



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103572403 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201210278861. 7

(22) 申请日 2012. 08. 07

(73) 专利权人 香港理工大学
地址 中国香港九龙红磡

(72) 发明人 李翼 李加深 胡军岩 韩艳霞
李智

(74) 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理
有限公司 44217
代理人 郭伟刚

(56) 对比文件

CN 101358382 A, 2009. 02. 04, 说明书第 2 页
第 5-9、13、16-21 行 .

CN 102465354 A, 2012. 05. 23, 说明书第
5-12 段 .

CN 102174720 A, 2011. 09. 07, 说明书摘要 .
JP 特开 2004-149953 A, 2004. 05. 27, 说明
书摘要 .

CN 102586942 A, 2012. 07. 18, 说明书摘要 .

审查员 马琳

(51) Int. Cl.

D01F 8/02(2006. 01)

D01F 8/10(2006. 01)

D01F 8/14(2006. 01)

D01F 8/12(2006. 01)

D01F 8/06(2006. 01)

D01D 5/08(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

多肽与化学纤维复合纤维及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种多肽与化学纤维复合纤维及其制备方法,包括以下步骤:从天然蛋白原料中提取多肽或者人工合成多肽;将干燥的多肽粉末或者颗粒与具有熔融可纺性的化学纤维纺丝原料粉末或者颗粒混合均匀;经过熔融共混,制得多肽与化学纤维纺丝原料复合物;通过熔融纺丝工艺,制得多肽与化学纤维复合纤维。本发明还提供了一种多肽与化学纤维复合纤维,多肽的重量百分比为 0.01-50%。本发明适用于多种多肽,原料价格低廉;在熔融共混纺丝过程中,不需要添加其他添加剂和溶剂,环境污染小,制备方法工艺简单,生产成本低;可生产含天然色素的绿色环保型复合物及纤维;选用不同的多肽和化学纤维原料可生产出种类繁多的复合物、短纤维和长丝。

1. 一种多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 从天然蛋白原料中提取多肽或者人工合成多肽;

(2) 将干燥的多肽粉末与具有熔融可纺性的化学纤维纺丝原料粉末混合均匀,形成多肽和化学纤维原料的预混物;所述复合纤维中的多肽的重量百分比为 0.01-50%;

(3) 把多肽和化学纤维原料的预混物加入挤出机或者密炼机加热并进行熔融共混,从而制得多肽与化学纤维纺丝原料复合物;

(4) 将制得的多肽与化学纤维纺丝原料复合物通过熔融纺丝工艺,制得多肽与化学纤维复合纤维。

2. 根据权利要求 1 所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其特征在于,所述多肽与化学纤维纺丝原料复合物可以经过一次或者一次以上的熔融共混过程。

3. 根据权利要求 1 所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其特征在于,所述天然蛋白原料包括动物毛发、皮革、牛奶蛋白、大豆蛋白、蚕丝、蚕蛹蛋白、丝胶、丝素、胶原中的一种或者它们的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其特征在于,从所述天然蛋白原料中提取的多肽是从天然蛋白溶液或者水解液中提取的。

5. 根据权利要求 1 所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其特征在于,所述人工合成多肽包括通过基因工程技术合成的各种多肽。

6. 根据权利要求 1 所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其特征在于,具有熔融可纺性的化学纤维纺丝原料包括人造纤维原料、合成纤维原料中的一种或者它们的混合物。

7. 根据权利要求 1 所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其特征在于,所述人造纤维原料为醋酯纤维,所述合成纤维原料为聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯纤维中的一种或几种。

8. 根据权利要求 1 所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其特征在于,所述熔融纺丝工艺包括熔融力学牵伸纺丝和熔融静电纺丝。

9. 一种多肽与化学纤维复合纤维,其特征在于,使用权利要求 1-8 中任意一项所述的方法制备而成,其中,所述复合纤维中的多肽的重量百分比为 0.01-50%。

10. 根据权利要求 9 所述的多肽与化学纤维复合纤维,其特征在于,所述多肽的重量百分比为 0.1-30%。

多肽与化学纤维复合纤维及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多肽与化学纤维复合纤维及其制备方法。

背景技术

[0002] 利用天然蛋白制造多肽或者蛋白复合纤维,是化学纤维领域一直寻求解决的问题。多肽或者蛋白包括蚕丝蛋白、蚕蛹蛋白、丝胶、以及从动物毛发(如:猪毛、马毛、牛毛、羊毛等)和禽类羽毛中提取的角蛋白,以及牛奶蛋白,大豆蛋白等。这些原料价值低,来源广泛,并存在巨大的资源浪费。所以对多肽或者蛋白的应用已经进行了广泛的研究,并且有大量的专利文献面世。在我国已公开的专利,如申请号 200610038741 和 200710190413 利用静电纺丝制备了丝素蛋白和聚乙烯醇复合纤维;申请号 01128117.0 利用湿法纺丝制备了毛发角蛋白与聚乙烯醇复合纤维;申请号 01131920.8 和 01131919.4 把蚕蛹蛋白通过湿法纺丝接枝到了聚丙烯腈纤维上;申请号 02108805.5 把牛奶和鸡蛋混合蛋白与丙烯酸进行接枝共聚,然后通过纺丝得到了复合纤维;申请号 01104271.0 利用大豆蛋白对聚乙烯醇纤维进行改性;申请号 02139295.1 和 02155316.5 分别公布了植物蛋白质和动物蛋白质与丙烯腈接枝共聚纤维纺丝原液的生产方法。

[0003] 到目前为止,几乎所有涉及到多肽或者蛋白复合纤维的制备方法都是利用湿法纺丝。湿法纺丝是将成纤高聚物溶解在适当的溶剂中,得到一定组成、一定粘度并具有良好可纺性的溶液,然后把目标多肽或者蛋白加入混合,制得纺丝原液,最后得到复合纤维。湿法纺丝不仅需要种类繁多、体积庞大的原液制备和纺前准备设备,而且还要有凝固浴、循环及回收设备,其工艺流程复杂、厂房建筑和设备投资费用大、纺丝速度低,同时存在着环境污染的风险,因此成本较高。一般只有不能用熔融纺丝的合成纤维,例如聚丙烯腈纤维和聚乙烯醇纤维,才适于用高聚物溶液湿纺生产纤维和长丝束。由于采用湿法纺丝,所以目前绝大部分多肽或者蛋白复合纤维选择复合聚丙烯腈和聚乙烯醇等有限的几种纤维材料,这大大限制了多肽和蛋白的应用范围。

[0004] 静电纺丝是另外一种制备多肽或者蛋白复合纤维的方法。在静电纺丝过程中,高分子流体经高压静电雾化分裂出微小射流,可以运行相当长的距离,在此过程中,高分子溶液中的溶剂完全或者大部分挥发,最终在接收装置上得到固化纤维。虽然静电纺丝以其制造装置简单、纺丝成本低廉、可纺物质种类繁多、工艺可控等优点,已成为有效制备纳米纤维材料的主要途径之一,但是所得产品结构和性能的研究不够完善,最终产品的应用大都只处于小批量实验阶段,尤其是这些产品的产业化生产还存在较大的问题。并且生产过程中使用大量挥发性溶剂,溶剂使用和回收成本较高,对环境的影响较大。

[0005] 和湿法纺丝和静电纺丝比较,熔融纺丝(又称熔体纺丝,简称熔纺)的主要特点是卷绕速度高,不需要溶剂和沉淀剂,设备简单,工艺流程短。如果可以使用熔融纺丝制备多肽复合纤维,那将大大提高生产效率,降低成本,扩大应用范围,降低环境污染。

[0006] 利用熔融纺丝专利申请号 CN20101137905.5 制备了含有羊毛的仿棉涤纶纤维,纤维中含有 0.1-5WT% 的羊毛粉体,所制备的涤纶短纤维性能优良,吸湿快干,染色性能好,产

品结合了涤纶纤维和棉纤维的优良特性。由于羊毛粉碎技术及成本所限,在该专利中所用的羊毛粉体颗粒直径为 2-5 微米。为了提高加工性能和防止羊毛颗粒聚集,该专利在加工过程中还加入润滑剂以及其他助剂。也正是因为羊毛颗粒大小的限制,使得复合纤维中羊毛的含量不能太高,否则会严重降低复合纤维的加工性能和力学性能。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题在于,针对现有技术中复合纤维的加工性能和力学性能严重降低的缺陷,提供一种多肽与化学纤维复合纤维的制备方法;本发明要解决的另一技术问题在于,针对现有技术中复合纤维的加工性能和力学性能严重降低的缺陷,提供一种多肽与化学纤维复合纤维。

[0008] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:构造一种多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 从天然蛋白原料中提取多肽或者人工合成多肽;

[0010] (2) 将干燥的多肽粉末或者颗粒与具有熔融可纺性的化学纤维纺丝原料粉末或者颗粒混合均匀,形成多肽和化学纤维原料的预混物;

[0011] (3) 把多肽和化学纤维原料的预混物加入挤出机或者密炼机加热并进行熔融共混,从而制得多肽与化学纤维纺丝原料复合物;

[0012] (4) 将制得的多肽与化学纤维纺丝原料复合物通过熔融纺丝工艺,制得多肽与化学纤维复合纤维。

[0013] 在本发明所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法中,所述多肽与化学纤维纺丝原料复合物可以经过一次或者一次以上的熔融共混过程。

[0014] 在本发明所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法中,所述天然蛋白原料包括动物毛发、皮革、禽类羽毛、牛奶蛋白、大豆蛋白、丝胶、丝素、胶原中的一种或者它们的混合物。

[0015] 在本发明所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法中,从所述天然蛋白原料中提取的多肽是从天然蛋白溶液或者水解液中提取的。

[0016] 在本发明所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法中,所述人工合成多肽包括通过基因工程技术合成的各种多肽。

[0017] 在本发明所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法中,具有熔融可纺性的化学纤维纺丝原料包括人造纤维原料、合成纤维原料中的一种或者它们的混合物。

[0018] 在本发明所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法中,所述人造纤维原料为醋酸酯纤维,所述合成纤维原料为聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯纤维中的一种或几种。

[0019] 在本发明所述的多肽与化学纤维复合纤维的制备方法中,所述熔融纺丝工艺包括熔融力学牵伸纺丝和熔融静电纺丝。

[0020] 本发明解决其另一技术问题所采用的技术方案是:构造一种多肽与化学纤维复合纤维,所述多肽与化学纤维复合纤维中的多肽的重量百分比为 0.01-50%。

[0021] 在本发明所述的多肽与化学纤维复合纤维中,所述多肽的重量百分比为 0.1-30%。

[0022] 实施本发明的多肽与化学纤维复合纤维及其制备方法,具有以下有益效果:本方法所用的多肽为从天然蛋白原料中提取或者人工合成,在熔融共混过程中以纳米级状态均

匀分散在复合物以及复合纤维中。在不影响多肽复合物以及复合纤维性能的基础上可以提高产品中多肽的含量。并且不需要在纺丝过程中添加其他添加剂和溶剂,所得复合物和复合纤维性能优良,生产工艺简单,可以产业化。适用于多种多肽,原料价格低廉,来源广泛;可选择的化学纤维种类多;在熔融共混纺丝过程中,不需要添加其他添加剂和溶剂,环境污染小;制备方法简单,不需要对加工设备进行特别改造,生产成本低;可生产含天然色素的绿色环保型复合物及纤维;选用不同的多肽和化学纤维原料可生产出种类繁多的复合物、短纤维和长丝。

具体实施方式

[0023] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0024] 本发明的多肽与化学纤维复合纤维,所述多肽与化学纤维复合纤维中的多肽的重量百分比为 0.01-50%。

[0025] 进一步地,所述多肽的重量百分比为 0.1-30%。

[0026] 优选地,所述多肽的重量百分比为 0.1-20%。

[0027] 实施例 1:

[0028] 制备方法

[0029] 一种多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其具体步骤为:

[0030] a、丝胶制备:称取 100 克蚕丝生丝加入 2000 克的水中,即浴比为 20:1 (水比生丝 V/W),在脱胶温度为 120 度的时候,脱胶时间为 1 小时,所得到的丝胶溶液经喷雾干燥后得到丝胶粉。

[0031] b、混合造粒:在室温下(一般为 25 摄氏度),将 5 克干燥的丝胶粉与 95 克聚丙烯(PP)粉料混合均匀,然后加入单螺杆熔融挤出机中挤出,挤出机各段的温度设置为 180、260、220 和 220 度,熔体冷却固化后,再通过切粒机进行切粒。

[0032] c、把所得的丝胶与聚丙烯复合物颗粒重新加入单螺杆挤出机中挤出,挤出机各段的温度设置为 180、220、220 和 220 度,再通过卷丝机得到的丝胶与聚丙烯复合纤维。

[0033] d、丝胶/聚丙烯复合纤维直径为 80 ± 5 微米,模量为 3005 ± 110 MPa,断裂伸长率为 $520 \pm 50\%$ 。

[0034] 通过相同加工条件得到的纯聚丙烯纤维的直径为 78 ± 4 微米,模量为 2220 ± 100 MPa,断裂伸长率为 $440 \pm 60\%$ 。

[0035] 实施例 2:

[0036] 制备方法

[0037] 一种多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其具体步骤为:

[0038] a、羊毛角蛋白多肽制备:称取 100 克羊毛浸入 1000 毫升氢氧化钠溶液中(氢氧化钠浓度为 2%),在沸水浴中搅拌,待羊毛完全溶解后,过滤羊毛溶液,然后在 70 度烘干羊毛溶液后得到羊毛角蛋白多肽粉末。

[0039] b、共混母料造粒:在室温下(一般为 25 摄氏度),将 30 克干燥的羊毛角蛋白多肽粉末与 70 克聚丙烯(PP)粉料混合均匀,然后加入单螺杆熔融挤出机中挤出,挤出机各段的温

- 度设置为 180、260、220 和 220 度,熔体冷却固化后,通过切粒机进行切粒,得到共混母料。
- [0040] c、将 33.3 克母料与 66.7 克聚丙烯粉料混合均匀,然后加入单螺杆熔融挤出机中挤出,挤出机各段的温度设置为 180、220、220 和 220 度,通过卷丝机得到的羊毛角蛋白多肽与聚丙烯复合纤维,羊毛角蛋白多肽含量为 10% (重量百分比)。
- [0041] d、羊毛角蛋白多肽 / 聚丙烯复合纤维直径为 85 ± 5 微米,模量为 2520 ± 150 MPa,断裂伸长率为 $645 \pm 30\%$,回潮率 0.75%。
- [0042] 实施例 3 :
- [0043] 制备方法
- [0044] 一种多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其具体步骤为 :
- [0045] a、羊毛角蛋白多肽 (PI 值为 5.55) 制备 :称取 100 克羊毛浸入盛有 1000 毫升氢氧化钠溶液的玻璃瓶中 (氢氧化钠浓度为 2%),在沸水浴中搅拌至羊毛完全溶解,过滤羊毛溶液,而后在羊毛溶液中滴加 3.7% 的盐酸溶液,直至溶液 pH 值达到 5.55,静置溶液 24 小时。分离收集玻璃瓶底部的羊毛角蛋白多肽 (PI 值为 5.55) 沉淀,再用去离子水洗涤三次所得多肽,并去除其中含有的离子,然后经喷雾干燥得到羊毛角蛋白多肽 (PI 值为 5.55) 粉末。
- [0046] b、混合造粒 :在室温下 (一般为 25 摄氏度),将 2 克干燥的羊毛角蛋白多肽 (PI 值为 5.55) 粉末与 98 克聚乙烯 (PE) 混合均匀,然后加入单螺杆熔融挤出机中挤出,挤出机各段的温度设置为 180、260、230 和 230 度,熔体冷却固化后,通过切粒机进行切粒。
- [0047] c、把所得的复合物颗粒重新加入单螺杆挤出机中挤出,挤出机各段的温度设置为 180、220、230 和 230 度,通过卷丝机得到的羊毛角蛋白多肽 (PI 值为 5.55) 与聚乙烯复合纤维。
- [0048] d、羊毛角蛋白多肽 (PI 值为 5.55) / 聚乙烯复合纤维直径为 85 ± 5 微米,模量为 3000 ± 150 MPa,断裂伸长率为 $675 \pm 30\%$,回潮率 0.70%。
- [0049] 实施例 4 :
- [0050] 制备方法
- [0051] 一种多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其具体步骤为 :
- [0052] a、羊毛角蛋白多肽 (PI 值为 3.22) 制备 :称取 100 克羊毛浸入盛有 1000 毫升氢氧化钠溶液的玻璃瓶中 (氢氧化钠浓度为 2%),在沸水浴中搅拌至羊毛完全溶解,过滤羊毛溶液。在羊毛溶液中滴加 3.7% 的盐酸溶液,直至溶液 pH 值达到 3.22,静置溶液 24 小时。分离收集玻璃瓶底部的羊毛角蛋白多肽 (PI 值为 3.22) 沉淀,在 70 度烘干后得到羊毛角蛋白多肽 (PI 值为 3.22) 颗粒。
- [0053] b、混合造粒 :在室温下 (一般为 25 摄氏度),将 10 克干燥的羊毛角蛋白多肽 (PI 值为 3.22) 颗粒与 90 克聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 粒料混合均匀,然后加入单螺杆熔融挤出机中挤出,挤出机各段的温度设置为 180、260、240 和 240 度,熔体冷却固化后,通过切粒机进行切粒。
- [0054] c、再次混合造粒 :把所得复合物颗粒重新加入单螺杆挤出机中挤出,挤出机各段的温度设置为 180、260、240 和 240 度,熔体冷却固化后,通过切粒机进行切粒。
- [0055] d、把所得的复合物颗粒加入单螺杆挤出机中挤出,挤出机各段的温度设置为 180、220、240 和 240 度,通过卷丝机得到的羊毛角蛋白多肽 (PI 值为 3.22) 与 PET 复合纤维。
- [0056] e、羊毛角蛋白多肽 (PI 值为 3.22) / 聚对苯二甲酸乙二醇酯复合纤维直径为 85 ± 5

微米,模量为 $3725 \pm 150\text{MPa}$,断裂伸长率为 $635 \pm 30\%$,回潮率 0.75%。

[0057] 实施例 5:

[0058] 制备方法

[0059] 一种多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其具体步骤为:

[0060] a、利用原核表达制备并纯化得到家蚕抗菌肽 Attacin2 粉末。

[0061] b、混合造粒:在室温下(一般为 25 摄氏度),将 0.5 克干燥的抗菌肽 Attacin2 粉末与 99.5 克聚丙烯(PP)粉料混合均匀,然后加入单螺杆熔融挤出机中挤出,挤出机各段的温度设置为 180、220、220 和 220 度,熔体冷却固化后,通过切粒机进行切粒。

[0062] c、把所得的复合物颗粒重新加入单螺杆挤出机中挤出,挤出机各段的温度设置为 180、220、220 和 220 度,通过卷丝机得到的抗菌肽 Attacin2 与聚丙烯复合纤维。

[0063] d、家蚕抗菌肽 Attacin2/聚丙烯复合纤维直径为 85 ± 5 微米,模量为 $3625 \pm 130\text{MPa}$,断裂伸长率为 $645 \pm 30\%$,回潮率 0.70%。

[0064] 实施例 6:

[0065] 制备方法

[0066] 一种多肽与化学纤维复合纤维的制备方法,其具体步骤为:

[0067] a、利用原核表达制备并纯化得到家蚕抗菌肽 Lebocin3 粉末。

[0068] b、混合造粒:在室温下(一般为 25 摄氏度),将 0.5 克干燥的抗菌肽 Lebocin3 粉末与 99.5 克聚丙烯(PP)粉料混合均匀,然后加入单螺杆熔融挤出机中挤出,挤出机各段的温度设置为 180、220、220 和 220 度,熔体冷却固化后,通过切粒机进行切粒。

[0069] c、把所得的复合物颗粒重新加入单螺杆挤出机中挤出,挤出机各段的温度设置为 180、220、220 和 220 度,通过卷丝机得到的抗菌肽 Lebocin3 与聚丙烯复合纤维。

[0070] d、家蚕抗菌肽 Lebocin3/聚丙烯复合纤维直径为 85 ± 5 微米,模量为 $3525 \pm 160\text{MPa}$,断裂伸长率为 $635 \pm 30\%$,回潮率 0.75%。

[0071] 通过以上实施例可以看出本发明所用的多肽为从天然蛋白原料中提取或者人工合成,在熔融共混过程中以纳米级状态均匀分散在复合物以及复合纤维中。在不影响多肽复合物以及复合纤维性能的基础上可以提高产品中多肽的含量。并且不需要在纺丝过程中添加其他添加剂和溶剂,所得复合物和复合纤维性能优良,生产工艺简单,可以产业化。适用于多种多肽,原料价格低廉,来源广泛;可选择的化学纤维种类多;在熔融共混纺丝过程中,不需要添加其他添加剂和溶剂,环境污染小;制备方法简单,不需要对加工设备进行特别改造,生产成本低;可生产含天然色素的绿色环保型复合物及纤维;选用不同的多肽和化学纤维原料可生产出种类繁多的复合物、短纤维和长丝。

[0072] 尽管通过以上实施例对本发明进行了揭示,但本发明的保护范围并不局限于此,在不偏离本发明构思的条件下,对以上各构件所做的变形、替换等均将落入本发明的权利要求范围内。