达到覆盖所述储液管的上表面以形成自由液面,打开高压静电装置开始纺丝以获得复合纳米纤维。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述丝素蛋白的制备过程为:

获取蚕丝;

对所述蚕丝进行脱胶处理后获得脱胶蚕丝,将所述脱胶蚕丝放置于溶液一内进行溶解后获得丝素溶液;

将所述丝素溶液放置于透析袋内并将所述透析袋放置于纯水中进行透析处理以获得丝素蛋白水溶液;

对所述丝素蛋白水溶液进行离心处理,将离心处理后的溶液的上清液倒入培养皿内进行干燥,获得丝素蛋白。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述脱胶处理的过程具体为:

配置溶液二;

将所述蚕丝放置于沸腾的溶液二内,预设脱胶时间,并在所述脱胶时间内进行间隔搅拌处理;

用纯水清洗所述蚕丝的丝胶后并进行干燥处理,获得脱胶蚕丝。

4. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,所述溶液二为无水 Na_2CO_3 溶解于所述纯水的溶液。

5. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述溶液一为溴化锂溶液。

6. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述离心处理的设定条件为转速为3500-4500r/s,时间为10-30min。

7. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述纺丝装置还包括设置在所述储液管一侧且用于接收纳米纤维的接收装置,所述接收装置接地。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述纺丝装置还包括用于放置所述储液管的防溢液装置。

再生丝素蛋白/羟丙基甲基纤维素纳米纤维的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种再生丝素蛋白/羟丙基甲基纤维素纳米纤维的制备方法,属于新材料的制备技术领域。

背景技术

[0002] 天然蚕丝作为纺织纤维在服饰中的应用已经有几千年的历史。丝素作为一种从天然蚕丝中提取的天然高分子蛋白质分子,其来源广、成本低,与其他生物医用材料相比(如聚乳酸、胶原蛋白等),表现出更有利于细胞的黏附与生长,以及更为可控的降解性能和可塑性,对组织无毒、无副作用。近年来,丝素蛋白以其优异的力学性能和理化性质在生物领域中表现出极大的应用潜力,再生丝素蛋白材料已经在生物医用材料中的应用中得到了国内外研究者的高度重视。

[0003] 气泡静电纺作为具有高产丝率之称的纺丝方法,其工作原理是在高压电场的环境下利用静电力克服聚合物泡沫、膜的表面张力,使气泡、膜发生破裂,并在电场力的作用下被拉细至纳米数量级,形成纳米纤维。但因其产生的气泡尺寸不可控,气泡破裂规律不可寻以及由此造成的纤维直径分布不均等缺点而同样不能被工业化使用。

[0004] 现有技术中,利用气泡静电纺丝装置制备丝素蛋白进行纺丝,制备所得的丝素蛋白纳米纤维的力学性及稳定性很低,并且由于纺丝装置条件的限制,丝素蛋白纳米纤维不能进行批量制备。那么,如何提高丝素蛋白纳米纤维的力学性、稳定性及产量成为业界难题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种再生丝素蛋白/羟丙基甲基纤维素纳米纤维的制备方法,本发明方法能够提高丝素蛋白纳米纤维的力学性、稳定性及其产量。

[0006] 为达到上述目的,本发明提供如下技术方案:一种再生丝素蛋白/羟丙基甲基纤维素纳米纤维的制备方法,所述方法包括:

[0007] 获取纺丝装置:所述纺丝装置为气泡静电纺丝装置,包括储液管、通过输液管与所述储液管连接的恒定供液装置、及与所述储液池连接的高压静电装置;

[0008] 制备纺丝溶液:获取丝素蛋白及羟丙基甲基纤维素,将所述丝素蛋白及羟丙基甲基纤维素溶于甲酸后获得基础纺丝溶液,将所述基础纺丝溶液放置于磁力搅拌机内搅拌至均匀透明溶液,所述均匀透明溶液为纺丝溶液;

[0009] 制备复合纳米纤维:将所述纺丝溶液放置于恒定供液装置内,控制所述恒定供液装置的供液速度,使得所述纺丝溶液达到覆盖所述储液管的上表面以形成自由液面,打开高压静电装置开始纺丝以获得复合纳米纤维。进一步地,所述丝素蛋白的制备过程为:

[0010] 获取蚕丝;

[0011] 对所述蚕丝进行脱胶处理后获得脱胶蚕丝,将所述脱胶蚕丝放置于溶液一内进行溶解后获得丝素溶液;

- [0012] 将所述丝素溶液放置于透析袋内并将所述透析袋放置于纯水中进行透析处理以获得丝素蛋白水溶液；
- [0013] 对所述丝素蛋白水溶液进行离心处理，将离心处理后的溶液的上清液倒入培养皿内进行干燥，获得丝素蛋白。
- [0014] 进一步地，所述脱胶处理的过程具体为：
- [0015] 配置溶液二；
- [0016] 将所述蚕丝放置于沸腾的溶液二内，预设脱胶时间，并在所述脱胶时间内进行间隔搅拌处理；
- [0017] 用纯水清洗所述蚕丝的丝胶后并进行干燥处理，获得脱胶蚕丝。
- [0018] 进一步地，所述溶液二为无水 Na_2CO_3 溶解于所述纯水的溶液。
- [0019] 进一步地，所述溶液一为溴化锂溶液。
- [0020] 进一步地，所述离心处理的设定条件为转速为3500-4500r/s，时间为10-30min。
- [0021] 进一步地，所述纺丝装置还包括设置在所述储液管一侧且用于接收纳米纤维的接收装置，所述接收装置接地。
- [0022] 进一步地，所述纺丝装置还包括用于放置所述储液管的防溢液装置。
- [0023] 本发明的有益效果在于：通过将再生丝素蛋白与羟丙基甲基纤维素溶解于甲酸中以配置纺丝溶液，羟丙基甲基纤维素的添加使得再生丝素蛋白纳米纤维的力学性能得以提高；通过在储液管的上表面形成自由液面，通过调节高压静电装置的电压以利用电场力克服自由液面的表面张力并在自由液面上形成泰勒锥，并克服泰勒锥的表面张力以形成射流，将发生电荷转移的纺丝液体拉伸细化从而形成纳米纤维，大大提高了纳米纤维的产量。
- [0024] 上述说明仅是本发明技术方案的概述，为了能够更清楚了解本发明的技术手段，并可依照说明书的内容予以实施，以下以本发明的较佳实施例并配合附图详细说明如后。

附图说明

- [0025] 图1为本发明的再生丝素蛋白/羟丙基甲基纤维素纳米纤维的制备方法的流程图。
- [0026] 图2为图1中纺丝装置的结构示意图。
- [0027] 图3为实施例1中制备所得的复合纳米纤维的电镜图。
- [0028] 图4为实施例2中制备所得的复合纳米纤维的电镜图。
- [0029] 图5为实施例3中制备所得的复合纳米纤维的电镜图。

具体实施方式

[0030] 下面结合附图和实施例，对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

[0031] 请参见图1至图2，本发明的再生丝素蛋白/羟丙基甲基纤维素纳米纤维的制备方法，所述方法包括：

[0032] 获取纺丝装置：所述纺丝装置气泡静电纺丝装置，所述气泡静电纺丝装置包括储液管11、通过输液管2与所述储液管11连接的恒定供液装置1、及通过导线8与所述储液池连接的高压静电装置9。所述纺丝装置还包括设置在所述储液管11一侧且用于接收纳米纤维的接收装置6、及用于放置所述储液管11的防溢液装置10，所述接收装置6接地5。所述防溢

液装置10设置有自装置上表面向内凹陷设置的凹槽,所述储液管11设置在所述凹槽内。通过设置有防溢液装置10,以防止纺丝溶液2溢出后,高压静电装置9漏电而发生事故。

[0033] 制备纺丝溶液2:获取再生丝素蛋白及羟丙基甲基纤维素,将所述丝素蛋白及羟丙基甲基纤维素溶于甲酸后获得基础纺丝溶液2,将所述基础纺丝溶液2放置于磁力搅拌机内搅拌至均匀透明溶液,所述均匀透明溶液为纺丝溶液2。

[0034] 其中,所述丝素蛋白的制备过程为:

[0035] S1:获取蚕丝;

[0036] S2:对所述蚕丝进行脱胶处理后获得脱胶蚕丝,将所述脱胶蚕丝放置于溶液一内进行溶解后获得丝素溶液。在本发明中,所述溶液一为溴化锂溶液。更为具体的,称取80.75g溴化锂(99.9%)溶解,冷却定容至100ml(9.3M),然后称取5份脱胶蚕丝,每份5g分装于50ml烧杯中;每个烧杯中加入20ml溴化锂溶液,使蚕丝充分浸入,用锡箔纸封口;置于60℃烘箱中4小时后取出,在烘干过程中每隔1小时摇晃一次。

[0037] 所述脱胶处理的过程具体为:

[0038] S21:配置溶液二;所述溶液二为无水 Na_2CO_3 溶解于所述纯水的溶液。量取12L纯水于脱胶锅中加热,待水即将沸腾时加入25.44g无水 Na_2CO_3 ,并使其充分溶解以获得溶液二。

[0039] S22:将所述蚕丝放置于沸腾的溶液二内,预设脱胶时间,并在所述脱胶时间内进行间隔搅拌处理,所述预设时间为30min,间隔搅拌时间为10min。用纯水清洗所述蚕丝的丝胶后并进行干燥处理,获得脱胶蚕丝。

[0040] S3:将所述丝素溶液放置于透析袋内并将所述透析袋放置于纯水中进行透析处理以获得丝素蛋白水溶液。透析时长为96h,在透析过程中,每两个小时换一次水。

[0041] S4:对所述丝素蛋白水溶液进行离心处理,将离心处理后的溶液的上清液倒入培养皿内进行干燥,干燥温度为40℃,干燥时间为36h,获得丝素蛋白。所述离心处理的设定条件为转速为3500-4500r/s,时间为10-30min。在本发明中,所述离心处理的设定条件为转速为4000r/s,时间为20min。

[0042] 制备复合纳米纤维:将所述纺丝溶液2放置于恒定供液装置1内,设定纺丝环境温度稳定为22~28℃,湿度45~55%,然后控制所述恒定供液装置1的供液速度,使得所述纺丝溶液2达到覆盖所述储液管11的上表面以形成自由液面7,同时打开高压静电装置9,利用电场力克服自由液面7的表面张力,在自由液面7上形成泰勒锥,并通过进一步调节高压静电装置9从而克服泰勒锥的表面张力,形成射流4,将发生电荷转移的纺丝液体拉伸细化从而形成纳米纤维,最终被接收在接收装置6上,形成纳米纤维膜。

[0043] 上述数据可根据实际生产需求及应用场景进行调整,在本发明中不做具体限定。

[0044] 在纺丝过程中,将高压静电装置9的电压保持不变,那么当在同一电压下,由于再生丝素蛋白与羟丙基甲基纤维素比例的不同,最后制备所得复合纳米纤维的断裂强度及断裂伸长率的情况如表1所示:

[0045] 表1

[0046]

SF/HPMC	断裂强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
1/0	14.76	1.76
7/1	41.87	2.60

[0047] 由上表可知,在电压相同的情况下,再生丝素蛋白与羟丙基甲基纤维素比例越大,复合纳米纤维的断裂强度及断裂伸长率越高。

[0048] 使用同一配比的纺丝溶液,通过调整高压静电装置9的电压,那么当在同一再生丝素蛋白与羟丙基甲基纤维素比例下,由于电压数值的不同,最后制备所得复合纳米纤维的产量如表2所示:

[0049] 表2

[0050]

SF/HPMC	电压 (KV)	产量(g/h)
7/1	55	1.536
	58	2.035
	61	2.208

[0051] 由上述可知,在同一再生丝素蛋白与羟丙基甲基纤维素比例下,电压值越高,纳米纤维的产量越高。

[0052] 下面以几个具体实施例进行说明。

[0053] 实施例1:

[0054] 纺丝溶液2配置:

[0055] 称取1.2g丝素蛋白,1.2g羟丙基甲基纤维素,溶于27.6g甲酸中,并将溶液瓶放在磁力搅拌机上搅拌6h,搅拌至均匀透明的纺丝液,配置成浓度为8% (w/v) 的溶液。

[0056] 自由液面7纺丝实验:

[0057] 自由液面7静电纺丝中,电压55kv,纺丝距离为18cm,采用平板接收。制备所得的再生丝素蛋白/羟丙基甲基纤维素纳米纤维的电镜图如图3所示。

[0058] 实施例2:

[0059] 纺丝溶液2配置:

[0060] 称取2.1g丝素蛋白,0.3g羟丙基甲基纤维素,溶于27.6g甲酸中,并将溶液瓶放在磁力搅拌机上搅拌6h,搅拌至均匀透明的纺丝液,配置成浓度为8% (w/v) 的溶液。

[0061] 自由液面7纺丝实验:

[0062] 自由液面7静电纺丝中,电压58kv,纺丝距离为15cm,采用平板接收。制备所得的再生丝素蛋白/羟丙基甲基纤维素纳米纤维的电镜图如图4所示。

[0063] 实施例3:

[0064] 纺丝溶液2配置:

[0065] 称取2.7g丝素蛋白,0.3g羟丙基甲基纤维素,溶于27g甲酸中,并将溶液瓶放在磁力搅拌机上搅拌6h,搅拌至均匀透明的纺丝液,配置成浓度为10% (w/v) 的溶液。

[0066] 自由液面7纺丝实验:

[0067] 自由液面7静电纺丝中,电压61kv,纺丝距离为21cm,采用平板接收。制备所得的再生丝素蛋白/羟丙基甲基纤维素纳米纤维的电镜图如图5所示。

[0068] 上述几个实施例说明,当纺丝溶液中的再生丝素蛋白与羟丙基甲基纤维素比例不同、及使得在纺丝过程中的高压静电装置9的电压不同时,制备所得的再生丝素蛋白/羟丙

基甲基纤维素纳米纤维的力学性能、稳定性及产量都会随之改变。

[0069] 综上所述:通过将再生丝素蛋白与羟丙基甲基纤维素溶解于甲酸中以配置纺丝溶液2,羟丙基甲基纤维素的添加使得再生丝素蛋白纳米纤维的力学性能得以提高;通过在储液管11的上表面形成自由液面7,并在自由液面7上进行纺丝,大大提高了再生丝素蛋白纳米纤维的产量。

[0070] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0071] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

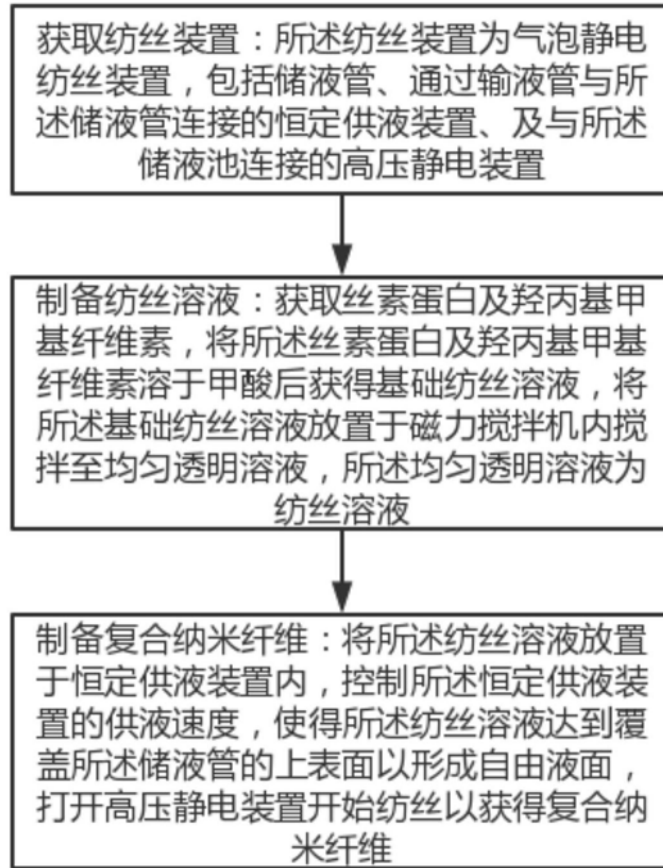


图1

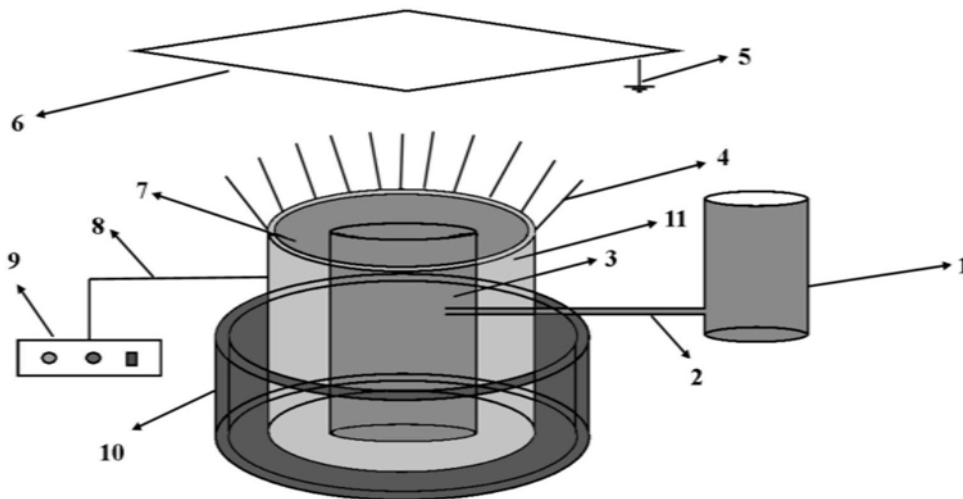


图2

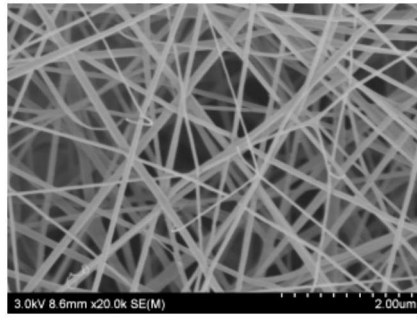


图3

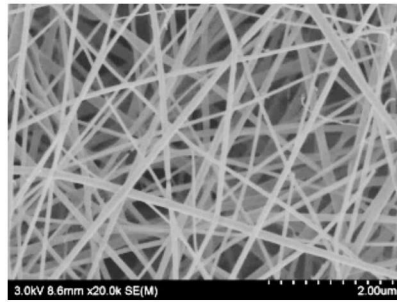


图4

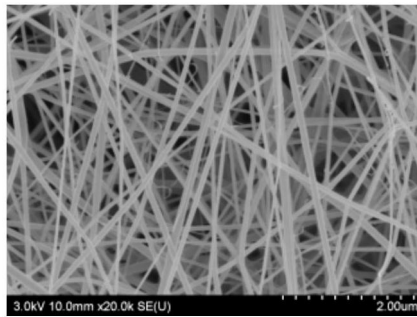


图5