



甲壳素作为可再生纤维原料的应用技术研究和产业化前景

沈新元

(shenxy@dhu.edu.cn)

东华大学材料科学与工程学院

2011.12.13

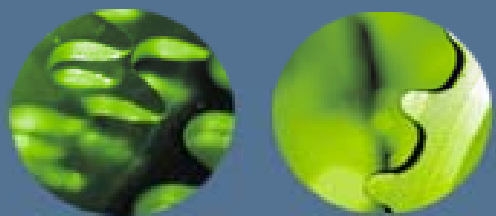


— 发展再生甲壳素纤维的意义

（一）再生甲壳素纤维是生物物质纤维的主要品种

- 2010年10月《国务院关于加快培育和发展战略性新兴产业的决定》将生物产业作为战略性新兴产业之一，同时在生物产业中提出加快海洋生物技术及产品的研发和产业化





国内外研究和开发的海洋生物物质纤维主要有2类：

(1) 海洋动物纤维：

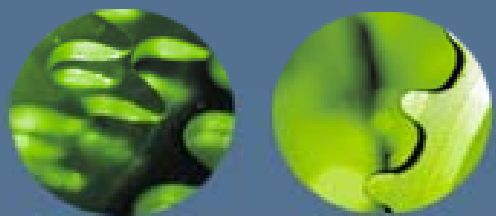
- 甲壳素纤维
- 甲壳素衍生物纤维（壳聚糖纤维、乙酰甲壳素纤维、二丁酰甲壳素纤维等）



(2) 海洋植物纤维

- 海藻酸纤维、
- 卡拉胶纤维、
- 琼胶纤维、
- 浒苔多糖纤维





国内外研究和开发的海洋生物物质纤维主要有2类：

(1) 海洋动物纤维：

- 甲壳素纤维
- 甲壳素衍生物纤维（壳聚糖纤维、乙酰甲壳素纤维、二丁酰甲壳素纤维等）



(2) 海洋植物纤维

- 海藻酸纤维、
- 卡拉胶纤维、
- 琼胶纤维、
- 浒苔多糖纤维



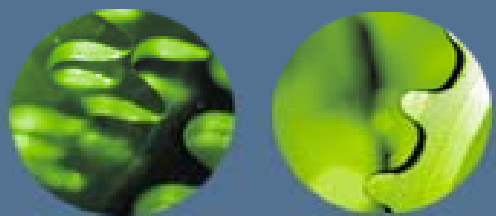


（二）发展再生甲壳素纤维的意义

1. 开辟了化纤维的第三原料来源

- 既不依赖石油，又不与粮食争夺土地，开辟了化纤维的第三原料来源，符合化学纤维绿色、环保的发展趋势





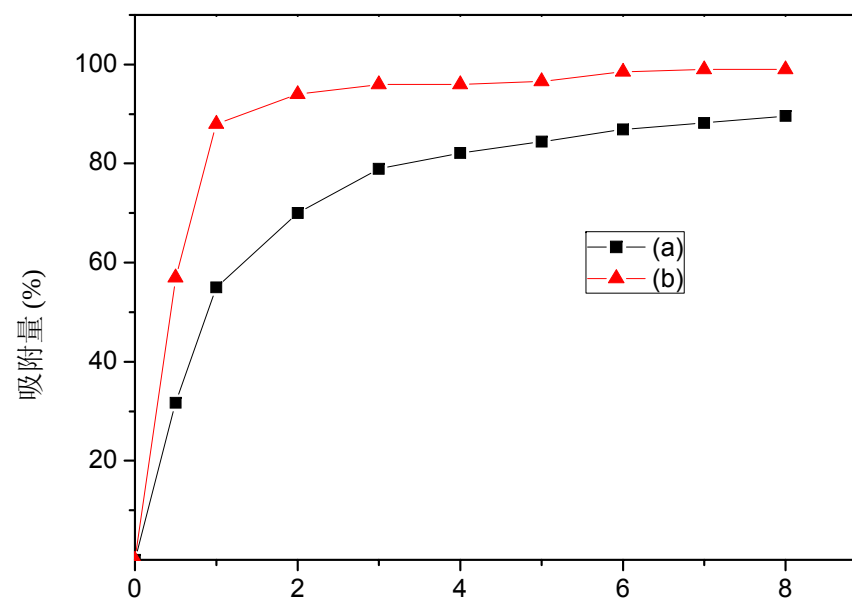
2. 赋予化学纤维特殊性能

再生壳聚糖纤维天然的抑制菌性、生物活性、吸附性

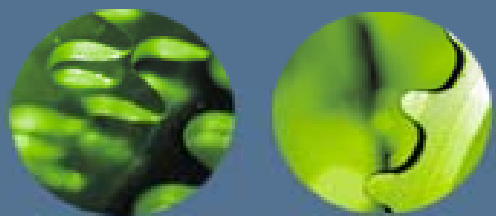
纯纺抑菌率达**99%**以上
，混纺者菌率达**75%**

每克壳聚糖纤维吸附
66.6 mg 甲醛

Cu (II) 吸附能力



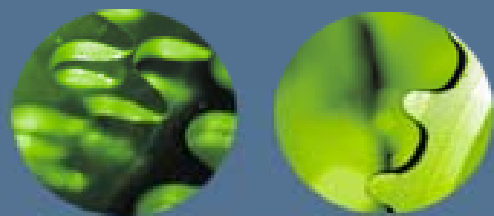
(a)壳聚糖流延膜；(b)壳聚糖静电纺纤维膜



3.变废为宝



《产业结构调整指导目录》（2011年本）将甲壳素纤维等生物质纤维列为鼓励类



二

再生甲壳素纤维发展历史与现状

1. 国内外发展状况

(1) 国际发展状况

- 甲壳素早在**1811年**由法国学者Braconno发现。
- **1926年**, Kunike首先纺制成再生甲壳素纤维。
- **1939年**, Thor用甲壳素黄酸酯通过粘胶纤维的纺丝工艺制成纤维。
- **1980年**, 日本吴羽化学工业公司获得制备甲壳素纤维的发明专利, 三菱人造丝公司试制了壳聚糖纤维。
- **1999年**, 韩国甲壳素公司建成日产150kg的壳聚糖纤维生产线。
通过共混改性和纤维混纺的甲壳素纤维产品也先后问世。
- **1995年**, 日本富士纺织将甲壳素加入粘胶液中制成抗菌粘胶纤维。

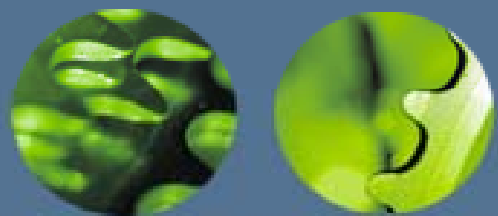
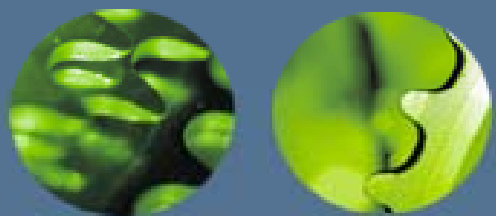


表 国外再生甲壳素纤维厂家

厂 家	产 品	原 料	加工方法
韩国甲壳素公司	壳聚糖纤维	优质虾、蟹壳提取的壳聚糖	湿法纺丝
尤尼吉卡公司	壳聚糖短纤维	壳聚糖	湿法纺丝
杜邦公司	高强甲壳素衍生物纤维 高强壳聚糖衍生物纤维	甲壳素乙酯/甲酯 壳聚糖乙酯/甲酯	液晶纺丝
富士纺公司	Chitopoly纤维	壳聚糖 纤维素	共混湿法纺丝
近江娟丝公司 Omikenshi	Craybon 纤维	壳聚糖 聚酯纤维	涂层
东丽公司	Macspec纤维	壳聚糖 聚酯纤维	后整理



(2) 国内发展状况

- 研制起步于上世纪五十年代：上海市纺织局初步探索
- 上世纪80年代末, 东华大学开始新一轮研究,取得了我国第1个甲壳素纤维的发明专利并研制成医用缝合线和医用敷料。
- 1998年东华大学建立了国内首个再生甲壳素纤维的产业化公司(5吨/年)
- 中国纺织研究院等也形成了制备再生甲壳素纤维的技术。

此后，加快了再生甲壳素纤维的工程化、产业化步伐。



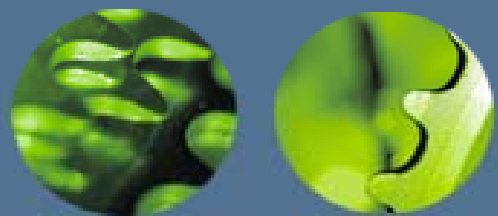


表 国内再生甲壳素纤维厂家

厂家	产 品	原料	产能 (吨/年)	投产时间与 现状
韩国(潍坊)盈德甲壳素有限公司	甲壳素纤维	壳聚糖	30	2000 批量生产
青岛即发集团股份有限公司	壳聚糖纤维	壳聚糖	80	2000 批量生产
青岛海啸生物工程有限 公司	壳聚糖纤维 非纺织造布	壳聚糖	20	2001 批量生产
山东华兴海慈新材料 有限公司	海斯摩尔纤维 (壳聚糖纤维)	壳聚糖	200	2008 批量生产
			2000	2011在建
扬州日兴生物科技有限 公司	壳聚糖纤维	壳聚糖	10	2011 投产
苏州恒光纤维有限公司	甲壳素/纤维素纤 维	甲壳素 纤维素	15000	2002 批量生产
山东海龙集团	甲壳素/纤维素纤 维	甲壳素 纤维素	400	2008 批量生产

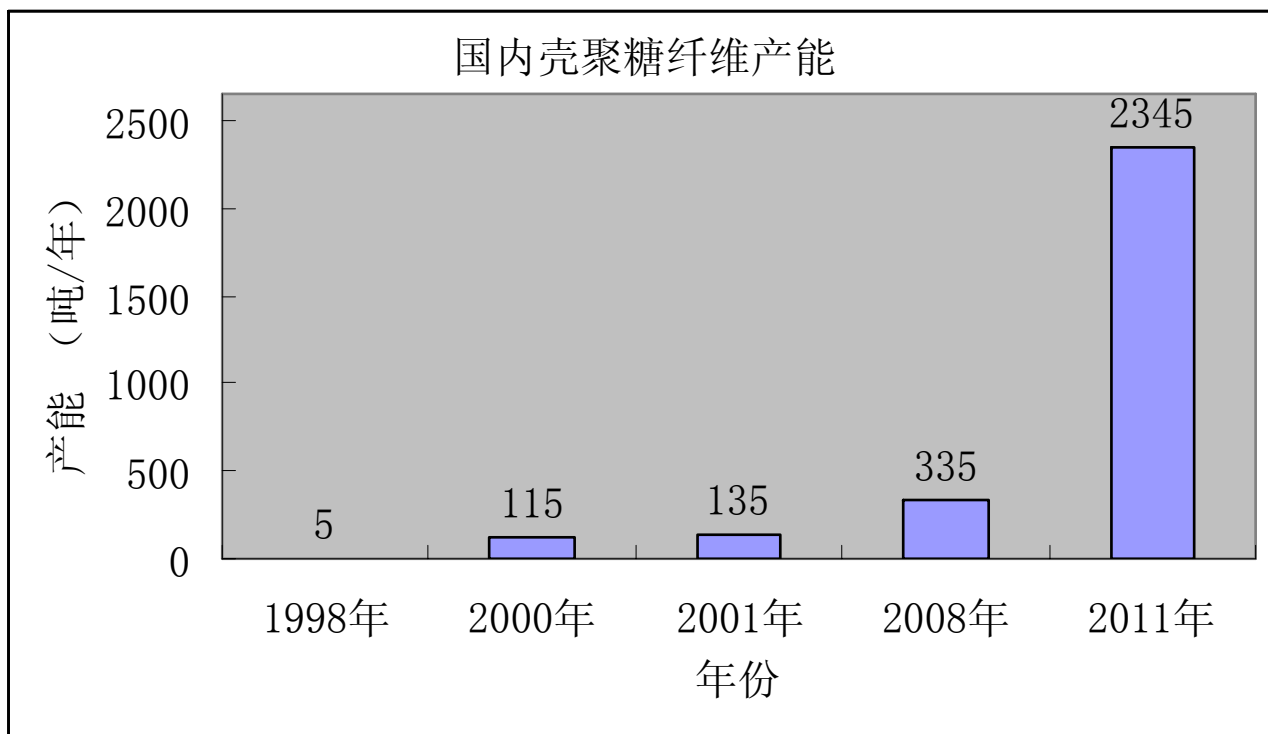
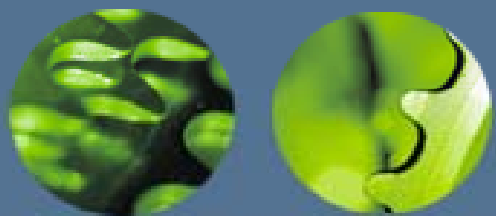
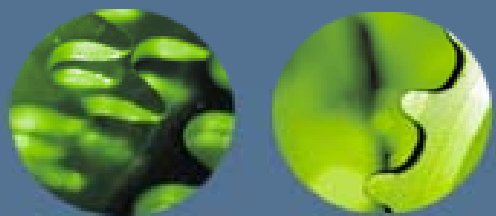


图 我国壳聚糖纤维的产能

我国壳聚糖纤维处于快速发展期



三

再生甲壳素纤维关键技术

1.原料选择

甲壳素广泛存在于节足动物（蜘蛛类、甲壳类）的翅膀或外壳及真菌和藻类的细胞壁中。
一般认为应从进口深海蟹壳提取。

甲壳素每
年生物合
成量达
100亿吨

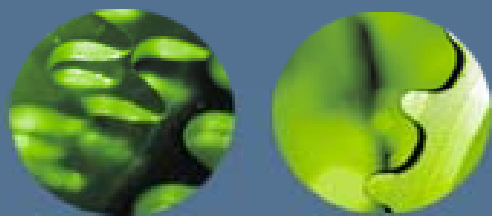


山东华兴集团等正进行多种原料的研究

加拿大海域的珍宝蟹、帝王蟹，韩国海域的红蟹，俄罗斯海域的刺王蟹，南海海域的梭子蟹、我国的小龙虾



小龙虾壳

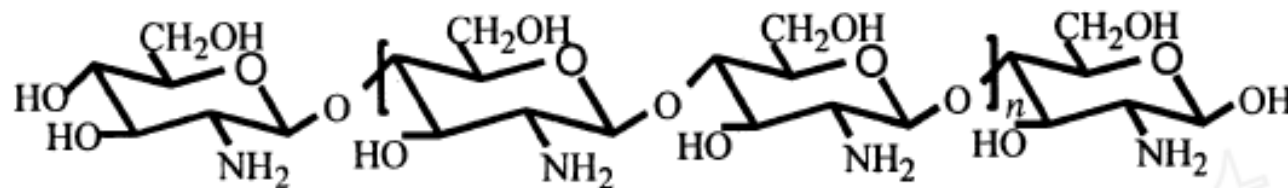


纯 度

分子量

脱乙酰度

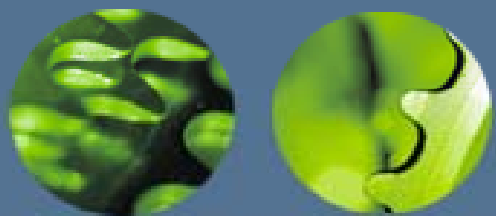
结晶形态



动物甲壳素提取的甲壳素分子量的分子量约为30万-50万。纺制壳聚糖纤维必须用高粘度壳聚糖。

例：华兴集团用超高黏度（ $\eta \geq 2600 \text{ mp}\cdot\text{s}$ ）和超高脱乙酰度（ $\text{D}\cdot\text{D} \geq 95\%$ ）壳聚糖。

甲壳素在自然界中以多晶形态出现，目前基本上采用 α 型为原料。

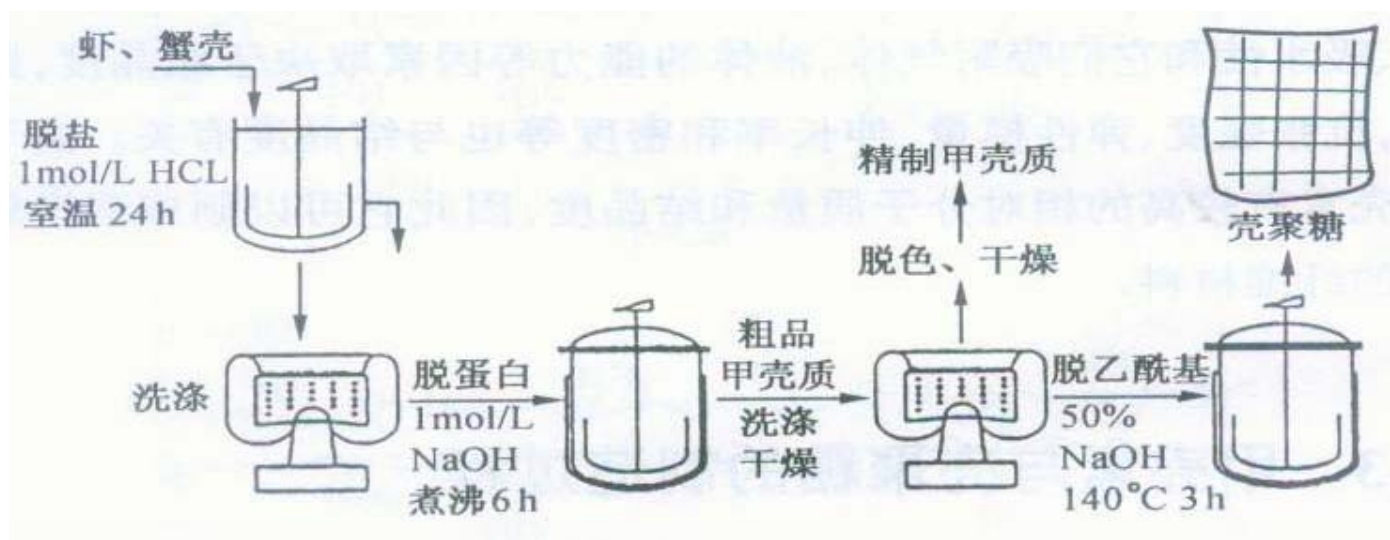


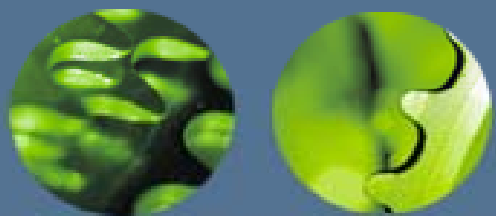
2.甲壳素的提取

从虾蟹壳制备甲壳素由两部分工艺组成，第一步用稀盐酸脱除碳酸钙；第二步用热稀碱脱除蛋白素，再经脱色处理便可得甲壳素。

甲壳素再用浓碱处理脱去乙酰基\得壳聚糖。

100Kg虾壳可制得10Kg壳聚糖。





提取甲壳素与壳聚糖,提高产品质量的新方法:

- 采用弱酸和乙醇处理的方法,可使甲壳素的灰分含量小于0.1%,配制的纺丝溶液粘度能达到1.5Pa.s以上。
- 采用二次常温下脱盐(钙)、稀碱(2.5mol/L NaOH) 24h常温消化脱蛋白,甲壳素的平均收率可提高到15.8%-16.6%。
- 分步加酸生产甲壳素的方法,具有产品质量好、酸利用率高、成本低、排放废水无污染等优点。
- 采用温和反应条件获得高分子量和高脱乙酰度的壳聚糖(华兴集团)

探讨脱乙酰反应的主要影响因素(反应温度、酸液浓度、碱液浓度、反应时间、反应条件、反应方式)与产物壳聚糖脱乙酰度和黏度的关系,确定了制备高脱乙酰度和高黏度壳聚糖的最佳提取工艺。

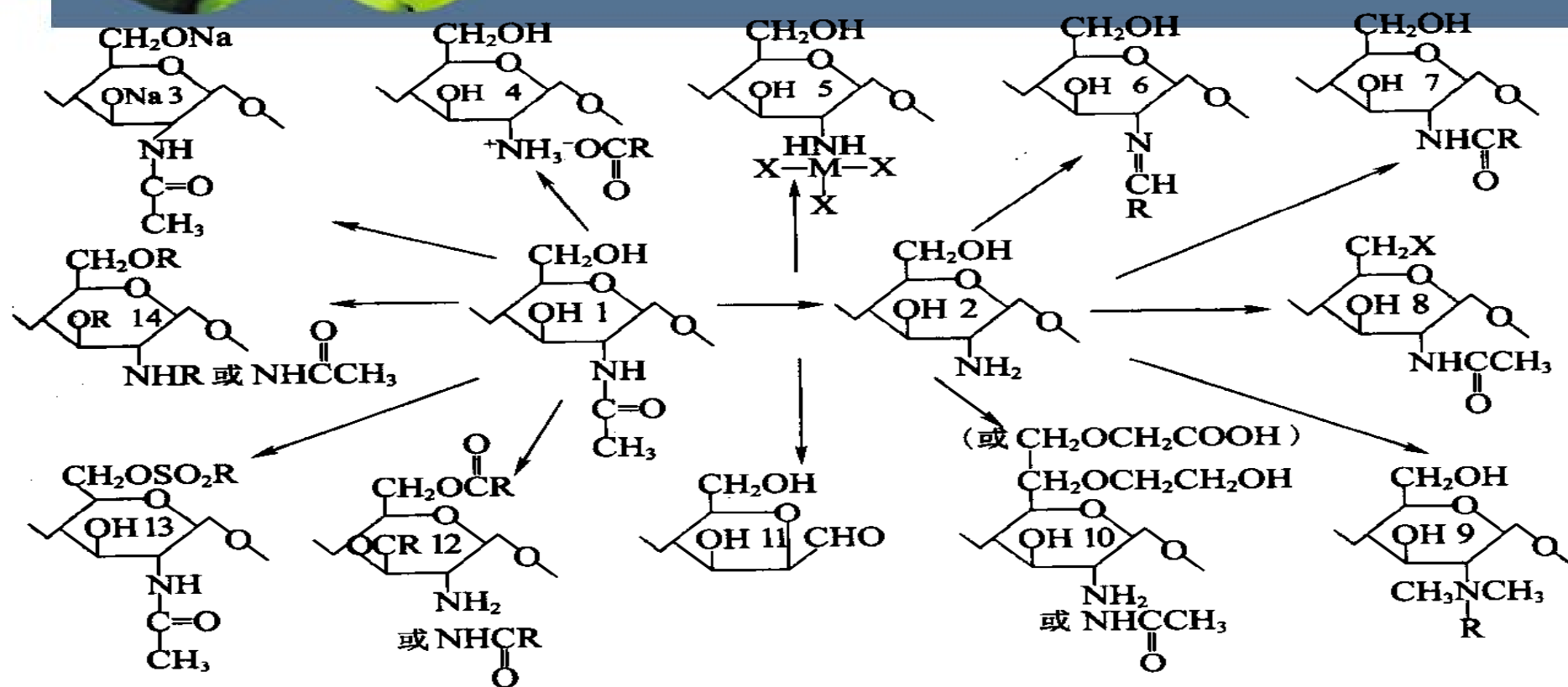
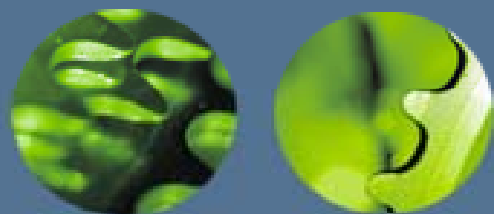
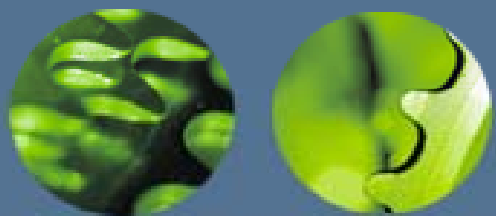


图 通过甲壳素和壳聚糖得到其衍生物的示意图

- 1—甲壳素 2—壳聚糖 3—碱甲壳素 4—聚电介质络合物 5—金属螯合物
 6—N-亚芳基或N-亚烷基衍生物 7—N-酰基衍生物 8—脱氧卤衍生物
 9—季铵化壳聚糖 10—羧(羟)基衍生物 11—解聚衍生物 12—O-酰基
 衍生物 13—O-硫酰衍生物 14—O-烷基壳聚糖



2.再生甲壳素纤维纺丝原液的制备

用不同甲壳素原料制备再生甲壳素纤维纺丝原液的方法不同。

- 甲壳素溶解性能差

- (1) 溶解性能优异的有机溶剂，例如六氟异丙醇等。

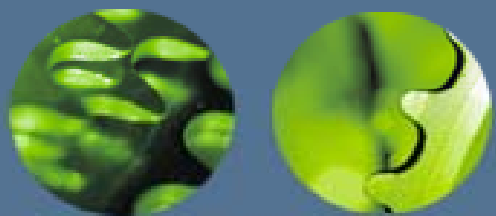
- (2) 以盐类做助溶剂的溶剂体系，例如DMAc—LiCl等。

- 壳聚糖的溶解性能优于甲壳素

- 一般选用5%以下的醋酸水溶液作为溶剂。

- 甲壳素与壳聚糖的衍生物也多采用溶解性能优异的有机溶剂。

例：二丁酰甲壳素较易溶解丙酮、乙醇、DMAc和DMF等。在温度为25℃时，二丁酰甲壳素在丙酮和二甲基甲酰胺中的溶解度可达30%。



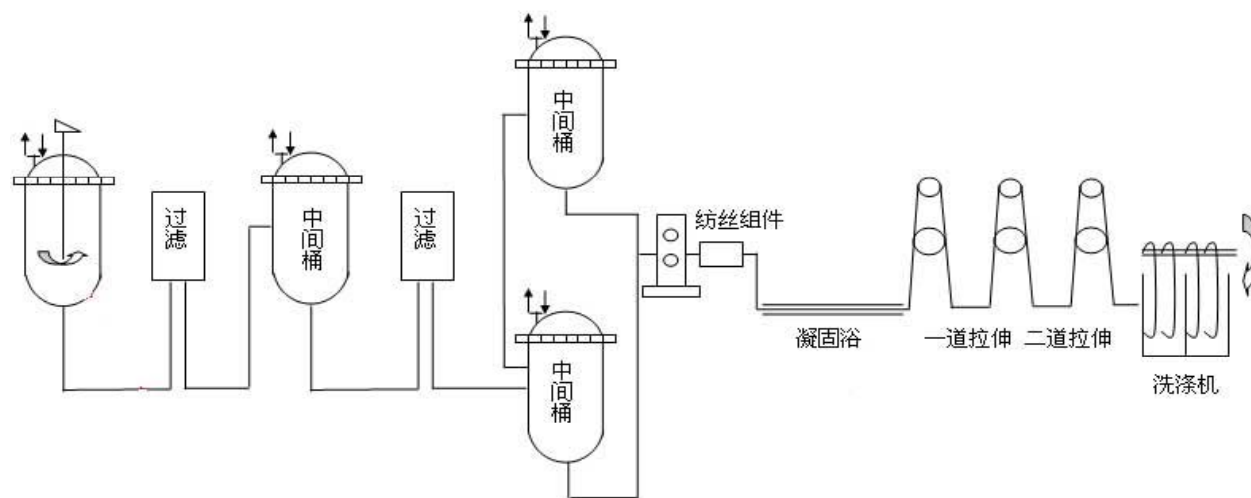
3.再生甲壳素纤维的制备技术

(1) 湿法纺丝

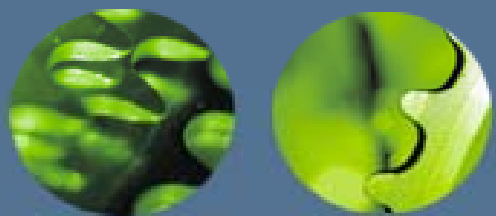
再生甲壳素纤维的生产主要采用湿法纺。产品包括甲壳素纤维、壳聚糖纤维、乙酰甲壳素纤维和二丁酰甲壳素纤维等。

例：韩国甲壳素公司、东华大学、青岛即发集团、山东华兴集团：

以壳聚糖为原料、醋酸水溶液为溶剂，通过湿法纺丝制成壳聚糖纤维。



东华大学的研究：
在凝固浴和拉伸浴
加入脱水剂，初生
纤维脱水的效果较
明显,拉伸纤维的取
向度增大。



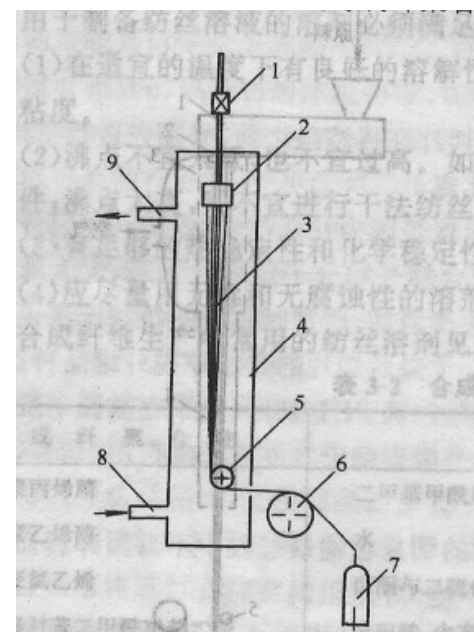
(2) 干法纺丝

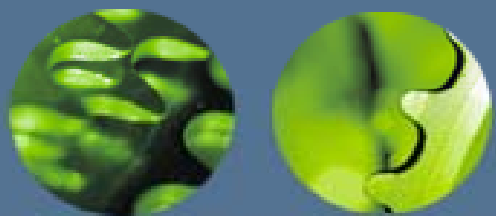
再生甲壳素纤维采用干法纺丝的报道的有甲壳素纤维、壳聚糖纤维和二丁酰甲壳素纤维。

- 甲壳素纤维的干法纺丝工艺以易挥发物质作为溶剂

例：1976年，Capozza提出用六氟异丙醇作甲壳素的溶剂进行干法纺丝。

- 20%的壳聚糖水溶液的干法纺丝在压力为 15×10^5 Pa的空气中进行，用 NH_3 处理，经水洗后烘干。
- 以浓度为20%~22%的二丁酰甲壳素-丙酮溶液的干法纺丝曾在实验室中进行





(3) 干湿法纺丝

东华大学研究了壳聚糖纤维和二丁酰甲壳素纤维的干湿法纺丝。

- 壳聚糖纤维

纺丝原液浓度、气隙（空气层）长度、喷头拉伸比、拉伸倍数、拉伸浴温度等均影响纤维性能。

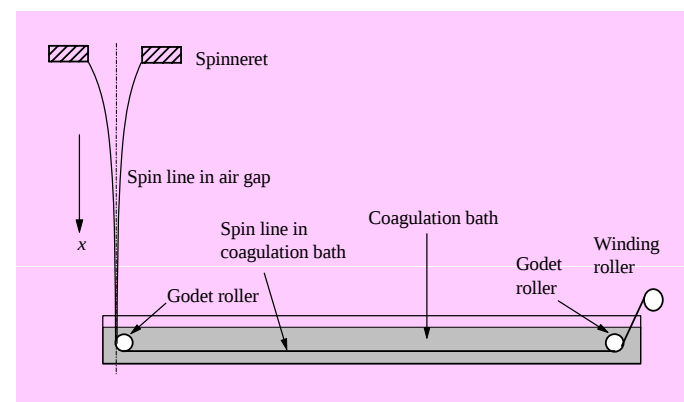
对于浓度相同的纺丝原液，干湿法纺制的纤维强度比通过湿法纺制得的纤维强度高。

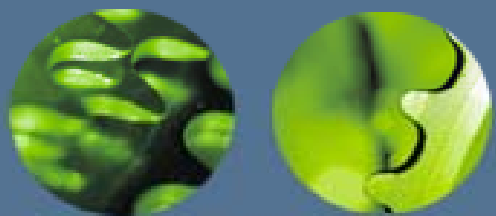
- 二丁酰甲壳素纤维

浓度为24%二丁酰甲壳素-二甲基甲酰胺溶液、气隙长度3cm得到的纤维的物理-机械性能较好

拉伸有利于纤维强度的提高

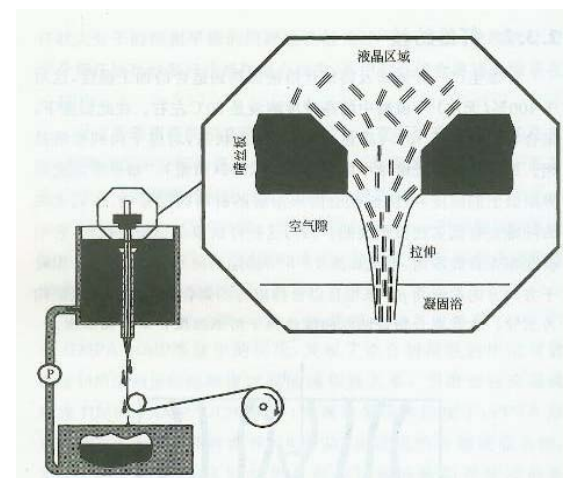
稀碱处理有利于纤维强度的提高。

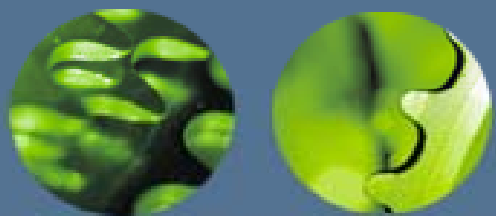




(4) 液晶纺丝

- 壳聚糖的某些溶液具有液晶性；甲壳素、壳聚糖的某些衍生物具有液晶性。
- 杜邦公司已分别采用甲壳素乙酯 / 甲酯和壳聚糖乙酯 / 甲酯液晶溶液，制得了强度达 $4.84\text{cN} / \text{dtex}$ 以上和 $5.28\text{cN} / \text{dtex}$ 以上的纤维。





(5) 静电纺丝

- 纯再生甲壳素纤维

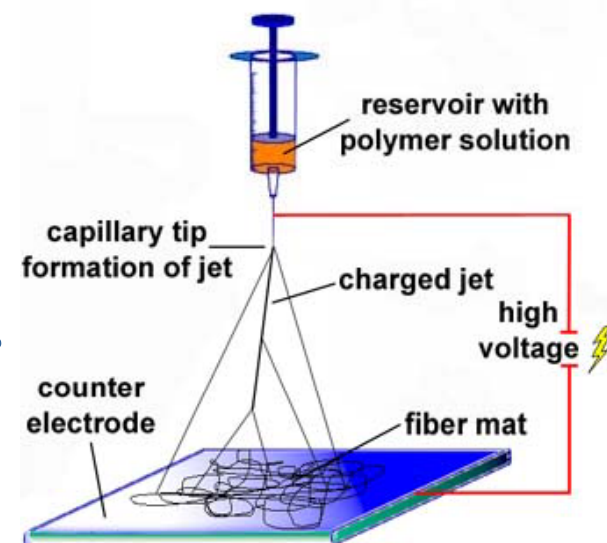
Geng 等以90 %的浓乙酸为溶剂, Ohkawa 等以三氟醋酸(TFA) 为溶剂通过静电纺丝制得壳聚糖纳米纤维。

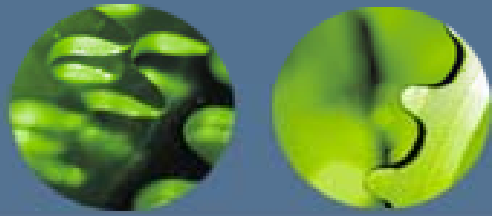
Park 等将甲壳质溶解在HFIP 通过静电纺丝制得甲壳素纳米纤维。

我们以80/20的冰乙酸/水为溶剂, 添加表面活性剂十二烷基磺酸钠, 通过静电纺丝制得壳聚糖纳米纤维。

- 壳聚糖复合纳米纤维

由于壳聚糖中氨基的存在和氢键作用, 导致纯壳聚糖静电纺很困难。通常通过壳聚糖与其它高分子复合制备纳米纤维。





我们的工作:

(1) 壳聚糖/PVA纤维

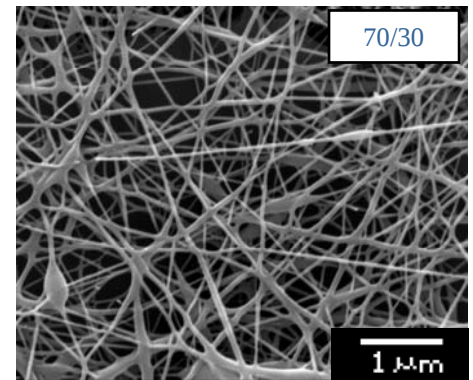
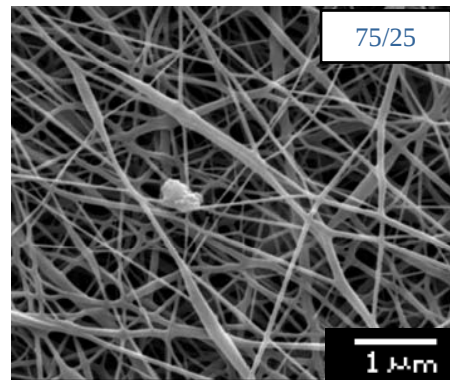
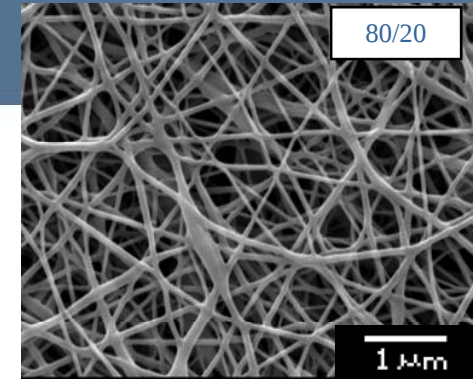
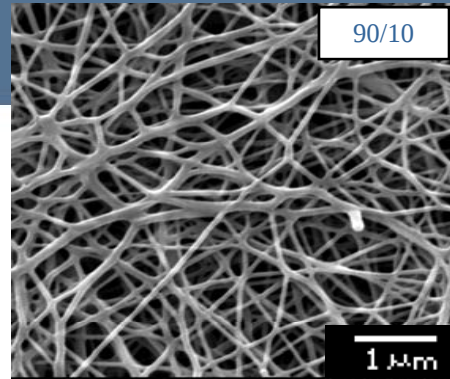
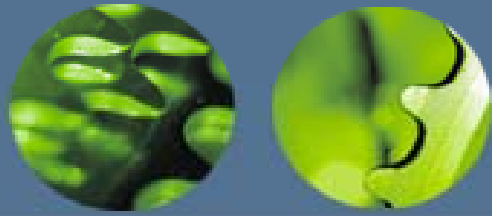


Fig. 1. SEM photographs of nanofiber mat with different weight ratio of PVA to CS (Concentration, 7.4 wt%; voltage, 15 kv; TCD, 15 cm).

Yongtang Jiaa, Jian Gong, Xiaohua Gua, Harkyong Kimc, Fengchun Dongd, Xinyuan Shen*. CARBOHYDRATE POLYMERS, 2007, 67 (3): 403-409



我们的工作:

(2) 壳聚糖/PCL纤维

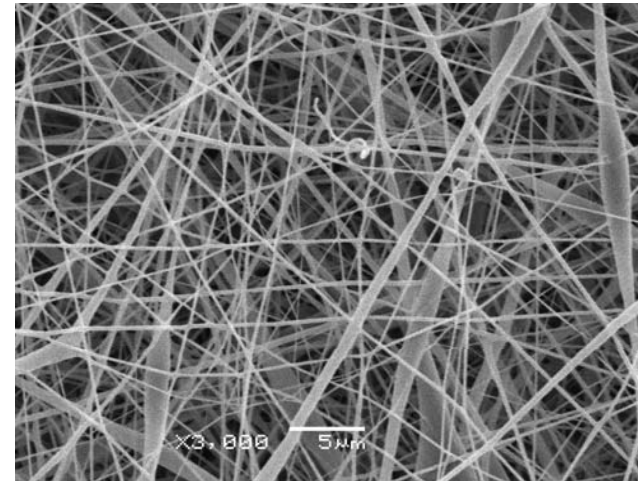
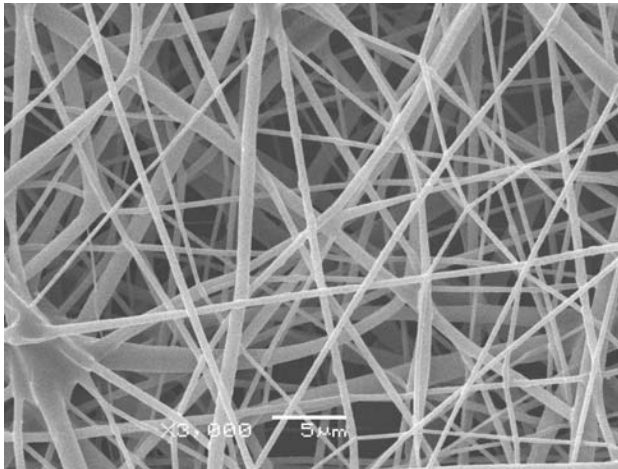
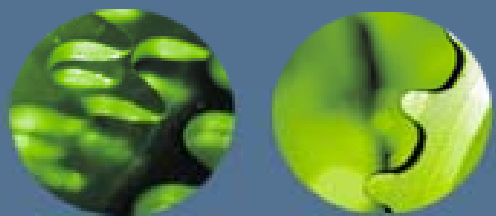


图 纯PCL和PCL/ (0.3%) CS复合纳米纤维的SEM图

(a) 12% PCL; (b) PCL/CS复合纤维

(静电纺条件: 出样速率为1.2ml/h, 电压为12kv, 接收距离为12cm)



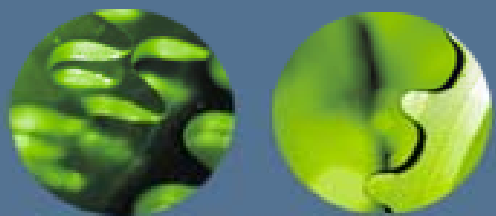
四 再生甲壳素纤维的应用

可纺制成长丝、短纤维、纳米纤维膜，然后加工成各种产品

1. 生物医学材料

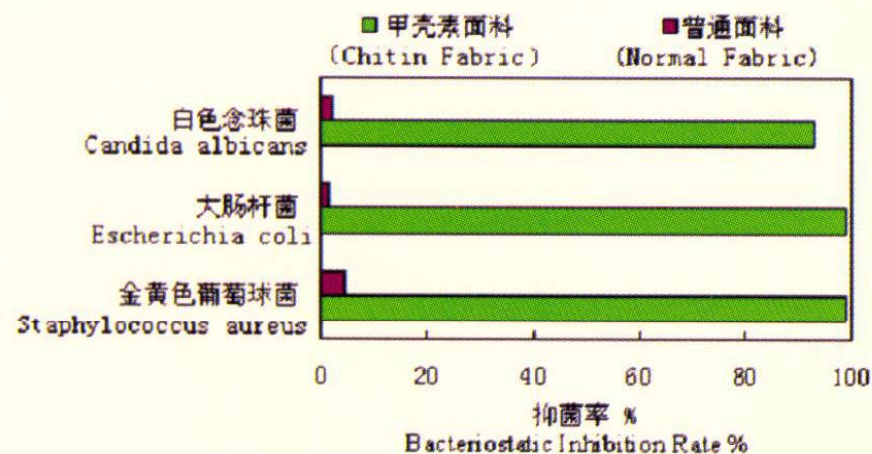
- 国外：创面敷料、可吸收手术缝合线、止血用品、人造血管等。
- 东华大学：可吸收创面敷料、可吸收牙周再生片、神经再生导管等
- 青岛即发集团：医用辅料，定位创可贴、止血材料、
- 伤口愈合材料、手术缝合线、栓塞类、隔离防粘类等

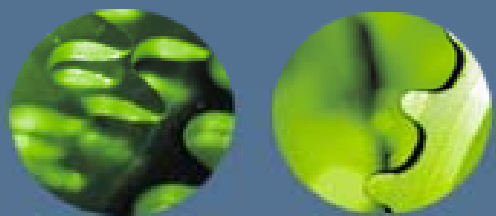




2.功能纺织品

- 日本富士纺织公司和近江娟丝公司, 韩国:抗菌功能纺织品
- 东华大学; 壳聚糖纤维、甲壳素/纤维素纤维抗菌功能纺织品
- 青岛即发集团:壳聚糖纤维保健内衣、袜子、毛巾
- 华兴集团:加10%以上壳聚糖纤维的抗菌纺织品





3.吸附材料

- 甲壳素及其衍生物纤维吸附CU和Zn离子的量分别为9.0%和6.2%，螯合相当快；胺基可有效去除甲醛
- 在防止放射性污染等特殊环境中的安全保护方面市场潜力极大。
- 目前国内外均缺少商业化产品
- 青岛即发集团：水净化过滤、冰箱等用抗菌除味材料、香烟滤嘴材料等

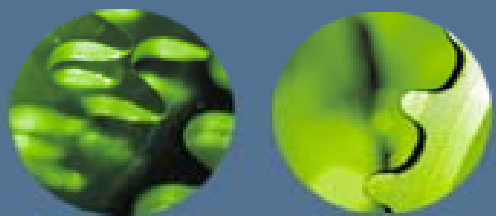


五

再生甲壳素纤维产业化前景分析

- **历史：**我国研究已五十多年，批量生产已十多年
- **产能：**即发集团壳聚糖纤维80吨，华兴集团2000吨
- **技术水平：**有一定的自主开发技术和生产设备，取得了一批有显示度的科研成果，有稳定的原辅材料供应体系，纺织用、医用纤维产品投放市场

➡我国再生甲壳素纤维生产的工程化、产业化总体上有良好的基础。

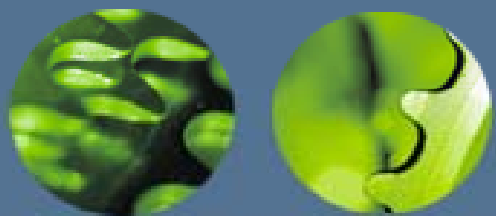


制约我国再生甲壳素纤维产业化水平的主要问题:



(1) 工程化关键技术与设备尚未优化

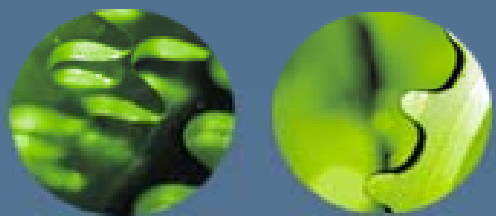
- 生产企业间互相保密，缺乏交流，受企业本身水平的限制，现有技术与设备的水平尚未达到最优的状态
- 对于适合制备各种甲壳素纤维的原料观点并不一致。
- 尚未开展干-湿法纺丝等新工艺的研究



➡ 我国再生甲壳素纤维产业工程化关键技术与设备水平还有较大的上升空间

我国再生甲壳素纤维产业化面临的重要问题：

- 深入开展国产甲壳素原料的研究
- 进一步优化湿法纺丝的工程化关键技术与设备
- 开展干-湿法纺丝等新工艺的工程化关键技术与设备的研究



(2) 产品成本偏高

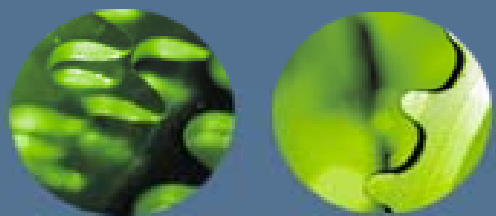
- 企业的规模参差不齐，有的企业产能偏小或实际产量小
- 市场比较混乱，消费者对该类产品功能性等的认知程度不高

➡ 产品的**成本偏高**，制约了企业的良性发展

我国再生甲壳素纤维产业化面临的重要问题：

将产品的成本降低到适当的水平





(3) 产品单一，缺少知名品牌

- 产品定位纺织、医用，比较单一；目前用量有限，不适应产能扩展的形势
- 某些用途没有充分发挥甲壳素的优势
- 没有知名品牌。

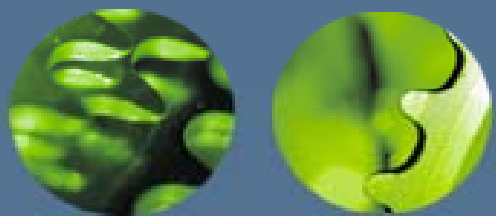
➡ 严重制约了甲壳素纤维的消费：实际产量不足100t吨/年

我国再生甲壳素纤维产业化面临的重要问题：

对甲壳素纤维的现有性能进一步合理定位
深入挖掘其优良性能，开拓新用途
创立对国外大公司的威胁力的名牌



实现产品系列化



(3) 存在较大的市场风险

产品市场不大，消费者的认知程度低，因此在产业化后存在市场风险

产品比较单一；用量有限，不适应产能扩展的形势

没有知名品牌

➡ 严重制约了再生甲壳素纤维的消费：实际产量不足100吨/年

我国再生甲壳素纤维产业化面临的重要问题：

对纤维的现有性能进一步合理定位

深入挖掘其优良性能，开拓新用途

创立对国外大公司有威胁力的名牌



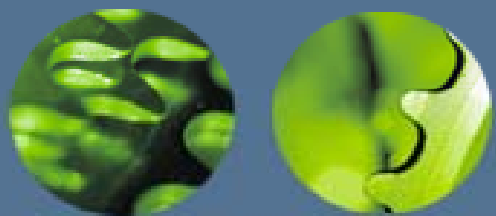
实现产品系列化



六 我国再生甲壳素纤维产业发展战略

1. 总体思路

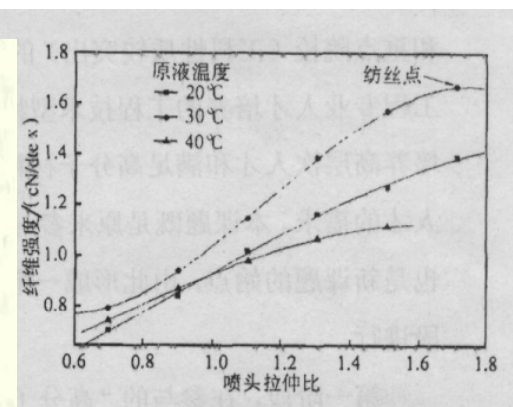
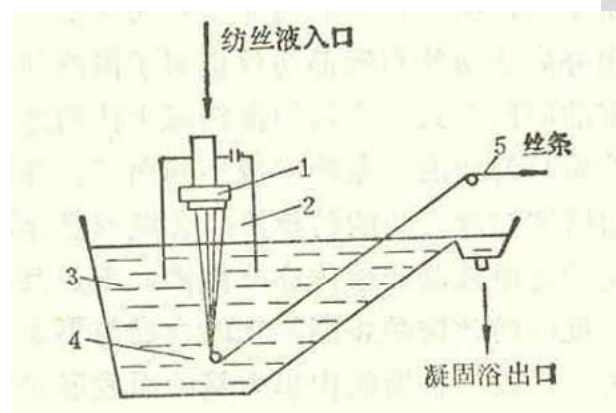
- 在我国甲壳素及其再生纤维研究开发成果的基础上，
进一步深入开展再生甲壳素纤维的基础创新研究，
着力提升再生甲壳素纤维工程化关键技术水平，
通过提高纤维的实用性能和降低成本扩展市场，
使再生甲壳素质维成为我国主要的生物质纤维的品种类，生产能力达到世界第一，产品具有国际竞争力。

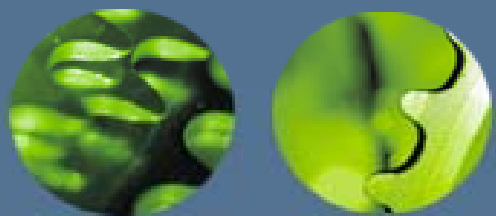


2. 战略重点

(1) 再生纯壳聚糖纤维

- 优化现有技术与设备,
- 开展纯壳聚糖的干—湿法纺丝新工艺与专用设备研究
- 提高纤维的实用性能
- 实现产品系列化
- 培育具备国际竞争力的产品和品牌
- 在此基础上进一步扩大产能。

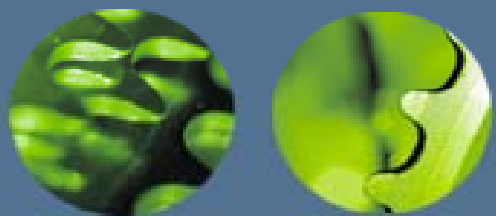




(2) 再生甲壳素复合纤维

①甲壳素/纤维素共混纤维在现有基础上定点实现常年生产

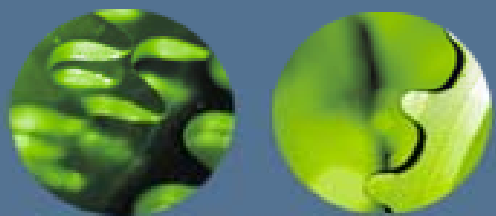
➡ 为市场提供价廉、质优的再生甲壳素复合纤维，
从而迅速扩大再生甲壳素纤维产品的市场，
提高民众对该类产品的认知程度。



②开展甲壳素与其它成纤聚合物共混制备化学纤维的研究与技术攻关

➡ 提供新型再生甲壳素复合纤维，进一步扩大再生甲壳素纤维产品市场。

- 杨庆利;朱凤,于丽娜,毕洁;张初署.一种花生蛋白和甲壳素共混纤维的制备 (CN101792580A)
- 周长忍;赵秀娟;罗丙红;焦延鹏.改性壳聚糖纤维与聚乳酸复合材料及其制备方法 (CN101792580A)
- 沈新元;鄯志清;杨庆;吉亚丽一种聚丙烯腈-甲壳素复合纤维及其制造方法 (CN101240468)



(3) 再生甲壳素纤维的改性

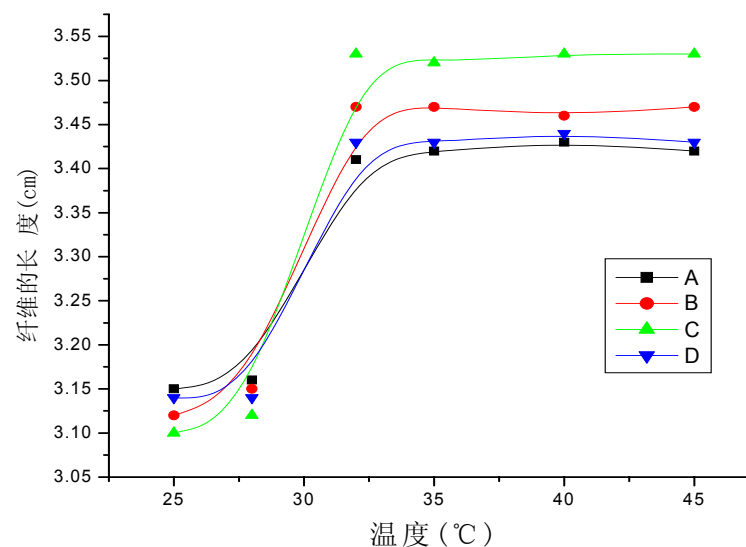
- 化学改性

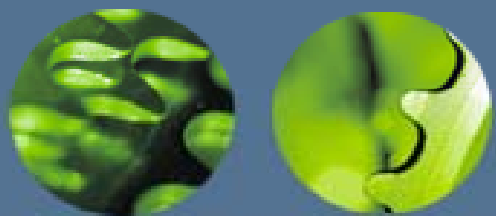
通过甲壳素、壳聚糖的化学修饰，实现纺丝溶液的高浓度化

24%二丁酰甲壳素-DMF溶液有较好可纺性

通过新功能基团的引入赋予纤维新功能，
开拓新的应用领域

在壳聚糖纤维中接枝NIPAm有热敏性





- 物理改性

通过与聚合物共混、与无机材料复合等赋予再生甲壳素纤维新功能

- 颜永年;王小红;张人佶;熊卓;林峰;卢清萍;吴任东 一种钙磷盐基骨修复材料及其制备方法 (ZL200410034109.3)
- 朱成进学;成钢;成莉 纳米硒、锆甲壳素纤维香烟卷烟纸CN101705636A

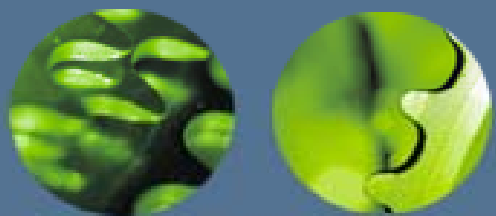
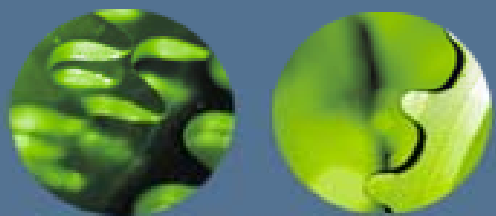


表 再生甲壳素纤维的预期发展目标

纤维名称		2011年	2015年	2020年
纯壳聚糖纤维	湿纺	工程化、产业化 (产能 2100 吨/年)	工程化、产业化 (产能 2500 吨/年)	工程化、产业化 (产能 5000 吨/年)
	干-湿纺	实验室试验	中试	工程化、产业化 (产能 2000 吨/年)
甲壳素/纤维素共混纤维		工程化、产业化 (批量生产)	工程化、产业化 (5000 吨/年)	工程化、产业化 (10000 吨/年)
甲壳素/壳聚糖衍生物纤维		实验室试验	小试、	中试
		实验室试验	小试	中试
		/	实验室试验	小试

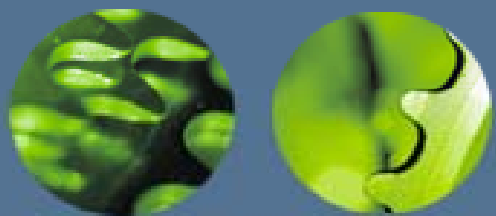


3. 攻关关键技术

(1) 甲壳素原料的国产化技术与纺丝溶液制备的优化技术

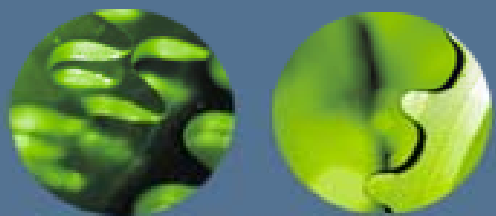
- 纤维级甲壳素国产原料指标的确定及质量的优化和控制；
- 快速、高效、大量生产细菌甲壳素的生物工程技术；
- 甲壳素及其衍生物的溶解新技术与专用设备；
- 纯壳聚糖纤维纺丝溶液的高浓度化技术；
- 甲壳素及其衍生物共混纤维纺丝溶液的均匀化技术。





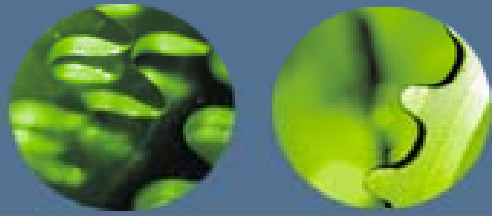
(2) 壳聚糖纤维纺丝工艺的优化技术

- 高性能壳聚糖纤维湿法纺丝与后处理工艺与专用设备；
- 壳聚糖与其它聚合物的共混纤维纺丝与后处理专用工艺与设备；
- 壳聚糖纤维的干-湿法纺丝工艺与专用设备。



（3）低成本、高性能再生甲壳素纤维的关键技术

- ①国产原料对再生甲壳素纤维结构性能影响及高性能再生甲壳素纤维原料的优化机制
- ②甲壳素/壳聚糖与纤维素、聚丙烯腈等共混溶液的流变性和可纺性及其对低成本共混纤维结构性能的影响
- ③高浓度再生甲壳素纤维纺丝溶液的形成机制及其对纤维结构性能的影响
- ④再生甲壳素纤维的新型纺丝技术与成型机理及其对纤维结构性能的影响



library

谢谢大家!

