



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89100719.9

[51] Int.Cl⁴
D01F 9/00

[43] 公开日 1989年8月30日

[22] 申请日 89.2.3

[30] 优先权

[32] 88.2.8 [33] US [31] 153,358

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 乔治·文森特·德卢卡
洛伦佐·弗雷德·佩洛西

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 刘元金

C08B 37/08

说明书页数: 18 附图页数: 2

[54] 发明名称 高强度脱乙酰几丁质纤维及其织物

[57] 摘要

本申请公开了从几丁质和脱乙酰几丁质的衍生物制得的高强度纤维和制造这种纤维的方法。

权 利 要 求 书

1 . 制造高强度脱乙酰几丁质纤维的方法，该方法包括将几丁质的衍生物或脱乙酰几丁质的衍生物的各向异性溶液纺丝，使纺出的纤维通过惰性气体，然后进入凝固浴，移出纺出的原态纤维并用碱处理以除去氨基葡萄糖重复单元上2,3 和6 碳原子位置上的乙酰基、甲酰基或其它侧基，使之生成脱乙酰几丁质。

2 . 按照权利要求1 所述的方法，其中所纺出的原态纤维在用碱处理使之转变为脱乙酰几丁质之前先制成织物。

3 . 按照权利要求1 所述的方法，其中所纺出的原态纤维被浸没在约50-70% (重量) 的氢氧化钠溶液中进行碱处理。

4 用权利要求1 所述的方法所制得的脱乙酰几丁质纤维。

高强度脱乙酰几丁质纤维及其织物

本申请是申请人1986年12月16日提交的美国申请 942,442和1987年8月27日提交的美国申请 090,144及090,145 三件申请的部份继续申请,也是1987年12月16日提交的中国申请87108135的部分继续申请。

几丁质(聚-N-乙酰基-D-氨基葡萄糖)是广泛分布于自然界的一种多糖,是各种真菌细胞壁及昆虫和甲壳动物外壳的主要成分。几丁质从其各种来源萃取和提纯,并可制成具有潜在用途的制品,如医用缝合线用的纤维。

直接制造高强度脱乙酰几丁质纤维是很困难的。1987年10月13日颁布的美国专利4,699,135 叙述了脱乙酰几丁质的纺丝方法。按该专利所述方法制得的脱乙酰几丁质纤维强度比较低。现已发现将几丁质的衍生物或脱乙酰几丁质的衍生物的各向异性溶液纺出的纤维通过惰性气体,然后进入凝固浴,接着通过碱的作用将该纤维转变为脱乙酰几丁质纤维,就可以制得强度很高的纤维。

本发明提供了制造高强度脱乙酰几丁质纤维的方法。该方法包括:将几丁质或脱乙酰几丁质衍生物的各向异性溶液从喷丝板挤出通过惰性气体进入凝固浴并用碱处理所得的纤维以生成脱乙酰几丁质纤维。本发明还包括高强度脱乙酰几丁质纤维以及在用碱处理之前将纺出的原态纤维制成织物的方法。

在DeLucca 等人的共同未决和共同转让的美国专利申请942,442 中公开了几丁质乙酸酯/甲酸酯和脱乙酰 乙酸酯/甲酸酯聚合物。

几丁质乙酸酯/甲酸酯和脱乙酰几丁质乙酸酯/甲酸酯

酯聚合物能纺成强度最低为4 克/旦和模量最低为100 克/旦的纤维。对于初纺纤维能直接达到该强度，对于几丁质乙酸酯/甲酸酯纤维，强度最好在5.5 克/旦以上，对于脱乙酰几丁质的乙酸酯/甲酸酯纤维，强度最好在6 克/旦以上。几丁质乙酸酯/甲酸酯和脱乙酰几丁质的乙酸酯/甲酸酯的模量最好为150 克/旦。制备适于纺成具有大于4 克/旦初纺强度的纤维的脱乙酰几丁质的乙酸酯/甲酸酯的工艺包括将甲酸、乙酸酐和乙酸加至脱乙酰几丁质等步骤。

也已发现了强度最低为4 克/旦，模量最低为100 克/旦和乙酰化度低于2.2 的几丁质乙酸酯纤维。

对纯化的几丁质进行衍生以生成几丁质乙酸酯、几丁质乙酸酯/甲酸酯和脱乙酰几丁质的乙酸酯/甲酸酯。这些几丁质衍生物自光学各向异性的溶液通过一空气间隙挤压而出，并进入一凝固浴而形成高强度纤维。由乙酸酯/甲酸酯衍生物或低取代度的几丁质乙酸酯与未衍生的几丁质纤维或高取代的几丁质乙酸酯相比较前者强度更高。

以高分子量形式分离出的几丁质仅能以低浓度溶于数目有限的特定溶剂体系。为了提高几丁质基高聚物的溶解度，希望将有机取代基置换到几丁质或脱乙酰几丁质的自由胺基或羟基上。这些取代基具有两种功能。首先，它们提供的有机侧基能促进几丁质聚合物在三氯乙酸/二氯甲烷等有机溶剂中的溶解。其次，由于这些取代基的存在破坏了几丁质的强氢键结构，即结晶性，而这种结晶性本身是十分不利于溶解的。混合物的取代基衍生物（例如乙酸酯/甲酸酯）对于促进溶解和对于上述纺丝工艺都是特别有吸引力的，在这种纺丝工艺中，

这些取代基衍生物的纤维成形能力和粘度十分适于在重量百分率超过10%的浓度下进行纺丝，因而对工业规模的生产具有吸引力。此外，还观察到，使用混合的取代基衍生物极大地缓和了（如溶液粘度随时间的增加而降低所显示的）分子量的降低。

几丁质指的是聚-N-乙酰基-D-氨基葡萄糖，其中N-乙酰基取代度为0.75~1.0。虽然天然的几丁质是具有C5~C6键呈D-构形，而本文在化学上的定义也适用于L-构形，并不局限于D-构形。

本文所指的几丁质衍生物为下述方式：几丁质乙酸酯指的是聚-N-乙酰基-O-乙酰基-D-氨基葡萄糖，其中O-乙酰基能在单体的C3和C6位上以不同程度取代，其O-乙酰化度约在0.05至2.0之间；几丁质乙酸酯/甲酸酯指的是聚-N-乙酰基-O-乙酰基-N-甲酰基-D-氨基葡萄糖，其中在单体的C₃和C₆环位发生O-乙酰基和O-甲酰基不同程度的取代，并在聚合体中呈随机分布，其乙酰化度约在0.05~2.0之间，甲酰化度约在0至1.95之间，其中N-乙酰化取代约为0.75至1.0乙酰化度之间，其中N-甲酰化取代约为0至0.25甲酰化度之间，且其中总甲酰化度大于0.05。脱乙酰的几丁质是将几丁质脱N-乙酰化而得，指的是聚-D-氨基葡萄糖，脱乙酰几丁质的乙酸酯/甲酸酯指的是聚-N-甲酰基-N-乙酰基-O-乙酰基-O-甲酰基-D-氨基葡萄糖，其中在单体C3和C6位发生O-乙酰基和O-甲酰基不同程度的取代，并在聚合体中呈随机分布，其乙酰化度约在0至2.0之间，最好在0.05至2.0之间，其甲酰化度约在0至2.0之间，且其中N-乙酰基取代约在0至

0.75乙酰化度之间，N-甲酰基取代约在0至1.0甲酰化度之间，且其中总乙酰化度和总甲酰化度分别大于0.05。上述几丁质衍生生物的甲酰基和乙酰基的总取代度取决于制备每种聚合物时所用反应物和催化剂的类型和浓度。

在制造纤维时，先制备每种几丁质衍生物光学各向异性的溶液，然后将其挤压通过喷丝板后进入凝固浴以形成纤维，进而将其绕在筒子上。

各向异性的纺丝液是将几丁质衍生物溶于含有三氯乙酸/二氯甲烷的溶剂中制备而得。判断溶液是否为各向异性，是将溶液置于显微镜的载物片和盖物偏片之间，用正交偏振棱镜观察时呈双折射的是各向异性的。一般来说，几丁质衍生物在重量比为60/40的三氯乙酸/二氯甲烷溶剂中溶解的重量百分率大于10%时会形成光学各向异性的溶液。

一般认为几丁质聚合物或几丁质衍生物聚合物的分子量和取代形式两者都可能会决定它们在任一特定溶剂中的溶解度以及能够观察到光学各向异性时溶液的浓度。另外，虽然本文所述的部分工作是用重量比为60/40的三氯乙酸/二氯甲烷溶剂，其它溶剂也可用于几丁质或其衍生物。

可将脱乙酰几丁质在乙酸、甲酸和乙醇的存在下进行反应形成几丁质衍生物脱乙酰几丁质的乙酸酯/甲酸酯。这些反应物添加次序和相对的量对所得产品具有决定性的作用。

先将脱乙酰几丁质溶解在乙酸和甲酸的含水混合液中，然后再加入乙醇，则主要生成N-甲酰化和O-甲酰化产物附带产生O-乙酰基取代反应。相反，如将脱乙酰的几丁质先在乙酸和乙醇的溶液中溶解，然后再加入甲酸，则可得到N-乙酰化，O-乙酰化，N-甲

酰化和 O- 甲酰化的混合物。

上述溶液中乙酸和甲酸的比例将决定所得取代度的高低。此外，主要的 N- 取代的形式取决于那一种酸（乙酸或甲酸）首先加于有乙酰存在情况下的脱乙酰几丁质；乙酰的量是限定的。

几丁质衍生物，即几丁质乙酸酯/甲酸酯是由甲酸和乙酰在有酸性催化剂存在的条件下与几丁质反应而形成。在有酸性催化剂存在的条件下，通过乙酰进行的几丁质的乙酰化进行得很快。因此，为了控制在几丁质上发生甲酰化的程度，可在酸性催化剂存在的条件下先将甲酸加于几丁质、并在其后加入乙酰之前使其有足够的时间进行甲酰化。在这些反应中实用的酸性催化剂为高氯酸。

在纤维成形时所用的凝固浴由冷的甲醇所组成，它对于几丁质及其衍生物是非溶剂凝固浴槽的长度在20至30英寸之间。对于几丁质及其衍生物，为了凝固其纤维纺丝液，也可用任何其它合适的非溶剂替代甲醇。

在纺丝工艺方案中有许多参数可予变化，人们可以调节喷丝头的孔径、空气间隙的长度、喷出速度、凝固浴条件、卷绕速度和喷出速度之比以及其它各种参数，以使本发明纤维的各种物理性质最优化。

以各向异性溶液的形式将按照本发明生产的几丁质衍生物的聚合物纺丝，形成高强度纤维。由脱乙酰几丁质的乙酸酯/甲酸酯生产的纤维，其抗拉强度一般在4~8克/旦之间，其初始模量为150~250克/旦。可以预期，本文所述的聚合物，除了生产纤维之外，还可以生产挤塑或铸塑产品，且同样具有高强度。

高强度脱乙酰几丁质纤维是采用下述方法制造的。将几丁质的衍生物或脱乙酰几丁质的衍生物的各向异性溶液纺丝，使纺出的纤维通过惰性气体，然后进入凝固浴，移出纺出的原态纤维并用碱处理以除去氨基葡萄糖重复单元上2、3和6碳原子位置上的N-乙酰基，O-乙酰基或其它侧基。纤维的处理是通过将纤维浸没在氢氧化钠溶液中。对于旦数细的纤维，例如单丝旦数为4-5的纤维，于70℃在50%（重量）的氢氧化钠溶液中浸渍5分钟就够了。对于脱乙酰几丁质乙酸酯甲酸酯纤维来说于80℃在30%（重量）的氢氧化钠溶液中浸渍2-3小时就可以了。对于脱乙酰几丁质乙酸酯的浸渍，氢氧化钠重量浓度为30%时，采用的温度范围是80-116℃，温度较高时，完成反应所需的时间就较少。一般应避免采用苛刻的处理条件，因为苛刻的处理会产生过多的单丝之间的熔合和质量差的产品。如果脱乙酰几丁质纤维易溶于稀（3-20%，重量）醋酸，则可以确认原始纤维已转变为脱乙酰几丁质纤维。

图1 为几丁质及几丁质衍生物的各向异性溶液空气隙纺丝用装置的示意图。

图2 为几丁质及脱乙酰的几丁质衍生物的各向异性溶液空隙纺丝用双室装置的示意图。

图3 为与图2 装置相连用的混合板的示意图。

在使用图1的装置时，将几丁质或几丁质衍生物的各向异性溶液放入纺丝室（G）中。由液压装置（F）驱动并与活塞行程指示器（E）相联的活塞（D）定位于溶液的表面上方，排出纺丝室顶部的多余空气并使纺丝室密封。纺丝室底部装有下列筛网（A），以对溶液进行过滤：4~6层325目的筛网。然后将滤过的溶液通过一组合有两层或三层325目筛网的喷丝头（B）。用一计量泵对活塞（D）施予压力，将溶液在控制的速率下从空气隙挤出，并进入一静态的凝固浴（C）中。纤维绕过一根棒（H），拉过凝固浴，再在第二根棒（I）下通过并绕在筒子上。喷丝板面和凝固浴之间的空气隙一般为0.6~2.0厘米。凝固浴的温度一般保持在100℃以下，各实例中给出了具体的数值。

在用图2的装置时，用混和板（R）取代了过滤板（J）。将聚合物纺丝液放在圆筒的孔（T）内，然后将活塞（D）和盖板（L）装在纺丝室（G）上。将驱动液体（如水）通过输入管（F）打入孔（T）的上部。活塞（D）由于驱动液体的作用而移动，从而将聚合物纺丝液推过通道（W），混和板（R）中的（S），然后通过分配板（M）中的通道（K）而进入第二圆筒的孔（U）中。液体若从输入管（X）打入这一过程便成为反向。前面提到的向前和反向过程反复进行若干次使聚合物纺丝液有效地混合。部件（G）是用于检测圆柱体（D）的位置。

在混合充分后（约30循环），用过滤板（J）换下混和板（R），而聚合物纺丝液被挤压从孔（T）通过通道（W），通过包

括二层荷兰斜纹组织的165 × 800 目筛网的过滤组件(A)，通过过滤板(J) 的通道(Y) 和喷丝头安装。(O) 的通道(Z)，最后通过喷丝头(B) 压出纺丝室(G)。挤出的纺丝液进入如图1 所示的凝固浴并卷绕成筒子。在纺丝时聚合物纺丝液的压力由压力传感器(P) 测定。

比浓对数粘度(I. V.)用下述公式计算：

比浓对数粘度 $\eta_{inh} = (\ln \eta_{rel}) / C$ ，式中 C 为聚合物浓度，为每分升溶剂中聚合物的克数。相对粘度(η_{rel}) 是用标准粘度计测定0.5 克聚合物(特别规定的例外) 与100 毫升六氟异丙醇组成的溶液于30℃ 的流动时间(秒)，并除以纯溶剂测定的流动时间(秒) 而得到的。比浓对数粘度的单位为分升/ 克。

喷出速度(J. V.) 为纺丝液从喷丝板毛细孔的平均输出速度，由单位时间流过一个孔的溶液的容积和该孔的断面计算而得，并以每分钟米数表示。

丝的抗拉性质用一记录式应力- 应变分析仪在70 ° F(21.1℃) 和相对湿度65% 条件下进行测定。夹持长度为1.0 英寸(2.54厘米)，伸长速率为每分钟10%。结果用 T/ E/ M 表示。强度 T 为断裂强度，单位为克/ 旦，伸长(E) 为断裂时伸长，以对初始长度增加的百分率表示，而模量(M) 为初始抗张模量(克/ 旦)。对于三个以上试样，则用平均抗张性质表示。试验在美国材料试验协会1981年出版的 A M D2101-79, 第33部分中有更详细的叙述。

乙酸酯或甲酸酯的取代度(D S) 用质子核磁共振仪按下述方法测定。

核磁共振光谱在氟化了的二氟乙酸溶剂中进行测定并用 甲基硅烷(T M S) 作为标准。D. S. 是将图中 属于氨基葡萄糖衍生

物(6.0 至3.0 PPM)的 C₁ 至 C₆ 碳上的质子的面积积分, 并与属于甲基质子(2.5 至2.0ppm) 的总面积相比较来确定的, 用下列公式计算:

$$D.S. = (M/(G/7))/3$$

式中: M- 甲基质子的面积

G- 氨基葡萄糖衍生物的 C₁ 至 C₆ 碳上质子的面积

观察到甲酰质子在酰胺中约为8.4ppm, 在酯中约为8.2。甲酰基的 D.S. 用下述公式以类似的方式测定之。

$$D.S. = F/(G/7)$$

式中: F- 甲酰质子的面积

G- 氨基葡萄糖衍生物的 C₁ 至 C₆ 碳上质子的面积

为了测定混合衍生物中乙酰基和甲酰基含量的相对值, 两个公式均用。

实 例

操作 A

按照下述步骤将几丁质从虾壳中分离出来并纺成纤维:

几丁质的分离

将从密西西比州帕斯卡哥拉海湾城渔场得到的虾壳放于大的容器中, 并用丙酮浸泡5 至7 天, 此后将丙酮滤掉, 虾壳再用另外的丙酮冲洗以尽可能地除去色素。然后将虾壳在空气中干燥72小时。干燥的

虾壳用阿贝切断机磨成碎片。磨碎的虾壳(500克)用冷冻的10%盐酸(4至6升)在搅拌下处理20分钟以脱钙。然后滤去液体,用水冲洗虾壳。这样的酸处理反复进行多次,脱钙的虾壳用水冲洗直至呈现中性为止,然后放在空气中干燥。将此干燥的固体悬浮于盛在5升烧杯中的2.5升3%氢氧化钠溶液中,并在100℃下加热2小时。然后将悬浮液过滤,并将残留的固体用水冲洗。这样的碱处理反复进行多次,所得的几丁质用水冲洗直至中性为止。然后将几丁质相继用甲醇和丙酮洗涤、空气干燥,最后在120℃真空烘箱中放置12小时进行烘干。

纺丝

将上述步骤所得几丁质溶于24℃重量比为60/40的三氯乙酸/二氯甲烷混合液中,以形成含固量为13.5%的溶液。对溶液进行了试验并查明为各向异性的。

上述几丁质溶液用图1所示和前述的装置挤压纺出纤维。溶液被挤压通过10孔喷丝板的0.004英寸直径的小孔,喷出速度为15.2米/分,通过1.25厘米空气隙后进入0℃的甲醇浴,并以15.5米/分的速率绕在筒子上。

纤维性质如上述进行测定并示于表1。

操作 B

按照下述方法合成了具有高乙酰基取代度的几丁质乙酸酯并纺成纤维。

几丁质乙酸酯的制备

将200毫升试剂级二氯甲烷、400毫升试剂级乙醇和125毫升冰醋酸加入装有搅拌器和氮气入口的1升树脂槽中。混合物在甲醇浴中冷却至约0℃并加入按操作A制备的甲壳质20克。然后慢慢加入70%

的高氯酸6 毫升，将混合物搅拌约12小时。在搅拌后，混合物在一布氏漏斗上过滤，并将过量的乙酐用抽吸法除去。该固体用甲醇、丙酮、10% 碳酸氢钠、水，最后用丙酮彻底洗涤，此后用抽吸法将溶剂除去。然后残余的固体用空气干燥约12小时，得到25克白色固体的几丁质乙酸酯。该聚合物的比浓对数粘度为5.72分升/克，而取代度为2.95。

纺丝

将上述步骤制备的几丁质乙酸酯用图1 所示装置以表2 所列不同的纺丝参数按操作 A 进行纺丝。

如上所述对纤维性质进行了测定并示于表1 。

实例1

按照下述方法合成了几丁质上乙酸基取代度比较低的几丁质乙酸酯并纺丝成纤维。

几丁质乙酸酯的制备

将200 毫升试剂级二氯甲烷、400 毫升试剂级乙酐，和125 毫升冰醋酸加入装有搅拌器和氮气入口的1 升树脂槽中。混合物在甲醇浴中冷却至约0 °C，并加入按操作 A 制备的甲壳质20克。然后慢慢加入70% 的高氯酸3 毫升，将混合物搅拌约12小时。在搅拌后，混合物在一布氏漏斗上过滤，并将过量的乙酐用抽吸法除去。该固体用甲醇、丙酮、10% 碳酸氢钠、水，最后用丙酮彻底清洗，此后，用抽吸法经约12小时将所有溶剂全部除去，制得25克白色固体的几丁质乙酸酯。该聚合物的比浓对数粘度为8.76，取代度为2.0 。

纺丝

将上述步骤制备的几丁质乙酸酯用图2 所示装置以表2 所列不同的纺丝参数按操作 A 进行纺丝。

如上所述对纤维性质进行了测定并示于表1。

实例2

几丁质的分离

湿的虾壳废料(25公斤)用手工分拣以去除异物,并在水中煮沸2小时。虾壳用真空过滤进行收集,并放入干酪包布小袋中。然后一次用半袋,将虾壳于2%氢氧化钠(50升)中在氮气条件下煮沸约1小时,收集,压出并用水洗涤1次。然后将虾壳于2%氢氧化钠(50升)中在氮气条件下进行第2次煮沸,时间为9小时,收集,压出在水中洗涤,并于50升10%乙酸中在室温下浸泡1小时。虾壳用过滤法收集,在水中再洗两次并压出。最好将其悬浮于丙酮(4升)中,用过滤法收集,再用清洁的丙酮洗1次并在空气中干燥。产量为1.2公斤干几丁质。

几丁质乙酸酯的制备

将用上述方法制备的几丁质(50克)经两次粉碎,使其能通过0.5毫米的筛网。将磨碎的几丁质放入一只索氏萃取器中,用丙酮进行萃取,直至萃取物洁净为止。经空气干燥后,几丁质粉末用甲醇洗两次,将其压出并于15%甲醇氢氧化钾溶液中在氮气条件下加热至77℃保持1小时。粉末用过滤法收集,压出,用水洗涤1次,再用冰醋酸洗2次。经最后一次洗涤后,将粉末压出,并用上述方式在-22℃将其悬浮于冰乙醚(500毫升)和含有2毫升高氯酸的二氯甲烷(500毫升)中。16小时后,将温度升至13℃,再将反应物搅拌24小时,最终温度达到18℃。聚合物用过滤法收集,压出并用甲醇洗2次。然后,将产品在碳酸氢钠中洗1次,随后用水洗两次,最后用丙酮洗一次。产品于55℃在真空中干燥。产量为57克。根据核磁共振分析, $D. S. = 1.4$ 。

纺丝

将上述制备的几丁质乙酸酯用操作 A 的方法和图 1 所述的装置进行纺丝。纺丝溶剂为按重量计 60/40 的三氯乙酸/二氯甲烷。有关的纺丝参数见表 2。

纤维性质如上所述进行了测定并示于表 1。

实例 3

由几丁质按下述方法制备几丁质乙酸酯/甲酸酯并纺成纤维：

几丁质乙酸酯/甲酸酯的制备

将 200 毫升试剂级二氯甲烷和 255 毫升甲酸 (95~98%) 加入装有搅拌器和氮气入口的 1 升树脂槽中,并在冷冻浴中冷却至 0 °C。将 280 毫升乙酐加至浴中,使其冷却至 0 °C,然后将按操作 A 制备的几丁质 20 克加入,随后慢慢加入 6 毫升 70% 的高氯酸。混合物在 0 °C 下搅拌约 12 小时。此悬浮液用甲醇、丙酮、10% 碳酸氢钠、水,最后再用丙酮进行彻底洗涤。用抽吸法将溶剂去除后,固体用空气干燥约 12 小时,最后得到 24 克白色固体的几丁质乙酸酯/甲酸酯。

聚合物的比浓对数粘度为 11.4 分升/克,取代度为 2.5/0.5 (乙酰基/甲酰基)。

纺丝

将上述步骤制备的几丁质乙酸酯/甲酸酯按操作 A 用图 1 所述装置以表 2 所列不同的纺丝参数进行纺丝。

纤维性质如上所述进行了测定并示于表 1

实例 4

按下述步骤,用由几丁质制成的脱乙酰几丁质制备脱乙酰几丁质的乙酸酯/甲酸酯并将其纺成纤维。

脱乙酰几丁质的制备

如操作 A 所述将虾壳在丙酮中洗涤并磨成碎片。然后在一个大的容器中将洗过并切碎的虾壳(310 克)、用冷冻的 9% 盐酸溶液(2 升水, 1 升冰片, 1 升 37% 盐酸)处理 20 分钟。将溶液过滤并将残留的固体用水冲洗。重复此酸处理步骤, 其后, 该固体用水洗涤直至呈现中性为止, 然后用丙酮洗涤, 最后用空气干燥。所得固体用 2 升 50% 氢氧化钠在 100 °C 处理 2 小时。将此悬浮液过滤并将残留的固体用水冲洗。重复进行第二次烧碱处理, 固体用过滤法收集, 用水洗涤直至中性为止, 再用甲醇和丙酮洗涤, 并将其用空气干燥。此方法可得到 86 克白色固体的脱乙酰几丁质。

脱乙酰几丁质在 50% 醋酸水溶液中的比浓对数粘度为 11.3 分升/克。

脱乙酰几丁质的乙酸酯/甲酸酯的制备

将 750 毫升 95~98% 的甲酸和 40 克上述制备的脱乙酰几丁质放入一 4 升的树脂槽中。混合物在 0 °C 冷冻浴中在氮气条件下搅拌 1.5 小时直至所有聚合物溶解为止。

然后加入 250 毫升冰醋酸, 再将混合物搅拌直至得到均匀的溶液为止。将混合物再搅拌 30 分钟, 再加入 500 毫升试剂级乙醇, 然后将混合物在 0 °C 再搅拌约 12 小时。将所得凝胶弄碎并在甲醇(6 升)中浸泡几个小时以使聚合物沉淀。将聚合物过滤并将固体胶在一混合器中剁碎。沉淀的聚合物用甲醇彻底洗涤若干次, 再用丙酮洗涤。用抽吸法除去固体中多余的溶剂, 然后使其空气干燥过夜。得到 53 克白色固体脱乙酰几丁质的乙酸酯/甲酸酯。

聚合物的比浓对数粘度为 10.8 分升/克, 取代度为 0.4/2.3(乙酰基/甲酰基)

纺丝

将上述步骤制备的脱乙酰几丁质的乙酸酯/甲酸酯按操作 A 用图 2 所述装置以表 2 所列各种纺丝参数进行纺丝。

纤维性质如上所述进行了测定并示于表 1。

实例 5

按照实例 4 的一般步骤制备了脱乙酰几丁质的乙酸酯/甲酸酯，但作如下所述改动。

将 750 克 95~98% 甲酸与 40 克脱乙酰几丁质在 0 °C 于 4 升树脂槽中混合。当脱乙酰几丁质充分分散后，加入 500 毫升乙酐，将其在 0 °C 搅拌 95 小时进行反应。当聚合物基本上完全溶解时，再放入冷甲醇（0 °C，6 升）将其沉淀并分离。用真空过滤收集白色产物，然后用水洗涤两次，随后用甲醇再洗一次，最后在丙酮中洗涤。产物经空气干燥，得到白色纤维状固体。

纺丝

将上述步骤制备的脱乙酰几丁质的乙酸酯/甲酸酯用实例 1 的方法和图 1 所示装置进行纺丝。纺丝溶剂是按重量计 49/51 的三氯乙酸/二氯甲烷。其它有关的纺丝参数示于表 2。

纤维性质如上所述进行了测定并示于表 1

表 1

实例或 操作符 号	物 品	乙酸酯/ 甲 酸酯取代度 [注]	纤维性质	
			单丝 旦数	抗拉性质
				强度/ 伸长/ 模量 (克/旦)/(%) / (克/旦)
A	几丁质	1.0/0.0	15.7	1.3/2.6/107
B	几丁质乙酸酯	2.9/0.0	7.0	2.5/7.3/90
1	几丁质乙酸酯	2.0/0.0	4.5	4.3/4.5/169
2	几丁质乙酸酯	1.4	5.4	5.9/6.4/206
3	几丁质乙酸 酯/ 甲酸酯	2.0/0.3	5.1	5.9/6.8/162
4	脱乙酰几丁质的 乙酸酯/ 甲酸酯	0.4/1.4	19.1	7.0/6.8/194
5	脱乙酰几丁质的 乙酸酯/ 甲酸酯	0.3/1.5	21.4	6.2/5.8/185

[注] 由于在纺丝时可能发生部分脱酯化, 所以这里纤维的取代度数值与原来聚合物取代度的数值有所不同。

表 2
纺丝参数

参数	操作 A	操作 B	实例1	实例2	实例3	实例4	实例5
固体%	13.5%	15 %	15%	15%	15%	17%	15%
纺丝板 孔数	10	1	1	5	1	1	20
孔径 (厘米)	0.0102	0.0076	0.0076	0.0076	0.0076	0.0127	0.007
喷出速度 (米/分)	15.2	29.9	16.6	1.5	20.0	12.0	3.4
空气隙 (厘米)	1.25	1.4	1.1	1.3	1.4	1.0	1.9
凝固浴温 度 (°C)	0	1	8	16	-20	5	-11
卷绕速度 (米/分)	15.5	24	40	21.3	17	9.9	6.8

实例6

脱乙酰几丁质乙酸酯由市售脱乙酰几丁质 (Polysciences, Inc., Warrington, PA) 制备。把 6 升用冰冷却的醋酸酐加入到用冰冷却的由 470 克脱乙酰几丁质、11 升冰醋酸和 2 升水组成的溶液中，让该反应混合物静置过夜。将凝胶产物置于盛有水的混合器中捣碎，用水洗至不含醋酸为止，再用丙酮洗涤以除去水份，然后在空气中风干。也可用甲醇代替水。

采用前面几个例子所述的方法把脱乙酰几丁质乙酸酯在重量比为 60:40 的三氯乙酸/二氯甲烷混合溶剂中 17% (重量) 的液晶溶液纺成均匀的纤维。将所得纤维在甲醇中浸泡一夜，中间更换甲醇一次，然后在空气中凉干。

为了重新生成脱乙酰几丁质，可将 100 根单丝形式的脱乙酰几丁质乙酸酯纤维缠绕在涂有氟碳树脂的金属棒上，并浸没在 30% (重量) 的氢氧化钠溶液中，让该溶液在氮气保护下于 116 °C 回流加热 2 小时。然后用水洗涤该纤维，直至不含碱为止，再用丙酮洗去水份，最后在空气中凉干。

所制得的纤维不溶于丙酮和冰醋酸，但易溶于 5% (重量) 的乙酸。纤维的红外光谱基本上与市售的脱乙酰几丁质的红外光谱相同。纤维的平均强度为 3.5 克/旦。

用脱乙酰几丁质的甲酸酯乙酸酯代替脱乙酰几丁质的乙酸酯时同样可期望得到满意的结果，不过洗涤步骤中应改用甲醇。

图 1

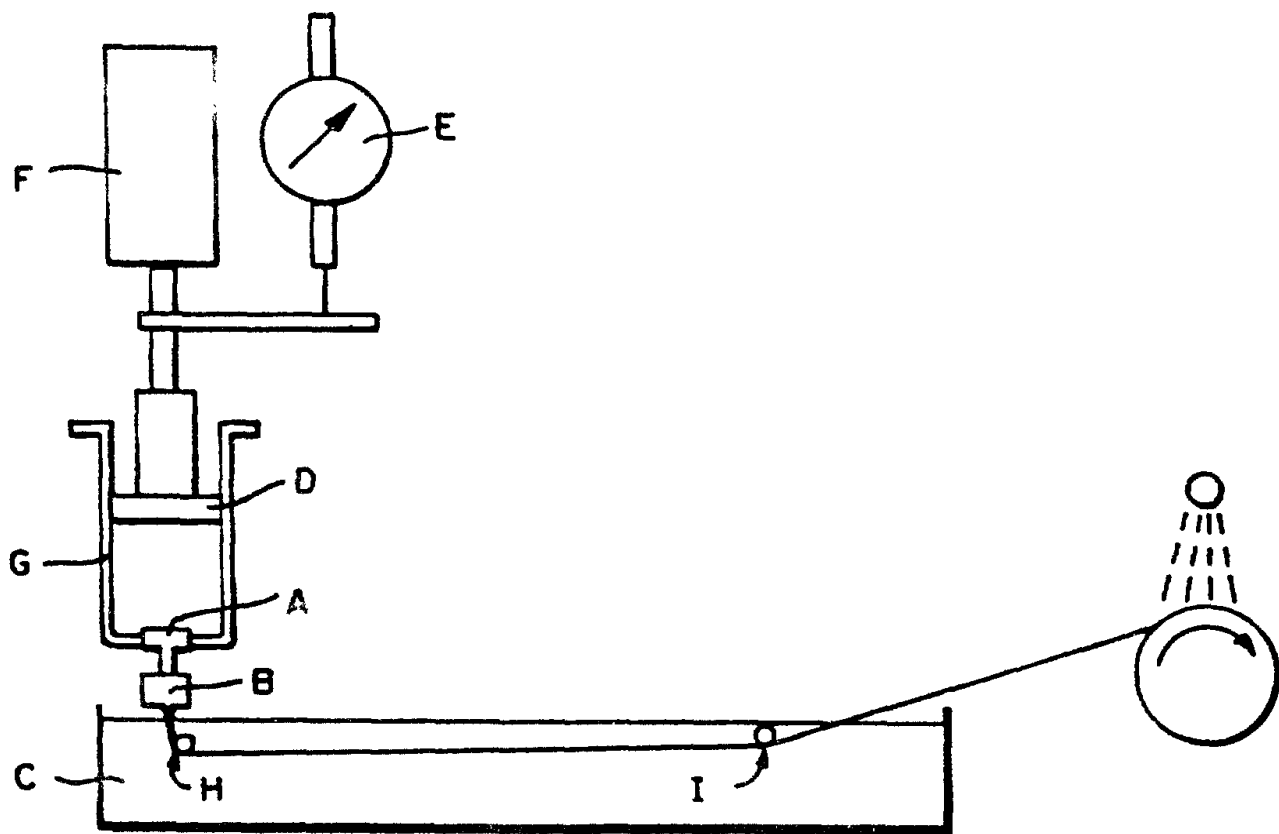


图 2

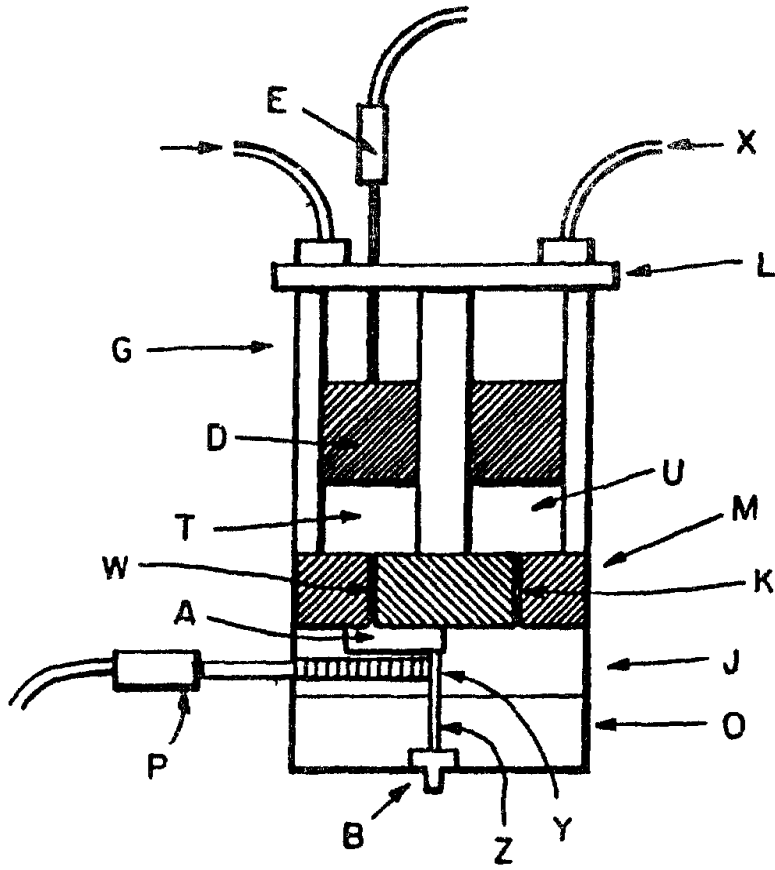


图 3

