



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94116666.X

[45]授权公告日 1997年3月26日

[11] 授权公告号 CN 1034351C

[22]申请日 94.10.12 [24]颁证日 97.2.1
[21]申请号 94116666.X
[73]专利权人 中国纺织大学
地址 200051上海市延安西路1882号
[72]发明人 吴清基 沈德兴 郑志清
孙瑾 钱咸或
[74]专利代理机构 中国纺织大学专利事务所
代理人 黄硕成 李鸿儒
[56]参考文献
JP平217642
审查员 高德洪

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 甲壳质纤维的制造方法

[57]摘要

本发明公开了一种甲壳质纤维的制造方法，该方法包括甲壳质浓度为2—10%的纺丝浆液是由粗制甲壳质在0.1—2%的高锰酸钾中浸渍0.5—3小时，水洗后再在0.2—5%的草酸中浸泡，然后水洗，干燥精制后得到的比浓对数粘度为4.5—5.5的精品甲壳质和氯化锂，二甲基乙酰胺或N-甲基吡咯烷酮按1:[0.5—5]:[200—1000]重量比配制的，本发明甲壳质纤维的纤度为1—5dtex，强度>2.2CN/dtex，可作手术缝合线，烧烫伤敷料，创伤止血棉等。

权利要求书

1.一种甲壳质纤维的制造方法，其特征在于甲壳质浓度为 2 - 10 % 的纺丝浆液是由粗制甲壳质在 0.1 - 2 % 的高锰酸钾中浸渍 0.5 - 3 小时，水洗后再在 0.2 - 5 % 的草酸中浸泡，然后水洗，干燥精制后得到的比浓对数粘度为 4.5 - 5.5 的精品甲壳质和氯化锂，二甲基乙酰胺或 N - 甲基吡咯烷酮按 1 : [0.5 - 5] : [200 - 1000] 重量比配制的，凝固浴是重量比为 [0 - 5] : [2 - 10] 的二甲基乙酰胺或 N - 甲基吡咯烷酮和乙醇的混合液，挤出后的丝束可以边凝固边拉伸，拉伸的倍数是 1 - 2，也可以在凝固后于洗涤过程中拉伸，拉伸倍数为 1.5 或 1.5 以上，纤维在卷绕前需用沸水热处理。

2.如权利要求 1 的方法，其特征在于二甲基乙酰胺或 N - 甲基吡咯烷酮和乙醇的重量比为 3 : 7。

说 明 书

甲壳质纤维的制造方法

本发明涉及医用甲壳质纤维的制造方法和由此方法得到的甲壳质纤维及其用途。

长期以来，外科敷料大量的主要是消毒棉花和棉制纱布，使用上有一定的局限性，本身不具备抗微生物繁殖滋生，虽经消毒但在使用中很容易会感染上细菌。因此，研制一种既能消炎止血，又可为人体吸收的天然高分子外科敷料无疑是对外科医疗及减少病员痛苦有现实意义的一项工作。

甲壳质(聚乙酰氨基葡萄糖)是广泛分布于自然界中的一种多糖，是各种真菌的细胞壁和虾、蟹、昆虫外壳的主要成分，具有经体内溶菌酶分解后可被机体组织吸收的独特性能。甲壳质已从不同来源中提取并纯化，一般讲，从虾、蟹壳中提取比较方便。

据日本专利平2-17642报导，将甲壳质粉末溶解在三氯乙酸和二氟甲烷的混合溶剂中制得甲壳质纺丝浆液，经喷丝头喷出后在丙酮中凝固且拉伸成纤，得到的单丝纤度为4.9dtex，干态强度为2.13cN/dtex，伸长18.5%。

EP051421 报导了一种由湿纺法制取的甲壳质纤维使用三氯乙酸作甲壳质的溶剂，配制的浆液在无张力状态下凝固，得到的纤维具有1.76cN/dtex以上的干态强度，单丝纤度为0.5~20dtex，宜于作可吸收手术缝合线。

上述发明是甲壳质浆液使用的有机溶剂有腐蚀性，浆液粘度随着时间下降，必须随时配制。

本发明的目的在于提出一种医用甲壳质纤维的制造方法，采用非腐蚀性溶剂进行湿法纺丝，制取符合于缝合线、无纺布、棉织物加工要求的丝束，开发多种用途。

本发明提供了一种用湿纺法由甲壳质和溶剂组成的甲壳质浆

说 明 书

液制取甲壳质纤维的方法，由市售粗制甲壳质在0.1~2%的高锰酸钾中浸渍0.5~3小时，水洗后再在0.2~5%的草酸中浸泡数小时，水洗、干燥，经如上脱色精制后，得到比浓对数粘度为4.5~5.5的精品甲壳质，然后和氯化锂、二甲基乙酰胺按1:(0.5~5):(200~1000)重量比配制的；也可使用N-甲基吡咯烷酮代替二甲基乙酰胺，得到甲壳质浓度为2~10%的纺丝浆液；纺丝浆液经过滤和真空脱泡处理后用计量泵输送到纺丝帽挤出，纺丝帽的孔径为0.08毫米，孔数为60~1000孔；挤出后的丝束进入温度为10~35℃的凝固浴边凝固边拉伸，凝固浴中置有重量比为(0~5):(2~10)的二甲基乙酰胺和乙醇的混合液，其最佳重量比为3:7，拉伸倍数为1~2，拉伸也可以在凝固后于洗涤过程中进行，拉伸倍数为1.5或1.5以上，纤维再通过一道沸水热处理，并在卷绕后需用碱处理，然后彻底洗涤和干燥制得甲壳质纤维。

由本发明方法制造的甲壳质纤维，单丝纤度为0.5~5dtex，干态强度达2.0cN/dtex或更高。

上述甲壳质纤维非常适合外科领域应用，可捻制，编织成各种规格的缝合线，用于外科手术，并可被组织吸收；纺制成短纤维经开松、成网、针刺，可以制成医用敷料，用于烫伤、烧伤及其它溃疡等有显著疗效；短纤维经开松处理可以制成止血棉，用于各种手术创口渗血处止血，并可留存体内被吸收。

比较现有技术，本发明有以下优点：

1、本发明甲壳质纤维制造方法使用的溶剂无腐蚀性，保证了人员和设备的安全。

2、本发明甲壳质纤维制造方法中经脱色精制后的甲壳质溶解性能好，所配制的纺丝浆液粘度稳定，所以溶解过滤，纺丝及拉伸操作性能良好；

3、本发明方法制取的甲壳质纤维纤度为1~5dtex，强度 $\geq 2.20\text{cN/dtex}$ ，伸长 $\geq 6\%$ ，符合缝合线，无纺布，棉织物的加工要求。

说 明 书

4、 本发明方法制取的甲壳质纤维经上海市生物材料研究测试中心测试(见表1)对人体无毒性，无刺激，无过敏，并可被人体溶菌酶分解而吸收，因而除上述用途，还可做成内衣、内裤，也可制成毡作为饮用水过滤材料。

表1

细胞毒性试验	0级细胞毒性(0~5级分类) 细胞形态与对照组相似
口腔粘膜刺激试验	无明显粘膜刺激反应
溶血试验	无溶血反应(溶血率3.3%)
全身急性毒性试验	无急性毒性反应
皮肤原发刺激试验	无刺激反应

5、 由本发明方法制取的甲壳质纤维做成的可吸收手术缝合线、烧烫伤敷料及创伤止血棉经数百次临床应用，有消炎、止血、镇痛、促进组织生长的功能，经中山医院外科临床使用的结果见表2。

表2

性 别	男 33 例 女 17 例
年 龄	14~78岁，平均年龄38岁
疾病分类	烫伤II度4例；下肢慢性溃疡3例； 脓肿切开引流术后12例；拔甲术后14例； 其它外伤17例
疗 效	显效47例，好转3例 总有效率100%

以下通过三个实例对本发明作进一步的阐述：

实施例1

将6克氯化锂溶于100克二甲基乙酰胺中，搅拌到氯化锂完全

说 明 书

溶解，再加入3克比浓对数粘度为4.5的精品甲壳质粉末，继续搅拌2~3小时后，即成透明状的甲壳质纺丝浆液，浆液用400目的的不锈钢网过滤，压力控制在0.2~0.4MPa，然后抽真空脱泡。经处理后的浆液用计量泵输送至纺丝帽。纺丝帽孔径0.08mm，孔数100孔。凝固浴采用重量配比为3:7的二甲基乙酰胺与乙醇的混合液，出凝固浴的纤维继续用乙醇洗涤，边洗边拉伸，拉伸倍数为1.5，最后用卷绕机卷绕，即制成甲壳质纤维。纤维单丝纤度2.77dtex，强度1.93cN/dtex，伸长6%。纤维经后加工可制成不同规格的手术缝合线、烧(烫)伤敷料、止血棉等产品。

实施例2

将6克氯化锂溶于100克N-甲基吡咯烷酮中，搅拌至氯化锂完全溶解，再加入3克比浓对数粘度为5的精品甲壳质粉末，继续搅拌使其配成粘稠的透明浆液。用实施例1的同样方法，采用400目的的不锈钢网，在0.2~0.4MPa，的压力下进行过滤到贮槽，然后负压真空脱泡。经处理过的浆液，用计量泵送至纺丝帽。纺丝帽孔径0.08mm，孔数60孔。凝固浴用N-甲基吡咯烷酮与乙醇的混合液，比例为3:7凝固后的纤维再用乙醇彻底洗涤，洗涤过程中可以给予丝条1.5倍以上的拉伸，拉伸后的纤维用卷绕机卷绕，即制成甲壳质纤维。

纤维指标同样可以达到实施例1的水平，可以加工的产品见实施例1。

实施例3

将6克氯化锂置于100克二甲基乙酰胺中，搅拌到氯化锂完全溶解，再加入3克比浓对数粘度为5.5的精品甲壳质粉末，继续搅拌配成粘稠透明浆液为止，用实施例1的方法过滤，脱泡，纺丝帽孔径0.08mm，孔数120孔。凝固浴采二甲基乙酰胺与乙醇的混

说 明 书

合液，比例3：7，凝固后的纤维继续用乙醇彻底洗涤，同样可以给予纤维拉伸，拉伸后的纤维在卷绕前可以通过一道沸水热处理，这样制得的甲壳质纤维品质优于实例施1，强度2.2cN/dtex。可加工的产品见实施例1。