



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109881294 A

(43)申请公布日 2019.06.14

(21)申请号 201910149993.1

(22)申请日 2019.02.28

(66)本国优先权数据

201810251958.6 2018.03.26 CN

(71)申请人 新乡化纤股份有限公司

地址 453000 河南省新乡市新长路南侧

(72)发明人 谢跃亭 邵长金 王文新 曹俊友

宋德顺 邢善静 龚二海 杨丰军

陈新伟 李会恩

(74)专利代理机构 郑州立格知识产权代理有限公司

公司 41126

代理人 田磊

(51)Int.Cl.

D01F 8/02(2006.01)

D01F 1/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维及其制作方法

(57)摘要

一种离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,将粉碎的纤维素浆粕、动物角蛋白于离子液体中在交联剂的作用下溶胀、溶解、交联、脱泡,经干喷湿纺、烘干得到。本发明是将天然动物角蛋白溶解在离子液体中,在交联剂作用下使蛋白质上的氨基与交联剂上的羰基发生亲核化的Schiff碱反应,蛋白质之间形成链状大分子,这些聚合而成的链状蛋白质与天然的纤维素胶液混合,制备出的纤维工艺合理,纤维性能稳定,适宜规模化生产和推广。

1. 一种离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,其特征在于,将粉碎的纤维素浆粕、动物角蛋白于离子液体中在交联剂作用下溶胀、溶解、交联、脱泡,经干喷湿纺、烘干得到。

2. 权利要求1所述的离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,其特征在于,所述离子液体为咪唑类离子液体。

3. 权利要求1所述的离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,其特征在于,所述离子液体由A、B两部分构成;A为1-乙基-3-甲基咪唑(EMIM)、1-烯丙基-3-甲基咪唑(AMIM)、N-甲基咪唑(HMIM)、1-丁基-3-甲基咪唑(BMIM)类阳离子中的一种;B为 $AlCl_4^-$ 、 $BrCl_3^-$ 、 BrI_2^- 、 $AlBr_4^-$ 、 FHF^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 SbF_6^- 、 Ac^- 或磷酸酯盐(DEP)类阴离子中的一种。

4. 权利要求1所述的离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,其特征在于,所述交联剂为3-(2-吡啶二巯基)丙酸 N-羧基琥珀酰亚胺酯(SPDP)、乙二醛、戊二醛、芳香醛、水杨醛中的一种。

5. 如权利要求1所述的离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,其特征在于,所述纤维素浆粕占纤维素浆粕与动物角蛋白总质量的百分比为0.5%-99.5%。

6. 如权利要求1所述的离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,其特征在于,所述离子液体占离子液体与纤维素浆粕和动物角蛋白总质量的百分比为25%-99%。

7. 如权利要求1所述的离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,其特征在于,所述交联剂占动物角蛋白质量的百分比0.5%-5%。

8. 权利要求1-7任一所述的离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维的制作方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 溶胀:将粉碎后的动物角蛋白、纤维素浆粕与离子液体混合后在常温下溶胀0.5-24h;

2) 溶解:将溶胀料在搅拌下于1-2h内升温至60℃-120℃,溶解时间控制在12h以内,形成粘稠的胶液;

3) 交联:控制温度50℃-120℃,将步骤2)制得溶解好的胶液在搅拌下,于1h-2h内滴加入交联剂,交联时间20min-8h;

4) 脱泡:将制得的胶液真空脱泡24h以内,脱除胶液内的气泡得纺丝胶液;

5) 干喷湿纺成型:将脱泡后的纺丝胶液通过干喷湿纺成型工艺于凝固浴中拉出初始态再生纤维素/动物角蛋白复合纤维;其中,凝固浴温度控制在0-75℃之间。

9. 如权利要求8所述的离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,其特征在于,干喷湿纺成型工艺采用的凝固浴为水或者由水/醇类组成的水溶液体系。

10. 如权利要求9所述的离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,其特征在于,所述醇类为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇中的一种。

一种离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纺织技术领域,具体涉及一种离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,再生蛋白纤维分为再生植物蛋白纤维和再生动物蛋白纤维,纤维多是将天然的动、植物蛋白依附于其它高分子载体复合再生,CN99116636、CN03111737专利公开了植物蛋白与聚乙烯醇混合制作出了植物蛋白的复合纤维,而CN03111915、CN02115722专利则公开了动物毛发蛋白与聚乙烯醇共混制得的蛋白质复合纤维。在用离子液体作为新型溶剂制备蛋白纺丝胶液方面,CN201210070496专利公开了采用咪唑类离子液体溶解花生蛋白和聚乙烯醇的混合物,制作出了花生蛋白/聚乙烯醇复合纤维;CN201310700758、CN201610362616专利分别公开了用磷酸酯类、杂双环类离子液体溶解动物毛角蛋白制备纺丝液的方法。天然蛋白质经过粉碎、溶解后形成球状高分子,成丝困难,因此,上述专利均将天然蛋白质与其它高分子聚合物直接混合,借助其它高分子聚合物链状应力制作成纤维,终端纤维的强力会受到一定影响,共混制得的再生蛋白质复合纤维中的蛋白质在其纺织品后整理(特别是碱处理)过程中很容易流失。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,同时提供其制作方法是本发明的又一发明目的。

[0004] 为达到上述目的,本发明采取以下技术方案:

一种离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,将粉碎的纤维素浆粕、动物角蛋白于离子液体中在交联剂作用下溶胀、溶解、交联、脱泡,经干喷湿纺、烘干得到。

[0005] 所述离子液体为咪唑类离子液体。

[0006] 所述离子液体由A、B两部分构成;A为1-乙基-3-甲基咪唑(EMIM)、1-烯丙基-3-甲基咪唑(AMIM)、N-甲基咪唑(HMIM)、1-丁基-3-甲基咪唑(BMIM)类阳离子中的一种;B为 $AlCl_3^-$ 、 $BrCl_3^-$ 、 BrI_2^- 、 $AlBr_4^-$ 、 FHF^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 SbF_6^- 、 Ac^- 或磷酸酯盐(DEP)类阴离子中的一种。

[0007] 所述交联剂为3-(2-吡啶二巯基)丙酸 N-羟基琥珀酰亚胺酯(SPDP)、乙二醛、戊二醛、芳香醛、水杨醛中的一种。

[0008] 所述纤维素浆粕占纤维素浆粕与动物角蛋白总质量的百分比为0.5%-99.5%。

[0009] 离子液体占离子液体与纤维素浆粕/动物角蛋白总质量的百分比为25%-99%。

[0010] 交联剂占动物角蛋白质量的百分比0.5%-5%。

[0011] 所述的离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维的制作方法,包括以下步骤:

1) 溶胀:将粉碎后的动物角蛋白、纤维素浆粕与离子液体混合在常温下溶胀0.5h -

24h;

2) 溶解:将溶胀料在机械搅拌下于1h-2h内升温至60℃-120℃,溶解时间控制在12小时以内,形成粘稠的胶液;

3) 交联:控制温度50℃-120℃,将步骤2) 制得溶解好的胶液在机械搅拌下,于1-2h内滴加入交联剂,交联时间20min-8h;

4) 脱泡:将制得的胶液真空脱泡24h以内,脱除胶液内的气泡得纺丝胶液;

5) 干喷湿纺工艺成型:将脱泡后的纺丝胶液通过干喷湿纺成型工艺拉出初始态于凝固浴中再生纤维素/动物角蛋白复合纤维;其中,凝固浴温度控制在0-75℃之间。

[0012] 干喷湿纺工艺成型采用的凝固浴为水或者由水/醇类组成的水溶液体系。

[0013] 所述醇类为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇中的一种。其中水与醇类的用量比为(4-6):1,当凝固浴采用水/醇类时,凝固浴温度为0-40℃,当凝固浴为水时,凝固浴温度为0℃-75℃,优选30℃-75℃。

[0014] 所述水/醇类凝固浴中的醇类为甲醇、乙醇、丙醇和丁醇中的一种,与单纯采用水体系相比,采用水/醇类凝固浴可加快离子液体在水溶液中的扩散速度,并促进再生纤维素和动物角蛋白纤维凝固成型速率,有助于提高纤维的强力和纺丝速度。但醇类的加入量不宜过大,若加入量过大,则再生纤维素和动物角蛋白纤维凝固成型速率过快,反而降低纤维的强力。

[0015] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:本发明是将天然动物角蛋白溶解在离子液中,在交联剂作用下使蛋白质上的氨基与交联剂上的羰基发生亲核化的Schiff碱反应,蛋白质之间形成链状大分子,这些聚合而成的链状蛋白质与天然的纤维素胶液混合,制备出的纤维性能稳定,纤维强力 $\geq 1.6\text{CN/dtex}$,且制备工艺合理,适宜规模化生产和推广。

具体实施方式

[0016] 以下采用具体实施方式对本发明做进一步说明。

[0017] 实施例1

一种离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,采用离子液体将粉碎的纤维素浆粕、动物角蛋白在交联剂作用下溶胀、溶解、交联、脱泡,经干喷湿纺、烘干得到。

[0018] 所述离子液体由A、B两部分构成;A为1-乙基-3-甲基咪唑(EMIM);B为磷酸酯盐(DEP)类阴离子。

[0019] 所述交联剂为3-(2-吡啶二巯基)丙酸 N-羟基琥珀酰亚胺酯(SPDP)。

[0020] 复合纤维中,纤维素浆粕占纤维素浆粕与动物角蛋白总质量的百分比为0.5%。

[0021] 离子液体占离子液体、纤维素浆粕与动物角蛋白总质量的百分比为25%。

[0022] 交联剂用量占动物角蛋白质量的百分比5%。

[0023] 所述离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维的制作方法,包括以下步骤:

1) 溶胀:将粉碎后的动物角蛋白、纤维素浆粕与离子液体混合在常温下溶胀0.5h;

2) 溶解:将溶胀料在机械搅拌下于1h内升温至60℃,溶解时间控制在12小时以内,形成粘稠的胶液;

3) 交联:控制温度120℃,将步骤2) 制得溶解好的胶液在机械搅拌下,于1h内滴加入交联剂,交联时间20min;

4) 脱泡:将制得的胶液真空脱泡24h,脱除胶液内的气泡得纺丝胶液;

5) 干喷湿纺工艺成型:将脱泡后的纺丝胶液通过干喷湿纺成型工艺拉出初始态于凝固浴中再生纤维素/动物角蛋白复合纤维;其中,凝固浴温度控制在0℃;凝固浴为水或者由水/乙醇组成的水溶液体系。水与乙醇的质量比为6:1;之后经洗涤整理、烘干:经过1—3道洗涤工序洗涤,洗脱掉纤维上携带的离子液体,洗涤采用去离子水洗涤,去离子水温度在20-60℃之间均可;

6) 成品:将烘干的纤维卷绕成筒或切断打包。

[0024] 实施例2

一种离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,与实施例1不同之处在于:

所述离子液体由A、B两部分构成;A为1-烯丙基-3甲基咪唑 (AMIM) 阳离子;B为 $AlCl_3$ 阴离子。所述交联剂为乙二醛。复合纤维中,再生纤维素占纤维素浆粕与动物角蛋白总质量的百分比为50%。

[0025] 离子液体占离子液体与纤维素浆粕/动物角蛋白总质量的百分比为60%。

[0026] 交联剂用量占动物角蛋白质量的百分比0.5%。

[0027] 所述的离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维的制作方法,包括以下步骤:

1) 溶胀:将粉碎后的动物角蛋白、纤维素浆粕与离子液体混合在常温下溶胀24h;

2) 溶解:将溶胀料在机械搅拌下于2h内升温至120℃,溶解时间控制在12小时以内,形成粘稠的胶液;

3) 交联:控制温度50℃,将步骤2) 制得溶解好的胶液在机械搅拌下,于1h内滴加入交联剂,交联时间8小时;

4) 脱泡:将制得的胶液真空脱泡24h以内,脱除胶液内的气泡得纺丝胶液;

5) 干喷湿纺工艺成型:将脱泡后的纺丝胶液通过干喷湿纺成型工艺拉出初始态于凝固浴中再生纤维素/动物角蛋白复合纤维;其中,凝固浴温度控制在75℃;之后经洗涤整理、烘干:经过1—3道洗涤工序洗涤,洗脱掉纤维上携带的离子液体,洗涤采用去离子水洗涤,去离子水温度在20-60℃之间均可;

6) 成品:将烘干的纤维卷绕成筒或切断打包。

[0028] 干喷湿纺工艺成型采用的凝固浴为水。

[0029] 实施例3

一种离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维,与实施例1不同之处在于:所述离子液体由A、B两部分构成;A为1-丁基-3甲基咪唑 (BMIM) 类阳离子;B为 BF_4^- 。在其他实施例中,B还可以为 $BrCl_3^-$ 、 BrI_2^- 、 $AlBr_4^-$ 、 FHF^- 、 PF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 SbF_6^- 、 Ac^- 中的一种。

[0030] 所述交联剂为戊二醛。在其他实施例中,交联剂还可以为芳香醛或水杨醛。

[0031] 复合纤维中,纤维素浆粕占纤维素浆粕与动物角蛋白总质量的百分比为70%。

[0032] 离子液体占离子液体与纤维素浆粕/动物角蛋白总质量的百分比为90%。

[0033] 交联剂用量占动物角蛋白质量的百分比2%。

[0034] 所述的离子液法再生纤维素/动物角蛋白复合纤维的制作方法,包括以下步骤:

1) 溶胀:将粉碎后的动物角蛋白、纤维素浆粕与离子液体混合在常温下溶胀20h;

2) 溶解:将溶胀料在机械搅拌下于1h内升温至60℃,溶解时间控制在10小时,形成粘稠的胶液;

3) 交联:控制温度80℃,将步骤2) 制得溶解好的胶液在机械搅拌下,于2h内滴加入交联剂,交联时间2小时;

4) 脱泡:将制得的胶液真空脱泡24h以内,脱除胶液内的气泡得纺丝胶液;

5) 干喷湿纺工艺成型:将脱泡后的纺丝胶液通过干喷湿纺成型工艺拉出初始态于凝固浴中再生纤维素/动物角蛋白复合纤维;其中,凝固浴温度控制在40℃;凝固浴为水/丁醇组成的水溶液体系,水与丁醇的质量比为4:1;之后经洗涤整理、烘干:经过1—3道洗涤工序洗涤,洗脱掉纤维上携带的离子液体,洗涤采用去离子水洗涤,去离子水温度在20-60℃之间均可;

6) 成品:将烘干的纤维卷绕成筒或切断打包。