



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105839294 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(21)申请号 201610342954.X

(22)申请日 2016.05.23

(71)申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区2
号大街928号

(72)发明人 周益名 张鑫宇 陈方 吴福文
薛国新

(74)专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有
限公司 33100

代理人 王佳健

(51)Int.Cl.

D04H 1/728(2012.01)

D01C 3/02(2006.01)

D01D 1/02(2006.01)

D01D 5/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种通过静电纺丝法制备纳米微晶纤维素-
丝素膜的方法

(57)摘要

本发明涉及一种通过静电纺丝法制备纳米微晶纤维素-丝素膜的方法。本发明通过在丝素溶液中添加适当自制NCC,经充分混合后通过静电纺丝法制备出NCC-丝素膜,研究添加NCC前后丝素膜的力学性能变化;将制备好的NCC-丝素膜经过甲醇浸泡处理,研究丝素膜的力学性能变化。本发明的静电纺丝膜安全无毒、工艺简单、生产成本低,可以提高丝素膜的力学性能和表面性能。

1. 一种通过静电纺丝法制备纳米微晶纤维素-丝素膜的方法,其特征在于包括如下步骤:

步骤(1):将桑蚕丝置于 Na_2CO_3 水溶液中煮沸,持续30分钟,重复该操作三次,用于除去蚕丝中的丝胶,得到丝素;配制 CaCl_2 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O =1:2:8的三元混合溶剂,该比例为摩尔比,将丝素置于三元混合溶剂中,设置浴比为1:50,置于 $75 \pm 1^\circ\text{C}$ 的温度下制备出丝素溶液,将该溶液经过透析袋透析、过滤后,经冷冻干燥机制得多空孔海绵状的再生丝素蛋白;

步骤(2):设置纺丝液的质量分数为8%,添加纳米微晶纤维素;将称量计算好的丝素蛋白以及纳米微晶纤维素,置于样品瓶中,溶于六氟异丙醇中,经搅拌子充分混合均匀后,将纳米微晶纤维素-纺丝液倒入注射针筒内,固定好,针尖和收集板之间纺丝距离为12cm,纺丝电压为15kv,纺丝流率为0.6ml/h,进行静电纺丝,最终制备出的纳米微晶纤维素-丝素膜置于真空干燥器中静置备用;

步骤(3):配制好90%甲醇水溶液,将制备好的纳米微晶纤维素-丝素膜置于其中处理10min,取出在室温下干燥即可。

一种通过静电纺丝法制备纳米微晶纤维素-丝素膜的方法

技术领域

[0001] 本发明属于轻工技术领域,具体涉及一种通过静电纺丝法制备纳米微晶纤维素-丝素膜的方法。

背景技术

[0002] 静电纺丝法是一种高速制备纳米纤维的有效方法[董晓英,董鑫.静电纺丝纳米纤维的制备工艺及其应用[J].合成纤维工业,2009,32

(4):48-51.],丝素蛋白具有较好的力学性能、控制生物降解性和生物相容性[Zhang X H, Baughman C B, Kaplan D L. In vitro evaluation of electrospun silk fibroin scaffolds for vascular cell growth[J].

Biomaterials 2008; 29(14): 2217-2227.],可通过静电纺丝法可制备出丝素蛋白超细纤维。然而,通常由静电纺丝法制备得到的静电纺丝纤维膜的脆性较大,力学性能不高,因此其应用范围受到一定局限。

[0003] 纳米微晶纤维素(NCC)作为一种可再生、可降解的新型纳米材料,可通过降解天然纤维素或微晶纤维素等制备获得。由于原料的关系,NCC不仅具有纳米微粒的特性,还保持纤维素的基本化学结构,更优化了纤维素的性能,具有较大比表面积、超强吸附能力、较好的机械性能、超精细结构、高结晶度、高杨氏模量和较强化学反应活性等[M. Paakko, M. Ankerfors, H. Kosonen. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(6): 1934-1941]优势。将NCC代替其他材料或直接应用于不同领域,以优化材料某些性能或产生新的性能,这是研究者们关注的焦点。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术的不足,提供了一种纳米微晶纤维素静电纺丝膜的制备方法,包括如下步骤:

步骤(1):将桑蚕丝置于 Na_2CO_3 水溶液(0.05%w/w)中煮沸,持续30min,重复该操作三次,用于除去蚕丝中的丝胶,得到丝素;配制 CaCl_2 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O =1:2:8(摩尔比)的三元混合溶剂,将丝素置于其中,设置浴比为1:50,置于 $75 \pm 1^\circ\text{C}$ 的温度下制备出丝素溶液,将该溶液经过透析袋透析、过滤后,经冷冻干燥机制得多空孔海绵状的再生丝素蛋白。

[0005] 步骤(2):设置静电纺丝液的质量分数为8%,添加一定量的NCC。将称量计算好的再生丝素蛋白以及NCC,置于样品瓶中,溶于六氟异丙醇中,经搅拌充分混合均匀后,将NCC-纺丝液倒入注射针筒内,固定好,针尖和收集板之间纺丝距离为12cm,纺丝电压为15kv,纺丝流率为0.6ml/h,进行静电纺丝,最终制备出的NCC-丝素膜置于真空干燥器中静置备用。

[0006] 步骤(3):配制好90%甲醇水溶液,将制备好的NCC-丝素膜置于其中处理10min,取出在室温下干燥即可。

[0007] 上述方法中,步骤(1)所述的 Na_2CO_3 ,属于盐类,含十个结晶水的碳酸钠为无色晶

体,结晶水不稳定,易风化,变成白色粉末 Na_2CO_3 ,为强电解质,具有盐的通性和热稳定性,易溶于水,其水溶液呈碱性。

[0008] 上述方法中,步骤(1)所述的 CaCl_2 ,无色立方结晶体,白色或灰白色,有粒状、蜂窝块状、圆球状、不规则颗粒状、粉末状。无臭、味微苦,价格低廉易得。

[0009] 上述方法中,步骤(1)所述的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,在常温、常压下是一种易燃、易挥发的无色透明液体,它的水溶液具有酒香的气味,并略带刺激。有酒的气味和刺激的辛辣滋味,微甘。

[0010] 上述方法中,步骤(3)所述的甲醇,是无色有酒精气味易挥发的液体。

[0011] 本发明首先将桑蚕丝置于 Na_2CO_3 溶液中,除去蚕丝中的丝胶得到丝素。其次将丝素置于三元混合溶剂中,再加入NCC,使NCC与丝素结合。最后将丝素静电纺织成膜,在一定程度上提高了丝素膜的力学性能和表面性能。

具体实施方式

[0012] 本发明通过在丝素溶液中添加适当自制NCC,经充分混合后通过静电纺丝法制备出NCC-丝素膜,研究添加NCC前后丝素膜的力学性能变化;将制备好的NCC-丝素膜经过甲醇浸泡处理,研究丝素膜的力学性能变化。

[0013] 纳米微晶纤维素由于具有很好强度以及刚性,可以作为一种很好的增强填料。同时,相比较无机填料,天然可再生、无污染、生物相融性,另外由于其表面存在大量的活性羟基,便于改性,这些优点都是无机填料不可比拟的。故本发明通过添加纳米微晶纤维素来提高丝素膜的力学性能。

[0014] 下面结合实施例对本发明做进一步的说明,但本发明要求保护的范围并不局限于实施例表达的范围。除非另有说明,实施例中分数和百分比都是以干重计。

[0015] 实施例1

将桑蚕丝置于 Na_2CO_3 水溶液(0.05%w/w)中煮沸,持续30min,重复该操作三次,用于除去蚕丝中的丝胶,得到丝素;配制 CaCl_2 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O =1:2:8 (摩尔比)的三元溶剂,将丝素置于其中,设置浴比为1:50,置于 $75 \pm 1^\circ\text{C}$ 的温度下制备出丝素溶液,将该溶液经过透析袋透析、过滤后,经冷冻干燥机制得多空孔海绵状的再生丝素蛋白。设置纺丝液的质量分数为8%,添加的纳米微晶纤维素质量分数为1%。将称量计算好的丝素蛋白以及NCC,置于20ml样品瓶中,溶于六氟异丙醇(HFIP)中,经搅拌充分混合均匀后,将NCC-纺丝液倒入注射针筒内,固定好,针尖和收集板之间纺丝距离为12cm,纺丝电压为15kv,纺丝流率为0.6ml/h,进行静电纺丝,最终制备出的NCC-丝素膜置于真空干燥器中静置备用。配制好90%甲醇水溶液,将制备好的NCC-丝素膜置于其中处理10min,取出在室温下干燥即可。经处理后,拉伸强度由3.6MPa增加至9.0MPa,上升5.4MPa,拉伸强度上升幅度为111%。甲醇处理前丝素膜平均厚度为0.1068mm,处理后丝素膜平均厚度为0.0447mm。相比较甲醇处理前后未添加NCC的丝素膜而言,复合丝素膜的韧性得到很大程度提高。

[0016] 实施例2

将桑蚕丝置于 Na_2CO_3 水溶液(0.05%w/w,质量百分比浓度)中煮沸,持续30min,重复该操作三次,用于除去蚕丝中的丝胶,得到丝素;配制 CaCl_2 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O =1:2:8 (摩尔比)的三元溶剂,将丝素置于其中,设置浴比为1:50,置于 $75 \pm 1^\circ\text{C}$ 的温度下制备出丝素溶液,将该溶液经过透析袋透析、过滤后,经冷冻干燥机制得多空孔海绵状的再生丝素蛋白。设置纺

丝液的质量分数为8%，添加的纳米微晶纤维素质量分数为3%。将称量计算好的丝素蛋白以及NCC，置于20ml样品瓶中，溶于HFIP中，经搅拌充分混合均匀后，将NCC-纺丝液倒入注射针筒内，固定好，针尖和收集板之间纺丝距离为12cm，纺丝电压为15kv，纺丝流率为0.6ml/h，进行静电纺丝，最终制备出的NCC-丝素膜置于真空干燥器中静置备用。配制好90%甲醇水溶液，将制备好的NCC-丝素膜置于其中处理10min，取出在室温下干燥即可。经处理前后，3%NCC-丝素膜的拉伸强度由1.8MPa上升至9.8MPa，增加了8.0MPa，拉伸强度上升幅度为444%。未处理前丝素膜平均厚度为0.1370mm，处理后丝素膜平均厚度为0.0328mm。

[0017] 实施例3

将桑蚕丝置于 Na_2CO_3 水溶液(0.05%w/w)中煮沸，持续30min，重复该操作三次，用于除去蚕丝中的丝胶，得到丝素；配制 CaCl_2 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O =1:2:8 (摩尔比)的三元溶剂，将丝素置于其中，设置浴比为1:50，置于 $75 \pm 1^\circ\text{C}$ 的温度下制备出丝素溶液，将该溶液经过透析袋透析、过滤后，经冷冻干燥机制得多空孔海绵状的再生丝素蛋白。设置纺丝液的质量分数为8%，添加的纳米微晶纤维素质量分数为5%。将称量计算好的丝素蛋白以及NCC，置于20ml样品瓶中，溶于HFIP中，经搅拌充分混合均匀后，将NCC-纺丝液倒入注射针筒内，固定好，针尖和收集板之间纺丝距离为12cm，纺丝电压为15kv，纺丝流率为0.6ml/h，进行静电纺丝，最终制备出的NCC-丝素膜置于真空干燥器中静置备用。配制好90%甲醇水溶液，将制备好的NCC-丝素膜置于其中处理10min，取出在室温下干燥即可。经过处理后，5%NCC-丝素膜的拉伸强度由2.2MPa增加至6.6MPa，上升了4.4MPa，拉伸强度上升幅度为220%。未处理前丝素膜平均厚度为0.0838mm，处理后丝素膜平均厚度为0.0500mm。

[0018] 本发明所采用静电纺丝膜性能提高材料为NCC。NCC作为一种可再生、可降解的新型纳米材料，可通过降解天然纤维素或微晶纤维素等制备获得。本发明所制备的纳米微晶纤维素静电纺丝膜由于经过甲醇的处理使得丝素蛋白的无规卷曲和 α 螺旋构象减少，使结构变得更稳定；具有更多 β 平行结构，使得结构变得更稳定，使丝素不溶于水，因而具有良好的力学性能和表面性能。