[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
D01D 5/00
D01D 5/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00818048.2

[43] 公开日 2003 年 4 月 30 日

[11] 公开号 CN 1415026A

[22] 申请日 2000.11.24 [21] 申请号 00818048.2
[30] 优先权
[32] 1999.11.27 [33] GB [31] 9927950.7
[86] 国际申请 PCT/GB00/04489 2000.11.24
[87] 国际公布 WO01/38614 英 2001.5.31
[85] 进入国家阶段日期 2002.7.1
[71] 申请人 斯宾诺克斯有限公司
地址 英国牛津郡
[72] 发明人 F·W·L·P·福尔拉特
D·P·奈特

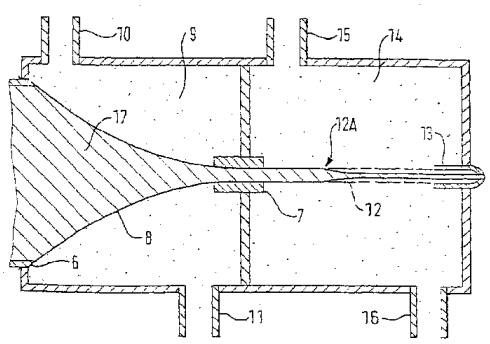
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 顾峻峰

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 4 页

[54] 发明名称 材料成形的装置和方法

[57] 摘要

本发明公开了一种用于将液态纺丝溶液形成固态成形产品的装置及方法，藉此，溶液可通过至少一个管状通道(17)，该管状通道具有至少局部由半渗透性和/或多孔材料形成的壁。 当纺丝溶液通过一个或多个管状通道时，半渗透性和/或多孔材料允许诸如液态纺丝溶液的氢离子、水、盐以及低分子量的浓度之类参数变化。



ISSN1008-4274

1．一种用于将液态纺丝溶液形成纺成材料的纺丝装置，该装置包括一模具组件（4），该模具组件（4）具有至少一个管状通道（17），液态纺丝溶液可通过该通道，其特征在于，形成一个或每一个管状通道（17）的壁（8、12）至少部分地由半渗透性和/或多孔材料形成。

2．如权利要求 1 所述的纺丝装置，其特征在于，外壳装置围绕所述壁（8、12）。

3．如权利要求 2 所述的纺丝装置，其特征在于，所述外壳装置至少包括两个相互隔离的隔间（9、14），所述第一个隔间（9）围绕形成一个或每个管状通道（17）的入口部分的所述壁的第一部分（8），而所述第二个隔间（14）围绕形成一个或每个管状通道（17）的出口部分的所述壁的第二部分（12）。

4．如权利要求 3 所述的纺丝装置，其特征在于，模具组件（4）至少具有两个纺丝溶液可通过的管状通道（17），每个管状通道（17）均由至少部分由半渗透性和/或多孔材料形成的壁形成，并且所有管状通道（17）均通过所述隔间（9、14）中的每一个。

5．如权利要求 4 所述的纺丝装置，其特征在于，多个所述模具组件（4）一同组装在一个单元中。

6．如权利要求 3 到 5 中的任何一项所述的纺丝装置，其特征在于，每一个所述隔间（9、14）均具有用于将流动材料供给到及移出所述隔间的供给和移出装置（10、11；15、16）。

7．如权利要求 3 到 6 中的任何一项所述的纺丝装置，其特征在于，一个或每个管状通道（17）的所述入口部分的截面积朝着所述出口部分递增。

8．如权利要求 3 到 6 中的任何一项所述的纺丝装置，其特征在于，一个或每个管状通道（17）的所述入口部分的截面积朝着所述出口部分递减。

9．如权利要求 8 所述的纺丝装置，其特征在于，所述入口部分的直径朝着所述出口部分基本呈双曲线状地递减。

10．如上述任何一项权利要求所述的纺丝装置，其特征在于，一个或每个管状通道（17）的所述壁由有弹性的、半渗透性和/或多孔材料制成。

11．如上述任何一项权利要求所述的纺丝装置，其特征在于，一个或每个

管状通道（17）的所述壁由半渗透性和/或多孔材料制成，并且在它们的内部和/或外部壁上局部涂覆有不渗透性材料，以使至少部分壁呈现出不渗透性。

12．如上述任何一项权利要求所述的纺丝装置，其特征在于，一个或每个管状通道（17）的所述壁内表面涂覆有减摩材料。

13．如上述任何一项权利要求所述的纺丝装置，其特征在于，同心设置的进给装置设置在一个或每个管状通道（17）的入口端，以将所述液态纺丝溶液以及一种或多种附加成分供给到一个或每个管状通道（17）。

14．如上述任何一项权利要求所述的纺丝装置，其特征在于，所述半渗透性和/或多孔材料包括基于醋酸纤维素的材料，或者包括代二乙氨乙基、羧基或羧甲基团。

15．如权利要求 1 到 13 中任何一项所述的纺丝装置，其特征在于，所述半渗透性材料和/或多孔材料包括聚砜、聚氧化乙烯-聚砜混合物、硅硐或聚丙烯腈的中空纤维膜。

16．如上述任何一项权利要求所述的纺丝装置，其特征在于，该装置还包括用于将液态纺丝溶液供给到一个或每个模具组件的供给装置（2、3）以及用于将成形材料从一个或每个模具组件中移出的移出装置（5）。

17．一种通过使液态纺丝溶液通过模具组件（4）的至少一个管状通道（17）而形成纺成材料的方法，其特征在于，一个或每个管状通道（4）具有至少部分由半渗透性和/或多孔材料形成的壁（8、12），并且当液态纺丝溶液沿一个或每个管状通道（17）通过时，液态纺丝溶液可被渗过所述壁（8、12）的半渗透性和/或多孔材料的成分处理。

18．如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，至少两个隔间（9、14）围绕一个或每个管状通道（17），而不同的流体材料被供给到各个所述隔间（9、14）中以对液态纺丝材料进行处理。

19．如权利要求 18 所述的方法，其特征在于，供给到一个或每个隔间（9、14）的所述流体材料可以为液态或气态。

20．如权利要求 17、18 或 19 所述的方法，其特征在于，供给到一个或每个隔间（9、14）的流体材料的成分可通过管状通道的半渗透性和/或多孔壁，从而使通过管状通道的液态纺丝溶液的 pH、离子构成、水含量和/或小分子量的成分改变。

21．如权利要求 17、18 或 19 所述的方法，其特征在于，当液态纺丝溶液

通过一个或每个管状通道（17）时，液态纺丝溶液可以经过扩散、透析、反向透析、超滤作用、电渗透、预蒸发或以上这些相结合的处理。

22．如权利要求 17 到 21 中的任何一项所述的方法，其特征在于，纺丝溶液包括相位分离混合物、并且溶液由通过管状通道的半渗透性和/或多孔壁扩散的化学物质来处理，以调节分相作用以及半渗透性聚合处理，以在成形材料中产生填充粒子或空隙。

23．如权利要求 17 到 22 中的任何一项所述的方法，其特征在于，一个或每个管状通道（17）的壁的长度、面积和/或位置或厚度可以变化，使其对速率、长度或位置产生影响，在该位置处 pH 值、离子构成、含水量或小分子量构成在一个或多个管状通道内被改变。

24．一种用于将液态纺丝溶液形成纺成材料的纺丝装置，该装置包括一模具组件（4），该模具组件（4）至少具有一个管状通道（17），液态纺丝溶液可通过该通道，其特征在于，一个或每个管状通道（17）至少局部由柔性材料形成，并且外壳装置围绕所述壁（8、12）以提供一个或多个围绕壁的增压隔间，并且可以对这些增压隔间增压来控制所述管状通道的形状。

出“模具膨胀”，这种“膨胀”会导致某些分子取向的失败，由此带来相应的机械性能的降低。而这在天然丝中是不会发生的，天然丝会强烈地呈现出单轴取向。此外，现有的工艺过程不是高能效的，它需要较高的温度和压力来减少给料的粘性，以使给料推进通过模具。例如为了进一步的“缩小槽截面”，常常需要一些独立阶段，以热来使纤维退火以及使纤维通过独立的酸或碱处理浴槽。

发明内容

本发明的一个目的在于，提供一种用于对液态纺丝溶液或“添加剂（dope）”进行纺丝的改进的方法和装置。

根据本发明的第一个方面，提供了一种用于以液态纺丝溶液来形成纺成材料的纺丝装置，该装置包括一模具组件至少具有一个管状通道，液态纺丝溶液可通过该通道，其特征在于，形成一个或每一个管状通道的壁至少局部由半渗透性和/或多孔材料形成。较佳地，外壳装置围绕若干壁。准备外壳装置可使流动材料的成分包含在外壳装置内，并且可与壁接触以通过半渗透性和/或多孔材料。或者，通过一个或每个管状通道的液态纺丝溶液的成分可以通过半渗透性和/或多孔材料的壁向外。此外，由于半渗透性和/或多孔材料一般是柔性的，因此，必须对外壳装置注入增压和流体材料，使在纺丝溶液通过管状通道的过程中，可使形成管状通道的壁保持一定形状。

根据本发明的第二个方面，提供了一种通过使液态纺丝溶液通过模具组件的至少一个管状通道而形成纺成材料的方法，其中，一个或每个管状通道具有至少局部由半渗透性和/或多孔材料形成的壁，并且当液态纺丝溶液沿一个或每个管状通道通过时，液态纺丝溶液可被渗过壁的半渗透性和/或多孔材料的成分处理。这样，液体材料可以通过管状通道的半渗透性和/或多孔壁通入或通出一个或每个管状通道。

蜘蛛形成拉丝的方法的发现为本发明打下了基础。我们发现，通过将一个或每个管状通道的壁至少部分制成具有渗透性或多孔性的，较佳地可沿管状通道的长度有选择地使之具有渗透性，且管状通道最好为锥形的，这就可以对模具的管状通道的不同区域中的诸如纺丝溶液的 pH、含水量、离子构成以及剪切状态之类的特性进行控制。理想地，这使纺丝溶液的相图受到控制，从而允许随着剪切引起的相分离而使纤维成形分子预定向，并且允许含有适当定向的纤

材料成形的装置和方法

技术领域

本发明涉及用于由液态纺丝溶液形成纺成材料的装置和方法，其中液态纺丝溶液例如为聚合物溶液（该术语包括蛋白质溶液或纤维素溶液），而其中的纺成材料可为长丝、纤维、条带、薄片或其它固态产品。

背景技术

目前，人们对实现聚合物长丝、纤维、条带或薄片生产的工艺和装置的发展有相当大的兴趣。通过设计聚合物分子的取向以及它们相互作用的方式，理论上可以获得具有高抗张强度和韧性的材料。坚韧的长丝、纤维或条带就其本身的优势可用于生产例如医用缝合线、线、细绳、粗绳、盘绕或编织材料等。也可以将它们结合入一基质，该基质可带有或不带有其它填充粒子，从而产生坚韧而有弹性的合成材料。无论是由纤维还是条带形成的薄片都可以粘结在一起以形成坚韧的层状合成物。

天然丝是由家蚕或其无脊椎动物产生的细的，有光泽的长丝。与目前用于材料生产的合成聚合物相比，它们有多种优点。某些蜘蛛丝的抗张强度和韧性可以超过强度和韧性最大的人造纤维——Kevlar™。蜘蛛丝还拥有较高的热稳定性。许多丝还可生物降解而不会永久存在于环境中。它们是可回收利用的，并且它们仅需使用水作为溶剂并通过一种高效低压低温的工艺过程来进行生产。天然纺丝过程显著点在于，其中蛋白质的水溶液可以被转化成一种坚韧而又高度不溶的材料。

根据 J.Magoshi、Y.Magoshi、M.A.Becker 以及 S.Nakamura 等人在化学橡胶公司出版的聚合材料百科全书中发表的题为《生物纺丝（丝纤维成形、复合纺织机构）》("Biospinning (Silk Fiber Formation, Multiple Spinning Mechanisms)") 的著作，其中发表了天然丝通过若干种复杂的纺丝技术产生的，而这些技术还不能由人造纺丝技术重现。

由现有技术的工艺和装置生产的纤维存在下列这些缺点。其中许多会表现

维成形分子的不溶纤维成形。

便利地，形成一个或多个管状通道的壁可由所述外壳装置围绕，从而提供一个或多个隔间。这些隔间可用作围绕一个或多个管状通道的外壳。一个或每个管状通道适于在一端具有一可接纳纺丝溶液的入口，而在另一端具有一个用于成形或挤压材料的出口，并且管状通通常被划分成三个连续设置的部分：第一部分用于在通过抽拉使材料成形之前对液态供料中的纤维成形聚合物分子进行预处理和预定向："线"的横截面缩小在第二区域中发生，并且该区域可用作处理和涂覆浴槽；第三部分具有一个有限截面的出口或开孔，该出口或开孔可用来防止"处理浴槽"所含物的损失并且用于使可选择的空气抽入阶段开始。

可以理解的是，当纤维移过并移出管状通道时，在一个或每个管状通道的第二部分中，包围纤维的任何溶液、溶剂、一种或多种其它相也可被用于对纤维进行润滑。

各个管状通道的所有长度或部分长度通常具有一种收敛的几何形状，其直径通常以一种基本的双曲线方式递减。根据 G.Y.Chen、J.A.Cuculo 和 P.A.Tucker 等人所著的题为《双曲线模具的特征和设计过程》（收录在 1992 年 557-561，第 30 期的聚合物科学期刊、部分 B 中），其中发表了通过用带有收敛的双曲线几何形状的模具来代替十分普通的平行丝状或圆锥形模具，可以改进纤维中分子的取向。

一个或每个管状通道的基本全部或部分的几何形状可以变化，以使在纺丝溶液（添加剂）中的拉伸流动的速率最优化，并且使从中生产而成的成形材料的截面形状变化。对于一个或每个管状通道采用较佳的基本双曲线形的锥形可以保持一种较慢且基本恒定的拉伸流速，由此防止由于拉伸流速的变化以及在添加剂被适当预取向之前不能溶解的材料的过早成形而导致的不希望的纤维成形分子的错误取向。模具管状通道的这种收敛的锥形将引起拉伸流动，而通过利用拉伸流动的已知的原理，这种拉伸流动将趋向于在添加剂内所包含的纤维成形分子、短纤维或填充粒子中引起一种基本轴向的排列。或者，通过渐扩的模具而非收敛模具的拉伸流动的原理可以被用来引起以环状方向取向，而该环状方向大致横向于挤压材料的纵轴线。

一个或每个管状通道的直径可以变化，从而来产生所需直径的纤维。

模具的管状通道内的液态供料的流变能力很大程度上是独立于实现装置

尺寸的比例而被放大或缩小的。管状通道的收敛使通常使用的拉伸速率的较宽范围从 0.01 到 1000mm/sec。如果对纤维进行挤压，它们通常具有的直径从 0.1 到 100μm。管状通道的出口通常具有的直径从 1 到 100μm，而根据所需产生的拉伸流动，管状通道的入口直径可以大 25 到 150 倍。圆形截面的管状通道被用来产生圆形截面的纤维。其它截面形状的管状通道可以用来产生纤维、平坦的条带或薄片状的具有其它截面形状的挤压材料。

模具组件的一个或每个管状通道的全部、部分或若干部分的可以由选定的渗透性和/或多孔材料构成、形成或模制而成，其中的材料可以为醋酸纤维素基动膜薄层。可以用二乙氨乙基、羧基或羧甲基基团来取代膜，以帮助含蛋白质的添加剂保持为适于纺丝的状态。渗透性的和/或多孔材料的其它实例有中空纤维膜，例如由聚砜、聚氧化乙烯－聚砜混合物、硅硐或聚丙烯腈构成的中空纤维。选作半渗透性膜的排阻极限将取决于添加剂小分子量成分的大小，但通常小于 12kDa。

可以多种不同的方式来将选定的渗透性和/或多孔材料构成一个或每个管状通道的所有或部分的壁。仅作为范例，选定的渗透性和/或多孔薄片可以保持在一件材料中切出的适当几何形状的凹槽上方的位置中，以形成管状通道。或者，两片选定的渗透性和/或多孔材料可以保持在一分离件的任何一侧上，以构成管状通道。又或者，可以单张薄片弯曲成圆形以形成管状通道。选定的渗透性和/或多孔材料的中空导管也可以被用来构造所有或部分的管状通道。仅作为范例，如精于本技术领域的人员所公知的那样，可以用各种方法在模具内形成管道。

通过应用透析、反透析、超滤作用和预蒸发等已知的原理，使用基本所有或一部分或若干部分的管状通道的选定的渗透性的和/或多孔壁可以实现将管状通道内的添加剂的以下这些参数适当控制在所需极限之内，例如添加剂的纤维成形材料的浓度、溶质的构成、离子的构成、pH、介电性、渗透势和其它物理化学特性。还可以使用电渗透来控制管状通道内的添加剂的构成。可以理解的是，一控制机构可以在通过管状通道出口的挤压过程中接收与形成的产品有关的输入量，例如接收管状通道中的测得的挤压产品的直径和/或阻力，该控制机构例如可用于控制管状通道内的添加剂的聚合物浓度、溶质构成、离子构成、pH、介电性、渗透势和/或其它物理化学特性。

一个或每个管状通道的壁的选定的渗透性和/或多孔性还可以允许其它物

质通过壁扩散进入管状通道内，这些物质具有的分子量比构成管状通道壁的选定的渗透性材料的排阻极限低。仅作为范例，以这种方式添加到添加剂中的额外物质可以包括表面活性剂、搀杂剂、涂层剂、交联剂、硬化剂和增塑剂。如果管状通道的壁是多孔的而不是简单的半渗透性的，则尺寸较大的聚合体也可以通过管状通道的壁。

围绕一个或每个管状通道壁的隔间可以用作一个或多个处理区域或浴槽，用于当纤维通过管状通道时，对纤维进行调节。当材料离开管状通道出口之后，可以进行额外的处理。

一个或每个管状通道的一个或多个区域可以由一个或多个连续设置的隔间包围，从而使隔间用作一个或多个外壳，以保持与管状通道的选定的渗透性壁的外表面接触的溶液、溶剂、气体或蒸汽。通常，溶液、溶剂、气体或蒸汽通过一个或多个隔间循环。通过精于本技术领域的人员所理解的方法，一个或多个隔间的壁可以与一个或多个管状通道的壁的外表面密封。一个或多个隔间可用于控制一个或每个管状通道内的化学物理条件。这样，围绕一个或多个管状通道的隔间可以在沿管状通道任何点处的添加剂内形成恰当的处理条件。以这种方式，当添加剂沿模具长度向下运动时，可以在管状通道的不同区域中对诸如温度、水静压、离子构成、介电常数、渗透性之类的参数或者其它的物理或化学参数进行控制。仅作为范例，可以在处理环境中获得连续分级的或阶梯状改变。

选定的渗透性/多孔膜可以便于用来处理成形挤压物的一侧，而以不同的方式来处理另一侧。例如，通过将挤压物制成卷曲状或螺旋状，可以这样不对称地对挤压物进行涂覆处理，或从中去除溶剂。

全部或部分缩小横截面的工艺通常可以在模具内进行，而不是如现有纺丝装置那样在模具组件的外表面处进行。上述的配置提供了优于现有的纺丝装置。它可以避免由于模具膨胀而引起的分子排列的扭曲。当缩小横截面在锥体内部开始之后，模具组件的区域可以被用来对挤压件施加涂层或处理。此外，模具组件的最后一部分通过包围挤压件的含有大量溶剂的相来进行水润滑处理。

仅作为范例，该装置可用于由添加剂来形成纤维，这些添加剂可含有重组蜘蛛丝蛋白或类似物溶液、重组蚕丝蛋白或类似物溶液、这些蛋白或蛋白类似物的混合物的溶液、或蚕丝的再生丝溶液。当使用这些添加剂时，必须以高于

或低于蛋白质等电点的 pH 值来贮存添加剂，以防止不能溶解的物质过早成形。可以理解的是，可以向添加剂添加其它成分，以保持溶液中的蛋白质或蛋白质类似物。当添加剂达到管状通道的适当部分，在该部分中希望引起液态添加剂向诸如细线或纤维之类的固态产品转变时，这些成分可以通过半渗透性和/或多孔壁去除。而后，通过适当的酸、碱或缓冲溶液的透析，管状通道内的添加剂可以达到这样一个 pH 值，该 pH 值等于或接近一种或多种添加剂组成蛋白的 pK 值。这种 pH 值的改变将促进不溶材料成形。挥发性的碱、酸或缓冲剂也可以从包围隔间或外壳中的汽相通过一个或每个管状通道的壁扩散，从而将添加剂的 pH 值调节至期望值。调节 pH 值的汽相处理也可以在挤压材料离开模具组件出口之后进行。

一个或每个管状通道的抽拉速率、抽拉长度、壁厚、几何形状和材料构成可以沿其长度变化，以提供不同的停留时间和处理条件，从而优化处理过程。

通过将形成一个或每个管状通道的壁的一个或多个区域的内或外表面以合适的材料进行涂覆处理，可以将这些区域做成不渗透性的，从而改变一定长度管状通道内的内部环境，这可以使用精于本技术的人员所了解的任何涂覆方法进行。

一个或每个管状通道的壁的内表面可以涂上合适的材料，以减小管状通道的壁和添加剂或纤维之间的摩擦。当易溶的液态结晶聚合物被包括在添加剂内时，这种涂层还可以用来在管状通道的若干壁处在易溶的液态结晶聚合物中引起正确的界面分子排列。

另一实施例使一种或多种额外成分可以经过同心的开孔进给至一个或每个管状通道的起点，从而允许两种或多种不同的添加剂通过同一个管状通道而被共同挤压允许一根或多根纤维形成一种或多种涂层或层的管状通道。

另一实施例利用了这样一种添加剂，该添加剂是从含有两种或多种成分的混合物分离的一个相制备的，其中多种成分可以为不同的蛋白质。通过选定的渗透性和/或多孔材料去除或添加成分可以用来控制相分离处理，使可以产生一种或多种成分的滴状物，在最终挤压物的整体相中滴状物的直径通常为 100 到 1000nm。这些可以被用来增加挤压物的韧性和其它机械特性。收敛的或渐扩的模具的使用便于在滴状物中引起拉伸流动，以在整体相内产生定向并拉伸的填充粒子或空隙。收敛的模具可使这些滴状物沿与成形产品方向平行的一个方向取向和拉伸，而渐扩的模具将趋向于使滴状物沿横向于管状通道内流动方向的

环取向。这两种类型的配置都可以用来增强成形产品的特性。此外，应予理解的是，一个或每个管状通道的选定的渗透性和/或多孔壁可以被用来使化合物扩散进入或离开，从而使填充粒子开始聚合。

纺丝装置的一个或多个管状通道由一个或多个用作外壳的隔间包围，该装置可以通过一个或两个阶段的模制而构成，或者也可以使用精于本技术领域的人员认知的其它方法构成。可以理解的是，模制过程可以用来使一个或每个管状通道及模具组件的出口形成简单或复杂的轮廓。可以在出口处形成，例如模制成极小的柔性的唇部，以防止处理浴槽的所含物漏出，并且可用作一限制件，从而在材料离开模具组件出口之后如果需要可以实现一种任选的附加空气抽拉阶段或湿抽拉阶段。出口处唇部的内表面的极小的轮廓可以用来改变挤压材料表面涂层的纹理。

仅作为范例，管状通道的外壳和支承件可以由注塑模制而成的两个或多个组件构成，或者也可以用精于本技术领域的人员所知的其它方法构成。可以理解的是，这种构成方法是模块式的，并且多个模块可以平行装配在一起，以同时产生多根纤维或其它形状的产品。通过一排或多排这样的模块，可以生产出薄片材料。这种模块式的配置允许使用集管来向一个或多个管状通道的入口供给添加剂，并且向包围管状通道的一个或多个外壳供给或去除加工溶剂、溶液、气体或蒸汽。如果需要，还可以添加额外的成分。这些配置可能的修改对精于本技术领域的人员而言是显而易见的。

在纺丝装置中，管状通道的壁基本或局部由一种或多种半渗透性和/或多孔材料构成，构成该种纺丝装置的其它方法将为精于本技术领域的人员所知。仅作为范例，其它的方法包括微形机加工技术。此外，可以理解的是，基本或局部由半渗透性/多孔材料构成的管状通道的壁可以结合到其它类型的纺丝装置中，例如电纺丝装置。

一个或每个管状通道可以做成自起动和自净的。可以理解的是，在挤压材料商业化生产的过程中，纺丝模具的堵塞是费时又费钱的。为了克服这个难点，管状通道的壁可以由弹性材料构成，该弹性材料可以由两个或多个相继排列的外壳包围并密封在外壳中。通过精于本技术领域的人员所理解的方法，每个外壳中的压力可以单独变化。外壳内压力的改变可以用来以一种类似于蠕动泵的方式改变管状通道不同区域的直径，使得添加剂被抽取到出口，从而开始纤维的抽拉或清除堵塞。因此，外壳内压力朝着管状通道出口端的减少将使外壳内

管状通道的弹性壁扩大。如果接近管状通道的输入端的第二外壳内的压力上升，通过该外壳设置的管状通道的壁的一个区域将趋向于坍陷，这种坍陷的力可将添加剂推向出口。或者，进给到管状通道的添加剂中的压力可以增加，从而使弹性管状通道壁的直径增加。可以理解的是，这两种方法既可以一同使用也可以依次使用。以这两种方法，通道壁的弹性可使管状通道的直径增加，从而减少流动阻力。需指出的是，以这两种方法，添加剂压力的增加还将有助于起动以及清洁管状通道内的堵塞物。仅作为范例，还可以理解的是，例如蠕动泵内使用的辊子还可以用作另一种施加压力的装置，以将添加剂抽取到出口，使纺丝开始或清除堵塞。

可以对包围一个或多个管状通道的密封隔间内的压力进行控制，以形成及改变管状通道的几何形状，从而优化纺丝条件。

如果一个或每个管状通道沿其全部或部分长度具有收敛或渐扩的几何形状，通过利用拉伸流动的已知的原理，当包含在添加剂内的填充粒子或短纤维流过管状通道时，可以使它们定向。可以理解的是，通过收敛的管状通道，可以产生这种填充粒子或短纤维的基本轴向的定向，而渐扩的管状通道则将产生环形方向的定向，即，大致横向于挤压材料的长轴线的一个方向。这两种模式的定向赋予了纤维额外的有用特性。可以理解的是，当添加剂供给到管状通道或由于添加剂内的相分离的过程而出现时，全部或部分管状通道的收敛的或渐扩的几何形状还可用于使存在于添加剂内的额外的溶剂或溶液、其它一个或多个相、一种或多种额外未聚合的聚合物的小的流体滴状物拉伸及定向。无论是收敛的还是渐扩的管状通道所形成的拉伸且良好定向的狭窄包含物的存在都可以为挤压材料赋上额外有用的特性。

可以理解的是，在管状通道的一个区域内从液态纺丝溶液中直接引出纤维或其它成形产品可以大大改进最终材料中的分子定向，从而避免了由于其它形成最终材料方法产生的模具膨胀而引起的错误取向。与普通的约束模具挤压纤维相比，还可以大大减小形成材料所需的取力。

本发明设法通过提供一种用于从纺丝溶液来生产材料的可靠的装置和方法来缓解与现有技术相关的一些或所有问题，其中所生产的材料是高度确定且典型的单轴分子取向的。对管状通道壁的结构使用渗透性/多孔管道、较佳地可使用选定的渗透性/多孔管道，可以对处理环境的所有参数进行精确控制。这使处理环境可精确地沿管状通道的长度形成。对管状通道内处理环境的精确控制

的配置可能的修改对于精于本技术领域的人员而言是显而易见的。在使用中，通过调节阀或泵装置 2，添加剂从给料贮存器 1 以恒定的低压经过连接导管 3 通向纺丝模具组件 4 的入口。

图 2 和图 3 更详细地示出了模具组件 4，该模具组件 4 包括一位于第二纺丝管道或模具 12 上游的第一纺丝管道或模具 8，这些模具一同形成了一个用于使纺丝溶剂通过模具组件 4 的管状通道。模具 8 和 12 由半渗透性的和/或多孔的材料制成，例如醋酸纤维素膜或薄片。其它适合的半渗透性的和/或多孔的材料的实例有二乙氨乙基、羧基或羧甲基基团，这些基团有助于以适于纺丝的状态来保持含蛋白质的添加剂。中空纤维膜也可以用作半渗透性/多孔膜材料，例如由聚砜、聚氧化乙烯-聚砜混合物、硅硐或聚丙烯腈制成的中空纤维膜。选作半渗透膜的排阻限度将取决于纺丝添加剂小分子量组成成分的大小，但一般小于 12kDa。

模具的上游端由设置在模具组件 4 的入口端的锥形接头 6 保持，模具的下游端由设置在模具组件 4 内部的一锥形接头 7 保持。模具 8 的上游端由接头 7 保持，而下游端由位于模具组件 4 的出口处的一塞子 13 保持。模具 8 具有一收敛的、较佳为双曲线的内部通道，而几何锥体最好可与模具 12 的内部通道连续。在将纺丝管道或模具装配到装置中之前，可以在构造过程中通过使半渗透管道或模具在一加热的合适的锥形心轴上软化而达到这种锥形，或者也可以用本技术领域的熟练的技术人员认知的其它方法实现。模具 8 和 12 的内部通道一起提供了用于使纺丝溶剂从模具组件 4 的入口通向出口的管状通道 17。

一外壳 9 围绕着模具 8，并且可包含一流体，例如溶剂、溶液、气体或蒸汽，以控制纺丝管道或模具 8 内的工艺条件。外壳 9 可装配一入口 10 和出口 11，以控制进出外壳的流体流动。另一外壳 14 围绕管道或模具 12，并且装配一流体入口 15 和一流体出口 16，以使诸如溶剂、溶液或气体之类的流体可通入并通出外壳 14，与模具 12 的半渗透/多孔壁接触。

作为图示具有半渗透壁的模具 8 的一种替换形式，模具可以由非半渗透材料构成，但它最好做成收敛的锥形，并且可以以预定温度通过外壳 9 的循环流体来对其进行温度控制。

在操作中，如聚合物溶液之类的纺丝溶液或添加剂被进给到模具 8 的入口。当添加剂沿管状通道 17 通过时，添加剂首先在它通过模具 8 时进行处理，其次在它通过模具 12 时进行处理。通过外壳 9 的流体可以仅仅被用来以正确的

可以使管状通道的所有点上的纺丝溶液的聚合物浓度、分子结构和粘度以及其它物理特性保持为最优化的值。在大致全部或第一部分的管状通道中收敛的几何形状为截面积非线性递减，最好呈双曲线状递减，这种几何形状可用于在横截面缩小过程之前使分子轴向排列，由此，改进最终成形产品的排列质量。

该装置可以以这样一种方式配置，即，两根或多根纤维平行形成，并且可根据需要相互缠绕着、形成波纹状、绕在一线圈架上、加以涂层或不加涂层。纤维可以通过一涂覆浴槽抽出，并随继通过一收敛的模具，从而如精于本技术领域人员所了解的，可产生一种“海与岛（sea and island）”复合材料。可以使用带有裂缝或环形开孔的一排或多排模具、一个或多个模具来形成薄片材料。

附图的简要说明

以下，将仅通过实例并结参照附图说明本发明的一实施例，其中附图分别为：

图 1 为用于由一种纺丝溶剂来形成挤压材料的装置的概括示图；

图 2 为沿图 1 示出装置的模具组件的纵轴线的截面图；

图 3 为图 2 所示模具组件立体示意图；

图 4 为示出了根据本发明的装置的模具组件的另一实施例的分解示图；以及

图 5 为示出了组装在一起成为一个单元的数个图 4 所示模具组件的示图，该单元可挤压多条纤维。

具体实施方式

图 1 示出了用于由纺丝溶剂形成挤压材料的装置，其中的纺丝溶剂可为易溶的液态结晶聚合物或其它聚合物或聚合物混合剂。该装置包括一添加剂贮存器 1；一调压阀或泵装置 2，该装置可在正常工作情况下保持一恒定的输出压力；一连接导管 3；以及一纺丝模具组件 4，该组件 4 至少包括一纺丝管道或模具，这些将参照图 2 至图 5 加以描述。任何已知结构的收线盘 5 以从模具组件 4 的出口离开的恒定张力引出并卷绕起挤压材料。调压阀或泵装置 2 可以为精于本技术领域的人员公知的任何能产生恒定压力的装置。

图 1 所示的配置是纯示范性的，可以根据需要添加额外组件。对图 1 所示

温度加热或保持，或者向模具 8 的壁提供正确的外部压力。在这种情况下，模具的壁就不必定要用半渗透性和/或多孔材料制成。用于挤压含蛋白质添加剂的模具 8 和 12 的温度通常可保持在约 20℃，而纺丝可以以低温为 2℃和高温为 40℃进行。在围绕管状通道 17 的壁的外壳内的流体、液体或气体的压力通常保持为与添加剂供给到模具组件 4 所处压力接近的一个压力。然而，该压力也可以根据模具的几何形状和基本柔性的半渗透性和/或多孔膜而稍高或稍低些。添加剂的“化学”处理可以当添加剂通过模具 12 时在“抽拉”的过程中进行，但如果模具 8 的壁至少局部地由半渗透材料制成，化学处理也可以当添加剂通过模具 8 时进行。在图 2 和图 3 中，突然在 12A 处将添加剂从模具 12 的壁拉开表示“纤维”的内部横截面缩小。由于现有工艺中的横截面缩小总是在模具的外部开口（即挤压喷丝孔）处开始而不是在这之前开始的，所以这是本发明的一个独特的特征。在 12A 处将“纤维”拉离模具壁可在管状模具 12 内的这样一个位置处进行，在该位置处，产生拉伸流动以形成一新的表面所需的力刚好落在使添加剂流过模具 12 而与模具壁接触所需的力之下。12A 的位置取决于：添加剂变化的流变性质、抽拉速率和力、模具 12 的表面特性、模具 12 内衬的表面特性以及添加剂的特性和围绕添加剂的液相。

可以理解的是，如精于本技术领域的人员公知的，供给到一个或多个外壳的溶液、溶剂、气体或蒸汽的温度、pH、渗透势、胶体渗透势、溶质成分、离子成分、水静压或其它物理或化学的因素可控制或调节管状通道 17 内的状况。供给到一个或多个外壳的流体中的化学物质能够通过管状通道的半渗透和/或多孔的壁，以对通过其中的添加剂进行“处理”。添加剂中的化合物也可能向外通过管状通道 17 的半渗透性和/或多孔的壁。供给到添加剂的流体显然将取决于所使用的添加剂以及所使用的半渗透性和/或多孔膜的类型。然而，仅作为实例而言，对于浓缩的蛋白质溶液的纺丝，外壳 9 可以含有 pH 值通常为 7.4 的 100mM Tris 或 PIPES 缓冲溶液以及 400mM 氯化钠，以帮助保持蛋白质的折叠状态。外壳 14 可以含有 pH 较低的通常为 6.3 的 100mM Tris 或 PIPES 缓冲溶液以及 250mM 氯化钾，以促进蛋白质的伸展和再折叠。 高分子量的聚乙烯二醇可以添加到两个外壳内的溶液中，以保持或减少添加剂内水的浓度。

应认识到的是，纺丝管道或模具 12 能够以其它方式卷绕、盘绕或配置在锥形套环 7 和塞子 13 之间。出口 13 的直径和截面形状可以变化或调节以与成形材料的直径和截面形状相适合。根据拉伸流动的长度，对于具有圆形截面的

成形产品，出口的普通直径为 1 到 100μm，而管状通道的入口的普通直径可以比出口直径大 25 到 150 倍。可以理解的是，图 2 所示的配置和比例是纯示范性的，如果需要，也可以添加额外的组件。图 2 所示的配置的可能的修改对于精于本技术领域的人员而言是显而易见的。

图 4 示出了一种模块，该模块包含有三个纺丝管道或模具 12，这些管道或模具安装在由三个“外壳”14 形成的一壳体内，其中，与前面一些实施例中相同或类似的部件用相同的标号表示。图 4 所示的配置和比例是纯示范性的，如果需要，也可以添加额外的组件。图 4 所示的配置的可能的修改对于精于本技术领域的人员而言是显而易见的，其中包括准备或多或少的模具 12 或外壳 14。

图 5 示出了如何将两个或多个图 4 所示装置构成的模块单元保持在一起，从而使得能够生产多根挤压纤维。可以理解的是，图 5 所示的配置和比例是纯示范性的，如果需要，也可以添加额外的组件。图 5 所示的配置的可能的修改对于精于本技术领域的人员而言是显而易见的。

管状通道的壁的渗透性或多孔性可以在通道的所有长度上都是相同的。或者，如果管状通道通过不止一个处理区域，通过将不同的半渗透性或多孔材料用作管状通道的壁，管状通道的壁的渗透性/多孔性可以随着处理区域而变化。因此，管状通道的壁可以有以下几种构成方式：所有管道长度使用相同渗透性的半渗透性材料；对于通道不同部分使用不同渗透性的半渗透性材料；所有通道长度使用相同多孔性的多孔材料；对于通道不同部分使用不同多孔性的多孔材料；或者，对于管状通道的一个部分或多个部分使用半渗透性材料，而对于管状通道的一个或多个其它部分使用多孔材料。如上所述，管状通道的若干部分壁可以是非渗透性的。适合的半渗透性材料有（仅作为范例）：纤维素衍生物、Goretex（注册商标），聚砜、聚氧化乙烯-聚砜混合物以及硅硐聚丙烯腈混合物。适合的多孔材料有（仅作为范例）：聚丙烯酸脂、聚（丙交脂－共－乙交脂）、多孔 PTFE、多孔硅硐、多孔聚乙烯、纤维素衍生物和聚氨基葡糖（chitosan）。

可以理解的是，该装置适用于以下列所有的易溶的液态晶体聚合物溶液来形成纤维或薄片，这些聚合物可以是合成的、人造的、天然的、改性的、共聚物混合物，重组的蛋白质或从它们或这些混合获得的类似物。这些包括（仅作为范例）：胶原蛋白、特性的纤维素衍生物、蜘蛛蛋白（spidroins）、丝心蛋白、基于蜘蛛蛋白和丝心蛋白的重组体蛋白质类似物、以及聚（p-亚苯基对苯

二酸盐）。该方法同样适用于其它的聚合物或聚合物混合物，这些聚合物或聚合物混合物是溶解在溶剂、蛋白质溶液或纤维素溶液中的，其中溶剂既可以是含水的也可以是不含水的。还应予理解的是，一个或多个半渗透性和/或多孔处理区域的使用可以用于具有可形成薄片材料的基本为环状的或细长的裂缝开口的模具或模具组件。

工业应用

在工业上，本发明可应用于产品纺丝。

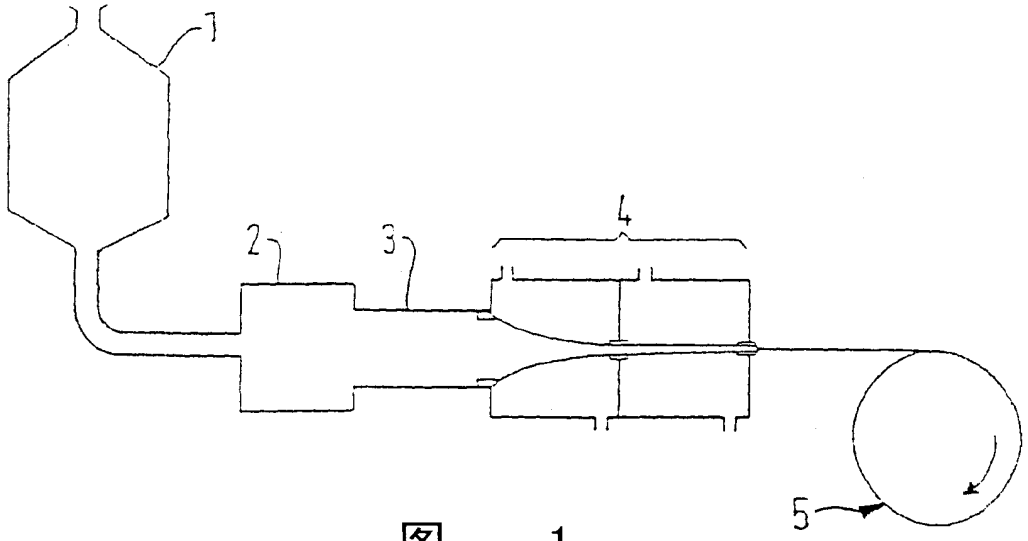


图 1

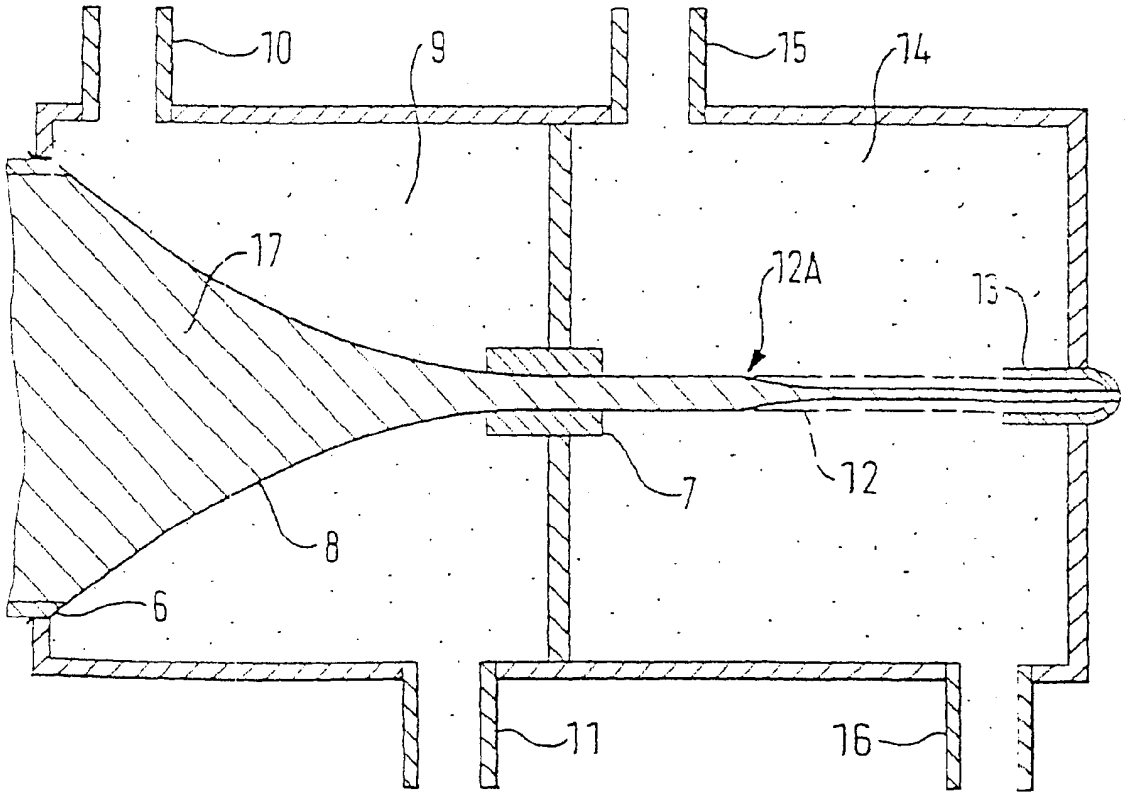


图 2

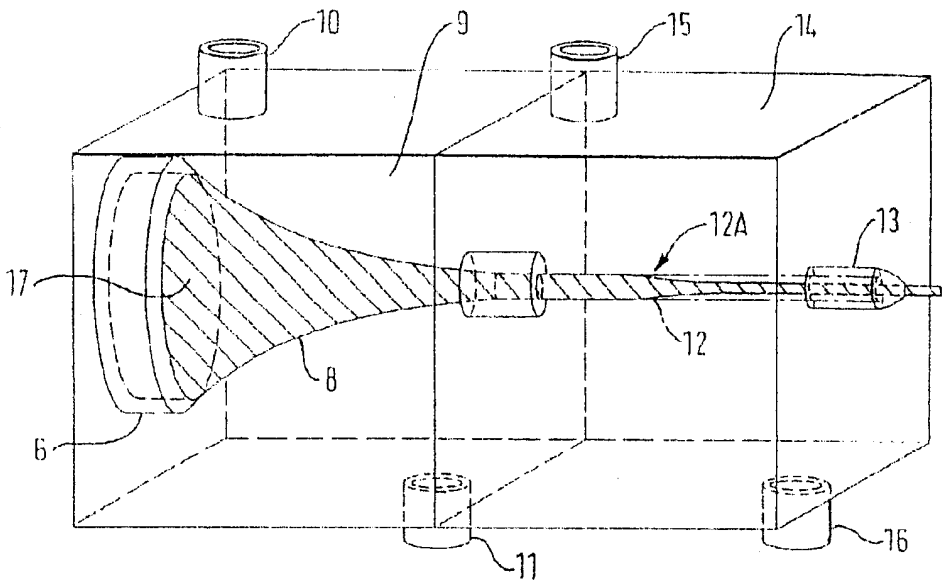


图 3

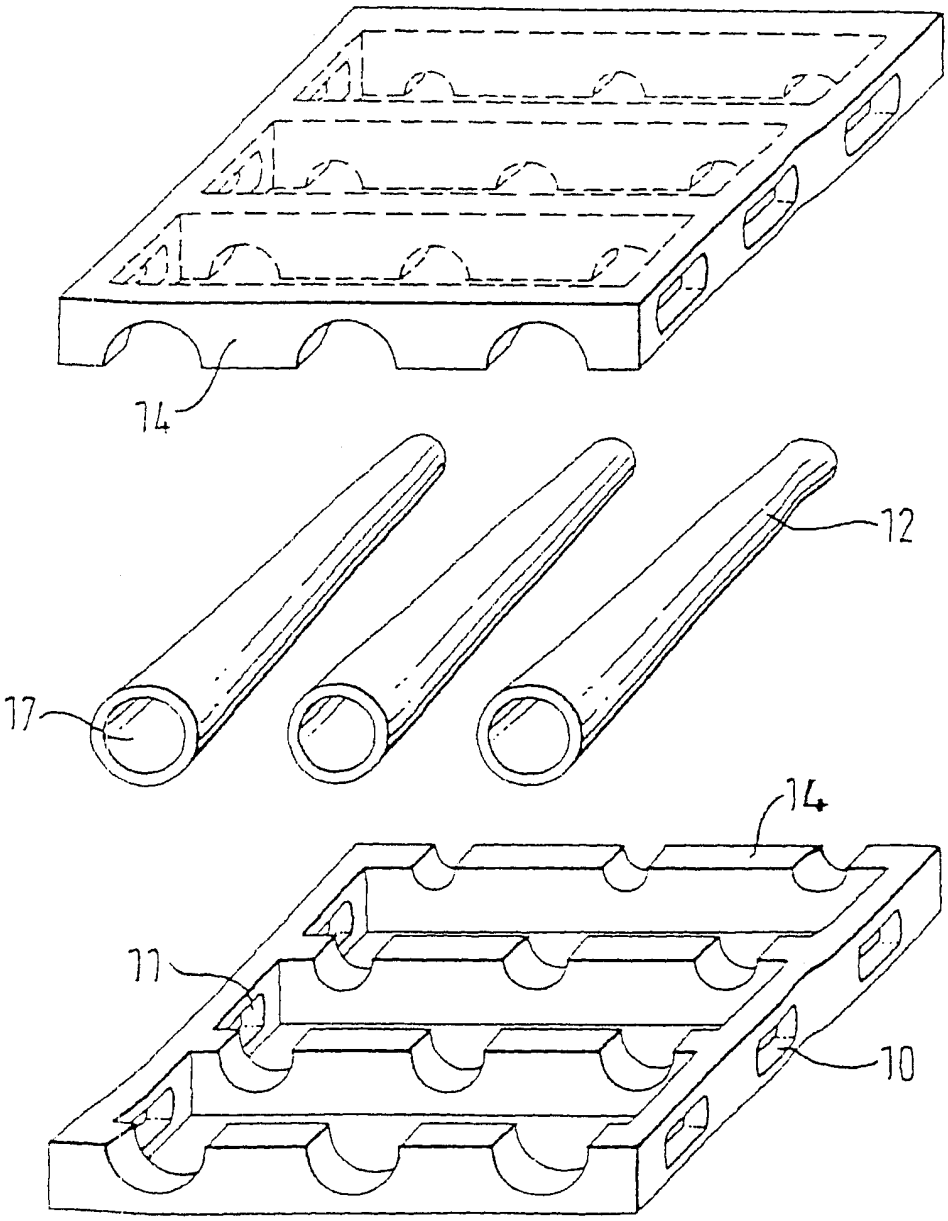


图 4

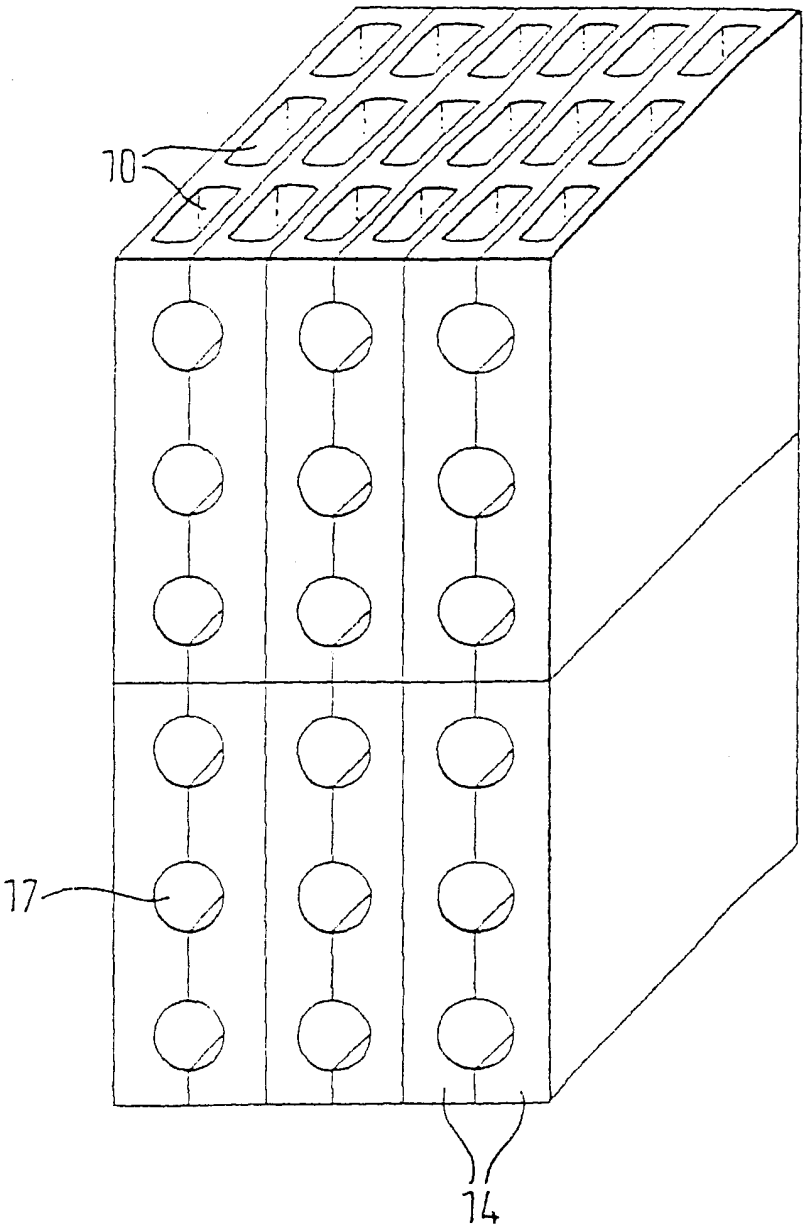


图 5