



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101724920 B

(45) 授权公告日 2011. 04. 27

(21) 申请号 200910198792. 7

(22) 申请日 2009. 11. 13

(73) 专利权人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城区人民
北路 2999 号

(72) 发明人 张耀鹏 魏伟 赵瀛梅 邵惠丽
胡学超

(74) 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务
所 31233

代理人 黄志达 谢文凯

(51) Int. Cl.

D01D 5/04 (2006. 01)

D01D 1/02 (2006. 01)

D02J 1/22 (2006. 01)

D01F 4/02 (2006. 01)

D01F 11/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1544728 A, 2004. 11. 10,

CN 1670272 A, 2005. 09. 21,

CN 1664184 A, 2005. 09. 07,

CN 1664183 A, 2005. 09. 07,

CN 1587459 A, 2005. 03. 02,

CN 1483866 A, 2004. 03. 24,

EP 0624207 B1, 1995. 07. 26,

WO 2005045122 A1, 2005. 05. 19,

WO 2005012606 A3, 2005. 02. 10,

WO 2007078239 A2, 2007. 07. 12,

审查员 曹建飞

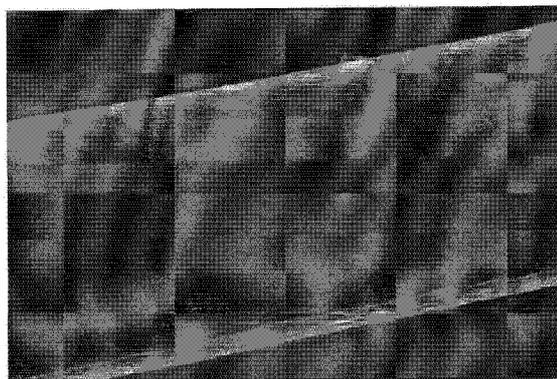
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

干纺制备再生蚕丝纤维的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种干纺制备再生蚕丝纤维的方法,包括:(1)将蚕茧用 Na_2CO_3 脱胶后,溶解于LiBr溶液中,离心透析浓缩,添加金属离子并调节pH值至4.8~6.9,继续浓缩;(2)在10~30°C将纺丝液从喷丝口挤出后直接在空气中固化成丝;(3)采用醇-水混合溶液或无机盐水溶液进行后处理。本发明方法简单,成本低,原料来源广泛,克服了传统湿法纺丝溶剂与凝固浴腐蚀性强、有毒等缺点,适合于工业化生产;所得再生蚕丝纤维具有天然蚕丝纤维的光泽,具有优良的力学性能,断裂强度达0.35GPa,断裂伸长率达50%。



1. 一种干纺制备再生蚕丝纤维的方法,包括:

(1) 将蚕茧用质量体积比为 0.5% -1% 的 Na_2CO_3 脱胶后,溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中,然后离心透析浓缩,添加氯化钙并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9,继续浓缩,即得质量百分比为 30% -60% 的再生丝蛋白水溶液;

(2) 用上述再生丝蛋白水溶液为纺丝原液,在 10-30℃ 的条件下将纺丝液从喷丝口挤出后直接在空气中固化成丝;

(3) 将上述再生蚕丝纤维浸入醇-水混合溶液或无机盐水溶液中 0.1-5 小时,取出后在 100-150℃ 水蒸气中进行热拉伸,拉伸后的纤维长度为初始长度的 1.1 ~ 5 倍,并烘干;

或浸入醇-水混合溶液或无机盐水溶液中拉伸,拉伸后的纤维长度为初始长度的 1.1 ~ 5 倍,然后在醇中静置 0.1-5 小时,并烘干。

2. 根据权利要求 1 所述的一种干纺制备再生蚕丝纤维的方法,其特征在于:所述步骤 (1) 中采用 MES-Tris 缓冲溶液调节 pH。

3. 根据权利要求 1 所述的一种干纺制备再生蚕丝纤维的方法,其特征在于:所述步骤 (3) 中醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、二丁醇、异丁醇中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的一种干纺制备再生蚕丝纤维的方法,其特征在于:所述步骤 (3) 中无机盐为碳酸钠、硫酸钠、碳酸铵、硫酸铵及其酸式盐以及氯化铵、氯化钠中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1 所述的一种干纺制备再生蚕丝纤维的方法,其特征在于:所述步骤 (3) 纤维的断裂强度为 0.05 ~ 0.35GPa,断裂伸长率为 3% ~ 50%。

干纺制备再生蚕丝纤维的方法

技术领域

[0001] 本发明属蚕丝纤维的领域,特别是涉及一种干纺制备再生蚕丝纤维的方法。

背景技术

[0002] 蜘蛛丝是一种具有特殊品质的材料,它具有超强的强度和弹性,超过所有人造纤维。人类一直梦想着利用蜘蛛丝的奇特用途。但是由于蜘蛛同类相食无法大量饲养,迄今为止,仍然无法大量获取天然蜘蛛丝。因此人工制备具有蜘蛛丝优异力学性能的纤维材料一直是人类的目标。

[0003] 蚕丝是一种性能优良的天然纤维,自古以来广受人们的欢迎并得到了广泛的应用。蚕和蜘蛛的吐丝过程非常相似,它们在常温常压下利用体内的水作为溶剂干法吐丝,整个过程节能而且环保。蚕丝作为一种天然蛋白质纤维,与生物体有着良好的生物相容性,并具有良好的抗微生物性能,在生物医学和生物技术领域有着广泛的应用前景。蚕丝来源广泛,氨基酸序列和蜘蛛丝相似,在一定条件下,其机械性能甚至可与蜘蛛丝媲美。因此,如何利用蚕丝蛋白为原料制备具有蜘蛛丝优异力学性能的人造纤维一直是科学家研究的课题。如果成功,其在高分子材料和仿生的角度都具有非常重要的意义。

[0004] 对于再生蛋白的人工纺丝,一直是化学纤维领域寻求解决的问题。专利 US 1934413 和 GB 385516 以铜氨溶液为溶剂制造了再生蚕丝蛋白纤维;专利 US 1936753 以硫酸或磷酸为溶剂纺制了再生蚕丝蛋白纤维。杜邦公司采用六氟异丙醇 (US 5252285) 作为溶剂,采用醇作为凝固浴的纺丝方法;我国已公开的专利中,如申请号为 95111366.6、94114071.7、99116636.1、02109229.3 的专利报道了用蚕蛹蛋白、蚕丝蛋白与合成高分子制备复合纤维的方法。申请号为 200510024438.4 的专利利用高浓度再生蛋白水溶液为原料,利用硫酸铵水溶液作为凝固浴,湿法制备了再生蛋白纤维。但是到目前为止尚未发现利用高浓度再生蛋白水溶液为原料,干法制备再生蛋白纤维的报道和专利。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种干纺制备再生蚕丝纤维的方法,该方法简单,成本低。污染少;所得再生蚕丝纤维具有天然蚕丝纤维的光泽,具有优良的力学性能,并且具备与天然蚕丝相似的微观结构和构象,其断裂强度为 0.05 ~ 0.35GPa,断裂伸长率为 3% ~ 50%。

[0006] 本发明的一种干纺制备再生蚕丝纤维的方法,包括:

[0007] (1) 将蚕茧用质量体积比为 0.5% -1% 的 Na_2CO_3 脱胶后,溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中,然后离心透析浓缩,添加金属离子并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9,继续浓缩,即得质量百分比为 30% -60% 的再生丝蛋白水溶液;

[0008] (2) 用上述再生丝蛋白水溶液为纺丝原液,10-30°C 的温度范围内将纺丝液从喷丝口挤出后直接在空气中固化成丝;

[0009] (3) 将上述再生蚕丝纤维浸入醇-水混合溶液或无机盐水溶液中 0.1-5 小时,取出

后在 100-150℃水蒸气中进行热拉伸,拉伸后的纤维长度为初始长度的 1.1 ~ 5 倍,并烘干;
[0010] 或浸入醇-水混合溶液或无机盐水溶液中拉伸,拉伸后的纤维长度为初始长度的 1.1 ~ 5 倍,然后在醇中静置 0.1-5 小时,并烘干。

[0011] 所述步骤 (1) 金属离子为氯化钙中钙离子。

[0012] 所述步骤 (1) 中采用 MES-Tris 缓冲溶液调节 pH。

[0013] 所述步骤 (3) 中醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、二丁醇、异丁醇中的一种或几种。

[0014] 所述步骤 (3) 中无机盐为碳酸钠、硫酸钠、碳酸铵、硫酸铵及其酸式盐以及氯化铵、氯化钠中的一种或几种。

[0015] 所述步骤 (3) 纤维的断裂强度为 0.05 ~ 0.35GPa,断裂伸长率为 3% ~ 50%。

[0016] 研究表明,丝素蛋白在极为狭小弯曲的后部丝腺合成,以层状液晶流体的形式向前移动到比较宽大的中部丝腺暂时储存起来;同时,在中部丝腺由腺体壁分泌出三层丝胶涂层。这两种丝蛋白被分别送往前部丝腺,再通过逐渐缩小的管道进入喷丝嘴,到达喷丝头处时两根前部腺体连在一起,丝胶裹到丝素外面,二者一同喷出,形成我们看到的丝胶裹着两根丝素蛋白的蚕丝。整个过程中,伴随着 pH 降低、金属离子含量变化、丝素浓度升高以及吐丝过程中的剪切作用,丝蛋白构象由可溶性的无规线团和 / 或螺旋构象,变成不溶于水的 β -片层构象。

[0017] 本发明从模拟蚕的吐丝过程为出发点,采用仿生程度更高的干法纺丝工艺,以高浓度再生蚕丝蛋白水溶液为纺丝原液,以较高浓度的醇-水混合溶液或者无机盐溶液为处理剂,当初生丝接触到处理剂的时候,丝素蛋白构象发生变化,形成结晶;经过拉伸,丝蛋白转变成高取向的 β -构象;最后经过水蒸气热处理,可以得到性能优良的再生单丝纤维。

[0018] 有益效果

[0019] (1) 本发明采用高浓度再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液,这与其常规纺丝原液相比,最大的不同在于该纺丝原液经过 pH 调整、添加金属离子、储存等过程(以上过程详细操作可从相关文献中查到,如:魏伟等,再生丝素蛋白水溶液的干法纺丝,功能高分子学报,2009,22(3),229-236),是一种协同作用后的浆液,在保证丝蛋白较高浓度的前提下,避免了有机溶剂(如甲酸、六氟异丙醇等)的使用,不仅有效的控制了蛋白的降解,还大大降低了生产成本,而且避免了对环境的污染和伤害;所采用的后处理剂为醇-水混合溶液或无机盐水溶液,成本低,污染小,可回收;整个过程克服了传统湿法纺丝溶剂与凝固浴腐蚀性强、有毒等缺点,具有很好的应用前景;

[0020] (2) 本发明所得的再生蚕丝纤维具有天然蚕丝纤维的光泽,具有优良的力学性能,并且具备与天然蚕丝相似的微观结构和构象,其断裂强度为 0.05 ~ 0.35GPa,断裂伸长率为 3% ~ 50%。

附图说明

[0021] 图 1 再生蚕丝纤维的表面扫描电镜图。

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明

而不用来限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0023] 实施例 1

[0024] 将蚕茧用 0.5% -1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后,溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中,然后离心透析浓缩,添加金属离子(氯化钙)并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9,继续浓缩,即得质量百分比为 30% 的再生丝蛋白水溶液;

[0025] 用质量百分比为 30% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液,用饱和硫酸铵水溶液作为后处理剂进行后拉伸,纺丝的温度为 10°C。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中拉伸为初始长度的 1.5 倍并浸泡于处理剂中 0.1 小时,水洗后烘干。获得纤维的断裂强度为 0.05GPa,断裂伸长率为 5%。

[0026] 实施例 2

[0027] 将蚕茧用 0.5% -1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后,溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中,然后离心透析浓缩,添加金属离子(氯化钙)并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9,继续浓缩,即得质量百分比为 38% 的再生丝蛋白水溶液;

[0028] 用质量百分比为 38% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液,用 50% 的甲醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸,纺丝的温度为 25°C。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中拉伸为初始长度的 1.1 倍并浸泡在处理剂中 5 小时,水洗后烘干。获得纤维的断裂强度为 0.12GPa,断裂伸长率为 5%。

[0029] 实施例 3

[0030] 将蚕茧用 0.5% -1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后,溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中,然后离心透析浓缩,添加金属离子(氯化钙)并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9,继续浓缩,即得质量百分比为 38% 的再生丝蛋白水溶液;

[0031] 用质量百分比为 38% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液,用 50% 的甲醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸,纺丝的温度为 25°C。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中拉伸为初始长度的 5 倍并浸泡在处理剂中 0.1 小时,水洗后烘干。获得纤维的断裂强度为 0.20GPa,断裂伸长率为 5%。

[0032] 实施例 4

[0033] 将蚕茧用 0.5% -1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后,溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中,然后离心透析浓缩,添加金属离子(氯化钙)并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9,继续浓缩,即得质量百分比为 44% 的再生丝蛋白水溶液;

[0034] 用质量百分比为 44% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液,用 90% 的乙醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸,纺丝的温度为 25°C。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中拉伸为初始长度的 2 倍并浸泡于处理剂中 0.5 小时,水洗后烘干。获得纤维的断裂强度为 0.16GPa,断裂伸长率为 10%。

[0035] 实施例 5

[0036] 将蚕茧用 0.5% -1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后,溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中,然后离心透析浓缩,添加金属离子(氯化钙)并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9,继续浓缩,即得质量百分比为 48% 的再生丝蛋白水溶液;

[0037] 用质量百分比为 48% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液, 用 80% 的乙醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸, 纺丝的温度为 25°C。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中拉伸为初始长度的 3 倍并浸泡于处理剂中 1.5 小时, 水洗后烘干。获得纤维的断裂强度为 0.35GPa, 断裂伸长率为 16%。

[0038] 实施例 6

[0039] 将蚕茧用 0.5% - 1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后, 溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中, 然后离心透析浓缩, 添加金属离子 (氯化钙) 并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9, 继续浓缩, 即得质量百分比为 55% 的再生丝蛋白水溶液;

[0040] 用质量百分比为 55% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液, 用 90% 的异丙醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸, 纺丝的温度为 25°C。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中拉伸为初始长度的 2 倍并浸泡于处理剂中 1 小时, 水洗后烘干。获得纤维的断裂强度为 0.19GPa, 断裂伸长率为 5%。

[0041] 实施例 7

[0042] 将蚕茧用 0.5% - 1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后, 溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中, 然后离心透析浓缩, 添加金属离子 (氯化钙) 并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9, 继续浓缩, 即得质量百分比为 60% 的再生丝蛋白水溶液;

[0043] 用质量百分比为 60% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液, 用 80% 的甲醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸, 纺丝的温度为 25°C。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中拉伸为初始长度的 2 倍并浸泡于处理剂中 1 小时, 水洗后烘干。获得纤维的断裂强度为 0.19GPa, 断裂伸长率为 50%。

[0044] 实施例 8

[0045] 将蚕茧用 0.5% - 1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后, 溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中, 然后离心透析浓缩, 添加金属离子 (氯化钙) 并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9, 继续浓缩, 即得质量百分比为 52% 的再生丝蛋白水溶液;

[0046] 用质量百分比为 52% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液, 用 98% 的甲醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸, 纺丝的温度为 30°C。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中拉伸为初始长度的 3 倍并浸泡于处理剂中 0.5 小时, 水洗后烘干。获得纤维的断裂强度为 0.11GPa, 断裂伸长率为 7%。

[0047] 实施例 9

[0048] 将蚕茧用 0.5% - 1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后, 溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中, 然后离心透析浓缩, 添加金属离子 (氯化钙) 并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9, 继续浓缩, 即得质量百分比为 30% 的再生丝蛋白水溶液;

[0049] 用质量百分比为 30% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液, 用饱和硫酸铵水溶液作为后处理剂进行后拉伸, 纺丝的温度为 10°C。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中浸泡的时间为 0.1 小时, 获得的纤维在 100°C 的蒸汽中拉伸为初始长度的 1.5 倍热处理, 并烘干。获得纤维的断裂强度为 0.11GPa, 断裂伸长率为 5%。

[0050] 实施例 10

[0051] 将蚕茧用 0.5% - 1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后, 溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中, 然后离心透析浓缩, 添加金属离子 (氯化钙) 并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9, 继续浓缩, 即得质

量百分比为 38% 的再生丝蛋白水溶液；

[0052] 用质量百分比为 38% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液，用 50% 的甲醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸，纺丝的温度为 25℃。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中浸泡的时间为 0.1 小时，获得的纤维在 100℃ 蒸汽中拉伸为初始长度的 1.1 倍，并烘干。获得纤维的断裂强度为 0.10GPa，断裂伸长率为 7%。

[0053] 实施例 11

[0054] 将蚕茧用 0.5% -1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后，溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中，然后离心透析浓缩，添加金属离子 (氯化钙) 并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9，继续浓缩，即得质量百分比为 44% 的再生丝蛋白水溶液；

[0055] 用质量百分比为 44% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液，用 90% 的乙醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸，纺丝的温度为 25℃。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中浸泡的时间为 0.5 小时，获得的纤维在 100℃ 的蒸汽中拉伸为初始长度的 2 倍，并烘干。获得纤维的断裂强度为 0.17GPa，断裂伸长率为 11%。

[0056] 实施例 12

[0057] 将蚕茧用 0.5% -1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后，溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中，然后离心透析浓缩，添加金属离子 (氯化钙) 并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9，继续浓缩，即得质量百分比为 48% 的再生丝蛋白水溶液；

[0058] 用质量百分比为 48% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液，用 80% 的乙醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸，纺丝的温度为 25℃。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中浸泡的时间为 1.5 小时，获得的纤维在 100℃ 的蒸汽中拉伸为初始长度的 5 倍，并烘干。获得纤维的断裂强度为 0.30GPa，断裂伸长率为 14%。

[0059] 实施例 13

[0060] 将蚕茧用 0.5% -1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后，溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中，然后离心透析浓缩，添加金属离子 (氯化钙) 并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9，继续浓缩，即得质量百分比为 55% 的再生丝蛋白水溶液；

[0061] 用质量百分比为 55% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液，用 90% 的异丙醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸，纺丝的温度为 25℃。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中浸泡的时间为 1 小时，获得的纤维在 100℃ 的蒸汽中拉伸为初始长度的 2 倍，并烘干。获得纤维的断裂强度为 0.20GPa，断裂伸长率为 9%。

[0062] 实施例 14

[0063] 将蚕茧用 0.5% -1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后，溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中，然后离心透析浓缩，添加金属离子 (氯化钙) 并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9，继续浓缩，即得质量百分比为 60% 的再生丝蛋白水溶液；

[0064] 用质量百分比为 60% 的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液，用 80% 的甲醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸，纺丝的温度为 25℃。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中浸泡的时间为 1 小时，获得的纤维在 150℃ 的蒸汽中拉伸为初始长度的 2 倍，并烘干。获得纤维的断裂强度为 0.13GPa，断裂伸长率为 12%。

[0065] 实施例 15

[0066] 将蚕茧用 0.5% -1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后，溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中，

然后离心透析浓缩,添加金属离子(氯化钙)并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9,继续浓缩,即得质量百分比为 52%的再生丝蛋白水溶液;

[0067] 用质量百分比为 52%的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液,用 98%的甲醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸,纺丝的温度为 30°C。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中浸泡的时间为 0.5 小时,获得的纤维在 150°C的蒸汽中拉伸为初始长度的 3 倍,并烘干。获得纤维的断裂强度为 0.12GPa,断裂伸长率为 8%。

[0068] 实施例 16

[0069] 将蚕茧用 0.5% -1% (质量体积比) Na_2CO_3 脱胶后,溶解于 9.0mol/L LiBr 溶液中,然后离心透析浓缩,添加金属离子(氯化钙)并调节 pH 值至 4.8 ~ 6.9,继续浓缩,即得质量百分比为 52%的再生丝蛋白水溶液;

[0070] 用质量百分比为 52%的再生丝蛋白水溶液作为纺丝原液,用 80%的甲醇-水溶液作为后处理剂进行后拉伸,纺丝的温度为 25°C。获得的再生蚕丝纤维在处理剂中浸泡的时间为 5 小时,获得的纤维在 120°C的蒸汽中拉伸为初始长度的 1.1 倍,并烘干。获得纤维的断裂强度为 0.10GPa,断裂伸长率为 3%。

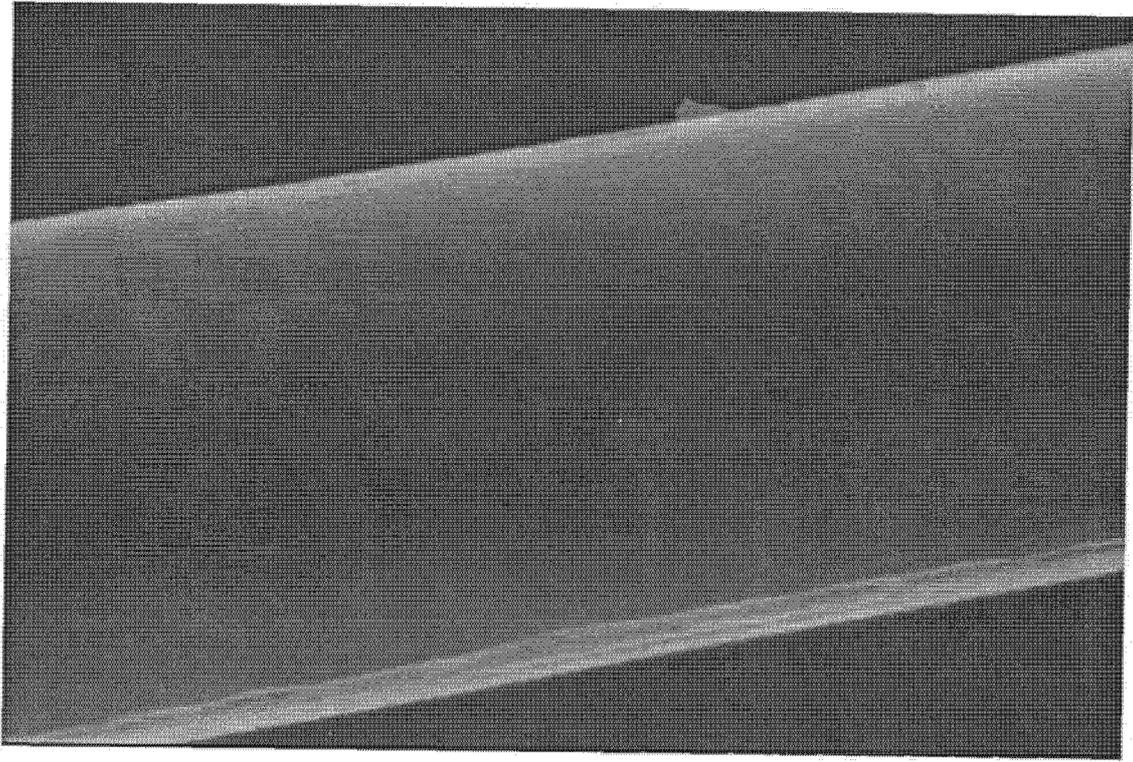


图 1