



(10) 授权公告号 CN 113603920 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 29

(21) 申请号 202111046324.5

C08L 89/00 (2006.01)

(22) 申请日 2021.09.08

C08L 29/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

D06M 11/05 (2006.01)

申请公布号 CN 113603920 A

D06M 101/10 (2006.01)

D06M 101/24 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.11.05

审查员 郝妮妮

(73) 专利权人 仲恺农业工程学院

地址 510225 广东省广州市海珠区纺织路

东沙街24号仲恺农业工程学院

(72) 发明人 何明 尹国强 陈文杰 丁姣

高子珊 赖锐豪

(74) 专利代理机构 北京和信华成知识产权代理

事务所(普通合伙) 11390

专利代理师 徐瑞林

(51) Int. Cl.

C08J 7/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种水蒸气辅助蛋白基复合膜材料二次交联的方法

(57) 摘要

本发明涉及高分子材料交联技术领域,公开一种水蒸气辅助蛋白基复合膜材料二次交联的方法,包括以下步骤:(1)成膜液的制备;(2)将交联剂加入成膜液中,在40~60℃下搅拌20~60min,得到预交联成膜液;(3)通过浇铸法或静电纺丝法制得预交联蛋白基复合膜;(4)将预交联蛋白基复合膜置于水蒸气氛围中进行二次交联处理。本方法所得的二次交联改性蛋白基复合膜具有较高的交联度,能在不影响成膜性的情况下,有效提高蛋白基复合膜的耐水性和力学性能。

1. 一种水蒸气辅助蛋白基复合膜材料二次交联的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 成膜液的制备:将蛋白粉和水溶性高聚物加入至溶样瓶中,加入共溶溶剂,搅拌均匀,得到质量分数为6%~15%成膜液;

(2) 将交联剂加入成膜液中,在40~60℃下搅拌20~60min,得到预交联成膜液;

(3) 通过浇铸法或静电纺丝法制得预交联蛋白基复合膜;

(4) 将预交联蛋白基复合膜置于水蒸气氛围中进行二次交联处理;

其中,蛋白粉和水溶性高聚物的总固体质量为1.20g~3.0g,混合质量比为9:1~5:5;交联剂加入量应为蛋白粉和水溶性高聚物总固体质量的3%~10%。

2. 根据权利要求1所述的一种水蒸气辅助蛋白基复合膜材料二次交联的方法,其特征在于,所述步骤(1)中蛋白粉包括角蛋白或胶原蛋白或棉籽蛋白或大豆蛋白或玉米醇溶蛋白中的一种或多种组合;共溶溶剂包括pH值为8~11的碱性水溶液或甲酸溶液或六氟异丙醇溶液的一种;水溶性高聚物包括聚乙烯醇或聚环氧乙烷或聚乙二醇或甲壳素或淀粉或羧甲基纤维素或明胶的一种或多种组合。

3. 根据权利要求1所述的一种水蒸气辅助蛋白基复合膜材料二次交联的方法,其特征在于,所述步骤(2)中交联剂包括京尼平或戊二醛或乙二醛或甲醛或转谷氨酰胺酶或双醛淀粉或双醛羧甲基纤维素。

4. 根据权利要求1所述的一种水蒸气辅助蛋白基复合膜材料二次交联的方法,其特征在于,所述步骤(3)如果采用浇铸法制备交联改性蛋白基复合膜,将装有预交联成膜液的聚丙烯或聚偏氟乙烯或聚乙烯模具放置在温度为25~35℃,相对湿度为40~50%的恒温恒湿箱中,恒温干燥6~12h。

5. 根据权利要求1所述的一种水蒸气辅助蛋白基复合膜材料二次交联的方法,其特征在于,所述步骤(3)如果采用静电纺丝法制备交联改性蛋白基复合膜,将预交联成膜液置于高压静电场中进行纺丝,经6~10h连续纺丝后得到交联改性蛋白基复合纳米纤维膜;其中静电纺丝工艺参数为:电压 18~30kV,接收距离 8~15cm,纺丝速率为0.5~1.0mL/h,喷丝孔内径为 0.3~1.0mm,纺丝温度 25~35℃,纺丝湿度 40~50%。

6. 根据权利要求1所述的一种水蒸气辅助蛋白基复合膜材料二次交联的方法,其特征在于,所述步骤(4)所述水蒸气氛围指相对湿度为75~90%和温度为25~50℃的恒温恒湿的环境,二次交联处理时间为0.5~24h。

一种水蒸气辅助蛋白基复合膜材料二次交联的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料交联技术领域,尤其涉及一种水蒸气辅助蛋白基膜材料二次交联的方法。

背景技术

[0002] 对于一些以蛋白质(例如角蛋白、棉籽蛋白、大豆蛋白等)或水溶性高聚物为主要原料制备的膜材料,它们的耐水性或机械性能较差。因此,需要对膜材料进行交联改性,使膜材料分子内部或分子间构建共价键,形成交联网络,从而提高膜材料耐水性和机械性能。用于蛋白基膜材料的交联方法包括物理交联法、微生物交联法和化学交联法。相对于物理交联和微生物交联,化学交联法的交联效果更明显,交联位点更可控。

[0003] 常用于角蛋白材料化学交联的方法有浸渍交联、蒸汽交联和原位交联。其中,原位交联是将交联剂直接加入到原料溶液中,使它们能够发生交联反应,达到交联改性的效果。相对于浸渍交联和蒸汽交联,原位交联能有效减少化学交联剂的使用量,且交联剂分子能够充分、直接地与蛋白基材料接触,有效提高交联效率。

[0004] 但是,在原料成膜溶液中加入交联剂后,随着成膜溶液交联程度的增加,其凝胶化程度亦会随之增加。这就会影响溶液的流动性,从而降低溶液的成膜性和可纺性,使其不能均匀地成膜或不能成功纺丝。目前,解决这方面问题的方法主要是控制加入交联剂后成膜溶液的交联程度,即使用交联程度较低的成膜液进行浇注成膜或静电纺丝成膜。这种方案虽然能够使成膜液顺利成膜,但由于其交联程度较低,不能够有效地提高膜材料的耐水性和机械性能。

[0005] 因此,开发一种能够辅助蛋白基膜材料二次交联的技术,制备出交联程度较高,且具有较好耐水性和机械性能的蛋白基膜材料,能够提高蛋白基复合膜的实用性和进一步拓宽应用领域。

发明内容

[0006] 本发明提供一种水蒸气辅助蛋白基膜材料二次交联的方法,包括以下步骤:

[0007] (1)成膜液的制备:将蛋白粉和水溶性高聚物加入至溶样瓶中,加入共溶溶剂,搅拌均匀,得到质量分数为6%~15%成膜液;

[0008] (2)将交联剂加入成膜液中,在40~60℃下搅拌20~60min,得到预交联成膜液;

[0009] (3)通过浇铸法或静电纺丝法制得预交联蛋白基复合膜;

[0010] (4)将预交联蛋白基复合膜置于水蒸气氛围中进行二次交联处理。

[0011] 其中,蛋白粉和水溶性高聚物的总固体质量为1.20g~3.0g,混合质量比为9:1~5:5;交联剂加入量应为蛋白粉和水溶性高聚物总固体质量的3%~10%。

[0012] 优选地,所述步骤(1)中蛋白粉包括角蛋白或胶原蛋白或棉籽蛋白或大豆蛋白或玉米醇溶蛋白中的一种或多种组合。

[0013] 优选地,所述步骤(1)中共溶溶剂包括pH值为8~11的碱性水溶液或甲酸溶液或六

氟异丙醇溶液的一种。

[0014] 优选地,所述步骤(1)中水溶性高聚物包括聚乙烯醇或聚环氧乙烷或聚乙二醇或甲壳素或淀粉或羧甲基纤维素或明胶的一种或多种组合。

[0015] 优选地,所述步骤(2)中交联剂包括京尼平或戊二醛或乙二醛或甲醛或转谷氨酰胺酶或双醛淀粉或双醛羧甲基纤维素。

[0016] 优选地,所述步骤(3)如果采用浇铸法制备交联改性蛋白基复合膜,将装有预交联成膜液的聚丙烯或聚偏氟乙烯或聚乙烯模具放置在温度为25~35℃,相对湿度为40~50%的恒温恒湿箱中,恒温干燥6~12h。

[0017] 优选地,所述步骤(3)如果采用静电纺丝法制备交联改性蛋白基复合膜,将预交联成膜液置于高压静电场中进行纺丝,经6~10h连续纺丝后得到交联改性蛋白基复合纳米纤维膜。其中静电纺丝工艺参数为:电压 18~30kV,接收距离 8~15cm,纺丝速率为0.5~1.0mL/h,喷丝孔内径为 0.3~1.0mm,纺丝温度 25~35℃,纺丝湿度 40~50%。

[0018] 优选地,所述步骤(4)所述水蒸气氛围指相对湿度为75~90%和温度为25~50℃的恒温恒湿的环境,二次交联处理时间为0.5~24h。

[0019] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0020] 本发明利用水蒸气辅助蛋白基膜材料进行二次交联反应,能够有效提高蛋白基膜材料的交联程度,从而提高其耐水性和机械性能。此外,本发明使用水蒸气作为辅助蛋白基膜材料二次交联反应的介质,具有工艺简单、成本低、无毒无害及适用性强等特点。

附图说明

[0021] 附图1为本发明实施例3、对比例1与对比例2的样品吸水前后的微观形貌图。

具体实施方式

[0022] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有付出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0023] 实施例1

[0024] (1)成膜液的制备:分别将0.60g的角蛋白粉和0.60g的聚乙烯醇加入至溶样瓶中,加入pH值为9的氢氧化钠溶液作为共溶溶剂,搅拌均匀,得到质量分数为12%成膜液;

[0025] (2)将0.072g浓度为50%的戊二醛加入成膜液中,在40℃下搅拌20min,得到预交联成膜液;

[0026] (3)通过静电纺丝法制得预交联角蛋白/聚乙烯醇复合纳米纤维膜,将预交联成膜液置于高压静电场中进行纺丝,经8h连续纺丝后得到交联改性蛋白基复合纳米纤维膜。其中静电纺丝工艺参数为:电压18kV,接收距离15cm,纺丝速率为0.5mL/h,喷丝孔内径为0.4mm,纺丝温度25℃,纺丝湿度40%;

[0027] (4)将预交联角蛋白/聚乙烯醇复合纳米纤维膜置于相对湿度为80%和温度为40℃的恒温恒湿的环境,进行6h的二次交联处理,得到经过二次交联的角蛋白/聚乙烯醇复合纳米纤维膜。

[0028] 实施例2

[0029] (1)成膜液的制备:分别将0.60g的角蛋白粉和0.60g的聚乙烯醇加入至溶样瓶中,加入pH值为9的氢氧化钠溶液作为共溶溶剂,搅拌均匀,得到质量分数为6%成膜液;

[0030] (2)将0.072g浓度为50%的戊二醛加入成膜液中,在40℃下搅拌20min,得到预交联成膜液;

[0031] (3)通过浇铸法制备交联角蛋白/聚乙烯醇复合膜,将装有预交联成膜液的聚丙烯模具放置在温度为25℃,相对湿度为50%的恒温恒湿箱中,恒温干燥10h;

[0032] (4)将预交联角蛋白/聚乙烯醇复合膜置于相对湿度为80%和温度为40℃的恒温恒湿的环境,进行6h的二次交联处理,得到经过二次交联的角蛋白/聚乙烯醇复合膜。

[0033] 实施例3

[0034] (1)成膜液的制备:将0.36g的角蛋白粉和0.84g的明胶加入至溶样瓶中,加入六氟异丙醇溶液作为共溶溶剂,搅拌均匀,得到质量分数为6%成膜液;

[0035] (2)将0.06g的京尼平加入成膜液中,在40℃下搅拌60min,得到预交联成膜液;

[0036] (3)通过静电纺丝法制得预交联角蛋白/明胶复合纳米纤维膜,将预交联成膜液置于高压静电场中进行纺丝,经8h连续纺丝后得到交联改性蛋白基复合纳米纤维膜。其中静电纺丝工艺参数为:电压21kV,接收距离15cm,纺丝速率为0.5mL/h,喷丝孔内径为0.4mm,纺丝温度25℃,纺丝湿度50%;

[0037] (4)将预交联角蛋白/明胶复合纳米纤维膜置于相对湿度为80%和温度为35℃的恒温恒湿的环境,进行24h的二次交联处理,得到经过二次交联的角蛋白/明胶复合纳米纤维膜。

[0038] 对比例1

[0039] (1)成膜液的制备:将0.36g的角蛋白粉和0.84g的明胶加入至溶样瓶中,加入六氟异丙醇溶液作为共溶溶剂,搅拌均匀,得到质量分数为6%成膜液;

[0040] (2)将0.06g的京尼平加入成膜液中,在40℃下搅拌60min,得到预交联成膜液;

[0041] (3)通过静电纺丝法制得预交联角蛋白/明胶复合纳米纤维膜,将预交联成膜液置于高压静电场中进行纺丝,经8h连续纺丝后得到交联改性蛋白基复合纳米纤维膜。其中静电纺丝工艺参数为:电压21kV,接收距离15cm,纺丝速率为0.5mL/h,喷丝孔内径为0.4mm,纺丝温度25℃,纺丝湿度50%。

[0042] 对比例2

[0043] (1)成膜液的制备:将0.36g的角蛋白粉和0.84g的明胶加入至溶样瓶中,加入六氟异丙醇溶液作为共溶溶剂,搅拌均匀,得到质量分数为6%成膜液;

[0044] (2)通过静电纺丝法制得角蛋白/明胶复合纳米纤维膜,将预交联成膜液置于高压静电场中进行纺丝,经8h连续纺丝后得到交联改性蛋白基复合纳米纤维膜。其中静电纺丝工艺参数为:电压21kV,接收距离15cm,纺丝速率为0.5mL/h,喷丝孔内径为0.4mm,纺丝温度25℃,纺丝湿度50%;

[0045] (4)将预交联角蛋白/明胶复合纳米纤维膜置于相对湿度为80%和温度为35℃的恒温恒湿的环境,进行24h的水蒸气氛围下处理,得到未交联的角蛋白/明胶复合纳米纤维膜。

[0046] 以同批提取的角蛋白和同型号的明胶为原料,以同型号的京尼平作为交联剂,分别按照实施例3、对比例1、对比例2所述方法制备经水蒸气辅助二次交联的角蛋白/明胶复

合纳米纤维膜、预交联的角蛋白/明胶复合纳米纤维膜、未交联的角蛋白/明胶复合纳米纤维膜(制得的样品分别记为A、B、C),并对它们吸水前后的微观形貌进行观察以评价它们的耐水性,以及对它们的机械性能进行测定。

[0047] 微观形貌测试:剪取一小块样品贴在粘有导电胶的样品台上,对样品进行喷金处理后,在加速电压为10kV的扫描电镜下对样品的微观形貌进行观察。

[0048] 机械性能测试:将样品裁剪成75mm×10mm的尺寸,夹具间距为40mm,拉伸速率为5mm/min,每个试样测3次取平均值。

[0049] A样品为按照实施例3制备的添加了京尼平交联剂且经过水蒸气辅助二次交联的角蛋白/明胶复合纳米纤维;B样品为按照对比例1制备的添加了京尼平交联剂但是没经过水蒸气辅助二次交联的角蛋白/明胶复合纳米纤维;C样品为按照对比例2制备的不添加交联剂但是经过水蒸气处理的角蛋白/明胶复合纳米纤维。

[0050] 表1为各样品的机械性能检测结果。

[0051]

样品	断裂伸长率(%)	抗拉强度(MPa)
A	8.61	7.28
B	1.07	0.57
C	2.00	5.56

[0052] 对比A、B、C样品,在吸水前后的微观形貌方面,A样品在吸水后仍然能够保持良好的纤维形貌,纤维吸水溶胀但是不完全溶解,而B和C样品在吸水后溶解,已经失去了纤维形貌。在机械性能方面,A样品的断裂伸长率和抗拉强度均高于B样品和C样品。

[0053] 这是因为在水蒸气的氛围中,A样品角蛋白/明胶分子链中游离的氨基、羟基等亲水基团能够再次与京尼平分子发生反应,降低分子链中亲水基团的数量,有效地提高了样品的耐水性;形成交联网络,提高样品的机械性能。而由于缺少交联剂或未经过水蒸气处理,C样品和B样品分子链中仍然存在较多的亲水基团,且未形成交联网络,耐水性较差。这证明通过水蒸气辅助膜材料二次交联的方法能够有效提高膜材料的交联程度,从而提高耐水性能和机械性能。

[0054] 以上对本发明实施例所提供的技术方案进行了详细介绍,本文中应用了具体个例对本发明实施例的原理以及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只适用于帮助理解本发明实施例的原理;同时,对于本领域的一般技术人员,依据本发明实施例,在具体实施方式以及应用范围上均会有改变之处。综上所述,本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

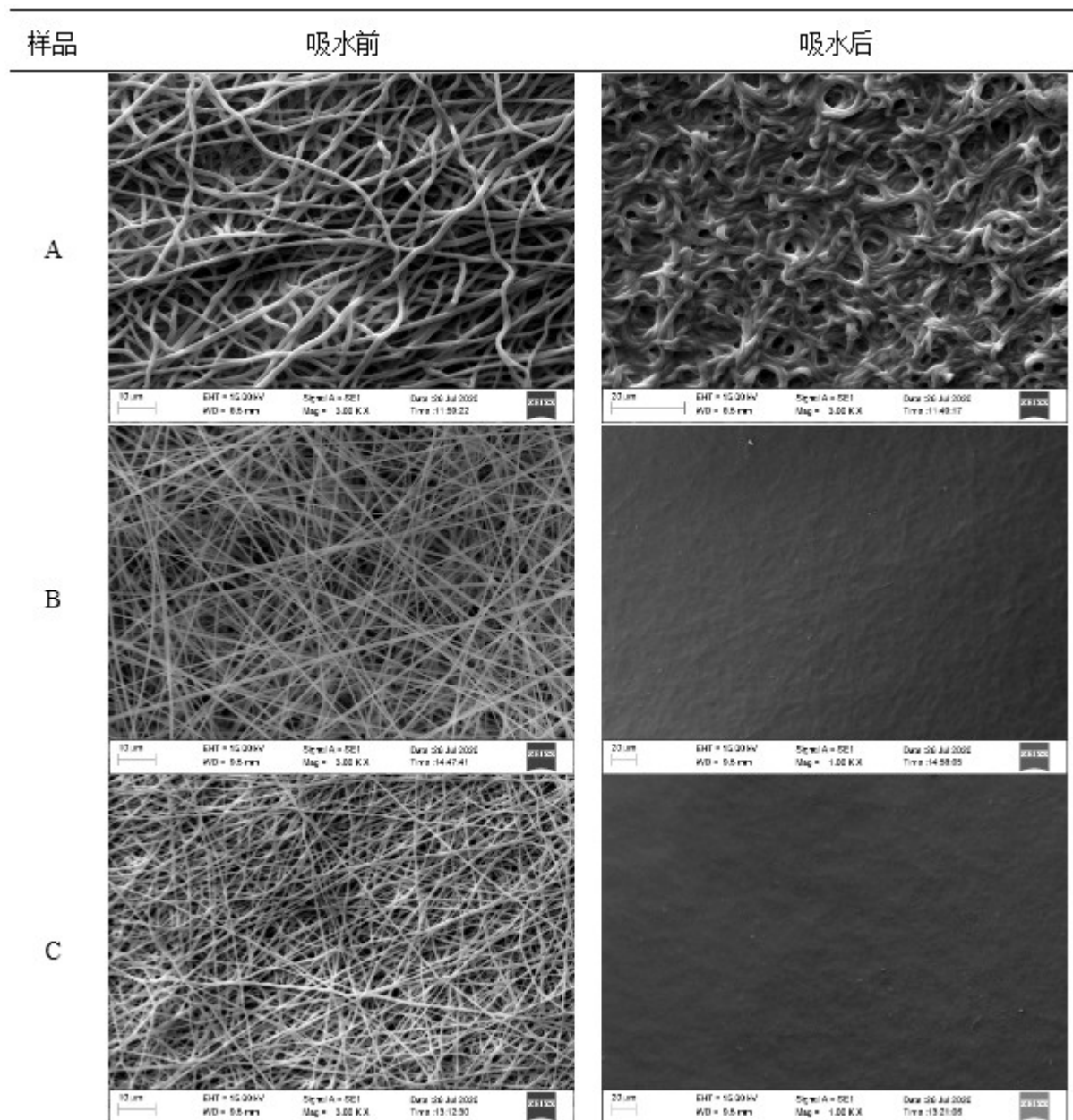


图1