(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108677265 A
(43)申请公布日 2018.10.19

(21)申请号 201810475417.1

(22)申请日 2018.05.17

(71)申请人 四川大学
地址 610065 四川省成都市武侯区一环路南一段24号

(72)发明人 张晟 汪露 李帮经

(74)专利代理机构 成都科海专利事务有限责任公司 51202
代理人 吕建平

(51)Int.Cl.
D01F 6/50(2006.01)
D01F 6/94(2006.01)
D01F 6/92(2006.01)
D01F 6/90(2006.01)
D01F 6/54(2006.01)
D01F 1/10(2006.01)
D01D 5/04(2006.01)
D01D 5/06(2006.01)

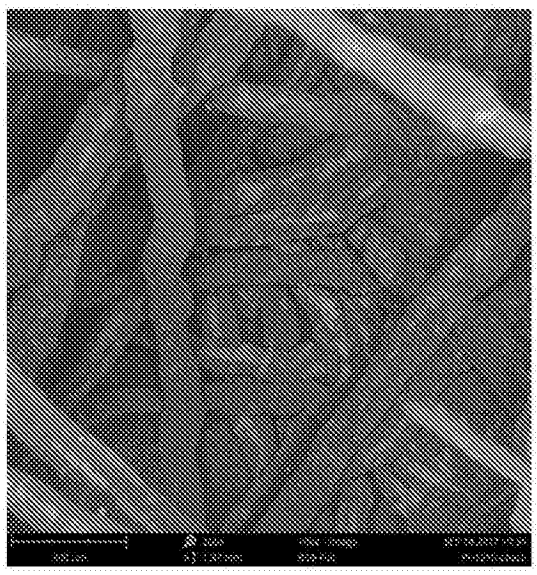
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种含大环类化合物的细丝状纤维材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种含大环类化合物的细丝状纤维材料及其制备方法，所述纤维材料采用以大环化合物与高分子聚合物为原料的纺丝原液，通过湿法纺丝或干法纺丝的方法纺丝构筑的具有纳米级孔洞的连续长纤维材料。制备纤维材料的纺丝原液，大环化合物与高分子聚合物的比例为0.1:10-10:0.1，纺丝原液中高分子聚合物的质量浓度为1-35%。本发明制备的连续长纤维材料，具有纳米尺寸的多孔结构、多种功能性官能团和众多活性位点，并且可以作为纺织纤维原料应用于纺织等领域。本发明的制备方法具有工艺简单，设备投入量小，操作方便等优点。



CN 108677265 A

1.一种含大环类化合物的连续长纤维材料，其特征是：采用以大环化合物与高分子聚合物为原料的纺丝原液，通过湿法纺丝或干法纺丝的方法纺丝构筑的具有纳米级孔洞的连续长纤维材料。

2.根据权利要求1所述的含大环类化合物的连续长纤维材料，其特征是：纤维材料的纤维直径为0.1-100um。

3.根据权利要求1所述的含大环类化合物的连续长纤维材料，其特征是：所述高分子聚合物为线性结构、分子量大于5×10^4的高分子聚合物。

4.根据权利要求1所述的含大环类化合物的连续长纤维材料，其特征是：所述大环化合物选用冠醚、葫芦脲、环糊精和它们的衍生物。

5.权利要求1至4之一所述的含大环类化合物的连续长纤维材料的湿法制备方法，其特征是：将大环化合物与高分子聚合物溶解在沸点50℃以上不含卤素的溶剂中，充分溶解后经过滤、脱泡得到性质均匀一致的纺丝原液；将纺丝原液注入到纺丝推进泵中，迫使纺丝原液从纺丝喷头喷出进入在40℃以下具有良好水溶性的无机盐凝固浴溶液中，经凝固浴成型得到的纤维坯料，再经拉伸定型即为要制备的连续长纤维材料；大环类化合物与高分子聚合物的质量比为0.1:10-10:0.1，且纺丝原液中高分子聚合物的质量浓度为1-35％。

6.权利要求1至4之一所述的含大环类化合物的连续长纤维材料的干法制备方法，其特征是：将大环化合物与高分子聚合物溶解在沸点50℃以上不含卤素的溶剂中，充分溶解后经过滤、脱泡得到性质均匀一致的纺丝原液；将纺丝原液注入到纺丝推进泵中，迫使纺丝原液从纺丝喷头喷出进入纺丝甬道，经热空气干燥固化得到的纤维坯料，经过拉伸定型即为要制备的连续长纤维材料；大环类化合物与高分子聚合物的质量比为0.1:10-10:0.1，且纺丝原液中高分子聚合物的质量浓度为1-35％。

7.根据权利要求5或6所述的含大环类化合物的连续长纤维材料的制备方法，其特征是：所述溶剂选自水、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃和乙醇。

8.根据权利要求5所述的含大环类化合物的连续长纤维材料的制备方法，其特征是：所述无机盐凝固浴溶液选自磷酸氢钠、硫酸氨、硫酸钠和硫酸氢钠。

9.根据权利要求6所述的含大环类化合物的连续长纤维材料的制备方法，其特征是：纺丝甬道内的温度控制在60-200℃，风速控制在0.5-5m/s。

10.根据权利要求5或6所述的含大环类化合物的连续长纤维材料的制备方法，其特征是：纤维坯料拉伸温度为180-210℃，拉伸时间为0.5-2min，湿法的拉伸倍数为0.5-3倍，干法的拉伸倍数为0.5-2倍。

一种含大环类化合物的细丝状纤维材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于功能高分子化学领域，具体涉及一种含大环类化合物的纤维材料及其制备。

技术背景

[0002] 材料是人类社会进步和科技发展的重要物质基础。纤维材料在材料领域占有重要的地位，纤维材料的发展对整个材料领域的发展具有重要作用。这主要是因为纤维材料有其他形态材料，如粉体材料、片体材料无法比拟的性质。纤维材料比表面积较大，这决定了纤维材料具有许多特有的性状，从而扩大了纤维材料的设计和应用。

[0003] 从天然的纤维材料(如蚕丝、棉花和羊毛)到合成纤维(黏胶纤维、聚酰胺纤维)，纤维材料满足了人们对纺织品的最大需求。随着社会的发展，人们对各种功能性的特种纤维的需求进一步提高。赋予纤维材料的功能性最通用的方法是通过将纤维材料进行化学和物理的改性，从而提高材料的性能和功能。现阶段，生产功能性的特种纤维的原料通用性不强，设备费用较高，生产难度较大，纤维价格昂贵，从而限制了功能化纤维的进一步推广与应用。

[0004] 越来越多的科研工作者将大环类化合物与纤维材料融合，为构筑功能性的纤维材料提供了新的方法和新思路。例如在固相微萃取技术中，为了提高分离效率和选择性。通过溶胶-凝胶法制备纤维状结构的材料，并在纤维表面修饰冠醚，可以高效地检测酒中的挥发性醇类和脂肪酸(J.Sep.Sci.2005,28,2306-2318.)。也有相关研究利用葫芦脲作为分子印记，制备分子印记纤维材料，用于检测水果中的有机磷农药残留(Food Chem.2016,192,260-267.)。上述提及的纤维材料的制备方法都是通过溶胶-凝胶的方法制备纤维，在其制备过程中是通过在纤维表面修饰大环化合物，来提高纤维材料的功能性。这类制备方法较为复杂，并且加入的环状化合物的含量较少，不能最大限度的利用大环化合物的优势。

[0005] 除了上述方法外，也有科研工作者将大环化合物加入到纺丝液中，利用静电纺丝的方法构筑含有大环化合物的纤维材料，并将此类材料应用于抗菌(J.Agric.Food Chem.2016,64,7325-7334.)、有机气体的吸附(Chemosphere,2016,144,736-744.)以及药物传递体系(Colloid Surface B,2015,128 331-338.)等相关领域。这种构筑纤维材料的方法较为简单，但静电纺丝的制备方法难以规模化生产，且所制备的纤维材料比较短，不能用于生产编织织物，只能用于生产薄膜，因此所制备的纤维材料不易在实际生产生活中得到应用中，材料的应用范围受到限制。

发明内容

[0006] 针对现有技术的含大环类化合物纤维材料技术的不足，本发明的第一个目的是提供一种新类型的含大环类化合物的纤维材料，以扩大含大环类化合物纤维材料应用范围。

[0007] 本发明的第二个目的是提供一种制备含大环类化合物的连续长纤维材料的方法，以实现提供一种新类型的含大环类化合物的纤维材料。

[0008] 针对本发明的第一个目的，本发明提供的含大环类化合物的连续长纤维材料，是一种采用以大环化合物与高分子聚合物为原料的纺丝原液，通过湿法纺丝或干法纺丝的方法纺丝构筑的具有纳米级孔洞的连续长纤维材料。

[0009] 本发明提供的含大环类化合物的连续长纤维材料，是能缠绕成纱锭可用于织物编织的纺织纤维材料。

[0010] 在上述含大环类化合物的连续长纤维材料中，所述纤维材料的纤维直径，可根据用途通过调整其制备工艺条件在0.1um-100um范围之间进行调整。

[0011] 在上述含大环类化合物的长纤维材料中，所述高分子聚合物优先选用线性结构、分子量大于5×10^4的高分子聚合物；高分子聚合物可以是天然的高分子聚合物，也可以是合成的高分子聚合物。

[0012] 在上述含大环类化合物的长纤维材料中，所述大环化合物优先选用冠醚、葫芦脲、环糊精和它们的衍生物，可以是它们中的一种，也可以它们中的两种或两种以上。

[0013] 本发明提供的上述含大环类化合物的连续长纤维材料，可采用湿法纺丝进行制备，具体方法是：将大环化合物与高分子聚合物溶解在沸点50℃以上不含卤素的溶剂中，充分溶解后经过滤、脱泡得到性质均匀一致的纺丝原液；将纺丝原液注入到纺丝推进泵中，迫使纺丝原液从纺丝喷头喷出进入在40℃以下具有良好水溶性的无机盐凝固浴溶液中，经凝固浴成型得到的纤维坯料，再经拉伸定型即为要制备的连续长纤维材料；大环类化合物与高分子聚合物的质量比为0.1:10-10:0.1，且纺丝原液中高分子聚合物的质量浓度为1-35％。

[0014] 也可采用干法纺丝进行制备，具体方法是：将大环化合物与高分子聚合物溶解在沸点50℃以上不含卤素的溶剂中，充分溶解后经过滤、脱泡得到性质均匀一致的纺丝原液；将纺丝原液注入到纺丝推进泵中，迫使纺丝原液从纺丝喷头喷出进入纺丝甬道，经热空气干燥固化得到的纤维坯料，经过拉伸定型即为要制备的连续长纤维材料；大环类化合物与高分子聚合物的质量比为0.1:10-10:0.1，且纺丝原液中高分子聚合物的质量浓度为1-35％。

[0015] 在上述湿法或干法制备所述含大环类化合物的连续长纤维材料的方法中，其中用于溶解大环化合物与高分子聚合物沸点在50℃以上不含卤素的溶剂，优先选用水、二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃和乙醇，特别是优先选用水。

[0016] 在上述湿法制备所述含大环类化合物的连续长纤维材料的方法中，用于凝固浴的溶液优先选用磷酸氢钠、硫酸氨、硫酸钠或硫酸氢钠。

[0017] 在上述干法制备所述含大环类化合物的连续长纤维材料的方法中，纺丝甬道的温度优先控制在60-200℃范围，风速优先控制在0.5-5m/s范围。

[0018] 在上述湿法制备所述含大环类化合物的连续长纤维材料的方法中，纤维坯料拉伸温度优先控制在180-210℃范围，拉伸时间优先控制在0.5-2min范围，拉伸倍数，对于湿法制备方法，优先控制在0.5-3倍范围，对于干法可控制在0.5-2范围。

[0019] 在本发明提供的制备含大环类化合物的连续长纤维材料的方法中，是通过将大环化合物溶解在合适的溶剂中，并加入适量高分子聚合物作为增稠剂，最后利用湿法或干法纺丝技术构筑具有纳米级孔洞的连续长纤维材料。

[0020] 本发明将大环化合物与高分子聚合物共混，利用工业上广泛采用的湿法纺丝或干

法纺丝的方法构筑丝线状连续长纤维材料，纤维材料不仅具有大量的孔隙结构，而且还具有众多的功能性官能团和活性作用位点，这为纤维材料与各类客体分子发生相互作用提供了条件。又由于其形态完全不同于现有技术利用静电纺丝法构筑的纤维材料，是一种可用于织物编织的纤维材料，因此，本发明提供的含大环类化合物的长纤维材料，较现有技术采用静电方式方法构筑的纤维直径为纳米级的纤维材料，扩大了含大环类化合物纤维材料的应用领域，具有更广泛的应用范围。

[0021] 本发明首次通过工业上广泛采用的湿法纺丝或干法纺丝的方法，达到将大环化合物引入到纤维材料中，为其在各领域的实际应用和生产提供了条件。本发明采用湿法纺丝或干法纺丝构筑丝线状连续长纤维材料，是克服了现有技术一般认为大环化合物与高分子聚合物的纺丝液，难以通过传统的湿法和干法纺丝方法成型丝线状连续长纤维，从而普遍采用静电纺丝方法构筑纤维材料的观念，经反复试验与深入分析，通过控制大环类化合物与高分子聚合物的配比，高分子聚合物的质量浓度，以及选择特定的溶解溶剂和凝固浴溶剂，才得以实现了通过湿法纺丝或干法纺丝构筑丝线状连续长纤维材料的愿望。本发明的公开，开创了通过湿法纺丝或干法纺丝制备含大环类化合物的长纤维材料的方法。

附图说明

[0022] 图1为由本发明提供的含大环类化合物的纤维材料通过热压制备的薄膜扫描电子显微镜图。

[0023] 具体的实施方式

[0024] 通过实例对本发明所公开的含大环类化合物的连续纤维材料及其制备与应用做进一步说明。

[0025] 实施例1:

[0026] 称取10g PVA和3g 18-冠-6，加入N'N-二甲基甲酰胺中，配制成PVA的质量浓度为5％，18-冠-6的质量浓度为30％纺丝混合溶液；混合溶液在80℃条件下溶解，待其完全溶解后进行纺丝，其纺丝的条件如下：流速：12.5r/min，凝固浴：饱和无水硫酸铵溶液。制备完成后的纤维材料需拉伸定型，其参数为：延伸温度为180℃，拉伸时间为0.5min，拉伸倍数为1倍，最后通过热压的方法构筑为可使用的纤维薄膜；该方法得到的纤维直径为41.2μm。

[0027] 实施例2:

[0028] 称取10g PEO和5g杯[5]芳烃，加入去离子水，配制成PEO的质量浓度为10％，杯[5]芳烃的质量浓度为50％纺丝混合溶液；混合溶液在100℃条件下溶解，待其完全溶解后进行纺丝，其纺丝的条件如下：流速：12.5r/min，凝固浴：饱和无水硫酸钠溶液。制备完成后的纤维材料需要拉伸定型，其参数为：延伸温度为200℃，拉伸时间为0.5min，拉伸倍数为3倍，最后通过热压的方法构筑为可使用的纤维薄膜。该方法得到的纤维直径为23.5μm。

[0029] 实施例3:

[0030] 称取20g PCL和5g葫芦[6]脲，加入二甲基亚砜，配制成PCL的质量浓度为40％，葫芦[6]脲的质量浓度为25％纺丝混合溶液；混合溶液在120℃条件下溶解，待其完全溶解后进行纺丝，其纺丝的条件如下：流速：8r/min，凝固浴：饱和无水硫酸钠溶液，制备完成后的纤维材料需要拉伸定型，其参数为：延伸温度为180℃，拉伸时间为2min，拉伸倍数为1.5倍，最后通过热压的方法构筑为可使用的纤维薄膜；该方法得到的纤维直径为44.6μm。

[0031] 实施例4:

[0032] 称取25g PU和15gβ-环糊精,加入N'N-二甲基甲酰胺,配制成PU的质量浓度为7.5%,β-环糊精的质量浓度为60%纺丝混合溶液;混合溶液在80℃条件下溶解,待其完全溶解后进行纺丝,其纺丝的条件如下:流速:8r/min,凝固浴:饱和无水硫酸钠溶液,制备完成后的纤维材料需要拉伸定型,其参数为:延伸温度为210℃,拉伸时间为1.5min,拉伸倍数为2.5倍,最后得到可用于纺织的长纤维材料;该方法得到的纤维直径为34.9μm。

[0033] 实施例5:

[0034] 称取25g尼龙-66和5g 15-冠-5,加入二甲基亚砜,配制成尼龙-66的质量浓度为50%,15-冠-5的质量浓度为20%纺丝混合溶液;混合溶液在60℃条件下溶解,待其完全溶解后进行纺丝,其纺丝的条件如下:流速:8r/min,凝固浴:饱和磷酸氢钠溶液,制备完成后的纤维材料需要拉伸定型,其参数为:延伸温度为200℃,拉伸时间为0.5min,拉伸倍数为1倍,最后得到可用于纺织的长纤维材料;该方法得到的纤维直径为54.7μm。

[0035] 实施例6:

[0036] 称取6g PAN和4.5gα-环糊精,加入二甲基亚砜,配制成PAN的质量浓度为12%,α-环糊精的质量浓度为75%纺丝混合溶液;混合溶液在80℃条件下溶解,待其完全溶解后进行纺丝,其纺丝的条件如下:流速:8r/min,凝固浴:饱和无水硫酸钠溶液,制备完成后的纤维材料需要拉伸定型,其参数为:延伸温度为190℃,拉伸时间为2min,拉伸倍数为2倍,最后得到可用于纺织的长纤维材料;该方法得到的纤维直径为68.4μm。

[0037] 实施例7:

[0038] 称取18g PVA和9gα-环糊精,加入二甲基亚砜,配制成PVA的质量浓度为9%,α-环糊精的质量浓度为50%纺丝混合溶液;混合溶液在80℃条件下溶解,待其完全溶解后进行纺丝,其纺丝的条件如下:流速:8r/min,凝固浴:饱和无水硫酸钠溶液,制备完成后的纤维材料需要拉伸定型,其参数为:延伸温度为210℃,拉伸时间为1.8min,拉伸倍数为2.4倍,最后通过热压的方法构筑为可使用的纤维薄膜;该方法得到的纤维直径为16.7μm。

[0039] 实施例8:

[0040] 称取8g PAN和3gα-环糊精,加入四氢呋喃中,配制成PAN的质量浓度为16%,α-环糊精的质量浓度为37.5%纺丝混合溶液;混合溶液在50℃条件下溶解,待其完全溶解后进行纺丝,其纺丝的条件如下:流速:8r/min,纺丝甬道温度:70℃,风速为:3.5m/s。制备完成后的纤维材料需要拉伸定型,其参数为:延伸温度为180℃,拉伸时间为1min,拉伸倍数为2.5倍,最后得到可用于纺织的长纤维材料;该方法得到的纤维直径为56.4μm。

[0041] 实施例9:

[0042] 称取20g PVA和1gβ-环糊精,加入去离子水,配制成PVA的质量浓度为10%,β-环糊精的质量浓度为5%纺丝混合溶液;混合溶液在95℃条件下溶解,待其完全溶解后进行纺丝,其纺丝的条件如下:流速:8r/min,纺丝甬道温度:100℃,风速为:5m/s。制备完成后的纤维材料需要拉伸定型,其参数为:延伸温度为210℃,拉伸时间为2min,拉伸倍数为3倍,最后通过热压的方法构筑为可使用的纤维薄膜;该方法得到的纤维直径为26.9μm。

[0043] 实施例10:

[0044] 将上述实施例9构筑的纤维薄膜在室温下放置于空气中PM2.5浓度达到1000ug/m^3的容器接口处,在流速为0.5L/min条件下测定透过薄膜后的PM2.5浓度,在5小时内纤维材

料对PM2.5的移除率达到99.9％。

[0045] 实施例11：

[0046] 将上述实施例9构筑的纤维薄膜在室温下放置于空气中二氧化硫浓度达到0.8mg/m^3的容器中，在2小时内纤维材料对二氧化硫的移除率达到70％。

[0047] 实施例12：

[0048] 将上述实施例9构筑的纤维薄膜于二氯对苯二酚溶液中包合24h后，再将材料进行抗菌性实验，材料对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌都具有良好的抑制效果。

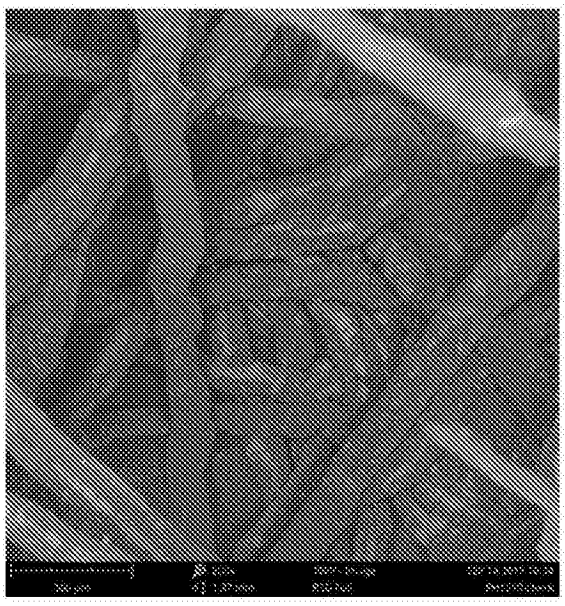


图1