



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105061788 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201510447935. 9

(22) 申请日 2015. 07. 24

(71) 申请人 安徽农业大学

地址 230036 安徽省合肥市长江西路 130 号

(72) 发明人 高慧 周亮 陆雅婕 张利萍

关莹

(74) 专利代理机构 北京鼎佳达知识产权代理事

务所(普通合伙) 11348

代理人 王伟锋 刘铁生

(51) Int. Cl.

C08J 5/18(2006. 01)

C08L 89/00(2006. 01)

C08L 97/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜及其制备方法,其中,该复合膜的制备方法包括以下步骤:(1) 将应拉木纤维加入到离子液体中,搅拌得应拉木纤维溶液;(2) 将所述应拉木纤维溶液与蚕丝蛋白混合,再搅拌至溶液透明,得透明溶液;(3) 将该透明溶液倒入模具中固化,再清洗、干燥,得应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜。本发明通过应拉木纤维与蚕丝蛋白共混制备得到的应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜具有拉伸强度高、热稳定性高和生物相容性好的特点,且将应拉木纤维变废为宝,充分利用了生物资源。

1. 一种应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

- (1) 将应拉木纤维加入到离子液体中,搅拌得应拉木纤维溶液;
- (2) 将所述应拉木纤维溶液与蚕丝蛋白混合,再搅拌至溶液透明,得透明溶液;
- (3) 将该透明溶液倒入模具中固化,再清洗、干燥,得应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜。

2. 根据权利要求1所述的应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜的制备方法,其特征在于,所述应拉木纤维为杨树、旱柳、水青冈、椴树、桉木和白桦中一种或多种树种的应拉木纤维。

3. 根据权利要求1所述的应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜的制备方法,其特征在于,所述应拉木纤维的白度为50-85%,结晶度为30-78%,聚合度为200-1400。

4. 根据权利要求1所述的应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜的制备方法,其特征在于,所述离子液体的阳离子为取代基为 C_1-C_6 的烷基、烯丙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、羟乙基、羟丙基、甲氧基和乙氧基中的一种或多种的1,3-二烷基取代咪唑离子、N-烷基取代吡啶离子或烷基季铵离子;

所述离子液体的阴离子为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $[Al_2Cl_7]^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 或 CH_3COO^- 。

5. 根据权利要求1所述的应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜的制备方法,其特征在于,所述应拉木纤维与应拉木纤维溶液的质量百分比为1%-17%。

6. 根据权利要求1所述的应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜的制备方法,其特征在于,所述应拉木纤维和蚕丝蛋白的质量比为1:9-9:1。

7. 根据权利要求6所述的应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜的制备方法,其特征在于,所述应拉木纤维和蚕丝蛋白的质量比为1:1-4:1。

8. 根据权利要求1所述的应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜的制备方法,其特征在于,所述应拉木纤维加入到离子液体中,先进行预混,再搅拌至应拉木纤维全部溶解,即得应拉木纤维溶液;所述预混通过搅拌0.5-2.5h完成,预混温度为30-50℃;所述预混完成后,再加热至90-110℃,搅拌2-3h至应拉木纤维全部溶解。

9. 根据权利要求1所述的应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜的制备方法,其特征在于,所述应拉木纤维溶液与蚕丝蛋白混合后,搅拌0.5h-2h至溶液透明,搅拌温度为90-110℃;所述透明溶液倒入模具中固化后,用蒸馏水清洗至无离子液体残留,在真空干燥箱中干燥20-30h,干燥温度为30-50℃。

10. 一种应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜,其特征在于,该复合膜根据权利要求1-9任一项所述的制备方法制备而成,其拉伸强度为56-70MPa。

一种应拉木纤维 - 蚕丝蛋白复合膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及生物医用材料领域,具体涉及一种应拉木纤维 - 蚕丝蛋白复合膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 生物医用材料是用来对生物体进行诊断、治疗、修复或替换其病损组织、器官或增进其功能的材料,而医用高分子材料是生物医用材料中发展最早、应用最广泛、用量最大的材料,也是一个正在迅速发展的领域。它有天然产物和人工合成两个来源。该材料除应满足一般的物理、化学性能要求外,还必须具有足够好的生物相容性。

[0003] 蚕丝中含有的丝素蛋白是一种优良天然的高分子材料,与其他天然高分子相比有着明显的优越性,研究表明它具有良好的生物相容性、无毒、无污染、可生物降解等优点。用溶解丝素蛋白制备的丝素蛋白膜在现代科学领域中有广泛的应用,如制成人造皮肤、人造角膜等组织器官,药物控制释放载体等,因此具有良好的应用前景和经济价值。但纯丝素蛋白膜较脆,力学强度不高,直接应用价值不大。目前,国内外学者针对丝素蛋白膜的改性做了大量的研究,如通过共混方法在丝素蛋白中加入木质纤维素、草本纤维素等天然高分子以改善丝素膜的性能。

[0004] 但本申请发明人在实现本申请实施例中发明技术方案的过程中,发现上述技术至少存在如下技术问题:

[0005] 1、丝素蛋白和木质纤维素或草本纤维素共混制备的复合膜的力学性能不高;

[0006] 2、木质纤维素的使用消耗了大量的天然可再生木材,这些使用的木材中包括大量优良的正常木,从而加剧了木材被砍伐的程度。

发明内容

[0007] 本申请实施例通过提供一种应拉木纤维 - 蚕丝蛋白复合膜及其制备方法,主要目的是解决现有的蚕丝蛋白膜力学强度不高的缺点。

[0008] 一方面,本发明实施例提供了一种应拉木纤维 - 蚕丝蛋白复合膜的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 将应拉木纤维加入到离子液体中,搅拌得应拉木纤维溶液;

[0010] (2) 将所述应拉木纤维溶液与蚕丝蛋白混合,再搅拌至溶液透明,得透明溶液;

[0011] (3) 将该透明溶液倒入模具中固化,再清洗、干燥,得应拉木纤维 - 蚕丝蛋白复合膜。

[0012] 作为优选,所述应拉木纤维为杨树、旱柳、水青冈、椴树、桉木和白桦中一种或多种树种的应拉木纤维。

[0013] 作为优选,所述应拉木纤维的白度为 50-85%,结晶度为 30-78%,聚合度为 200-1400。

[0014] 作为优选,所述离子液体的阳离子为取代基为 C_1-C_6 的烷基、烯丙基、乙烯基、丙

烯基、丁烯基、羟乙基、羟丙基、甲氧基和乙氧基中的一种或多种的 1,3-二烷基取代咪唑离子、N-烷基取代吡啶离子或烷基季铵离子；

[0015] 所述离子液体的阴离子为 Cl、Br、I、 $[Al_2Cl_7]$ 、 $[BF_4]$ 、 $[PF_6]$ 或 CH_3COO 。

[0016] 作为优选,所述应拉木纤维与应拉木纤维溶液的质量百分比为 1% -17%。

[0017] 作为优选,所述应拉木纤维和蚕丝蛋白的质量比为 1:9-9:1。

[0018] 作为优选,所述应拉木纤维和蚕丝蛋白的质量比为 1:1-4:1。

[0019] 作为优选,所述应拉木纤维加入到离子液体中,先进行预混,再搅拌至应拉木纤维全部溶解,即得应拉木纤维溶液;所述预混通过搅拌 0.5-2.5h 完成,预混温度为 30-50℃;所述预混完成后,再加热至 90-110℃,搅拌 2-3h 至应拉木纤维全部溶解。

[0020] 作为优选,所述应拉木纤维溶液与蚕丝蛋白混合后,搅拌 0.5h-2h 至溶液透明,搅拌温度为 90-110℃;所述透明溶液倒入模具中固化后,用蒸馏水清洗至无离子液体残留,在真空干燥箱中干燥 20-30h,干燥温度为 30-50℃。

[0021] 另一方面,本发明实施例提供了一种应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜,该复合膜根据上述制备方法制备而成,其拉伸强度为 56-70MPa。

[0022] 本申请实施例中提供的一个或多个技术方案,至少具有如下技术效果或优点:

[0023] 1、由于采用了高纤维素含量的应拉木纤维和蚕丝蛋白共混来制备复合膜,所以,有效解决了现有技术中制备的蚕丝蛋白膜力学强度不高的缺点,进而实现了高拉伸强度、高热稳定性和优良生物相容性的复合膜的制备;

[0024] 2、由于采用了具有严重品质缺陷、成本低廉的应拉木纤维为原料,所以,有效解决了林木资源浪费的问题,进而实现了应拉木的变废为宝和生物资源的充分利用,以及降低了纤维素蚕丝蛋白复合膜的成本。

附图说明

[0025] 图 1 为本发明实施例 1 中应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜和对比例 1 中正常木纤维-蚕丝蛋白复合膜的拉伸特性对比图;

[0026] 图 2-a 和图 2-b 分别为本发明实施例 1 中应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜和对比例 1 中正常木纤维-蚕丝蛋白复合膜的热失重曲线 (DTG) 对比图和差示扫描量热仪 (DSC) 对比图;

[0027] 以上附图中,2CT-S 为应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜,2CN-S 为正常木纤维-蚕丝蛋白复合膜。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细描述,但不作为对本发明的限定。

[0029] 本发明实施例和对比例中所使用的应拉木纤维均是将应拉木通过碱法制浆、氧漂-螯合剂处理-压力过氧化氢漂白技术制得。

[0030] 实施例 1

[0031] 将 10g 白度为 64.8%、结晶度为 78.0%、聚合度为 765 的杨树应拉木纤维加入到 490g 的 1-烯丙基-3-甲基-咪唑氯盐离子液体中,先搅拌 2h 进行预混,预混温度为 40℃,预混完成后,再继续加热至 100℃,保持温度并搅拌 2.5h 至应拉木纤维全部溶解,得到应拉

木纤维质量百分含量为 2% 的应拉木纤维溶液 ; 将该应拉木纤维溶液与 10g 蚕丝蛋白混合, 再搅拌 1h 至溶液透明, 搅拌温度为 100℃, 得到透明溶液, 上述制备应拉木纤维溶液和透明溶液的操作均在相对真空度为 -0.06MPa 的真空中进行 ; 将上述透明溶液倒入模具中固化, 然后用蒸馏水清洗至无离子液体残留, 在真空干燥箱中干燥得到应拉木纤维 - 蚕丝蛋白复合膜, 干燥温度为 40℃, 干燥时的相对真空度为 -0.05MPa, 干燥时间为 24h。经测定, 该复合膜的拉伸强度为 70MPa。

[0032] 实施例 2

[0033] 将 17g 白度为 50%、结晶度为 66%、聚合度为 683 的旱柳应拉木纤维加入到 83g 的 1-丁烯基 -3-甲基 -咪唑醋酸盐离子液体中, 先搅拌 0.5h 进行预混, 预混温度为 30℃, 预混完成后, 再继续加热至 110℃, 保持温度并搅拌 3h 至应拉木纤维全部溶解, 得到应拉木纤维质量百分含量为 17% 的应拉木纤维溶液 ; 将该应拉木纤维溶液与 4.25g 蚕丝蛋白混合后, 搅拌 0.5h 至溶液透明, 搅拌温度为 110℃, 得到透明溶液 ; 上述制备应拉木纤维溶液和透明溶液的操作均在相对真空度为 -0.05MPa 的真空中进行 ; 将上述透明溶液倒入模具中固化, 然后用蒸馏水清洗至无离子液体残留, 在真空干燥箱中干燥得到应拉木纤维 - 蚕丝蛋白复合膜, 干燥温度为 30℃, 干燥时的相对真空度为 -0.03MPa, 干燥时间为 30h。经测定, 该复合膜的拉伸强度为 68MPa。

[0034] 实施例 3

[0035] 将 5g 白度为 85%、结晶度为 67%、聚合度为 733 的水青冈应拉木纤维加入到 95g 的 1-甲氧基 -3-丁基 -咪唑四氟硼酸盐离子液体中, 先搅拌 2.5h 进行预混, 预混温度为 50℃, 预混完成后, 再继续加热至 90℃, 保持温度并搅拌 2.5h 至应拉木纤维全部溶解, 得到应拉木纤维质量百分含量为 5% 的应拉木纤维溶液 ; 将该应拉木纤维溶液与 0.83g 蚕丝蛋白混合后, 搅拌 1.5h 至溶液透明, 搅拌温度为 90℃, 得到透明溶液, 上述制备应拉木纤维溶液和透明溶液的操作均在相对真空度为 -0.04MPa 的真空中进行 ; 将上述透明溶液倒入模具中固化, 然后用蒸馏水清洗至无离子液体残留, 在真空干燥箱中干燥得到应拉木纤维 - 蚕丝蛋白复合膜, 干燥温度为 50℃, 干燥时的相对真空度为 -0.07MPa, 干燥时间为 24h。经测定, 该复合膜的拉伸强度为 57MPa。

[0036] 实施例 4

[0037] 将 0.9g 白度为 58%、结晶度为 30%、聚合度为 665 的椴树应拉木纤维加入到 89.1g 的 N-羟乙基吡啶六氟磷酸盐离子液体中, 先搅拌 1h 进行预混, 预混温度为 50℃, 预混完成后, 再继续加热至 95℃, 保持温度并搅拌 2h 至应拉木纤维全部溶解, 得到应拉木纤维质量百分含量为 1% 的应拉木纤维溶液 ; 将该应拉木纤维溶液与 0.1g 蚕丝蛋白混合后, 搅拌 2h 至溶液透明, 搅拌温度为 95℃, 得到透明溶液, 上述制备应拉木纤维溶液和透明溶液的操作均在相对真空度为 -0.07MPa 的真空中进行 ; 将上述透明溶液倒入模具中固化, 然后用蒸馏水清洗至无离子液体残留, 在真空干燥箱中干燥得到应拉木纤维 - 蚕丝蛋白复合膜, 干燥温度为 50℃, 干燥时的相对真空度为 -0.06MPa, 干燥时间为 20h。经测定, 该复合膜的拉伸强度为 62MPa。

[0038] 实施例 5

[0039] 将 20g 白度为 65.2%、结晶度为 61%、聚合度为 200 的白桦应拉木纤维加入到 180g 的七氯二铝酸三甲基丁基铵离子液体中, 先搅拌 1h 进行预混, 预混温度为 40℃, 预混

完成后,再继续加热至 110℃,保持温度并搅拌 2.5h 至应拉木纤维全部溶解,得到应拉木纤维质量百分含量为 10%的应拉木纤维溶液;将该应拉木纤维溶液与 180g 蚕丝蛋白混合后,搅拌 2h 至溶液透明,搅拌温度为 110℃,得到透明溶液,上述制备应拉木纤维溶液和透明溶液的操作均在相对真空度为 -0.05MPa 的真空中进行;将上述透明溶液倒入模具中固化,然后用蒸馏水清洗至无离子液体残留,在真空干燥箱中干燥得到应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜,干燥温度为 40℃,干燥时的相对真空度为 -0.05MPa,干燥时间为 24h。经测定,该复合膜的拉伸强度为 56MPa。

[0040] 实施例 6

[0041] 将 12g 白度为 76%、结晶度为 45%、聚合度为 1400 的杨树应拉木纤维加入到 88g 的 1-烯丙基-3-乙基-咪唑溴盐离子液体中,先搅拌 2.5h 进行预混,预混温度为 30℃,预混完成后,再继续加热至 110℃,保持温度并搅拌 2.5h 至应拉木纤维全部溶解,得到应拉木纤维质量百分含量为 12%的应拉木纤维溶液;将该应拉木纤维溶液与 6g 蚕丝蛋白混合后,搅拌 1.5h 至溶液透明,搅拌温度为 110℃,得到透明溶液,上述制备应拉木纤维溶液和透明溶液的操作均在相对真空度为 -0.06MPa 的真空中进行;将上述透明溶液倒入模具中固化,然后用蒸馏水清洗至无离子液体残留,在真空干燥箱中干燥得到应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜,干燥温度为 40℃,干燥时的相对真空度为 -0.03MPa,干燥时间为 28h。经测定,该复合膜的拉伸强度为 65MPa。

[0042] 实施例 7

[0043] 将 10g 白度为 64.8%、结晶度为 78.0%、聚合度为 765 的杨树应拉木纤维加入到 490g 的 1-烯丙基-3-甲基-咪唑氯盐离子液体中,先搅拌 2h 进行预混,预混温度为 40℃,预混完成后,再继续加热至 100℃,保持温度并搅拌 2.5h 至应拉木纤维全部溶解,得到应拉木纤维质量百分含量为 2%的应拉木纤维溶液;将该应拉木纤维溶液与 10g 蚕丝蛋白混合,再搅拌 1h 至溶液透明,搅拌温度为 100℃,得到透明溶液,上述制备应拉木纤维溶液和透明溶液的操作均在常压条件下进行;将上述透明溶液倒入模具中固化,然后用蒸馏水清洗至无离子液体残留,在真空干燥箱中干燥得到应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜,干燥温度为 40℃,干燥时的相对真空度为 -0.05MPa,干燥时间为 24h。经测定,该复合膜的拉伸强度为 60MPa。

[0044] 对比例 1

[0045] 将 10g 白度为 70.7%、结晶度为 62.8%、聚合度为 1069 的杨树正常木纤维加入到 490g 的 1-烯丙基-3-甲基-咪唑氯盐离子液体中,先搅拌 2h 进行预混,预混温度为 40℃,预混完成后,再继续加热至 100℃,保持温度并搅拌 2.5h 至正常木纤维全部溶解,得到正常木纤维质量百分含量为 2%的正常木纤维溶液;将该正常木纤维溶液与 10g 蚕丝蛋白混合后,搅拌 1h 至溶液透明,搅拌温度为 100℃,得到透明溶液,上述制备正常木纤维溶液和透明溶液的操作均在相对真空度为 -0.06MPa 的真空中进行;将上述透明溶液倒入模具中固化,然后用蒸馏水清洗至无离子液体残留,在真空干燥箱中干燥得到正常木纤维-蚕丝蛋白复合膜,干燥温度为 40℃,干燥时的相对真空度为 -0.05MPa,干燥时间为 24h。经测定,该复合膜的拉伸强度为 50MPa。

[0046] 对比例 2

[0047] 将 10g 白度为 55.2%、结晶度为 46.2%、聚合度为 434 的芦苇杆纤维加入到 490g

的 1-烯丙基-3-甲基-咪唑氯盐离子液体中,先搅拌 2h 进行预混,预混温度为 40℃,预混完成后,再继续加热至 100℃,保持温度并搅拌 2.5h 至芦苇杆纤维全部溶解,得到芦苇杆纤维质量百分含量为 2%的芦苇杆纤维溶液;将该芦苇杆纤维溶液与 10g 蚕丝蛋白混合后,搅拌 1h 至溶液透明,搅拌温度为 100℃,得到透明溶液,上述制备芦苇杆纤维溶液和透明溶液的操作均在相对真空度为 -0.06MPa 的真空中进行;将上述透明溶液倒入模具中固化,然后用蒸馏水清洗至无离子液体残留,在真空干燥箱中干燥得到芦苇杆纤维-蚕丝蛋白复合膜,干燥温度为 40℃,干燥时的相对真空度为 -0.05MPa,干燥时间为 24h。经测定,该复合膜的拉伸强度为 47MPa。

[0048] 应拉木是指在阔叶树材倾斜或弯曲树干和枝条的上方,即受拉部位的木质部。在人工林木材的加工利用中,含有应拉木的木材存在锯解时易开裂、干燥中易变形、加工平面粗糙起毛和成纸时纤维之间结合弱等诸多缺陷,因此应拉木一直被认为是人工林木材中有较为严重品质缺陷的废材。

[0049] 表 1. 复合膜的拉伸强度比较

[0050]

编号	原料类别	白度/%	相对结晶度/%	聚合度	复合膜的拉伸强度/MPa
实施例 1	杨树应拉木	64.8	78	765	70
实施例 2	旱柳应拉木	50	66	683	68
实施例 3	水青冈应拉木	85	67	733	57
实施例 4	椴树应拉木	58	30	665	62
实施例 5	白桦应拉木	65.2	61	200	56
实施例 6	杨树应拉木	76	45	1400	65
实施例 7	杨树应拉木	64.8	78	765	60
对比例 1	杨树正常木	70.7	62.8	1069	50
对比例 2	芦苇杆	55.2	46.2	434	47

[0051] 从表 1 可以看出,采用应拉木纤维制成的复合膜比采用正常木纤维和芦苇杆纤维制备的复合膜的拉伸强度都高;图 1 为本发明实施例 1 中应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜和对比例 1 中正常木纤维-蚕丝蛋白复合膜的拉伸特性对比图,从图 1 可以看出,相同条件下,应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜比正常木纤维-蚕丝蛋白复合膜的拉伸强度高。这是由于应拉木相比正常木以及芦苇杆等草本植物而言,其含有厚壁的胶质纤维,该胶质纤维完全由结晶状态的纤维素构成,且应拉木的纤维素的含量相对较高,而木质素和半纤维素的含量相对较少,有利于提高复合膜的拉伸强度。本发明实施例以严重品质缺陷、成本低廉的应拉木纤维为原料制备复合膜,充分利用应拉木纤维素含量和聚集态结构等方面的优势,不仅制备出拉伸强度更高的复合膜,降低了纤维素蚕丝蛋白复合膜的成本,而且变废为宝,

充分利用生物资源,有效解决了林木材资源浪费的问题。

[0052] 图 2-a 和图 2-b 分别为本发明实施例 1 中应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜和对比例 1 中正常木纤维-蚕丝蛋白复合膜的 DTG 对比图和 DSC 对比图,从图 2-a 可以看出,相同条件下,正常木纤维-蚕丝蛋白复合膜和应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜的热稳定性差异不明显,说明采用具有严重品质缺陷的应拉木纤维所制备的复合膜能达到与采用正常木纤维制备的复合膜相同的热稳定性;另外,从图 2-b 可以看出,相同条件下,应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜受热后比正常木纤维-蚕丝蛋白复合膜更易产生分子链重排、再结晶,说明应拉木纤维比正常木纤维更容易与蚕丝蛋白共混,且应拉木纤维-蚕丝蛋白复合膜的生物相容性更好。由上可知,采用应拉木纤维与蚕丝蛋白共混制备的复合膜不仅具有更高的拉伸强度,而且具有更好的生物相容性。

[0053] 本发明实施例选用杨树、旱柳、水青冈、椴树、桉木和白桦中一种或多种树种的应拉木纤维为原料,这些树种的应拉木中含有丰富的胶质纤维,纤维素含量较高,有利于提高复合膜制备的出膜率,降低生产成本。优选杨树应拉木纤维为原料,由于杨树为速生材,且在生长过程中易受外力影响形成应力区,取材较容易。

[0054] 本发明实施例所采用的应拉木纤维的白度为 50-85%,结晶度为 30-78%,聚合度为 200-1400 时,所制备的复合膜力学强度较高。当应拉木纤维的白度小于 50%时,残余木质素含量较高不利于溶解,当白度大于 85%时,漂白过程中对纤维素分子链损伤较大;结晶度小于 30%时,纤维素分子链较短对复合膜力学性能有负面影响,结晶度大于 78%时不利于纤维素的溶解;聚合度小于 200 时,纤维素分子链较短对复合膜力学性能有负面影响,聚合度大于 1400 时,不利于纤维素的溶解。本发明实施例优选白度为 65-70%,结晶度为 55-65%,聚合度为 600-800 的应拉木纤维为原料。

[0055] 本发明实施例采用离子液体为溶剂,其中离子液体的阳离子可为取代基为 C_1-C_6 的烷基、烯丙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、羟乙基、羟丙基、甲氧基和乙氧基中的一种或多种的 1,3-二烷基取代咪唑离子、N-烷基取代吡啶离子或烷基季铵离子,离子液体的阴离子可为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $[Al_2Cl_7]^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 或 CH_3COO^- 。这些离子液体溶剂具有低熔点、高极性、高热稳定性和溶解能力强的特性,可以使应拉木纤维溶解更充分,溶解效率更高,且纤维素降解少,同时该溶剂无毒害,对环境无污染,且易与其他物质分离,可回收再利用。本发明实施例优选咪唑盐离子液体,该类离子液体含有碳碳双键,极性更大,更易于纤维素的溶解。

[0056] 本发明实施例将应拉木纤维与应拉木纤维溶液的质量百分比控制为 1%-17%,当应拉木纤维与应拉木纤维溶液的质量百分比小于 1%时,离子液体消耗较大且复合膜中纤维素降解较为严重,而应拉木纤维与应拉木纤维溶液的质量百分比大于 17%时,需相应增加溶解时间,且先溶解的纤维素会降解严重。本发明实施例优选应拉木纤维与应拉木纤维溶液的质量百分比为 10%-15%。

[0057] 本发明实施例中应拉木纤维和蚕丝蛋白的质量比为 1:9-9:1 时,所制备出的复合膜拉伸强度高、热稳定性高以及生物相容性好。当应拉木纤维和蚕丝蛋白的质量比小于 1:9 时,制备得到的复合膜拉伸强度和热稳定性低,当应拉木纤维和蚕丝蛋白的质量比大于 9:1 时,制备得到的复合膜生物相容性差。本发明实施例优选应拉木纤维和蚕丝蛋白的质量比为 1:1-4:1。本发明实施例将应拉木纤维与蚕丝蛋白共混,弥补单组分材料的劣势,制备出力学性能优良且生物相容性好的复合膜材料。

[0058] 本发明实施例将应拉木纤维加入到离子液体中,先进行预混,再搅拌至应拉木纤维全部溶解,即得应拉木纤维溶液;所述预混通过搅拌 0.5-2.5h 完成,预混温度为 30-50℃;所述预混完成后,再加热至 90-110℃,保持温度搅拌 2-3h 至应拉木纤维全部溶解。由于应拉木纤维难溶于离子液体,先进行预混的目的是使应拉木纤维在离子液体中充分溶胀,更易于溶解。本发明实施例将应拉木纤维先溶解于离子液体,制得应拉木纤维溶液后,再将应拉木纤维溶液与蚕丝蛋白混合,是由于蚕丝蛋白比应拉木纤维更易溶于离子液体,其目的是缩短蚕丝蛋白与应拉木纤维共混的时间,减少蚕丝蛋白的降解。

[0059] 通过对比本发明实施例 1 和 7 可以看出,在常压条件下制备的复合膜的拉伸强度小于在真空条件下制备的复合膜的拉伸强度。本发明实施例优选应拉木纤维加入到离子液体中制备应拉木纤维溶液的步骤以及应拉木纤维溶液与蚕丝蛋白混合制备透明溶液的步骤均在相对真空度不大于 -0.04MPa 的真空中进行,其目的是防止空气中的水分使离子液体发生潮解,而离子液体潮解会导致应拉木纤维在离子液体中的溶解性变差以及应拉木纤维与蚕丝蛋白共混不均匀,进而导致复合膜拉伸强度降低、热稳定性降低以及生物相容性变差。

[0060] 最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的宗旨和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

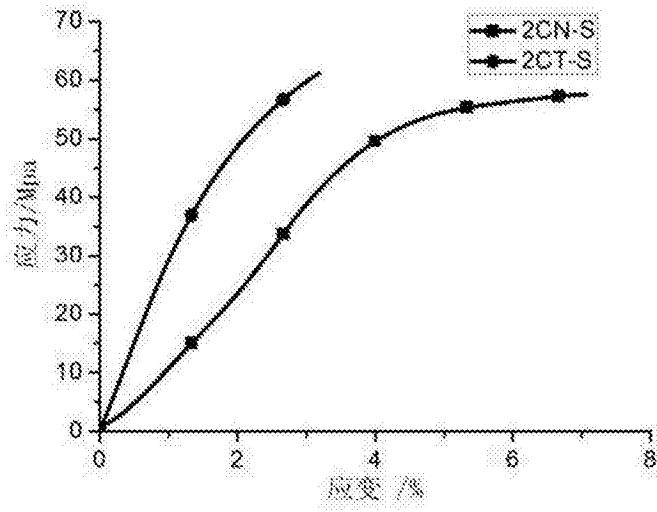


图 1

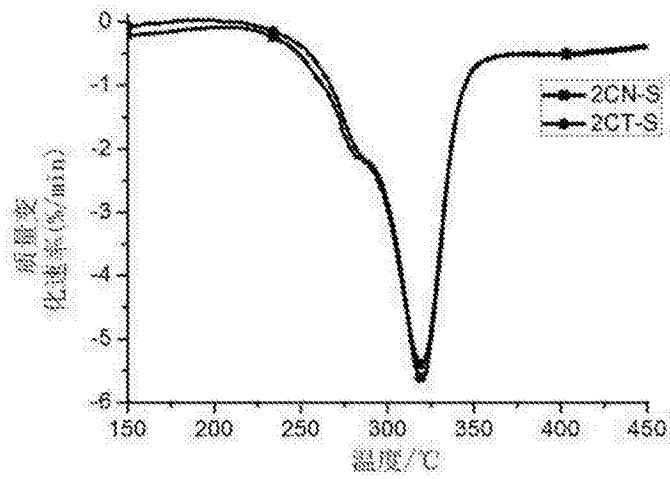


图 2-a

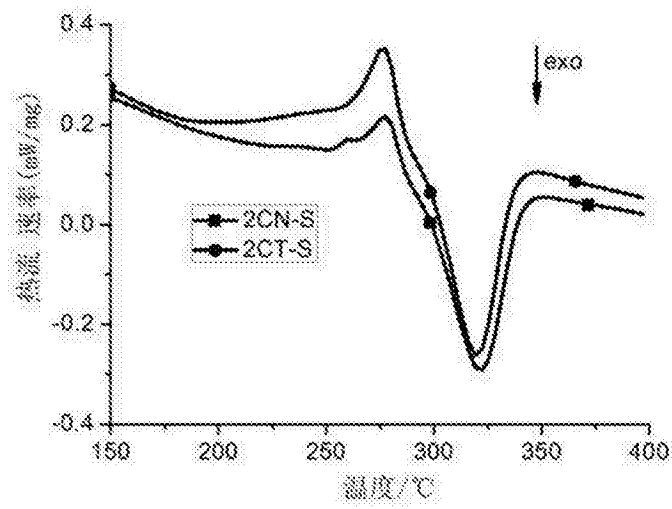


图 2-b