(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115151235 A
(43)申请公布日 2022.10.04

(21)申请号 202180015831.4

(22)申请日 2021.01.21

(30)优先权数据
62/963,968 2020.01.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.08.19

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2021/014401 2021.01.21

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/150744 EN 2021.07.29

(71)申请人 纽泰克温图斯公司
地址 美国内布拉斯加州

(72)发明人 杨一奇 母炳男 F·哈山

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
专利代理师 封新琴

(51)Int.Cl.
A61K 8/04(2006.01)
A61K 8/39(2006.01)
A61K 8/86(2006.01)

权利要求书4页 说明书22页 附图11页

(54)发明名称

角蛋白纤维的连续生产

(57)摘要

本公开涉及用于制备角蛋白纤维的方法，例如连续方法。在一些实施方案中，如本文所述的方法可包括将角蛋白溶液挤出到第一溶液中以形成第一纤维；拉伸所述第一纤维并使所述第一纤维氧化以形成经处理的纤维；拉伸所述经处理的纤维并使所述经处理的纤维氧化一次或多次；以及使所述经处理的纤维定型以形成所述角蛋白纤维。此类方法能够用于制备具有高拉伸比的角蛋白纤维。

CN 115151235 A

1.一种用于制备角蛋白纤维的方法,所述方法包括:

(i)将角蛋白溶液挤出到第一溶液中以形成第一纤维;

(ii)拉伸所述第一纤维并使所述第一纤维氧化以形成经处理的纤维;

(iii)拉伸所述经处理的纤维并使所述经处理的纤维氧化一次或多次;以及

(iv)使所述经处理的纤维定型以形成所述角蛋白纤维。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述角蛋白纤维具有至少约500%的拉伸比。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述角蛋白纤维具有约800%至约2000%的拉伸比。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中所述角蛋白纤维具有约1500%的拉伸比。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中所述角蛋白纤维的直径是约5微米至约30微米。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述角蛋白纤维的直径是约15微米。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述角蛋白纤维包含至少约70%的角蛋白。

8.根据权利要求1-7中任一项所述的方法,其中所述角蛋白纤维包含至少约85%的角蛋白。

9.根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述角蛋白纤维具有至少约0.8g/den的韧度。

10.根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中所述角蛋白纤维具有约1g/den至约2g/den的韧度。

11.根据权利要求1-10中任一项所述的方法,其中所述角蛋白纤维具有至少约5%的应变。

12.根据权利要求1-10中任一项所述的方法,其中所述角蛋白纤维具有约5%至约30%的应变。

13.根据权利要求1-10中任一项所述的方法,其中所述角蛋白纤维具有约15%的应变。

14.根据权利要求13所述的方法,其中所述角蛋白纤维在测量所述应变之前已进行了干燥。

15.根据权利要求1-14中任一项所述的方法,其中所述角蛋白纤维具有高于约15J/cm^3的韧性。

16.根据权利要求1-15中任一项所述的方法,其中所述角蛋白溶液具有约2Pa·s^n至约6Pa·s^n的稠度系数(K),其中所述角蛋白溶液处于约25℃并且包含所述组合物的约18%w/w的角蛋白。

17.根据权利要求1-16中任一项所述的方法,其中所述角蛋白溶液具有约4.2Pa·s^n的稠度系数(K),其中所述角蛋白溶液处于约25℃并且包含所述组合物的约18%w/w的角蛋白。

18.根据权利要求1-17中任一项所述的方法,其中所述角蛋白溶液具有约0.8至约0.95的流动行为指数,其中所述角蛋白溶液处于约25℃并且包含所述组合物的约18%w/w的角蛋白。

19.根据权利要求1-18中任一项所述的方法,其中所述角蛋白溶液具有约0.91的流动行为指数,其中所述角蛋白溶液处于约25℃并且包含所述组合物的约18%w/w的角蛋白。

20.根据权利要求1-19中任一项所述的方法,其中所述角蛋白溶液包含还原剂。

21.根据权利要求1-20中任一项所述的方法,其中所述角蛋白溶液包含十二烷基硫酸钠(SDS)。

22.根据权利要求1-21中任一项所述的方法,其中所述角蛋白溶液由角蛋白材料制备。

23.根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括制备所述角蛋白溶液。

24.根据权利要求23所述的方法,其中制备所述角蛋白溶液包括:

i.从角蛋白材料中提取角蛋白以形成经提取的角蛋白;以及

ii.将所述经提取的角蛋白溶解在包含还原剂的水溶液中以形成所述角蛋白溶液。

25.根据权利要求24所述的方法,其中所述水溶液还包含SDS。

26.根据权利要求22、24和25中任一项所述的方法,其中所述角蛋白材料包括以下中的一者或多者:动物毛发、角和羽毛,包括但不限于羊毛、骆驼毛、羊驼毛和兔毛。

27.根据权利要求26所述的方法,其中所述羽毛是鸭羽毛、鹅羽毛、鸡羽毛或它们的组合。

28.根据权利要求26所述的方法,其中所述毛发是羊毛、骆驼毛、羊驼毛、兔毛或它们的组合。

29.根据权利要求23-28中任一项所述的方法,其中与所述角蛋白材料中二硫交联的量相比,所述角蛋白纤维包含至少70%的二硫交联。

30.根据权利要求23-29中任一项所述的方法,其中与所述角蛋白材料中的β-折叠结晶度的量相比,所述角蛋白纤维包含至少85%的β-折叠结晶度。

31.根据权利要求18和24-30中任一项所述的方法,其中所述还原剂包含硫醇基团。

32.根据权利要求31所述的方法,其中所述还原剂包括巯基乙醇、半胱氨酸、二硫苏糖醇、1,2-乙二硫醇、1,3-苯二硫醇、双(2-巯基乙基)醚、乙二醇双硫代乙醇酸酯或它们的组合。

33.根据权利要求1-32中任一项所述的方法,其中将角蛋白溶液挤出到第一溶液中的所述步骤包括使用喷丝头来挤出所述角蛋白溶液。

34.根据权利要求33所述的方法,其中所述喷丝头包括孔,其中所述孔具有约50微米的直径。

35.根据权利要求1-34中任一项所述的方法,其中所述第一溶液包含电解质。

36.根据权利要求35所述的方法,其中所述电解质是硫酸盐、乙酸盐、氯化物、柠檬酸盐、碳酸盐、磷酸盐或它们的组合。

37.根据权利要求1-36中任一项所述的方法,其中所述第一溶液包含硫酸钠、硫酸锌和乙酸盐缓冲剂。

38.根据权利要求1-37中任一项所述的方法,其中所述第一溶液的pH是约2。

39.根据权利要求1-38中任一项所述的方法,其中所述第一溶液包含所述组合物的约15%w/w的量的硫酸钠、所述组合物的约5%w/w的量的硫酸锌以及pH为2的乙酸盐缓冲剂。

40.根据权利要求1-39中任一项所述的方法,其中所述氧化步骤包括使所述纤维暴露于包含氧化剂的氧化溶液,所述氧化剂选自由以下组成的组:过氧化物、卤素含氧酸或其

盐、高价金属盐以及它们的组合。

41.根据权利要求40所述的方法，其中所述过氧化物是碱金属过氧化物、碱土金属过氧化物或它们的组合。

42.根据权利要求41所述的方法，其中所述氧化剂是高碘酸钠。

43.根据权利要求40-42中任一项所述的方法，其中所述氧化溶液还包含缓冲剂。

44.根据权利要求40-43中任一项所述的方法，其中所述氧化溶液还包含乙酸盐缓冲剂。

45.根据权利要求40-44中任一项所述的方法，其中所述氧化溶液的pH是约2。

46.根据权利要求40-45中任一项所述的方法，其中所述氧化溶液的温度是约35℃。

47.根据权利要求1-46中任一项所述的方法，其中拉伸所述经处理的纤维和使所述经处理的纤维氧化的所述步骤重复两次。

48.根据权利要求1-47中任一项所述的方法，其中所述方法还包括在使所述经处理的纤维定型之前拉伸所述经处理的纤维。

49.根据权利要求1-48中任一项所述的方法，其中使所述经处理的纤维定型包括使所述经处理的纤维暴露于包含表面活性剂的洗涤溶液。

50.根据权利要求49所述的方法，其中所述表面活性剂选自由以下组成的组：月桂基硫酸铵、SDS、月桂醇聚醚硫酸钠、肉豆蔻醇聚醚硫酸钠、硬脂酸钠、月桂酰肌氨酸钠、全氟壬酸酯、全氟辛酸酯、(3-[(3-胆酰氨基丙基)二甲基铵基]-1-丙烷磺酸酯)、椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰胆碱、鞘磷脂、西曲溴铵(CTAB)、氯化十六烷基吡啶鎓(CPC)、苯扎氯铵(BAC)、苄索氯铵(BZT)、二甲基双十八烷基氯化铵、双十八烷基二甲基溴化铵(DODAB)以及它们的组合。

51.根据权利要求49或50所述的方法，其中所述洗涤溶液还包含乙酸盐缓冲剂。

52.根据权利要求49-51中任一项所述的方法，其中所述洗涤溶液具有约2的pH。

53.根据权利要求49-52中任一项所述的方法，其中所述洗涤溶液处于约40℃的温度。

54.根据权利要求1-53中任一项所述的方法，其中使所述经处理的纤维定型包括卷绕所述经处理的纤维并使所述经处理的纤维氧化。

55.根据权利要求54所述的方法，其中使所述经处理的纤维暴露于包含表面活性剂的洗涤溶液在卷绕所述经处理的纤维并使所述经处理的纤维氧化之前进行。

56.根据权利要求1-55中任一项所述的方法，其中卷绕所述经处理的纤维以约15米/分钟的速率进行。

57.根据权利要求1-56中任一项所述的方法，其中将所述角蛋白纤维在约85℃下干燥约1小时。

58.根据权利要求1-57中任一项所述的方法，其中将所述角蛋白纤维在约125℃下退火约1小时。

59.根据权利要求58所述的方法，其中所述角蛋白纤维在其干燥后进行退火。

60.根据权利要求1-59中任一项所述的方法，其中所述方法是连续方法。

61.根据权利要求1-60中任一项所述的方法，其中所述方法还包括使所述角蛋白纤维暴露于包含氧化糖的溶液。

62.根据权利要求61所述的方法，其中使所述角蛋白纤维暴露于包含氧化糖的溶液持

续约3至约25小时。

63.根据权利要求61或62所述的方法,其中所述氧化糖是蔗糖聚醛。

64.根据权利要求61-63中任一项所述的方法,其中使所述角蛋白纤维暴露于包含氧化糖的溶液的所述步骤在使所述经处理的纤维暴露于包含表面活性剂的洗涤溶液之前进行。

65.一种角蛋白纤维,所述角蛋白纤维通过如权利要求1-64中任一项所述的方法制备。

角蛋白纤维的连续生产

[0001] 联邦政府资助的研究或开发

[0002] 本发明根据美国农业部国家粮食和农业研究所(United States Department of Agriculture,National Institute of Food and Agriculture)授予的批准号2019-67021-29940在政府支持下进行。政府拥有本发明的某些权利。

[0003] 相关申请的交叉引用

[0004] 本申请要求2020年1月21日提交的美国临时申请序列号62/963,968的优先权,所述临时申请的内容以引用的方式整体并入本文。

技术领域

[0005] 本公开涉及用于制备角蛋白纤维的连续方法。例如,此类方法可用于制备具有高拉伸比的角蛋白纤维。

背景技术

[0006] 关于通过绿色合成技术制备高端材料的研究越来越受到重视[1-3]。与此同时,通过绿色和可持续方法制备日常常用产品越来越受欢迎,如使用可再生单体来制备可持续聚酯[4,5]。但许多这些可持续聚合物几乎不可降解[6]。此类材料的长期累积必然会影响环境和人类健康。据报告,合成聚合物在变成纳米颗粒或微粒后在大气和海洋中循环[7]。例如,即使在北极,许多地区的降水也被发现含有聚合物颗粒[8]。最近人们发现,在北极,塑料颗粒随着雪从天而降。这些塑料颗粒不可避免地会进入人体并累积[9]。最近的研究表明,合成聚合物颗粒可对人类健康造成各种危害,如癌症、慢性疾病和对生殖系统的损害[10]。因此,利用废物来开发具有良好可降解性的优质产品在未来也应受到同等重视[11],尤其是可能受环境污染困扰的在纺织领域。就纺织纤维而言,全球每年生产超过8000万吨合成纤维[12]。几乎所有的合成纤维都是基于石油的并且在环境中几乎不可降解[13]。因此,希望找到替代基于石油的纤维的替代品[14,15]。替代品应该是可持续的、对环境负责的和可负担得起的。

[0007] 尽管关于角蛋白废物的利用的研究始于几十年前,但由于在角蛋白材料的再生中二级结构的提取和恢复期间对一级结构的损害,很少开发出具有高质量的再生产品。在再生角蛋白产品中,纤维具有高品质规格,包括耐反复洗涤和高韧性。

发明内容

[0008] 本文提供了用于制备角蛋白纤维的方法。在一些实施方案中,所述方法包括将角蛋白溶液挤出到第一溶液中以形成第一纤维;拉伸所述第一纤维并使所述第一纤维氧化以形成经处理的纤维;拉伸所述经处理的纤维并使所述经处理的纤维氧化一次或多次;以及使所述经处理的纤维定型以形成所述角蛋白纤维。

[0009] 在一些实施方案中,所述角蛋白纤维具有高于约500%的拉伸比。在一些实施方案中,所述角蛋白纤维具有约800%至约1000%的拉伸比。在一些实施方案中,所述角蛋白纤

维具有约1500%的拉伸比。

[0010] 在一些实施方案中,所述角蛋白纤维的直径是约5微米至约30微米。在一些实施方案中,所述角蛋白纤维的直径是约15微米。

[0011] 在一些实施方案中,所述角蛋白纤维包含至少约70%的角蛋白。在一些实施方案中,所述角蛋白纤维包含至少约85%的角蛋白。

[0012] 在一些实施方案中,所述角蛋白纤维具有大于约0.8g/den的韧度。在一些实施方案中,所述角蛋白纤维具有约1g/den至约2g/den的韧度。

[0013] 在一些实施方案中,所述角蛋白纤维具有大于约5%的应变。在一些实施方案中,所述角蛋白纤维具有约10%至约30%的应变。在一些实施方案中,所述角蛋白纤维具有约15%的应变。在一些实施方案中,所述角蛋白纤维在测量应变之前已进行了干燥。

[0014] 在一些实施方案中,所述角蛋白纤维具有高于约15J/cm^3的韧性。

[0015] 在一些实施方案中,所述角蛋白溶液具有约2Pa·s^n至约6Pa·s^n的稠度系数(K),其中所述角蛋白溶液处于25℃并且包含所述组合物的约18%w/w的角蛋白。在一些实施方案中,所述角蛋白溶液具有约4.2Pa·s^n的稠度系数(K),其中所述角蛋白溶液处于25℃并且包含所述组合物的约18%w/w的角蛋白。在一些实施方案中,所述角蛋白溶液具有约0.9至约0.94的流动行为指数,其中所述角蛋白溶液处于25℃并且包含所述组合物的约18%w/w的角蛋白。在一些实施方案中,所述角蛋白溶液具有约0.91的流动行为指数,其中所述角蛋白溶液处于25℃并且包含所述组合物的约18%w/w的角蛋白。

[0016] 在一些实施方案中,所述角蛋白溶液包含还原剂。在一些实施方案中,所述角蛋白溶液包含电解质。在一些实施方案中,所述电解质是硫酸盐、乙酸盐、氯化物、柠檬酸盐、碳酸盐、磷酸盐或它们的组合。在一些实施方案中,所述角蛋白溶液包含十二烷基硫酸钠(SDS)。在一些实施方案中,所述角蛋白溶液由角蛋白材料制备。

[0017] 在一些实施方案中,所述方法还包括制备所述角蛋白溶液。在一些实施方案中,制备所述角蛋白溶液包括:从角蛋白材料中提取角蛋白以形成经提取的角蛋白;以及将所述经提取的角蛋白溶解在包含还原剂的水溶液中以形成所述角蛋白溶液。在一些实施方案中,所述水溶液还包含SDS。

[0018] 在一些实施方案中,所述角蛋白材料包括以下中的一者或多者:动物毛发、角和羽毛。在一些实施方案中,所述毛发是羊毛、骆驼毛、羊驼毛、兔毛或它们的组合。在一些实施方案中,所述羽毛是鸭羽毛、鹅羽毛、鸡羽毛或它们的组合。

[0019] 在一些实施方案中,与所述角蛋白材料中二硫交联的量相比,所述角蛋白纤维包含至少70%的二硫交联。在一些实施方案中,与所述角蛋白材料中的β-折叠结晶度的量相比,所述角蛋白纤维包含至少85%的β-折叠结晶度。

[0020] 在一些实施方案中,所述还原剂包含硫醇基团。在一些实施方案中,所述还原剂包括巯基乙醇、半胱氨酸、二硫苏糖醇、1,2-乙二硫醇、1,3-苯二硫醇、双(2-巯基乙基)醚、乙二醇双硫代乙醇酸酯或它们的组合。

[0021] 在一些实施方案中,将角蛋白溶液挤出到第一溶液中的所述步骤包括使用喷丝头来挤出所述角蛋白溶液。在一些实施方案中,所述喷丝头包括孔,其中所述孔具有约50微米的直径。

[0022] 在一些实施方案中,所述第一溶液包含硫酸钠、硫酸锌和乙酸盐缓冲剂。在一些实

施方案中,所述第一溶液的pH是约2。在一些实施方案中,所述第一溶液包含所述组合物的约15%w/w的量的硫酸钠、所述组合物的约5%w/w的量的硫酸锌以及pH为2的乙酸盐缓冲剂。

[0023] 在一些实施方案中,所述氧化步骤包括使所述纤维暴露于包含氧化剂的氧化溶液,所述氧化剂选自由以下组成的组:过氧化物、卤素含氧酸或其盐、高价金属盐以及它们的组合。在一些实施方案中,所述过氧化物是碱金属过氧化物、碱土金属过氧化物或它们的组合。在一些实施方案中,所述氧化剂是高碘酸钠。在一些实施方案中,所述氧化溶液还包含缓冲剂。在一些实施方案中,所述氧化溶液还包含乙酸盐缓冲剂。在一些实施方案中,所述氧化溶液的pH是约2。在一些实施方案中,所述氧化溶液的温度是约35℃。

[0024] 在一些实施方案中,拉伸所述经处理的纤维和使所述经处理的纤维氧化的所述步骤重复两次。在一些实施方案中,所述方法还包括在使所述经处理的纤维定型之前拉伸所述经处理的纤维。

[0025] 在一些实施方案中,使所述经处理的纤维定型包括使所述经处理的纤维暴露于包含表面活性剂的洗涤溶液。在一些实施方案中,所述表面活性剂选自由以下组成的组:月桂基硫酸铵、SDS、月桂醇聚醚硫酸钠、肉豆蔻醇聚醚硫酸钠、硬脂酸钠、月桂酰肌氨酸钠、全氟壬酸酯、全氟辛酸酯、(3-[(3-胆酰氨基丙基)二甲基铵基]-1-丙烷磺酸酯)、椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰胆碱、鞘磷脂、西曲溴铵(CTAB)、氯化十六烷基吡啶鎓(CPC)、苯扎氯铵(BAC)、苄索氯铵(BZT)、二甲基双十八烷基氯化铵、双十八烷基二甲基溴化铵(DODAB)以及它们的组合。

[0026] 在一些实施方案中,所述洗涤溶液还包含乙酸盐缓冲剂。在一些实施方案中,所述洗涤溶液具有约2的pH。在一些实施方案中,所述洗涤溶液处于约40℃的温度。

[0027] 在一些实施方案中,使所述经处理的纤维定型包括卷绕所述经处理的纤维并使所述经处理的纤维氧化。

[0028] 在一些实施方案中,使所述经处理的纤维暴露于包含表面活性剂的洗涤溶液在卷绕所述经处理的纤维并使所述经处理的纤维氧化之前进行。在一些实施方案中,卷绕所述经处理的纤维以约15米/分钟的速率进行。

[0029] 在一些实施方案中,将所述角蛋白纤维在约85℃下干燥约1小时。在一些实施方案中,将所述角蛋白纤维在约125℃下退火约1小时。在一些实施方案中,所述角蛋白纤维在其干燥后进行退火。

[0030] 在一些实施方案中,所述方法是连续方法。

[0031] 在一些实施方案中,所述方法还包括使所述角蛋白纤维暴露于包含氧化糖的溶液。在一些实施方案中,使所述角蛋白纤维暴露于包含氧化糖的所述溶液持续约3至约25小时。在一些实施方案中,所述氧化糖是蔗糖聚醛。

[0032] 在一些实施方案中,使所述角蛋白纤维暴露于包含氧化糖的溶液的所述步骤在使所述经处理的纤维暴露于包含表面活性剂的洗涤溶液之前进行。

[0033] 本文还描述了通过本文所述的任何方法制备的角蛋白纤维。

[0034] 在一些实施方案中,本文使用术语“约”来意指大约(approximately)、在……附近(in the region of)、粗略地(roughly)、或在……左右(around)。当术语“约”与数值范围结合使用时,它通过扩展列举的数值的上限和下限将所述范围加以修饰。一般而言,术语

“约”在本文中用于以高于及低于所述值10％变化来修饰数值。

[0035] 除非另外定义，否则本文所用的所有技术和科学术语均具有与本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的相同的含义。本文描述了用于在本发明中使用的方法和材料；也可使用本领域中已知的其它合适的方法和材料。所述材料、方法和实施例仅是说明性的并且不意图是限制性的。本文提及的所有公布、专利申请、专利、数据库条目和其它参考文献均以引用的方式整体并入。在冲突的情况下，以包括定义在内的本说明书为准。

附图说明

[0036] 图1是采用逐步氧化和拉伸的湿法纺丝生产线的示意图。

[0037] 图2是还原性SDS-PAGE凝胶，其中泳道1含有标准蛋白质标记物；泳道2含有再生角蛋白；并且泳道3含有鸡羽毛。

[0038] 图3A是使用拉曼光谱鸡羽毛与纺成角蛋白纤维之间角蛋白中的二硫键的比较。

[0039] 图3B示出通过HPLC在不同氧化阶段通过受控二硫键组装测量的角蛋白纤维中的二硫键的恢复。

[0040] 图3C示出受控二硫键组装对角蛋白纤维的可纺性的影响。在连续纺丝生产线上使用逐步氧化和拉伸实现了对二硫键组装的精细控制。

[0041] 图4A示出纤维中二硫键的恢复率与最高拉伸比之间的关系。

[0042] 图4B示出来自最高拉伸比的纺成角蛋白纤维的形态(比例尺＝50微米)。

[0043] 图5示出具有受控二硫键组装的连续纺丝生产线上的角蛋白纤维的形态变化。

[0044] 图6A示出用于角蛋白生产的连续生产线。

[0045] 图6B示出纺成角蛋白纤维。

[0046] 图7A是示出羽毛羽枝和连续纺成角蛋白纤维的典型应力-应变曲线的图。

[0047] 图7B是经受高度加捻的角蛋白丝。

[0048] 图8A是鸡羽毛和角蛋白纤维的XRD光谱。

[0049] 图8B示出鸡羽毛和角蛋白纤维的^{13}C NMR光谱(约170ppm)的去卷积。

具体实施方式

[0050] 角蛋白废物(尤其是家禽羽毛)是可用于生产纤维的丰富、安全、成本有效且易于获得的材料[16]。在所有家禽中，鸡在全球具有最大消耗[17]。全球每年鸡肉年消耗量为约6500万吨并且后续产生鸡羽毛500万吨[18]，来自鸡羽毛的蛋白质纤维的潜在生产已经是当前羊毛和丝绸产量的2.5倍。鸡羽毛还富含高达90％-92％的蛋白质(角蛋白)含量[19]。具有线性聚合物主链和高于10kDa的平均分子量[20]，羽毛角蛋白符合纤维纺丝的分子规格。大约7％半胱氨酸充当交联位点，羽毛角蛋白预期具有良好的拉伸性质和水稳定性[21]。由于与羊毛和丝绸的相似化学结构，由羽毛角蛋白制成的纤维很可能具有光滑的触感、透湿性和隔热性[15]。

[0051] 不成功的连续纤维生产可能由从羽毛中提取角蛋白的困难、角蛋白的不完全再溶解、蛋白质分子链的排列受限以及二硫交联的恢复效率低下引起。长期使用强碱溶液来溶解和提取角蛋白[22]。然而，高pH不仅使蛋白质的主链水解，而且它还减少角蛋白上的巯基数量[23,24]。受损的蛋白质主链和硫基减少可使生产高质量纤维变得具有挑战性。离子液

体已被用于从废物中提取角蛋白[25,26]。最近,离子液体被用于溶解角蛋白以进行纺丝。然而,所得纤维的性质并不令人满意[27]。这种低机械性质的一个原因是角蛋白溶解性差。液体可破坏离子相互作用和氢键;它们不能中断角蛋白分子之间的二硫键和疏水相互作用。开发了一种非破坏性提取系统并在实验室规模上再生了鸡角蛋白纤维[28]。然而,此类纤维纺丝缺乏有效恢复二硫键和二级结构的技术。结果,角蛋白纤维的可纺性不好。再生纤维的可拉伸性也受到显著限制。再生纤维的线性度较差,从而导致角蛋白主链之间的距离长,并且形成分子间二硫交联的机会低。所得纤维具有大直径、低强度和较差柔韧性。再生纤维的韧度仅为原始鸡羽毛的50%,并且应变仅为4%。此外,再生角蛋白纤维没有继承鸡羽毛的良好湿性质。尽管从20世纪40年代开始关于从角蛋白废物生产纤维的研究[29],但很少有有效的方法可连续生产具有高质量的再生纯角蛋白纤维。希望纤维具有高于100Mpa的应力和高于10%的应变。为了实现这一目标,大多数研究集中在后交联或将高性能聚合物(如PVA和纤维素)添加至角蛋白纤维中以改善性质[27,30-33]。

[0052] 因此,本申请提供了角蛋白纤维和用于制备所述角蛋白纤维的方法。此类纤维可包括通过逐步氧化和拉伸在连续生产线上生产的角蛋白纤维。纤维的逐步氧化和拉伸可产生以下中的一项或多项:二硫交联的受控组装、二级结构的最佳恢复、令人满意的机械性质以及角蛋白纤维的可扩展生产。例如,再生角蛋白纤维的性质可接近鸡羽毛的性质。此外,通过安全且廉价化学品的使用和再循环,本文公开的连续角蛋白纤维生产是可持续的、对环境负责的且可负担得起的。通过二级结构和二硫键的有效恢复,连续角蛋白纤维生产可使制造过程中有害物质的使用和产生最小化,并且为角蛋白废物的利用打开新的窗口。

[0053] 如本文所用的“角蛋白纤维”是包含至少约70%角蛋白的纤维。如本文所用,术语“纤维”或“纺织用纤维”是指在包括机织、针织、编织、制毡、加捻或织带的各种工艺中能够通过粘合或通过交织纺成纱或制成织物并且是纺织产品的基本结构要素的物质单位。

[0054] 在一些实施方案中,本文所述的角蛋白纤维具有至少约70%的角蛋白。例如,角蛋白纤维可具有约70%至约99%、约70%至约95%、约70%至约90%、约70%至约85%、约70%至约80%、约70%至约75%、或约95%至约99%、约90%至约99%、约85%至约99%、约80%至约99%、约75%至约99%、或约75%至约95%的角蛋白。例如,角蛋白纤维可具有约70%、约75%、约80%、约85%、约90%、约95%、或约99%的角蛋白。

[0055] 在一些实施方案中,一种用于制备角蛋白纤维的方法包括将角蛋白溶液挤出到第一溶液中以形成第一纤维;拉伸所述第一纤维并使所述第一纤维氧化以形成经处理的纤维;拉伸所述经处理的纤维并使所述经处理的纤维氧化一次或多次;以及使所述经处理的纤维定型以形成所述角蛋白纤维。在一些实施方案中,所述方法是连续方法。

[0056] 如本文所述的角蛋白溶液包含角蛋白,例如经提取的角蛋白。在一些实施方案中,角蛋白溶液还包含十二烷基硫酸钠(SDS)和/或还原剂。如本文所述的还原剂可包含基于硫醇的基团,例如单硫醇和二硫醇。此类还原剂的非限制性实例包括巯基乙醇、半胱氨酸、二硫苏糖醇、1,2-乙二硫醇、1,3-苯二硫醇、双(2-巯基乙基)醚和乙二醇双硫代乙醇酸酯。在一些实施方案中,角蛋白溶液包含浓度为角蛋白的约0.5%至约3%w/w的还原剂。例如,角蛋白的约0.5%至约2.5%、约0.5%至约2%、约0.5%至约1.5%、约0.5%至约1%、约2.5%至约3%、约2%至约3%、约1.5%至约3%、约1%至约3%、约1.5%至约2.5%、或约1.75%至约2.25%w/w。在一些实施方案中,角蛋白溶液包含浓度为角蛋白的约1.4%、约1.6%、约

1.8%、约2%、约2.2%、约2.4%、约2.6%、或约2.8%w/w的还原剂。

[0057] 在一些实施方案中，角蛋白溶液包含溶液的约20%至约35%w/w的经提取的角蛋白。例如，溶液的约20%至约25%、约20%至约30%、约30%至约35%、或约25%至约35%w/w。在一些实施方案中，角蛋白溶液包含溶液的约25%至约30%、或约26%至约28%w/w的经提取的角蛋白。在一些实施方案中，角蛋白溶液包含溶液的约24%、约25%、约26%、约27%、约28%、约29%或约30%w/w的经提取的角蛋白。

[0058] 在一些实施方案中，角蛋白溶液包含SDS。在一些实施方案中，角蛋白溶液包含溶液的约5%至约15%w/w的SDS。例如，溶液的约5%至约8%、约5%至约10%、约5%至约12%、约12%至约15%、约10%至约15%、约8%至约15%、或约8%至约12%w/w。在一些实施方案中，角蛋白溶液包含溶液的约5%、约6%、约7%、约8%、约9%、约10%、约11%、约12%、约13%、约14%、或约15%w/w的SDS。

[0059] 在一些实施方案中，角蛋白溶液的pH被调节为约7至约10。例如，约7至约8、约7.5至约8.5、约8至约9、约8.5至约9.5、或约9至约10。可使用任何适合维持所需pH的缓冲剂。此类缓冲剂的非限制性实例包括碳酸盐-碳酸氢盐缓冲剂、甘氨酸-氢氧化钠缓冲剂、硼酸钠缓冲剂、TRIZMA®缓冲剂(例如，2-氨基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇缓冲剂)和二乙醇胺缓冲剂。在一些实施方案中，角蛋白溶液包含约0.1M至约0.3M的缓冲剂。例如，约0.1M至约0.15M、约0.1M至约0.2M、约0.1M至约0.25M、约0.25M至约0.3M、约0.2M至约0.3M、约0.15M至约0.3M、约0.15M至约0.2M、约0.18M至约0.22M、或约0.2M至约0.25M。

[0060] 在一些实施方案中，优化本文所述的角蛋白溶液中还原剂的量，使得角蛋白完全溶解和/或分子缠结低。在一些实施方案中，分子缠结程度由流动行为指数(n)指示，其可通过使用旋转流变仪测量剪切应力来确定(参见等式1)。角蛋白溶液的稠度系数(K)与溶液中的聚合物粘度成正比，也可通过使用旋转流变仪测量剪切应力来确定。

[0061] 等式1：$\tau = K\gamma^{n}$

[0062] 其中γ·是在0-1000s^{-1}范围内测量的剪切速率(s^{-1})

[0063] 在一些实施方案中，角蛋白溶液具有约0.8至约0.95的流动行为指数。例如，约0.8至约0.82、约0.8至约0.84、约0.8至约0.86、约0.8至约0.88、约0.8至约0.9、约0.8至约0.92、约0.8至约0.94、约0.92至约0.95、约0.9至约0.95、约0.88至约0.95、约0.86至约0.95、约0.84至约0.95、约0.82至约0.95、约0.88至约0.92、或约0.90至约0.94。在一些实施方案中，角蛋白溶液具有约0.88、约0.89、约0.9、约0.91、约0.92、约0.93、约0.94或约0.95的流动行为指数。在一些实施方案中，在测量剪切应力的过程中，角蛋白溶液处于约25℃并且包含溶液的约18%w/w的经提取的角蛋白。

[0064] 在一些实施方案中，角蛋白溶液具有约2Pa·s^{n}至约6Pa·s^{n}的稠度系数。例如，约2Pa·s^{n}至约6Pa·s^{n}、约3Pa·s^{n}至约6Pa·s^{n}、约4Pa·s^{n}至约6Pa·s^{n}、约5Pa·s^{n}至约6Pa·s^{n}、约4Pa·s^{n}至约6Pa·s^{n}、约3Pa·s^{n}至约6Pa·s^{n}、约3Pa·s^{n}至约5Pa·s^{n}、约3.5Pa·s^{n}至约5.5Pa·s^{n}、约3.5Pa·s^{n}至约4.5Pa·s^{n}、或约4Pa·s^{n}至约4.5Pa·s^{n}的稠度系数。在一些实施方案中，在测量剪切应力的过程中，角蛋白溶液处于约25℃并且包含溶液的约18%w/w的经提取的角蛋白。

[0065] 在一些实施方案中，本文所述的方法还包括制备角蛋白溶液，例如，如本文所述的任何角蛋白溶液。在一些实施方案中，制备角蛋白溶液包括从角蛋白材料中提取角蛋白以

形成经提取的角蛋白;以及将所述经提取的角蛋白溶解在包含还原剂(例如,本文所述的任何还原剂)的水溶液中以形成所述角蛋白溶液。在一些实施方案中,

[0066] 角蛋白可从任何角蛋白材料,例如包含角蛋白的材料中提取。角蛋白材料的非限制性实例包括:头发、角和羽毛。在一些实施方案中,角蛋白材料包括羊毛、骆驼毛、羊驼毛、兔毛、鸭羽毛、鹅羽毛、鸡羽毛或它们的组合。在一些实施方案中,从角蛋白材料中提取角蛋白以形成经提取的角蛋白的步骤包括使角蛋白材料暴露于提取溶液。提取溶液可包含SDS、尿素和还原剂中的一者或多者。

[0067] 在一些实施方案中,提取溶液包含SDS。在一些实施方案中,提取溶液包含溶液的约5%至约15%w/w的SDS。例如,溶液的约5%至约8%、约5%至约10%、约5%至约12%、约12%至约15%、约10%至约15%、约8%至约15%、或约8%至约12%w/w。在一些实施方案中,提取溶液包含溶液的约5%、约6%、约7%、约8%、约9%、约10%、约11%、约12%、约13%、约14%、或约15%w/w的SDS。

[0068] 在一些实施方案中,提取溶液包含约1M至约3M的尿素。例如,约1M至约1.5M、约1M至约2M、约1M至约2.5M、约2.5M至约3M、约2M至约3M、约1.5M至约3M、约1.5M至约2M、约1.8M至约2.2M、或约2M至约2.5M。

[0069] 在一些实施方案中,提取溶液包含还原剂,例如本文所述的任何还原剂。在一些实施方案中,提取溶液包含溶液的约5%至约15%w/w的还原剂。例如,溶液的约5%至约8%、约5%至约10%、约5%至约12%、约12%至约15%、约10%至约15%、约8%至约15%、或约8%至约12%w/w。在一些实施方案中,提取溶液包含溶液的约5%、约6%、约7%、约8%、约9%、约10%、约11%、约12%、约13%、约14%、或约15%w/w的还原剂。在一些实施方案中,还原剂是半胱氨酸。

[0070] 在一些实施方案中,将提取溶液的pH调节至约9至约11.5。例如,约9至约11、约9至约10.5、约9至约10、约11至约11.5、约10.5至约11.5、约10至约11.5、约9.5至约11.5、或约10至约11。在一些实施方案中,将提取溶液的pH调节至约9、约9.5、约10、约10.5、约11或约11.5。

[0071] 在一些实施方案中,从角蛋白材料中提取角蛋白以形成经提取的角蛋白的步骤包括使角蛋白材料暴露于提取溶液持续一段时间。在一些实施方案中,所述时间段是约8小时至约15小时。例如,约8小时至约9小时、约8小时至约10小时、约8小时至约11小时、约8小时至约12小时、约8小时至约13小时、约8小时至约14小时、约14小时至约15小时、约13小时至约15小时、约12小时至约15小时、约11小时至约15小时、约10小时至约15小时、约9小时至约15小时、约10小时至约14小时、或约11小时至约13小时。在一些实施方案中,所述时间段是约8小时、约9小时、约10小时、约11小时、约12小时、约13小时、约14小时或约15小时。

[0072] 在一些实施方案中,将提取溶液的温度保持在约60℃至约80℃。例如,约60℃至约65℃、约60℃至约70℃、约60℃至约75℃、约75℃至约80℃、约70℃至约80℃、约65℃至约80℃。在一些实施方案中,将提取溶液的温度保持在约65℃、约66℃、约67℃、约68℃、约70℃、约71℃、约72℃、约73℃、约74℃或约75℃。

[0073] 在一些实施方案中,从角蛋白材料中提取角蛋白以形成经提取的角蛋白的步骤还包括将包含所述角蛋白材料的提取溶液离心以形成包含所述角蛋白材料的经离心提取溶液。在一些实施方案中,使用任何合适的酸(例如,盐酸)将包含角蛋白材料的经离心提取溶

液的上清液调节至等电点。在一些实施方案中，将硫酸钠添加至包含角蛋白材料的经离心提取溶液的上清液中以沉淀经提取的角蛋白。在一些实施方案中，洗涤经提取的角蛋白以除去杂质。在一些实施方案中，将经提取的角蛋白真空干燥。

[0074] 如本文所述的角蛋白溶液可在将角蛋白溶液挤出到第一溶液中以形成第一纤维的步骤之前安装在纺丝生产线上。纺丝生产线可以是任何合适的纺丝生产线，例如湿法纺丝生产线。在一些实施方案中，将角蛋白溶液挤出到第一溶液中的步骤包括使用喷丝头来挤出所述角蛋白溶液。例如，使用喷丝头将角蛋白溶液挤出到第一溶液中。在一些实施方案中，喷丝头包括一个或多个孔，其中所述孔具有约50微米的直径。

[0075] 在一些实施方案中，第一溶液包含电解质。合适的电解质的非限制性实例包括硫酸盐、乙酸盐、氯化物、柠檬酸盐、碳酸盐和磷酸盐。电解质可与任何合适的阳离子配对。此类阳离子的非限制性实例包括碱金属和过渡金属，如锂、钠、镁和锌。因此，在一些实施方案中，第一溶液包含硫酸锂、硫酸钠、乙酸钠、硫酸锌、乙酸锌、氯化锌、碳酸钠、磷酸钠、碳酸锌或它们的组合。

[0076] 在一些实施方案中，第一溶液包含组合物的约10％至约30％w/w的量的电解质。例如，组合物的约10％至约15％、约10％至约20％、约10％至约25％、约25％至约30％、约20％至约30％、约15％至约30％、约15％至约20％、或约18％至约22％w/w。在一些实施方案中，第一溶液包含组合物的约10％、约12％、约14％、约16％、约18％、约20％、约22％、约24％、约26％、约28％或约30％w/w的量的电解质。在一些实施方案中，第一溶液包含组合物的15％w/w的硫酸钠、组合物的5％w/w的硫酸锌。

[0077] 在一些实施方案中，第一溶液还包含缓冲剂。可使用任何适合维持所需pH的缓冲剂。此类缓冲剂的非限制性实例包括盐酸(HCl)-氯化钾缓冲剂、甘氨酸-HCl缓冲剂和乙酸盐缓冲剂。在一些实施方案中，第一溶液包含浓度为约0.1M至约0.3M的缓冲剂。例如，约0.1M至约0.15M、约0.1M至约0.2M、约0.1M至约0.25M、约0.25M至约0.3M、约0.2M至约0.3M、约0.15M至约0.3M、约0.15M至约0.2M、约0.18M至约0.22M、或约0.2M至约0.25M。

[0078] 在一些实施方案中，将第一溶液的pH调节至约1至约4。例如，约1至约1.5、约1至约2、约1至约2.5、约1至约3、约1至约3.5、约3.5至约4、约3至约4、约2.5至约4、约2至约4、约1.5至约4、或约1.5至约2.5。在一些实施方案中，将第一溶液的pH调节至约1、约1.4、约1.6、约1.8、约2、约2.2、约2.4、约2.6、约3、约3.5或约4。

[0079] 在一些实施方案中，第一溶液包含硫酸钠、硫酸锌和乙酸盐缓冲剂。在一些实施方案中，第一溶液包含组合物的15％w/w的硫酸钠、组合物的5％w/w的硫酸锌和乙酸盐缓冲剂。

[0080] 在将角蛋白溶液挤出到第一溶液中以形成第一纤维之后的逐步拉伸和氧化可帮助在所述第一纤维中建立二硫键和有序结构。在一些实施方案中，所述氧化步骤包括使第一纤维暴露于包含氧化剂的氧化溶液，所述氧化剂选自包括以下的组：过氧化物、卤素含氧酸或其盐、高价金属盐或它们的组合。过氧化物的非限制性实例包括碱金属过氧化物和碱土金属过氧化物，如高碘酸钠、过氧化氢、亚氯酸盐、次氯酸盐和高铁酸钠(VI)。在一些实施方案中，氧化剂以约2g/L至约6g/L的量存在。例如，约2g/L至约2.5g/L、约2g/L至约3g/L、约2g/L至约3.5g/L、约2g/L至约4g/L、约2g/L至约4.5g/L、约2g/L至约5g/L、约2g/L至约5.5g/L、约5.5g/L至约6g/L、约5g/L至约6g/L、约4.5g/L至约6g/L、约4g/L至约6g/L、约3.5g/L至

约6g/L、约3g/L至约6g/L、约2.5g/L至约6g/L、约3g/L至约5g/L或约3.5g/L至约4.5g/L。在一些实施方案中，氧化剂以约2g/L、约2.5g/L、约3g/L、约3.5g/L、约4g/L、约4.5g/L、约5g/L、约5.5g/L、约6g/L的量存在。

[0081] 在一些实施方案中，氧化溶液还包含缓冲剂。在一些实施方案中，第一溶液还包含缓冲剂。可使用任何适合维持所需pH的缓冲剂。此类缓冲剂的非限制性实例包括HCl-氯化钾缓冲剂、甘氨酸-HCl缓冲剂和乙酸盐缓冲剂。在一些实施方案中，第一溶液包含浓度为约0.1M至约0.3M的缓冲剂。例如，约0.1M至约0.15M、约0.1M至约0.2M、约0.1M至约0.25M、约0.25M至约0.3M、约0.2M至约0.3M、约0.15M至约0.3M、约0.15M至约0.2M、约0.18M至约0.22M、或约0.2M至约0.25M。

[0082] 在一些实施方案中，将第一溶液的pH调节至约1至约4。例如，约1至约1.5、约1至约2、约1至约2.5、约1至约3、约1至约3.5、约3.5至约4、约3至约4、约2.5至约4、约2至约4、约1.5至约4、或约1.5至约2.5。在一些实施方案中，将第一溶液的pH调节至约1、约1.4、约1.6、约1.8、约2、约2.2、约2.4、约2.6、约3、约3.5或约4。

[0083] 在一些实施方案中，氧化溶液的温度是约30至约40。例如，约30℃至约35℃、约35℃至约40℃或约33℃至约38℃。在一些实施方案中，氧化溶液的温度是约30℃、约31℃、约32℃、约33℃、约34℃、约35℃、约35℃、约36℃、约37℃、约238℃、约39℃或约40℃。

[0084] 在一些实施方案中，拉伸经处理的纤维和使所述经处理的纤维氧化的步骤重复两次或更多次。例如，拉伸经处理的纤维和使所述经处理的纤维氧化的步骤重复两次、三次、四次或五次。在一些实施方案中，拉伸经处理的纤维和使所述经处理的纤维氧化的步骤重复两次。在一些实施方案中，所述方法还包括在使经处理的纤维定型之前拉伸所述经处理的纤维。

[0085] 使纤维定型和增强

[0086] 在一些实施方案中，使经处理的纤维定型包括使所述经处理的纤维暴露于包含表面活性剂的洗涤溶液。合适的表面活性剂的非限制性实例包括月桂基硫酸铵、SDS、月桂醇聚醚硫酸钠、肉豆蔻醇聚醚硫酸钠、硬脂酸钠、月桂酰肌氨酸钠、全氟壬酸酯、全氟辛酸酯、(3-[(3-胆酰氨基丙基)二甲基铵基]-1-丙烷磺酸酯)、椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱、椰油酰氨基丙基甜菜碱、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰胆碱、鞘磷脂、西曲溴铵(CTAB)、氯化十六烷基吡啶鎓(CPC)、苯扎氯铵(BAC)、苄索氯铵(BZT)、二甲基双十八烷基氯化铵以及双十八烷基二甲基溴化铵(DODAB)。在一些实施方案中，表面活性剂以约0.2至约2g/L的量存在。例如，约0.2g/L至约0.6g/L、约0.2g/L至约1g/L、约0.2g/L至约1.4g/L、约0.2g/L至约1.8g/L、约1.6g/L至约2g/L、约1.2g/L至约2g/L、约0.8g/L至约2g/L、约0.4g/L至约2g/L、约0.5g/L至约1.5g/L或约0.8g/L至约1.2g/L。

[0087] 在一些实施方案中，洗涤溶液还包含缓冲剂。可使用任何适合维持所需pH的缓冲剂。此类缓冲剂的非限制性实例包括HCl-氯化钾缓冲剂、甘氨酸-HCl缓冲剂和乙酸盐缓冲剂。在一些实施方案中，洗涤溶液包含浓度为约0.05M至约0.3M的缓冲剂。例如，约0.05M至约0.1M、约0.05M至约0.15M、约0.05M至约0.2M、约0.05M至约0.25M、约0.25M至约0.3M、约0.2M至约0.3M、约0.15M至约0.3M、约0.1M至约0.3M、约0.15M至约0.2M、约0.18M至约0.22M或约0.2M至约0.25M。

[0088] 在一些实施方案中，将洗涤溶液的pH调节至约1至约4。例如，约1至约1.5、约1至约

2、约1至约2.5、约1至约3、约1至约3.5、约3.5至约4、约3至约4、约2.5至约4、约2至约4、约1.5至约4、或约1.5至约2.5。在一些实施方案中，将洗涤溶液的pH调节至约1、约1.4、约1.6、约1.8、约2、约2.2、约2.4、约2.6、约3、约3.5或约4。

[0089] 在一些实施方案中，洗涤溶液处于约35℃至约45℃的温度。例如，约35℃至约40℃、约40℃至约45℃或约38℃至约42℃。在一些实施方案中，洗涤溶液处于约35℃、约36℃、约37℃、约38℃、约39℃、约40℃、约41℃、约42℃、约43℃、约44℃或约45℃的温度。

[0090] 在一些实施方案中，使经处理的纤维定型包括卷绕所述经处理的纤维并使所述经处理的纤维氧化。

[0091] 在一些实施方案中，使经处理的纤维暴露于包含表面活性剂的洗涤溶液在卷绕所述经处理的纤维并使所述经处理的纤维氧化之前进行。在一些实施方案中，卷绕经处理的纤维以约15米/分钟的速率进行。

[0092] 在一些实施方案中，将角蛋白纤维在约85℃下干燥约1小时。在一些实施方案中，将角蛋白纤维在约125℃下退火约1小时。在一些实施方案中，角蛋白纤维在其干燥后进行退火。

[0093] 在一些实施方案中，所述方法还包括使角蛋白纤维暴露于包含氧化糖的溶液。合适的糖类的非限制性实例包括葡萄糖、蔗糖、棉子糖、纤维二糖、葡聚糖和藻酸盐。可使用本文所述的任何氧化剂来使糖氧化。在一些实施方案中，使角蛋白纤维暴露于包含氧化糖的溶液持续约3至约25小时。持续约3至约5、约3至约10、约3至约15、约3至约25、约20至约25、约15至约25、约10至约25、约5至约25小时。在一些实施方案中，使角蛋白纤维暴露于包含氧化糖的溶液持续约1小时、约2小时、约3小时、约4小时、约5小时、约6小时、约7小时、约8小时、约9小时、约10小时、约15小时或约20小时。在一些实施方案中，氧化糖是蔗糖聚醛。

[0094] 在一些实施方案中，使角蛋白纤维暴露于包含氧化糖的溶液的步骤在使经处理的纤维暴露于包含表面活性剂的洗涤溶液之前进行。

[0095] 使用本文所述的方法生产的角蛋白纤维可具有高拉伸比。拉伸比是拉伸速率和挤出速率的比率。在一些实施方案中，角蛋白纤维可具有至少约500％，例如至少约600％、约700％、约800％、约900％、约1000％、约1100％、约1200％、约1300％、约1400％、约1500％、约1600％、约1700％、约1800％、约1900％或约2000％的拉伸比。在一些实施方案中，使用本文所述的方法生产的角蛋白纤维可具有约500％至约2500％的拉伸比。例如，约500％至约2300％、约500％至约2100％、约500％至约1900％、约500％至约1700％、约500％至约1500％、约500％至约1300％、约500％至约1100％、约500％至约900％、约500％至约700％、约2300％至约2500％、约2100％至约2500％、约1900％至约2500％、约1700％至约2500％、约1500％至约2500％、约1300％至约2500％、约1100％至约2500％、约900％至约2500％或约700％至约2500％。在一些实施方案中，使用本文所述的方法生产的角蛋白纤维可具有约500％、约600％、约700％、约800％、约900％、约1000％、约1100％、约1200％、约1300％、约1500％、约1600％、约17000％、约1800％、约1900％、约2000％、约2100％、约2200％、约2300％、约2400％或约2500％的拉伸比。

[0096] 在一些实施方案中，使用本文所述的方法生产的角蛋白纤维可具有约5微米至约30微米的直径。例如，约5微米至约25微米、约5微米至约20微米、约5微米至约15微米、约5微米至约10微米、约25微米至约30微米、约20微米至约30微米、约15微米至约30微米或约10微

米至约30微米。

[0097] 可使用若干方法来评估如本文所述的纤维的韧度和应变。此类方法的非限制性实例包括ASTM标准D-3822和ISO 5079:1995。在一些实施方案中，在测试前使角蛋白纤维在21℃和65％相对湿度下平衡24小时。在一些实施方案中，标距长度和延伸速度分别是1英寸和18mm/min。

[0098] 在一些实施方案中，使用本文所述的方法生产的角蛋白纤维可具有至少约0.8g/den的韧度。例如，约至少约1g/den、约1.2g/den或约1.4g/den。在一些实施方案中，如本文所述生产的角蛋白纤维可具有约0.8g/den至约2.5g/den的韧度。例如，约0.8g/den至约2.4g/den、约0.8g/den至约2.2g/den、约0.8g/den至约2.0g/den、约0.8g/den至约1.8g/den、约0.8g/den至约1.6g/den、约0.8g/den至约1.4g/den、约0.8g/den至约1.2g/den、约0.8g/den至约1g/den、约2.4g/den至约2.5g/den、约2.2g/den至约2.5g/den、约2g/den至约2.5g/den、约1.8g/den至约2.5g/den、约1.6g/den至约2.5g/den、约1.4g/den至约2.5g/den、约1.2g/den至约2.5g/den、约或约1g/den至约2.5g/den。

[0099] 在一些实施方案中，角蛋白纤维具有至少约5％的应变。例如，至少约5％、至少约6％、至少约7％或至少约8％。在一些实施方案中，角蛋白纤维具有约10％至约30％的应变。例如，约10％至约15％、约10％至约20％、约10％至约25％、约25％至约30％、约20％至约30％或约15％至约30％。在一些实施方案中，角蛋白纤维具有10％、约11％、约12％、约13％、约14％、约15％、约16％、约17％、约18％、约19％或约20％的应变。在一些实施方案中，角蛋白纤维在测量应变之前已进行了干燥。

[0100] 本文所述的角蛋白纤维的韧性可通过测量角蛋白纤维的应力-应变曲线下总面积来确定。可使用任何可获得应力-应变曲线的方法。在一些实施方案中，在测试前使角蛋白纤维在21℃和65％相对湿度下平衡24小时。在一些实施方案中，标距长度和延伸速度分别是1英寸和18mm/min。在一些实施方案中，角蛋白纤维具有至少约15J/cm^3的韧性。例如，至少约20J/cm^3或至少约25J/cm^3。在一些实施方案中，角蛋白纤维具有约15J/cm^3至约30J/cm^3的韧性。

[0101] 角蛋白纤维的β-折叠结晶度和/或角蛋白材料可使用例如X-射线衍射来确定。在一些实施方案中，与角蛋白材料中的β-折叠结晶度的量相比，角蛋白纤维包含至少85％的β-折叠结晶度。

[0102] 角蛋白纤维和/或角蛋白材料中的二硫键可例如使用拉曼光谱来确定。在一些实施方案中，与角蛋白材料中二硫交联的量相比，角蛋白纤维包含至少70％的二硫交联。

[0103] 本文还提供了通过本文所述的任何方法制备的角蛋白纤维。在一些实施方案中，本文提供了一种通过以下方式制备的角蛋白纤维：将角蛋白溶液挤出到第一溶液中以形成第一纤维；拉伸所述第一纤维并使所述第一纤维氧化以形成经处理的纤维；拉伸所述经处理的纤维并使所述经处理的纤维氧化一次或多次；以及使所述经处理的纤维定型以形成所述角蛋白纤维。在一些实施方案中，所述方法是连续方法。在一些实施方案中，本文提供了一种通过以下方式制备的角蛋白纤维：从角蛋白材料中提取角蛋白以形成经提取的角蛋白；将所述经提取的角蛋白溶解在包含还原剂的水溶液中以形成角蛋白溶液；将角蛋白溶液挤出到第一溶液中以形成第一纤维；拉伸所述第一纤维并使所述第一纤维氧化以形成经处理的纤维；拉伸所述经处理的纤维并使所述经处理的纤维氧化一次或多次；以及使所述

经处理的纤维定型以形成所述角蛋白纤维。

[0104] 本文提供的实施方案的另外细节可例如在参考文献39和40中找到，所述参考文献两者均以引用的方式整体并入本文。

[0105] 实施例

[0106] 实施例1.从鸡羽毛连续生产角蛋白纤维

[0107] 材料

[0108] 羽毛纤维公司(Feather fiber corporation)，Nixa，CO提供了鸡羽毛羽枝。ACS试剂级的其它化学品，如十二烷基硫酸钠(SDS)、半胱氨酸、巯基乙醇和尿素购自VWR International(Radnor，PA)。SDS-PAGE分析中使用的化学试剂，包括LDS样品缓冲液(4×)、Nupage 20×MES运行缓冲液和NuPAGE 4%-12%Bis-Tris凝胶购自Invitrogen，Inc.，Grand Island，NY。

[0109] 来自鸡羽毛的角蛋白提取

[0110] 使用含有不同量的尿素和SDS的水溶液进行从鸡羽毛中提取角蛋白。为了确定最佳配方，测量了提取上清液的粘度和角蛋白产率。详细结果在表S1中。选择了基于羽毛重量的2M尿素和10％SDS。10％的半胱氨酸用于完全裂解羽毛中的二硫键，以实现最佳角蛋白溶解。根据之前的工作，使用15wt％NaOH溶液将提取溶液的pH调节至10.5。提取在70℃下保持12小时。提取后，将分散液以9800rcf离心20分钟以得到上清液，使用盐酸将所述上清液调节至等电点，伴随硫酸钠以使内部的角蛋白沉淀。在真空干燥之前，进一步洗涤沉淀的角蛋白以除去其它杂质。

[0111] 表S1.来自各种提取系统的粘度和角蛋白产率

[0112]

提取系统	上清液的比粘度	产率
8M 尿素	2.52	68.64%±2.52%
4M 尿素	2.14	58.40%±3.42%
10% SDS	1.46	31.20%±2.51%
基于羽毛的2M尿素 5% SDS	1.72	48.50%±2.43%
基于羽毛的2M尿素 8% SDS	2.01	61.80%±3.56%
基于羽毛的 2M 尿素 10% SDS	2.52	66.90%±3.14%

[0113]

基于羽毛的 2M 尿素 15% SDS	2.73	67.14%±2.97%
基于羽毛的 2M 尿素 20% SDS	3.04	67.51%±3.25%

[0114] 角蛋白纺丝原液的制备

[0115] 用于连续中试规模纺丝的纺丝原液是通过将27％经提取的角蛋白和基于角蛋白重量的10％SDS溶解于pH为8的0.2M碳酸盐-碳酸氢盐缓冲液中来制备的。为了充分溶解角蛋白并在溶液中获得最佳分子缠结，添加了不同量的还原剂(巯基乙醇)以进行角蛋白分子中二硫键的受控裂解。

[0116] 将逐步氧化和拉伸应用于连续湿法纺丝生产线(ALEX JAMES AND ASSOC,US)以进行角蛋白纤维中二硫键的受控组装。逐步氧化和拉伸能够有助于提高可纺性、角蛋白分子排列、交联度和纤维性质。详细设计展示于图1中。将制备的角蛋白纺丝原液在安装到纺丝生产线上之前进行离心。将角蛋白溶液通过带有多个50μm直径孔的喷丝头挤出到含有15wt％硫酸钠、5wt％硫酸锌和pH 2的乙酸盐缓冲液的凝固浴中。在进入第一氧化浴之前，将来自凝固浴的纤维第一次拉伸。氧化浴含有作为氧化剂的4g/L高碘酸钠和pH 2的乙酸盐缓冲液。氧化温度是35℃，以确保快速二硫键组装和精细纤维可拉伸性。纤维然后进行多次拉伸和氧化，之后进入洗涤浴。多个氧化和拉伸步骤能够帮助在角蛋白纤维中建立二硫键和有序结构。洗涤浴含有浓度为1g/L的表面活性剂和pH 2的乙酸盐缓冲液。温度是40℃，以确保高洗涤效率。到达最后的卷绕辊，纤维再次通过氧化浴一次，以固定角蛋白纤维中的有序分子结构。最终纤维收集速度是15米/分钟。将获得的干纤维在烘箱中在85℃下干燥1小时，之后在125℃下退火约1小时。进行退火以改善纤维的机械性质。

[0117] 表征

[0118] 纺丝原液的流变学性质

[0119] 使用旋转流变仪R/S plus(Brookfield,U.S.A.)测量具有不同浓度的还原剂的角蛋白纺丝原液的剪切应力(τ,Pa)以用于确定稠度系数(K,Pa·s^n)和基于等式1的流动行为指数(n)。K与溶液中的聚合物粘度成正比，并且n表示溶液中分子缠结的程度。n的值越小，分子缠结越好。为了精确测量流变学性质，使用了18wt％的角蛋白溶液。

[0120] $\tau = K\dot{\gamma}^n$ 等式1

[0121] 其中$\dot{\gamma}$是在0-1000s^{-1}范围内测量的剪切速率(s^{-1})。

[0122] 角蛋白主链的分子量

[0123] 将约1mg羽毛和角蛋白纤维溶解在100μL的含有过量巯基乙醇的NuPAGE LDS样品缓冲液(1×)中，在70℃下加热5小时。在负载之前将溶液离心。将每个10μL样品负载到凝胶的单个狭槽中。使用了来自Spectra Multicolor Low Range Protein Ladder的分子标记物。蛋白质标准混合物的分子量在4.6至42kDa的范围内。

[0124] 机械性质

[0125] 在测试前将角蛋白纤维在21℃和65％相对湿度下调节24小时。使用Instron拉伸试验机(Norwood,MA)根据ASTM标准D-3822获得角蛋白纤维的拉伸性质。经设置用于测试的标距长度是1英寸，并且十字头速度是18mm/min。纤维的旦尼尔用来描述角蛋白纤维的细度。对于每个测试，使用至少20个样本。

[0126] 使用拉曼光谱法定性测量角蛋白中的二硫键

[0127] 在拉曼光谱仪(The DXR Raman microscope,Thermo,USA)上表征羽毛和角蛋白纤维。激光波长被设置为532nm，功率为10mW。样品收集暴露时间是15秒，每个样品15个暴露周期。为了比较角蛋白中的二硫键，使用了大约500cm^{-1}(S-S)和1450cm^{-1}(C-H)的峰面积比。

[0128] 纤维中胱氨酸的定量

[0129] 从连续纺丝生产线的每个步骤收集的纤维在蒸馏水中洗涤后立即冷冻，然后冷冻干燥。基于Campanella等人[34]开发的方法测定纤维中的胱氨酸含量。具体而言，将干燥的纤维在110℃下使用6N HCl水解24小时以获得氨基酸。苯基异硫氰酸酯用于通过配备有C-18柱(Acclaim 120，120 Å，4.6×250mm，5μm)和波长设置为254nm的UV检测器的HPLC，UltiMate 3000系列，USA进行氨基酸的柱前定量衍生化。流速是1mL/min并且使用pH 6.4的0.7M乙酸钠(相A)、水(相B)和体积比为8:2的乙腈/水(相C)采用三元梯度。梯度在表1中示出。总保留时间是30分钟，另外10分钟用于柱再平衡。

[0130] 表1.用于HPLC分析的梯度

[0131]

时间	相A	相B	相C
0	20	75	5
25	20	30	50
26	10	10	80

[0132] 我们在纺丝原液中使用巯基乙醇作为还原剂，因此，再生纤维上新形成的胱氨酸可被认为是分子内或分子间交联。此外，在纤维拉伸过程中形成了胱氨酸。拉伸可增加分子链的线性度。因此，大部分胱氨酸来自分子间交联。

[0133] 二级结构的分析

[0134] 对羽毛和角蛋白纤维的二级结构分析进行了X射线衍射和固体^{13}C NMR研究。在26℃下使用具有Bragg-Brentano仲聚焦几何性状、衍射束单色仪和常规铜靶X射线管组的Rigaku D/Max-B X射线衍射仪($\lambda = 1.54$ Å)至40kV和30mA获得X射线衍射。以每秒0.05°的扫描速度记录2θ范围为3°至40°的衍射强度。使用具有高斯峰拟合的Jade 6.0软件(Materials Data Incorporated:Livermore，CA，USA)计算结晶度。使用配备在NMR光谱仪(Bruker，Avance 600，USA)上的三重共振(1H/13C/15N)魔角自旋探针(3.2mm)获得^{13}C固态NMR光谱。

[0135] 统计分析

[0136] 使用置信区间为95％的Scheffe检验的单因素方差分析用于所有获得的数据。统计分析在SAS 9.4软件(Cary，North Carolina)和PROC GLIMMIX的调查程序上进行。

[0137] 结果和论述

[0138] 图2比较来自再生角蛋白和鸡羽毛的蛋白质主链的分子量。结果表明，对再生角蛋白的主链的损伤最小化。与鸡羽毛相比，再生角蛋白的21kDa蛋白质的含量略低于鸡羽毛，而分子量为8kDa和12kDa的蛋白质的含量高于鸡羽毛。图2中的结果还表明再生角蛋白含有大量γ-角蛋白，其分子量为11kDa[35]并且含有高硫含量。γ-角蛋白将促进纤维再生过程中二硫键的形成。上述结果表明，角蛋白纤维中的分子结构可通过连续生产线上二硫键的受控裂解和组装来进行优化。结果，改善了角蛋白纤维的最终性质。

[0139] 表2. 25℃的18％w/w角蛋白溶液的流变学性质

[0140]

还原剂的浓度(基于角蛋白的wt%)	K值($Pa \cdot s^n$)	n值
0.5	18.90	0.97
1	14.23	0.97
2	4.19	0.91
3	1.50	0.95
4	1.31	0.96

[0141] K是稠度系数,与聚合物粘度成正比。n是流动行为指数。n值越小表明分子缠结越好。

[0142] 表2示出不同浓度的还原剂对角蛋白纺丝原液的流变学性质的影响。结果表明,纺丝溶液中二硫键联的裂解程度直接影响溶液中角蛋白分子的粘度和缠结。具体而言,随着原液中还原剂的浓度增加,溶液的粘度逐渐降低,但分子缠结程度首先升高,然后降低。还原剂浓度的增加导致二硫键的裂解。结果,随着角蛋白的分子量逐渐降低,粘度也逐渐降低。就分子缠结度而言,当还原剂的量从0.5%增加至2%时,大多数有序结构随着二硫键的裂解而展开,从而导致角蛋白分子的更好溶解度。因此,分子的缠结增加。当还原剂的浓度继续升高时,分子量进一步降低,而角蛋白的溶解度保持不变。结果,分子缠结度降低。

[0143] 为了确保角蛋白纤维在连续纺丝生产线上的更好可纺性,角蛋白中的二硫键由于以下三个益处而应部分保留:1)确保蛋白质仍然具有良好溶解度;2)确保蛋白质分子缠结度最高;以及3)保持蛋白质的分子量足够高,以使纺丝原液在凝固浴中快速固化。因此,选择2%还原剂以部分裂解纺丝原液中的二硫键联。

[0144] 图3示出在连续纺丝生产线上通过受控的二硫键组装有效恢复角蛋白纤维中的二硫键以及角蛋白纤维的最终可纺性。结果表明,连续纺丝中二硫交联的快速建立是确保角蛋白纤维的良好可纺性的重要因素。图3A定性地比较角蛋白纤维和鸡羽毛中的二硫键。结果表明,角蛋白纤维恢复了高度二硫交联。约500和1450cm^{-1}处的峰分别被认为是S-S键和C-H键。拉曼光谱根据C-H带归一化,其峰面积相对较大且不受化学处理的影响。角蛋白纤维的S-S带强度略低于鸡羽毛,从而表明二硫交联的高恢复率。使用HPLC对二硫键联进行定量。图3B示出纤维中不到10%的交联键通过在凝固浴中拉伸而恢复。在初始拉伸和引入第一氧化浴后,纤维中近20%的二硫键恢复。随着氧化浴的进一步引入伴随持续纤维拉伸,二硫键联恢复的程度可进一步提高。当纤维到达纺丝生产线上的最终收集辊时,近70%的二硫键已恢复,交联度为约5%。在连续纺丝过程中二硫键联程度的快速和高恢复率确保了良好纤维可纺性。如图3C所示,与通过未控制和简单控制二硫键组装相比,通过精细控制二硫键组装,纤维的可纺性显著更高。未控制二硫键组装的唯一氧化过程是空气氧化。简单控制仅包括单步氧化。通过受控的二硫键组装,纤维的最终收集速度可达到15m/min,使用二硫键组装的简单控制的160%的纺丝,并且使用空气氧化的300%的纺丝。

[0145] 图4A示出角蛋白纤维中交联度的恢复决定了连续纺丝生产线上的最大拉伸比。结果表明,高二硫键联恢复率是纤维的高拉伸比的关键。高拉伸比可用于生产高质量纤维。如图4A所示,当二硫键恢复程度小于10%时,纤维的拉伸比仅为2倍。随着二硫键的恢复程度提高,纤维的最大拉伸比可增加至10倍。图4A还表明,连续纺丝生产线上的纤维的拉伸比与二硫键的恢复程度具有线性关系。具体而言,最大拉伸比＝0.2*二硫键恢复率+0.5,其中R^2

0.98。拉伸比的提高大大降低了纺成纤维的直径。如图4B所示，10次拉伸后的纤维直径仅为15μm，其低于大多数天然羊毛纤维(30)，并且略大于丝纤维(10)。细纤维确保良好手感、透气性和可染性。结果进一步表明，优质角蛋白纤维的连续生产在很大程度上取决于通过受控二硫键组装快速形成交联。在没有受控的二硫键组装的情况下，二硫键的恢复程度不大于20％，从而导致有限的纤维拉伸比和随后较差的纤维性质。

[0146] 图5是在外部拉伸力下，通过受控的二硫键组装在角蛋白纤维中形成高度有序的蛋白质结构的方式的描述。由于内部存在有限的二硫键联，所以新固化纤维中蛋白质主链之间的距离可在一定程度上减小。蛋白质主链之间的距离减小可促进在第一氧化过程中分子间二硫键键联的形成。然后在氧化浴中形成的交联可有助于提高纤维可拉伸性和拉伸比。高拉伸比可有助于角蛋白纤维中分子链的线性和蛋白质主链之间距离的减小。进而，进一步促进了分子间二硫键的形成。通过二硫键的受控裂解和组装，在角蛋白纤维中分子间二硫交联逐渐增加并且二级结构逐渐恢复。在连续纺丝的最后一步，收集步骤，使纤维再次氧化一次以固定角蛋白的有序结构。

[0147] 角蛋白纤维中恢复的二级结构

[0148] 表3.鸡羽毛与角蛋白纤维之间二级结构的比较

[0149]

材料	结晶度		
	总结晶度	α-螺旋部分	β-折叠部分
鸡羽毛	31%	11%	20%
角蛋白纤维	24%	5%	19%

[0150] 数据从XRD和^{13}C固体NMR获得。这些光谱分别示于图8A和8B中。在XRD中，两个峰，在约9°的小峰和在约19°的主峰用于分析二级结构。在NMR中，使用羰基基团的化学位移分析了鸡羽毛和角蛋白纤维的晶体结构。羰基基团的去卷积通常产生在176ppm(归因于α-螺旋)和172ppm(归因于无规卷曲和β-折叠构象两者)处的两个峰。

[0151] 表3比较角蛋白纤维与鸡羽毛的二级结构。结果表明，角蛋白纤维的β-折叠二级结构和总结晶度分别恢复了95和80％。角蛋白纤维的高结晶度是由于由快速受控的二硫键裂解和组装产生的高度有序结构。高度β-折叠恢复的原因如下。受控的二硫化物组装有助于纤维的高可拉伸性和纤维拉伸比的增加。结果，纤维中的一部分α-螺旋结构转变为β-折叠结构。角蛋白纤维中的结晶度低于原鸡羽毛，主要是因为鸡羽毛中的二硫键不能完全恢复，并且角蛋白纤维中的有序结构比鸡羽毛中的那些少。此外，角蛋白主链上的轻微损伤也导致角蛋白纤维中的较低结晶度。

[0152] 图6A示出通过二硫键的受控裂解和组装实现角蛋白纤维的连续生产。图6B示出连续纺丝角蛋白纤维的样本。图7A比较原始羽毛和来自连续纺丝的角蛋白纤维的应力-应变曲线。结果表明，尽管羽毛羽枝的应变为约10％，但羽毛羽枝展现脆性图案曲线。然而，角蛋白纤维在断裂前经历了“应变硬化”阶段。原因是鸡羽毛具有高度交联和有序的分子结构，从而提供了分子间链之间的强相互作用。因此，在外力下，分子区段不太可能发生位错。结果，纤维在屈服点之前断裂。在角蛋白纤维中，分子链之间的相互作用相对较弱，但大多数蛋白质主链通过二硫交联的受控恢复而连接。弱相互作用可有助于蛋白质链的运动，而长分子链可有助于增加两个分子链之间的滑动距离。在外力下，分子区段之间很可能发生位

错，从而导致应变硬化。此外，角蛋白纤维经历高拉伸比，从而导致分子链处于拉伸状态。因此，分子缠结度高。在外力下，纤维中分子区段的总体取向会增加，从而有助于应变硬化。

[0153] 由于应变硬化过程，角蛋白纤维具有高延展性。图7B示出角蛋白纤维可承受高度加捻。另外两个支持视频进一步展示角蛋白纤维的高延展性。由于纤维的高韧性，纤维延展性高，这源于在连续纺丝过程中通过受控的二硫键裂解和组装而大量恢复二级蛋白质结构。

[0154] 表4.与其它常见纤维相比，角蛋白纤维的机械性质。

[0155]

纤维来源	干态			湿态		
	强度(Mpa)	应变	韧性(J/cm^3)	强度(Mpa)	应变	韧性($J.cm^3$)
羽毛羽枝	161±27.5	9.7%±3.3%	21±2	127±24.5	18%±3%	31.5±3
角蛋白纤维	**138±30.5**	**11%±2.8%**	**18.5±2**	**81±23**	**25%±3%**	**28.7±4**
羊毛	173±23	36%±5%	32±5	140±22	46%±5%	36±4
棉花[13]	420±46	6.2%±1.5%	10.5±5	472±34	9%±1%	24.6±6
亚麻[13]	700±45	3.1%±0.4%	5±1	800±40	5%±1%	7±1
粘胶纤维[13]	276±20	21%±5.2%	24±6	120±20	25%±4%	21.1±4.3

[0156] 我们的工作以粗体显示。

[0157] 表4示出在连续生产过程中通过二硫键的受控裂解和组装具有恢复的二级蛋白质结构的纤维的机械性质，并与其它常见纤维的性质进行了比较。结果表明，角蛋白纤维恢复了原始鸡羽毛86％的干态应力性质、64％的湿应力、89％的干态韧性和91.55的湿态韧性。羽毛的良好性质得以保留。由于蛋白质主链受损和二硫交联度降低，具有恢复的二级结构的角蛋白纤维的强度略低于羽毛羽枝。由于蛋白质区段更容易位错，所以角蛋白纤维的应变略高于原始羽毛。与其它常用纤维相比，角蛋白纤维有优点。例如，角蛋白应变和韧性显著高于棉花和亚麻。韧性接近于粘胶纤维。上述结果表明，通过连续生产恢复二级结构的角蛋白纤维满足实际使用的要求。

[0158] 表5.从各种方法开发的再生角蛋白纤维的性质的比较。

[0159]

用于再生的方法	性质恢复	中试规模的连续生产	参考
受控的二硫化物裂解和组装	**86%的韧度 113%的应变**	**是**	**本发明工作**
二硫化物裂解的控制	48%的韧度 41%的应变	否	[28]
从离子液体再生	14%的韧度 应变未报告	否	[36]
施加甘油作为增塑剂	4%的韧度 280%的应变	否	[37]
掺混聚(环氧乙烷) (含10%角蛋白)	3%的韧度 1100%的应变	否	[38]

[0160] 基于原始角蛋白材料(如羽毛和羊毛)的性质恢复。

[0161] 表5比较来自各种再生方法的角蛋白纤维的性质。除了本发明工作之外,所有角蛋白纤维都是以实验室规模再生的。结果表明,由于二级结构的低恢复率,韧度恢复率较低,其中最高小于50%。由于二级结构的恢复较差,所以再生纤维的应变甚至较差。为了增加应变,开发了将增塑剂或其它聚合物掺入角蛋白中。结果,应变增加是以牺牲纤维韧度为代价。例如,掺入甘油后,再生角蛋白纤维的韧度仅为原纤维的4%。

[0162] 具有最小环境影响的成本有效的生产

[0163] 通过二硫键的受控裂解和组装的连续纤维生产使用无毒化学品。此外,纺丝生产线上的诸如凝结和氧化的浴可重复使用。因此,连续纺丝的排放具有最小排放。连续纺丝纤维中的角蛋白含量高于98%,从而表明纤维的完全可降解性。我们的从鸡羽毛中生产角蛋白纤维的方法不含对环境造成负面影响的毒性化学品。为了估计再生角蛋白纤维的市场潜力,评估了我们方法中的材料消耗和成本,如表S2所示。

[0164] 表S2.用于生产1kg纯角蛋白纤维的材料成本

[0165]

	材料和化学品	单 价 ($/kg) †	用于生产 1 kg 角蛋白纤维的消耗量(kg)	成本($)	总材料成本($)
提取§	鸡羽毛	0 ¶	1.33	0	0.83
	半胱氨酸	5.5	0.09	0.495	
	尿素和 SDS	0.39	0.28	0.11	
	碱	0.2	0.20	0.040	
	盐酸(31%)	0.10	0.07	0.007	
	硫酸钠	0.06	0.08	0.005	
纺丝	碳酸钠	0.13	0.016	0.002	
	十二烷基硫酸钠	0.9	0.05	0.045	
	巯基乙醇	4	0.02	0.08	
	乙酸	0.2	0.02	0.004	
	硫酸钠	0.17	0.15	0.003	
	硫酸锌	0.62	0.05	0.03	
	氧化剂	0.8	0.004	0.003	
	表面活性剂	0.3	0.001	0.003	

[0166] §计算是基于我们之前基于尿素-半胱氨酸的提取方法

[0167] †所有化学品价格均获自Alibaba.com或1688.com(访问于9/30/2019)。

[0168] ¶鸡羽毛被视为废物并且因此可免费获得。

[0169] 如表S2所示,用于生产1kg纯角蛋白纤维的总材料成本是约$0.83。由于我们无法获取商业蛋白纤维的材料成本并与再生角蛋白纤维的材料成本进行比较,因此使用了诸如羊毛和丝绸的商业蛋白质的零售价格。与羊毛(约$7-30/kg)和丝绸(约$45-80/kg)的批发价(公吨级)相比,来自鸡羽毛的角蛋白纤维的成本至少比销售价格低91%和99%。考虑到大规模生产的其它成本,来自鸡羽毛的角蛋白纤维的最终价格将具有竞争力。如果来自家禽羽毛的角蛋白纤维以约$4/kg销售,其接近一些天然纤维素纤维如亚麻,则一吨家禽羽毛将产生至少价值$3,000的纤维。如果全球500万吨家禽羽毛能够得到充分利用,则再生角蛋白纤维的市场价值将超过$150亿。

[0170] 实施例2.使用氧化糖的化学交联

[0171] 水中5%的蔗糖与高碘酸钠在室温下反应5小时。蔗糖与高碘酸盐的摩尔比为1:3。反应介质的pH保持在5.5±0.1。反应后,添加稍过量的二氯化钡以使氧化剂完全沉淀。过滤混合物以获得蔗糖的聚醛衍生物。在洗涤过程之前,将来自鸡羽毛的纺成纤维在室温下浸入含有蔗糖聚醛的溶液中持续5小时。洗涤后,将纤维在烘箱中在85℃下干燥1小时,然后在

125℃下退火约1小时。所得纤维的应力和应变是1.5±0.2g/den和16±2.1％。

[0172] 参考文献

[0173] 1.Y.Zhang,N.Du,Y.Chen,Y.Lin,J.Jiang,Y.He,Y.Lei and D.Yang,Nanoscale,2018,10,5626-5633.

[0174] 2.A.G.Nandgaonkar,Q.Wang,K.Fu,W.E.Krause,Q.Wei,R.Gorga and L.A.Lucia,Green Chemistry,2014,16,3195-3201.

[0175] 3.Y.Li,H.Liu,J.Song,O.J.Rojas and J.P.Hinestroza,ACS applied materials&interfaces,2011,3,2349-2357.

[0176] 4.M.Rabnawaz,I.Wyman,R.Auras and S.Cheng,Green Chemistry,2017,19,4737-4753.

[0177] 5.L.Lin,J.Liang,Y.Xu,S.Wang,M.Xiao,L.Sun and Y.Meng,Green Chemistry,2019,21,2469-2477.

[0178] 6.S.Rajendran,R.Raghunathan,I.Hevus,R.Krishnan,A.Ugrinov,M.P.Sibi,D.C.Webster and J.Sivaguru,Angewandte Chemie International Edition,2015,54,1159-1163.

[0179] 7.J.Christensen,'It is raining plastic':Scientists find colorful microplastic in rain,cnn.com/2019/08/14/health/plastic-rain-colorado-trnd/index.html).

[0180] 8.M.Bergmann,S.Mützel,S.Primpke,M.B.Tekman,J.Trachsel and G.Gerdts,Science Advances,2019,5,eaax1157.

[0181] 9.L.Parker,Nat.Geogr.Mag.Online,2018.

[0182] 10.Z.Singh and S.Bhalla,Adv Res Text Eng,2017,2,1012.

[0183] 11.Z.Yang,A.Kumar,A.W.Apblett and A.M.Moneeb,Green Chemistry,2017,19,757-768.

[0184] 12.Industrievereinigung-Chemiefaser,Worldwide production volume of chemical and textile fibers fom 1975 to 2016(in 1,000metric tons),statista-com.libproxy.unl.edu/statistics/263154/worldwide-production-volume-of-textile-fibers-since-1975/(accessed 7/7,2018).

[0185] 13.N.Reddy and Y.Yang,Green Chemistry,2005,7,190-195.

[0186] 14.G.Gao,M.A.Karaaslan,J.F.Kadla and F.Ko,Green Chemistry,2014,16,3890-3898.

[0187] 15.B.Mu,H.Xu,W.Li,L.Xu and Y.Yang,Food Hydrocolloids,2019,90,443-451.

[0188] 16.B.Mu,W.Li,H.Xu,L.Xu and Y.Yang,Journal of Materials Chemistry A,2018,6,10320-10330.

[0189] 17.F.Allievi,M.Vinnari and J.Luukkanen,Journal of Cleaner Production,2015,92,142-151.

[0190] 18.L.Gao,H.Hu,X.Sui,C.Chen and Q.Chen,Environmental science&technology,2014,48,6500-6507.

[0191] 19.N.Reddy,L.Chen,Y.Zhang and Y.Yang,Journal of Cleaner Production,

2014,65,561-567.

[0192] 20.A.J.Poole,J.S.Church and M.G.Huson,Biomacromolecudes,2008,10,1-8.

[0193] 21.K.M.ARAI,R.TAKAHASHI,Y.YOKOTE and K.AKAHANE,European journal of biochemistry,1983,132,501-507.

[0194] 22.C.Tonin,A.Aluigi,C.Vineis,A.Varesano,A.Montarsolo and F.Ferrero,Journal of thermal analysis and calorimetry,2007,89,601-608.

[0195] 23.K.Ziegler,Journal of Biological Chemistry,1964,239,PC2713-PC2714.

[0196] 24.W.Crewther,L.Dowling,A.Inglis and J.Maclaren,Textile researchjournal,1967,37,736-745.

[0197] 25.N.Singh and K.Prasad,Green Chemistry,2019.

[0198] 26.S.Zheng,Y.Nie,S.Zhang,X.Zhang and L.Wang,ACS Sustainable Chemistry &Engineering,2015,3,2925-2932.

[0199] 27.K.Kammiovirta,A.-S.Jääskeläinen,L.Kuutti,U.Holopainen-Mantila,A.Paananen,A.Suurnäkkiand H.Orelma,RSC Advances,2016,6,88797-88806.

[0200] 28.H.Xu and Y.Yang,ACS Sustainable Chemistry&Engineering,2014,2,1404-1410.

[0201] 29.R.Wormell and F.Happey,Nature,1949,163,18.

[0202] 30.J.G.Rouse and M.E.Van Dyke,Materials,2010,3,999-1014.

[0203] 31.Y.Li,X.Zhi,J.Lin,X.You and J.Yuan,Materials Science and Engineering:C,2017,73,189-197.

[0204] 32.N.V.Patil and A.N.Netravali,ACS Omega,2019,4,5392-5401.

[0205] 33.J.Li,Y.Li,L.Li,A.F.Mak,F.Ko and L.Qin,Polymer Degradation and Stability,2009,94,1800-1807.

[0206] 34.L.Campanella,G.Crescentini and P.Avino,Journal of Chromatography A,1999,833,137-145.

[0207] 35.T.Posati,D.Giuri,M.Nocchetti,A.Sagnella,M.Gariboldi,C.Ferroni,G.Sotgiu,G.Varchi,R.Zamboni and A.Aluigi,European Polymer Journal,2018,105,177-185.

[0208] 36.X.Fan,2008.

[0209] 37.B.Ma,X.Qiao,X.Hou and Y.Yang,Interntional journal of biological macromolecules,2016,89,614-621.

[0210] 38.A.Aluigi,C.Vineis,A.Varesano,G.Mazzuchetti,F.Ferrero and C.Tonin,European Polymer Journal,2008,44,2465-2475.

[0211] 39.Mu,B.N.,Hassan,F.,and Yang,Y.Q.Controlled assembly of secondary keratin structures for continuous and scalable production of tough fibers from chicken feathers.Green Chemistry.22(5),1726-1734(2020).

[0212] 40.Mi,X.,Mu,B.N.,Li,W.,Xu,H.L.and Yang*,Y.Q.From poultry wastes to quality protein products via restoration of secondary structure with extended disulfide linkages.ACS Sustaibable Chemistry&Engineering.8(3).1396-1405

(2020).

[0213] 其它实施方案

[0214] 应理解,虽然本发明已结合其具体实施方式进行了描述,但前述描述意图说明且并非限制本发明的范围,本发明的范围是由所附权利要求书来限定。其它方面、优点和修改在以下权利要求书的范围内。

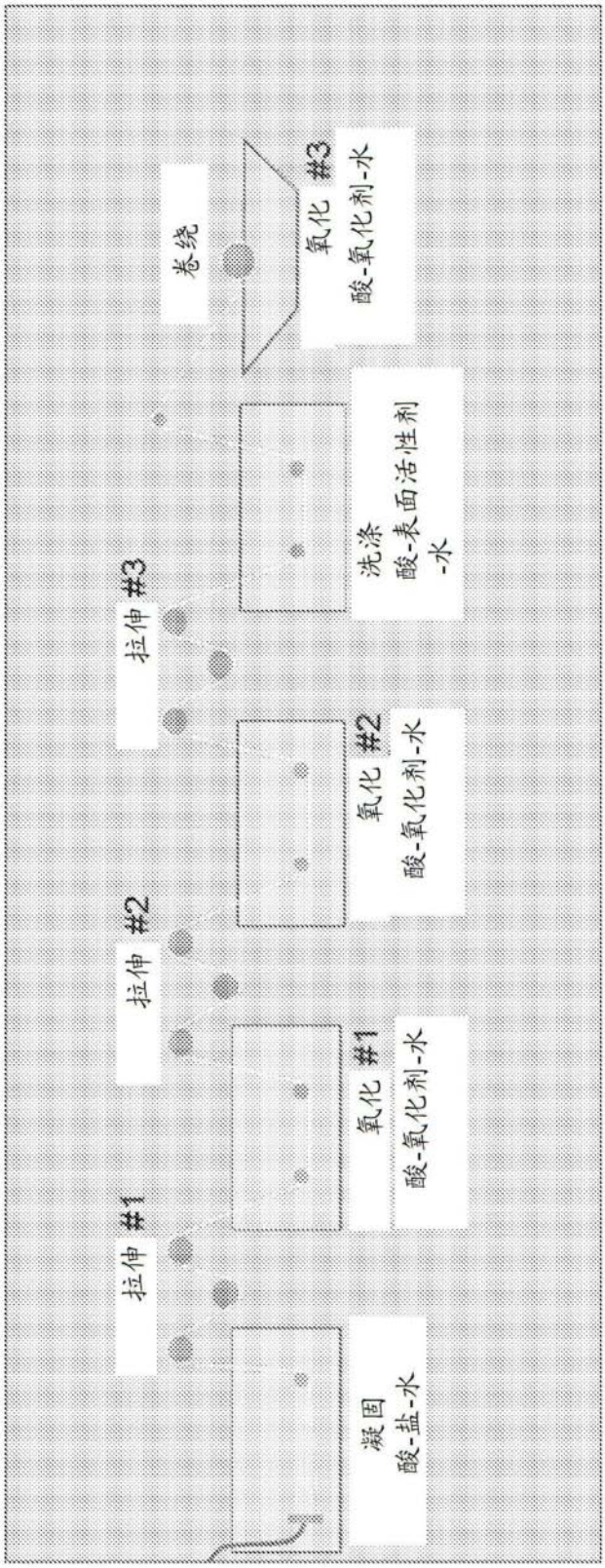


图1

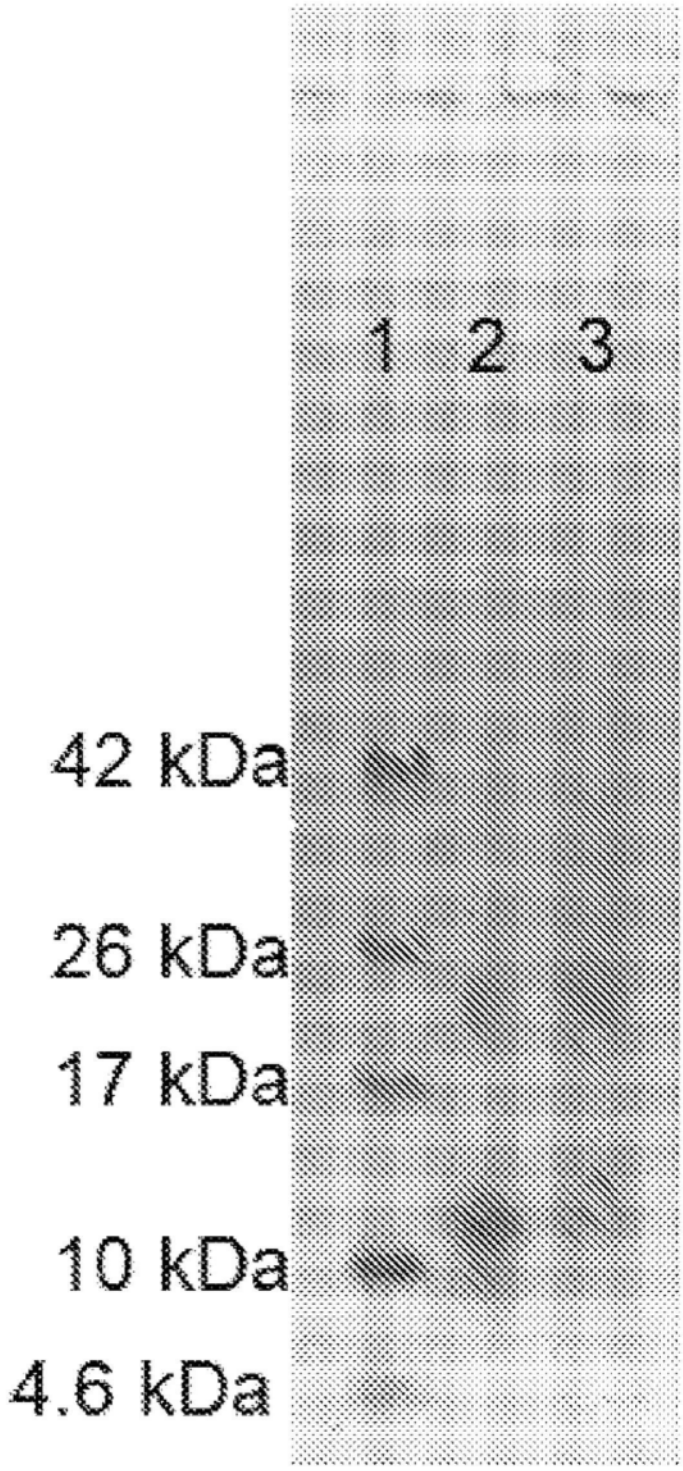


图2

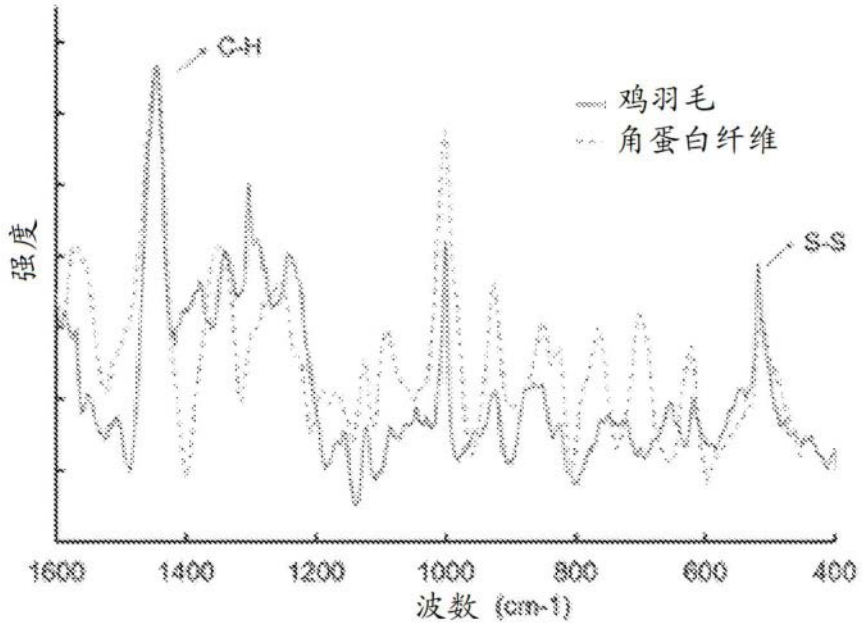

C-H
鸡羽毛
角蛋白纤维
S-S
强度
1600
1400
1200
1000
800
600
400
波数 (cm-1)

图3A

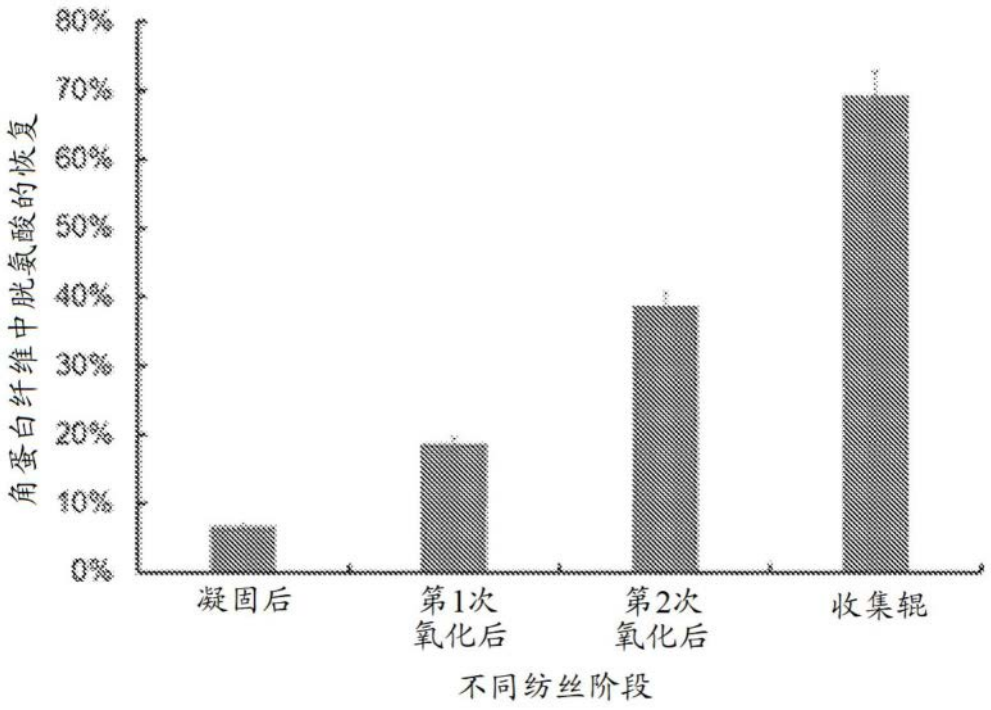

角蛋白纤维中胱氨酸的恢复
0%
10%
20%
30%
40%
50%
60%
70%
80%
凝固后
第1次
氧化后
第2次
氧化后
收集辊
不同纺丝阶段

图3B

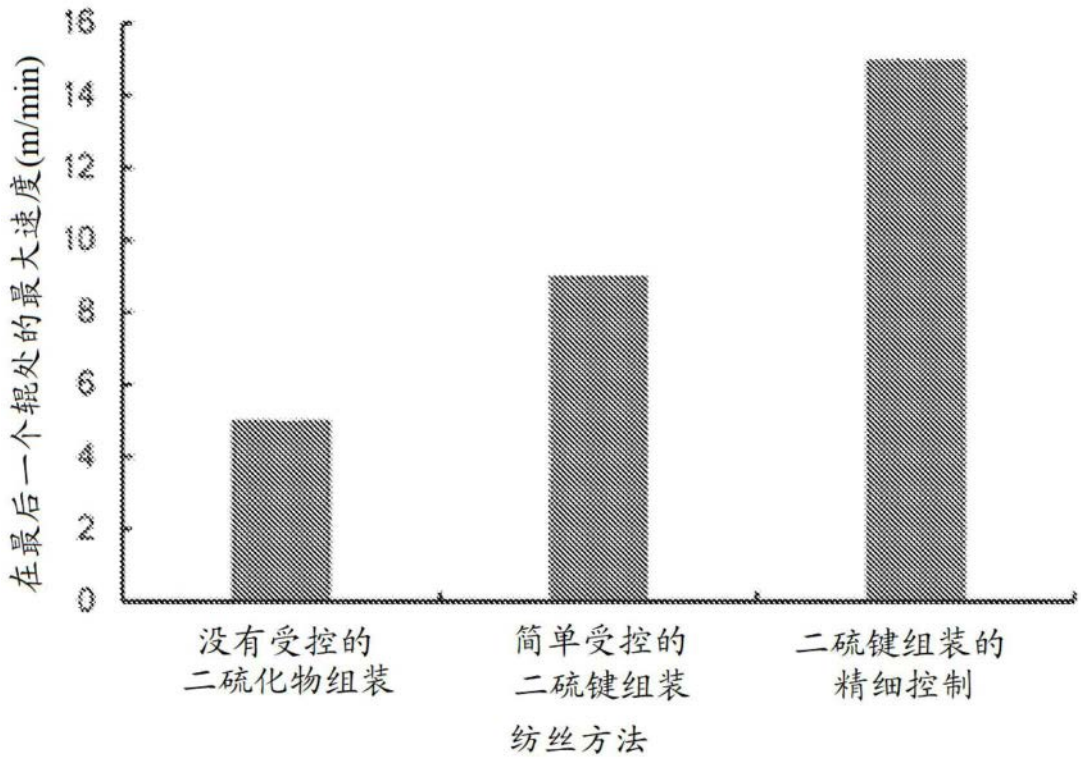

在最后一个辊处的最大速度(m/min)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
没有受控的
二硫化物组装
简单受控的
二硫键组装
二硫键组装的
精细控制
纺丝方法

图3C

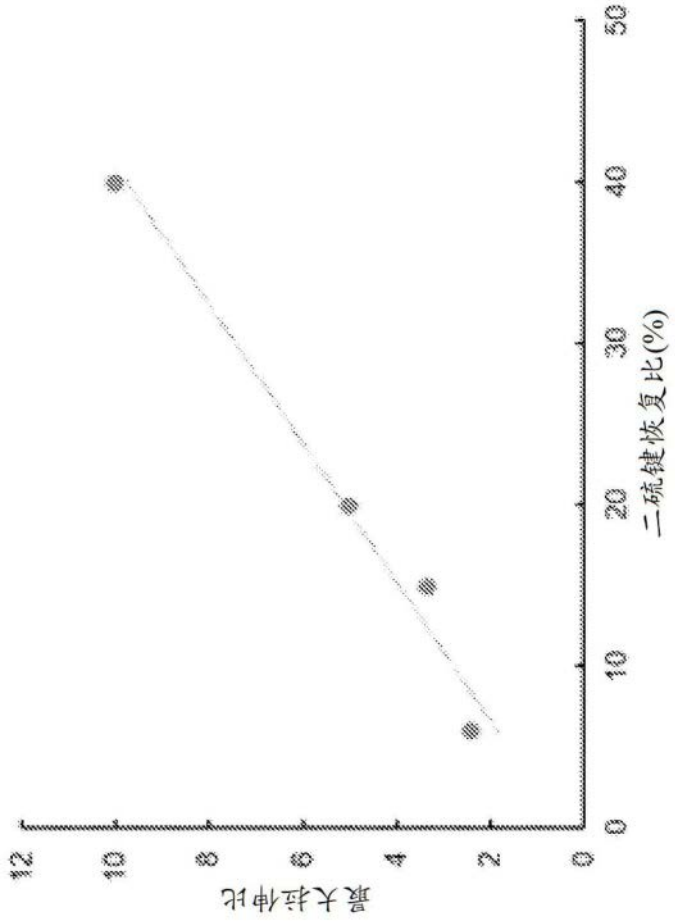


图4A

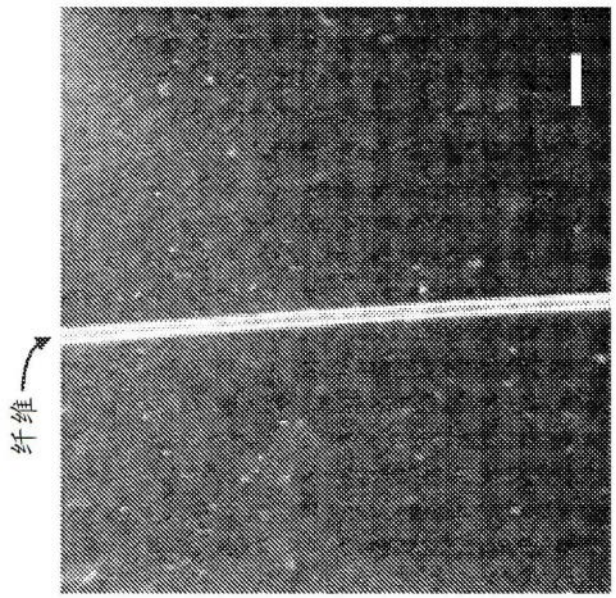


图4B

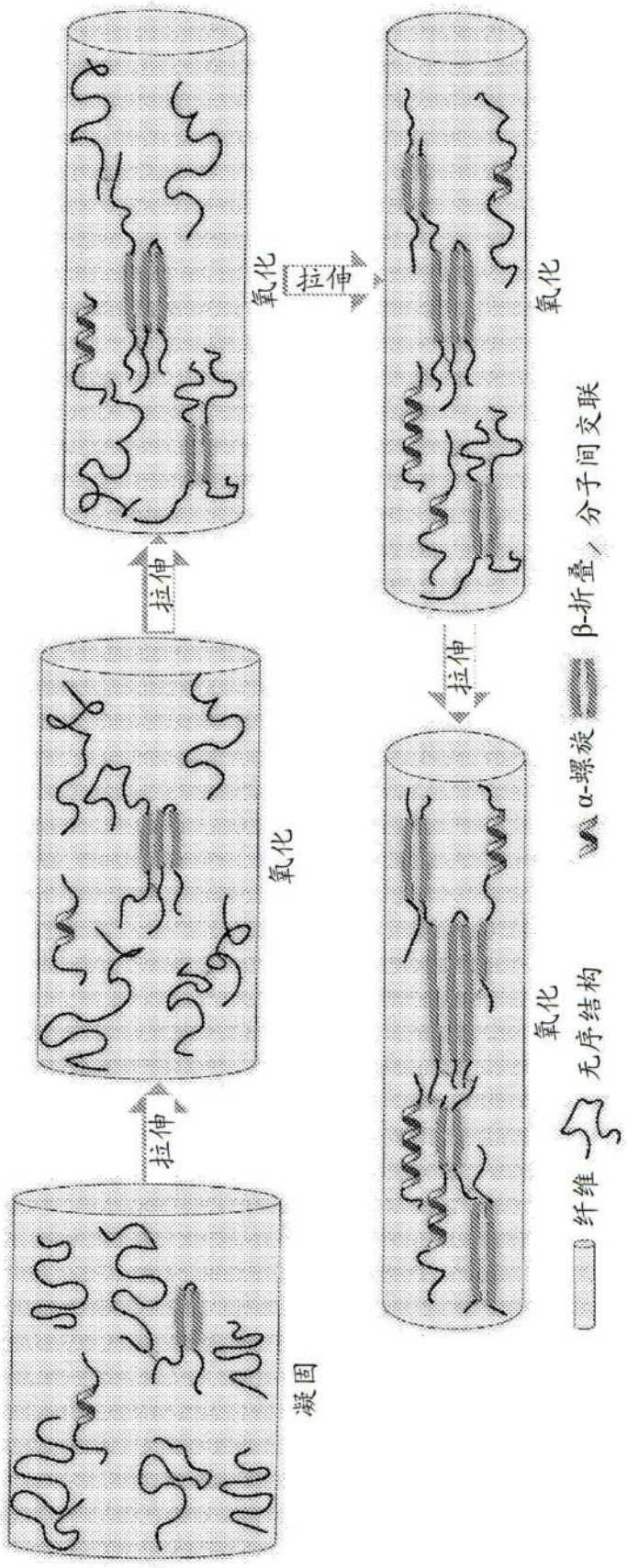


图5

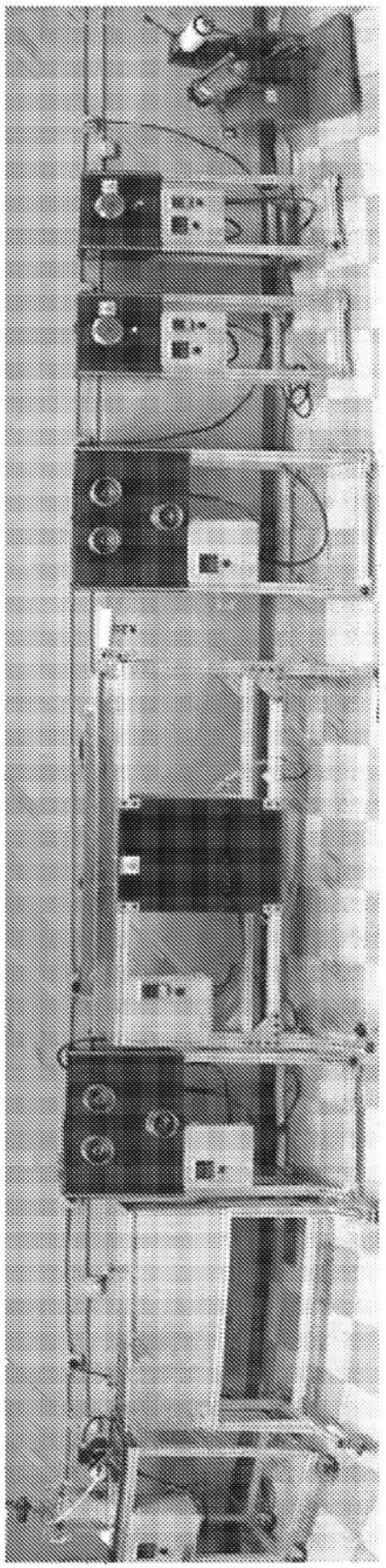


图6A

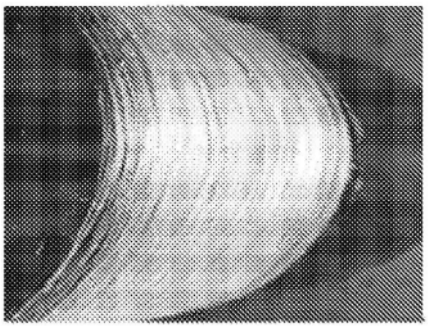


图6B

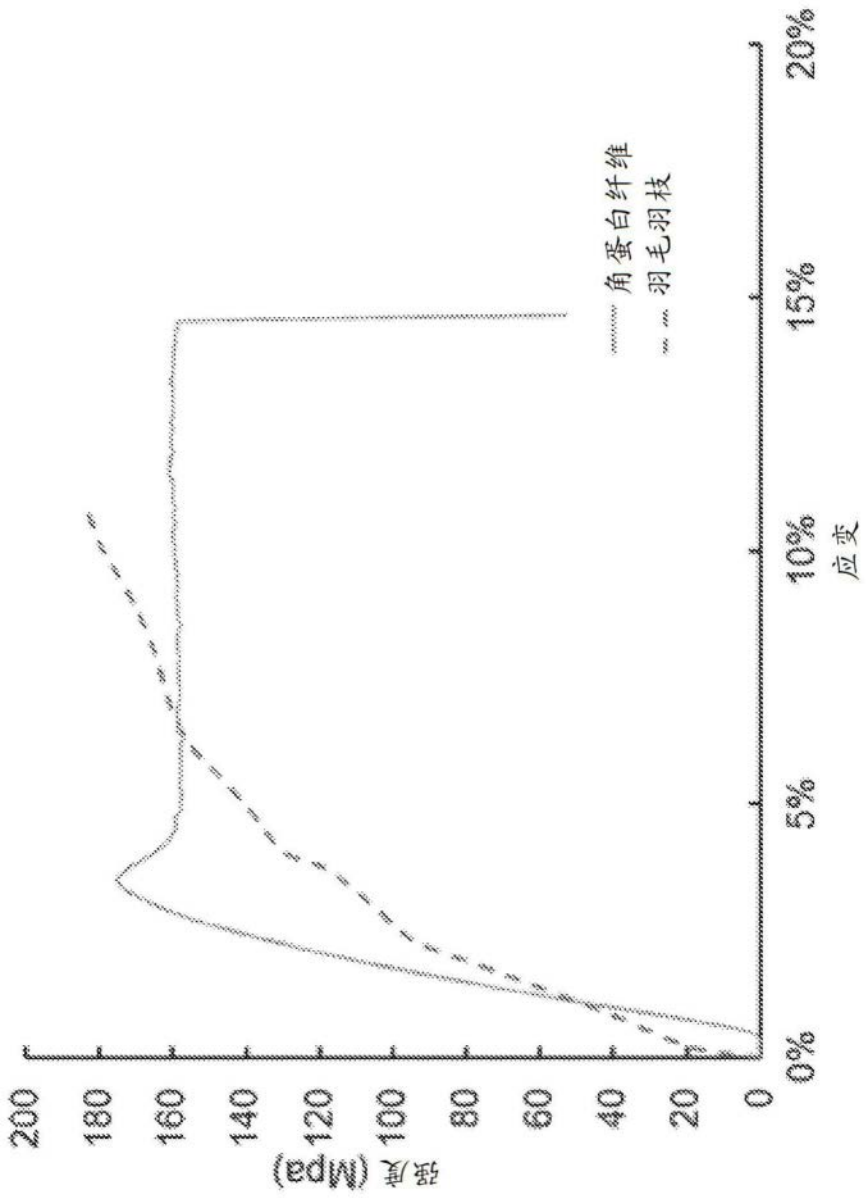

角蛋白纤维
羽毛羽枝
强度 (MPa)
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0%
5%
10%
15%
20%
应变

图7A

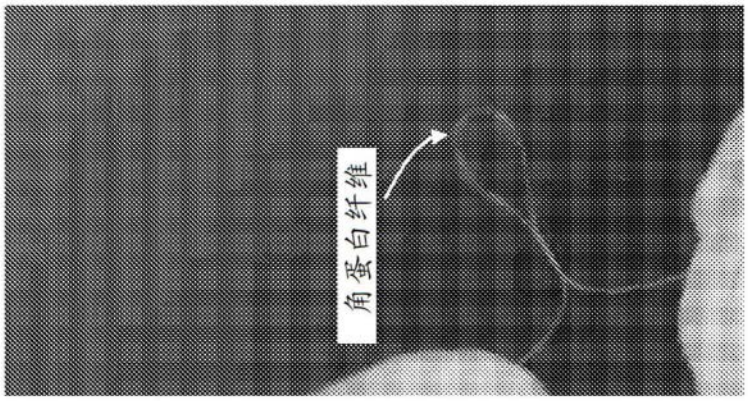


图7B

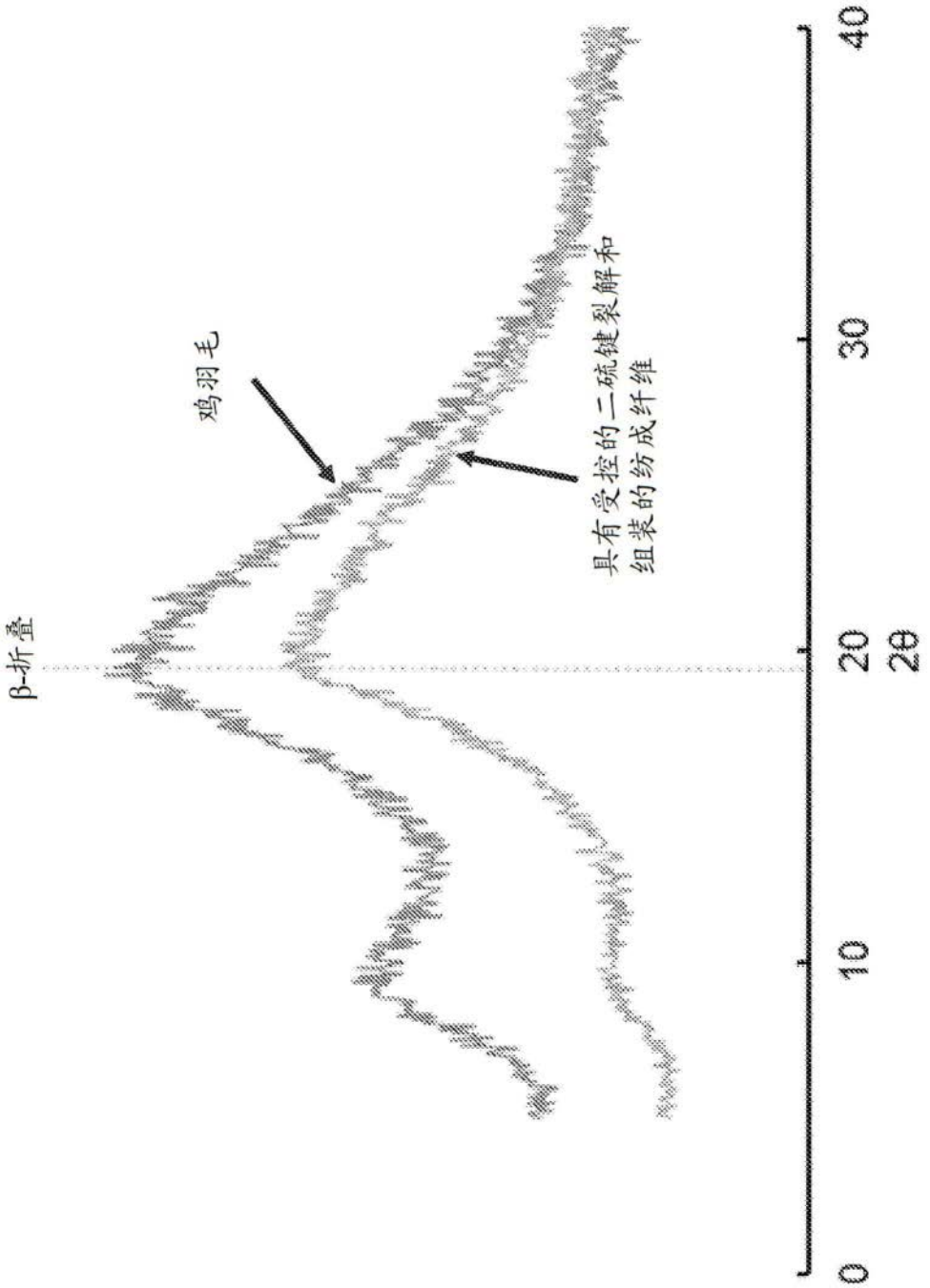


图8A

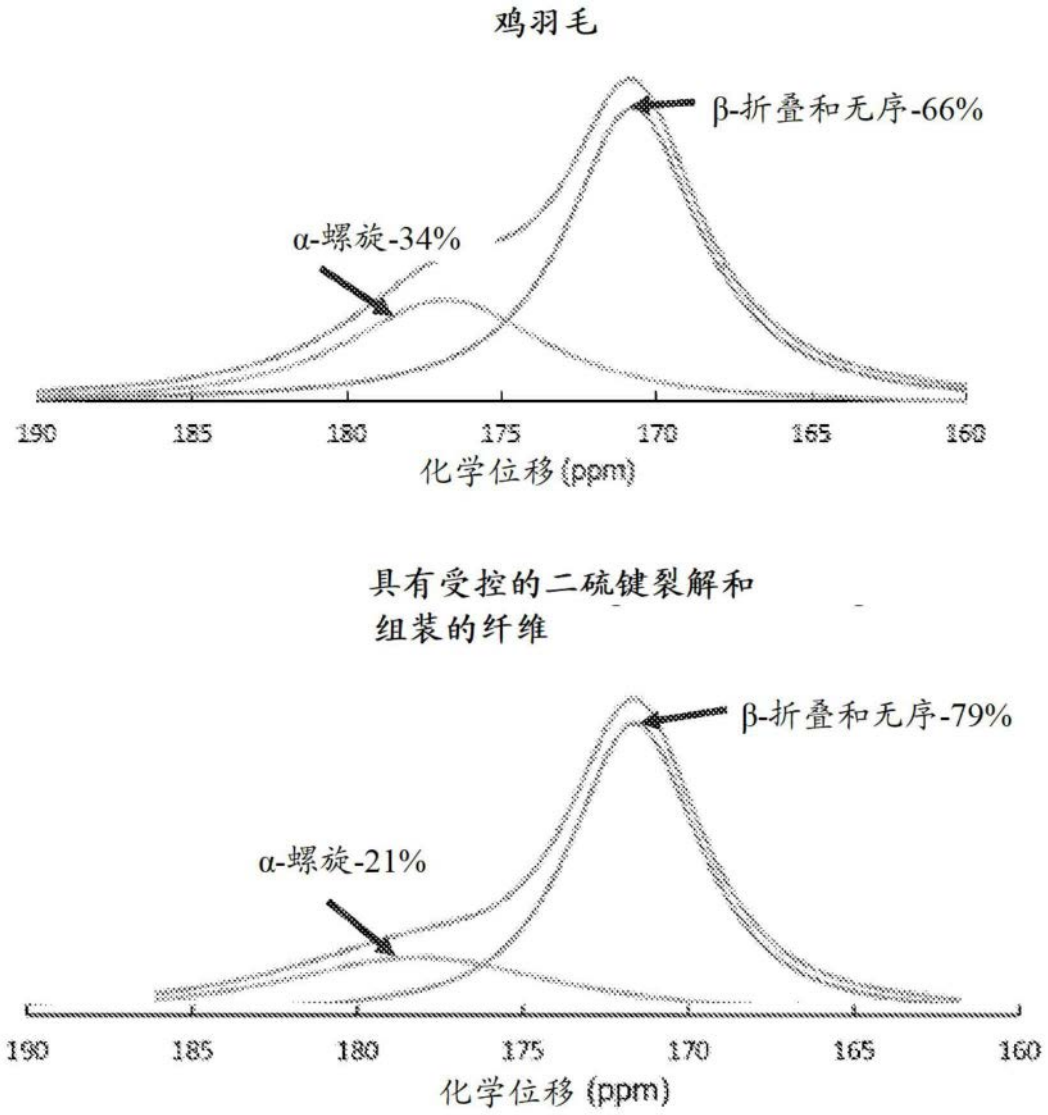

鸡羽毛
β-折叠和无序-66%
α-螺旋-34%
190
185
180
175
170
165
160
化学位移(ppm)
具有受控的二硫键裂解和
组装的纤维
β-折叠和无序-79%
α-螺旋-21%
190
185
180
175
170
165
160
化学位移 (ppm)

图8B