

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

D01C 3/00 (2006.01)

C08B 15/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380106264.5

[45] 授权公告日 2008年3月12日

[11] 授权公告号 CN 100374629C

[22] 申请日 2003.12.18

[21] 申请号 200380106264.5

[30] 优先权

[32] 2002.12.18 [33] HK [31] 02109161.2

[86] 国际申请 PCT/CN2003/001083 2003.12.18

[87] 国际公布 WO2004/055250 英 2004.7.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.16

[73] 专利权人 香港理工大学

地址 中国香港

[72] 发明人 李毅 胡军岩

[56] 参考文献

CN1334272A 2002.2.6

CN1369508A 2002.9.18

CN1383762A 2002.12.11

CN1104647A 1995.7.5

US6437050B1 2002.8.20

CN1377699A 2002.11.6

US1416745A 2003.5.14

JP10-273809A 1998.10.13

审查员 王趁红

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 高龙鑫 王颖

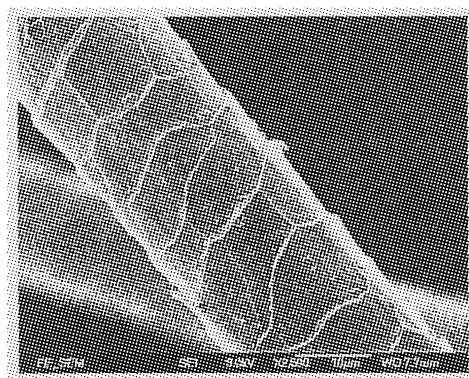
权利要求书1页 说明书5页 附图8页

[54] 发明名称

将天然有机物质粉碎成纳米级纤维材料的方法

[57] 摘要

一种将天然有机物质粉碎成纳米级纤维材料的方法，包括下列步骤：清洗掉天然有机物质原材料上的油脂并采用普通设备对其进行干燥处理；采用普通机械式粉碎机将所述制备的天然有机物质粗粉碎成小颗粒，该小颗粒的长度尺寸约为 $500\mu\text{m}$ ；将所述的粗颗粒和纯水混合成为悬浮液，并采用专业超声粉碎机对其进行精粉碎处理而成为微粒，该微粒的直径和长度尺寸均在 $20\mu\text{m}$ 以下；在高压下将所述含有微粒的悬浮液进料到纳米碰撞机中而将所述的悬浮液分成两部分，使它们相互碰撞并产生振动，进而导致所述的原材料成为纳米级尺寸；如果需要干燥纳米级有机物质纤维颗粒，则采用普通喷雾干燥器干燥所述的纳米颗粒。



1. 将天然有机物质粉碎成纳米级纤维材料的方法，其中所述的方法包括下列步骤：

(1) 原材料制备：采用普通设备清洁天然有机物质以除去油脂并干燥天然有机物质；

(2) 第一次粉碎：采用普通机械式粉碎机对步骤 1 制备的天然有机物质进行粗粉碎，得到长度尺寸为 500 μm 的小颗粒；

(3) 第二次粉碎：将第 2 步得到的粗颗粒与纯水混合成为悬浮液，并采用专业超声粉碎机进行精粉碎，得到直径和长度尺寸都将小于 20 μm 的微粒；

(4) 第三次粉碎：将第 3 步得到的悬浮液中的微粒进料到纳米碰撞机中，以将所述的悬浮液分成两部分，使其相互碰撞并产生振动，进而使所述的天然有机物质成为纳米尺寸。

2. 根据权利要求 1 所述的将天然有机物质粉碎成纳米级纤维材料的方法，其中所述的方法进一步包括采用普通喷雾干燥器干燥步骤 4 得到的纳米颗粒，获得干燥的纳米级有机物质纤维材料。

3. 根据权利要求 1 所述的将天然有机物质粉碎成纳米级纤维材料的方法，其中所述的普通设备包括任何洗衣机、干燥器和网袋。

4. 根据权利要求 1 所述的将天然有机物质粉碎成纳米级纤维材料的方法，其中步骤 1 中使用能去除油脂的任何清洗剂。

5. 根据权利要求 4 所述的将天然有机物质粉碎成纳米级纤维材料的方法，其中所述的清洗剂包括肥皂和洗碟剂。

6. 根据权利要求 1 所述的将天然有机物质粉碎成纳米级纤维材料的方法，其中所述的普通机械式粉碎机包括旋转式粉碎机。

7. 根据权利要求 1 所述的将天然有机物质粉碎成纳米级纤维材料的方法，其中所述的专业超声粉碎机包括 JY92-II。

将天然有机物质粉碎成纳米级纤维材料的方法

技术领域

本发明涉及粉碎方法,尤其是涉及将天然有机物质粉碎成为纳米级纤维材料的方法。

发明背景

从古代开始,天然纤维在纺织材料中起到了重要作用,并由于其作为高品质纺织材料的独特性质,在现代纺织工业中仍然得到了广泛应用。然而,鉴于纺纱阶段的限制条件和要求,并不是所有的纤维都能用于纺纱,原因是某些纤维的长度较短。因此,某些时候在加工期间就造成某些天然纤维如羊毛、丝、棉或麻等的浪费。由于这些纤维的固有性质优秀,因此开发重新利用这些纤维的新方法具有很大的市场潜力。同时,不仅是纺织工业,其他许多工业在新材料、功能化设计或应用方面也需要这类技术。

已有许多现有技术尝试重新利用所述的短长度纤维,例如,US 6,437,050 B1 公开了一种纳米颗粒组成的聚合物,其是通过分散聚合法制备得到的,具有聚(烯基苯)核和包括聚(共轭二烯烃)的表面层,直径平均尺寸为100 nm以下。CN 94115873.X 公开了一种从棉或麻纤维出发,通过化学处理结合低温干燥以及粉碎和过滤,从而制备平均尺寸为2.5--10 nm 纤维素粉末的方法。这些美国和中国的现有技术教导了制备少数几种特定的纳米有机粉末的特殊方法。但如何从各种各样的天然有机物质出发制备纳米级颗粒的方法还未见公开。

通常有机材料表现出高强度和高度的拉伸性,因此所需的破坏能量高,采用传统的钢制或铁制粉碎机很难将它们压碎/磨碎/粉碎成微小的颗粒尺寸。同时,传统的金属机器在碾磨期间将产生大量能量,如果进行长时间碾磨,有机材料很容易受到损坏。

发明概述

本发明的目的是提供一种将天然有机物质粉碎成纳米级纤维材料的方法。为实现该目的,本发明利用几种不同粉碎技术相结合以满足每一阶段的不

同要求，从而提供了一种将天然有机物质粉碎成纳米级纤维材料的新方法。采用该方法，有机物质可容易和有效地被粉碎成纳米级超细纤维颗粒。该方法包括下列步骤：

1. 原材料制备：采用普通设备清洁和干燥天然有机物质。例如，可采用市场上的任何洗衣机和干燥器。

2. 第一次粉碎：采用机械式粉碎机（如旋转式粉碎机）将有机物质粉碎成小片。经该步骤之后，颗粒的长度尺寸可达到 500 μm 。

3. 第二次粉碎：将第 2 步的产品与纯水混合成为悬浮液，并采用专业超声粉碎机进行粉碎。经过该次粉碎之后，悬浮液中的有机颗粒在直径和长度上的尺寸都将为 20 μm 以下。

4. 第三次粉碎：将第 3 步得到的含有颗粒的悬浮液进料到纳米碰撞机中，以将所述的悬浮液分成两部分，使其相互碰撞并产生振动，进而使所述的天然有机物质成为纳米尺寸。该步骤之后，颗粒的直径尺寸将小于 100nm，长度小于 800nm。可通过调节碰撞压力和碰撞时间而控制所得颗粒的尺寸。

如果需要干燥纳米级的有机物质纤维颗粒，则进一步需要下列步骤。该步骤为：

5. 制备干燥纤维颗粒：采用普通喷雾干燥器干燥步骤 4 的纳米颗粒，得到干燥的纳米级有机物质纤维颗粒。

附图简述

图 1a 是羊毛纤维放大图，直径为约 25 μm ，长度为约 60 -120 mm。

图 1b 是第一次粉碎后所述羊毛纤维的放大图，长度尺寸降低至 0.5mm。

图 1c 是第二次粉碎后所述羊毛纤维的放大图，长度和直径尺寸都降低至 20 μm 。

图 1d 是第三次粉碎之后所述羊毛纤维的放大图，直径尺寸降低至 50 nm，而长度尺寸降低至 200 - 800nm。

图 1e 是羊毛纤维颗粒的 3D SPM 照片。

图 2a 蚕丝蛋白丝连续丝束，其直径为 15-30 μm 。

图 2b 是第一次粉碎后所述丝纤维的放大图，长度尺寸降低至 0.5mm。

图 2c 是第二次粉碎后所述丝纤维的放大图，长度和直径尺寸都降低至 20

μm 以下。

图 2d 是第三次粉碎后的纳米级丝颗粒的放大图。

图 3a 是第一次粉碎后棉纤维的放大图，长度尺寸约为 0.5mm。

图 3b 是第二次粉碎后所述棉纤维的放大图，长度和直径尺寸都降低至 20 μm 以下。

图 3c 是第三次粉碎后纳米级棉颗粒的放大图。

图 4a 是第一次粉碎后黄芩颗粒的放大图，长度尺寸为约 0.5mm。

图 4b 是第二次粉碎后黄芩颗粒的放大图，长度和直径尺寸都降低至 20 μm 以下。

图 4c 是第三次粉碎后纳米级黄芩的放大图。

图 4d 示出了沉积在棉纤维表面上的纳米级黄芩颗粒的 SEM 照片。

优选实施方式详述

作为示例，采用长度为约 60-120 mm，直径为约 25 μm 的羊毛纤维，按照上述方法进行粉碎，该羊毛纤维在不同步骤的微观照片如图 1a 至图 1e 所示。

图 1a 示出了长度为约 60-120 mm，直径为约 25 μm 的羊毛纤维。在进行步骤 1 时，该羊毛纤维必须用网袋包裹着。可采用任何清洗剂，如十二烷基硫酸钠或阴离子表面活性剂除去羊毛纤维上的油脂。在这一实施方式中，首先在洗衣机中加入清洗剂（如肥皂或洗碟剂等）并在大浴盆或洗衣机中放入热水（优选 50-90 $^{\circ}\text{C}$ ）以浸没羊毛，但不进行搅拌。使羊毛在肥皂水中静置约半小时。然后将洗衣机设置为仅循环的旋转，之后加入清水，再次旋转。最后，取出羊毛并用普通设备对其进行干燥处理。

图 1b 示出了第一次粉碎后颗粒的长度尺寸为约 0.5 mm。在步骤 2 中，所述的第一次粉碎是粗粉碎。可采用一系列的机械式粉碎机将步骤 1 的有机物质粉碎为所述的小尺寸的颗粒。例如，可采用 FZ102 这种实验室微型旋转粉碎机将羊毛纤维粉碎成小片段。

图 1c 示出了将羊毛纤维颗粒粉碎成更小的尺寸，第二次粉碎（600W, 270 秒）之后颗粒的长度和直径尺寸都为 20 μm 以下。在步骤 3 中，为进行进一步的粉碎，将步骤 2 的粗颗粒和纯水相混合成为悬浮液，并用专业超声粉碎机进行粉碎。该步骤中可采用多种专业超声粉碎机，如超声粉碎机 JY92-II。在输

出粉碎功率为 600W 下，将超声粉碎机的循环设置为运转 3 秒，停止 2 秒。在这一实施方式中，总共采用 270 秒。但应该根据将被粉碎的有机材料设定操作参数。

图 1d 示出了采用碰撞机在 $1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的压力下粉碎一次后的羊毛颗粒，其直径尺寸为 50 nm 以下，而长度尺寸为 200-800 nm。在步骤 4 中，为进行最终的粉碎，采用了高压和振动相结合的机理。例如，采用根据这种机理设计的 NT1500/5 纳米碰撞机将羊毛颗粒粉碎成为纳米级的纤维材料。原材料受到高压泵加压，并通过高压管道系统进料到纳米碰撞机中。在纳米碰撞机中，原材料分为两部分，这两部分相互碰撞并产生振动，从而在此刻完成粉碎。例如，机器的工作条件为所设置压力 $1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ ，羊毛纤维颗粒可被粉碎至直径尺寸为 100 nm 以下。通过调节碰撞压力和碰撞时间，可控制颗粒尺寸。

图 1e 示出了羊毛纤维颗粒的 3D SPM 照片。在步骤 5 中，喷雾干燥器是任选的设备，仅当要求干燥颗粒时才需要。可采用多种喷雾干燥器。例如，可采用 Mini Spray Dryer，其设置为 2900W，温度 100°C ，压缩空气 5 bar。

已经制备出本发明所述的羊毛纤维颗粒，并对其颗粒尺寸进行了测定。测试结果可在相应的照片中找到。

另外，采用本发明将天然有机物质粉碎成纳米级纤维材料的方法，获得了纳米级尺寸的丝颗粒、棉颗粒和黄芩颗粒，它们在不同步骤中的颗粒显微照片分别示于下列图中：丝颗粒如图 2a-图 2d，棉颗粒如图 3a-图 3c，以及黄芩颗粒如图 4a-图 4d。

本发明所述的方法是一种联合采用不同的粉碎技术以满足不同阶段的要求，从而将有机物质粉碎成为纳米级颗粒的新方法。通过该方法，可以容易和有效地将有机物质粉碎成为纳米级的超细纤维颗粒。

应该理解前述羊毛、丝、棉和黄芩的实施方式并非意欲限制本发明的范围。本发明的方法可用于将任何天然有机材料粉碎成为纳米级尺寸。

用于粉碎天然有机物质的实施方式中所采用的设备说明书如下：

1. FZ102 实验室微型粉碎机

- a. 电压 220 V
- b. 电动机功率 150 W
- c. 旋转速度 1400 rpm

d. 筛 0.5 mm

2. JY92- II 超声粉碎机

a. 电源电压 220 V
b. 功率 650 W
c. 容量 0.5-500 ml
d. 占空率 0.1-99%

3. 碰撞机

a. 电源电压 380 V
b. 功率 1.5 KW
c. 最大压力 1500 Mpa
d. 最大容量 5 L/hr

4. 喷雾干燥器

a. 电源电压 380 V
b. 功率 2900 W
c. 压缩空气 5 Bar

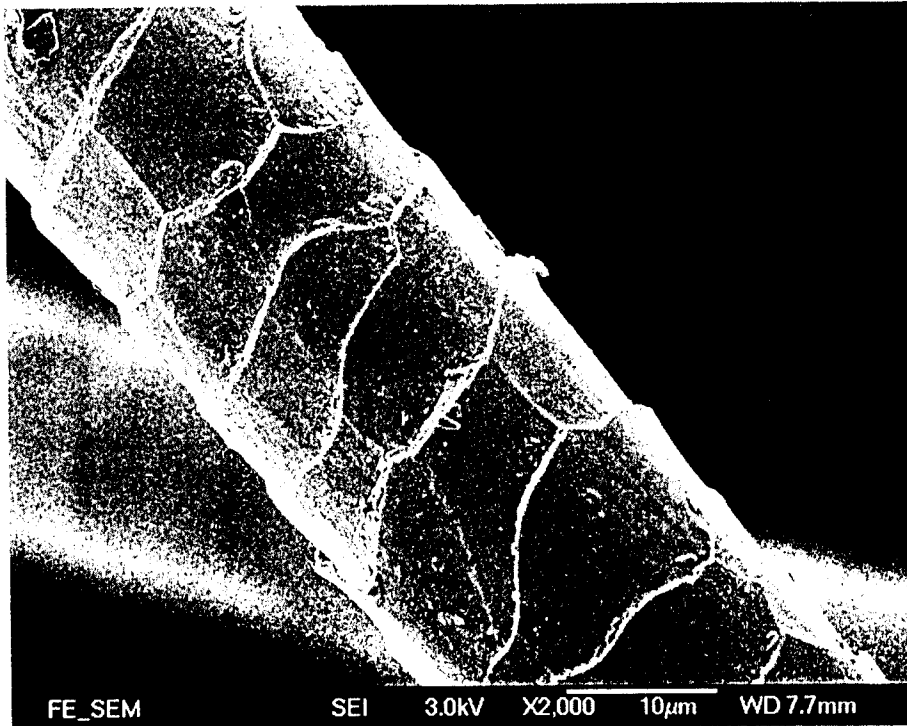


图 1a

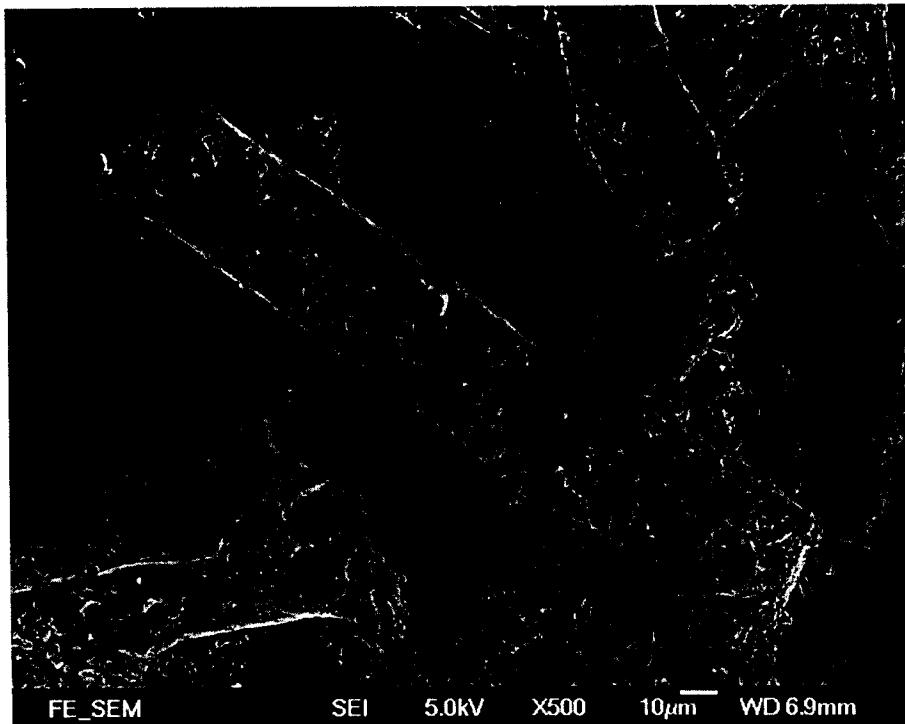


图 1b

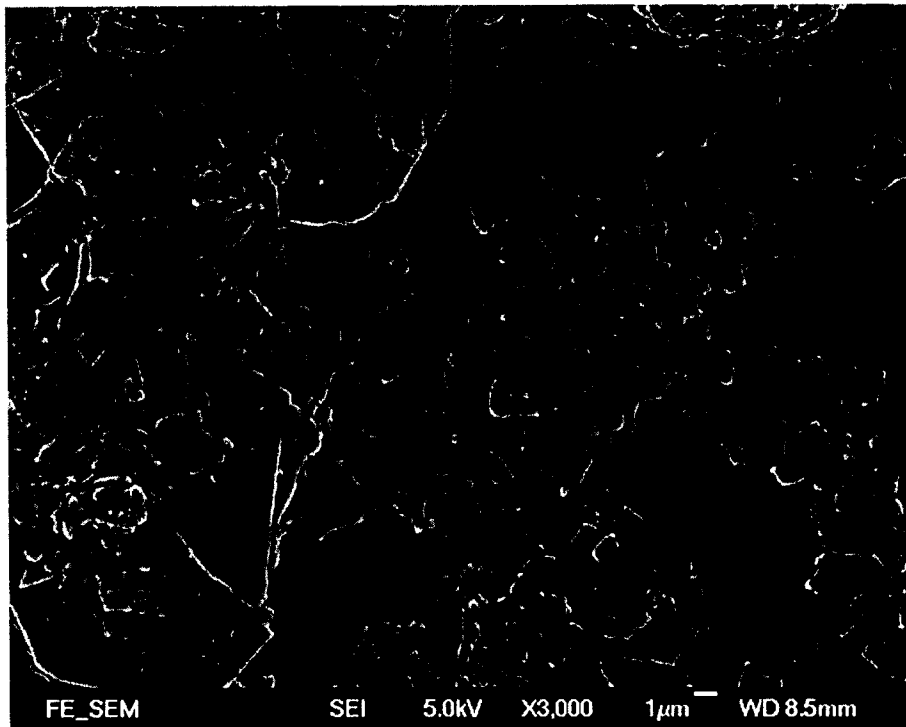


图 1c

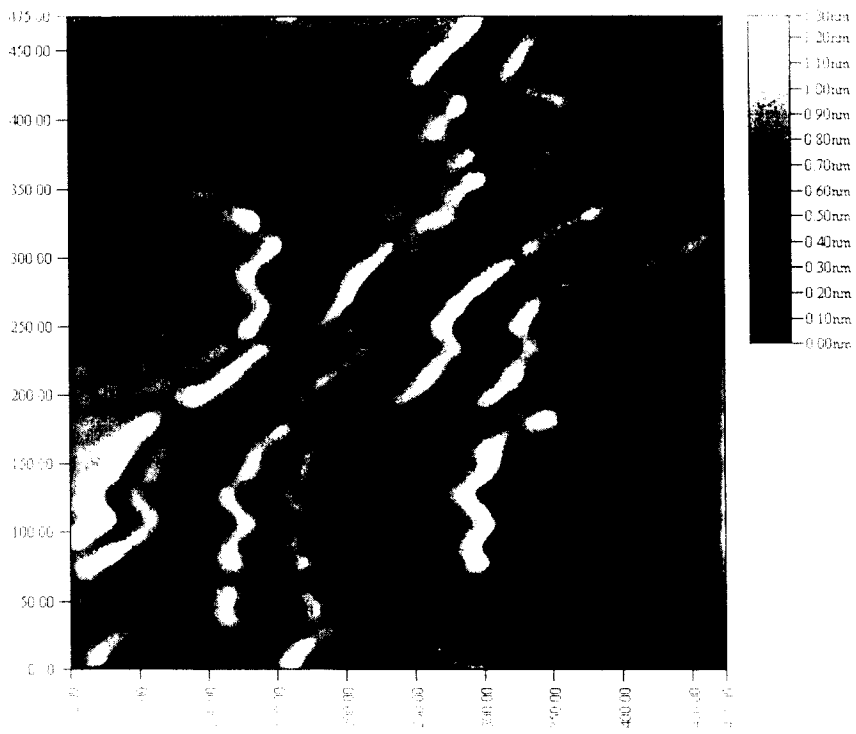


图 1d

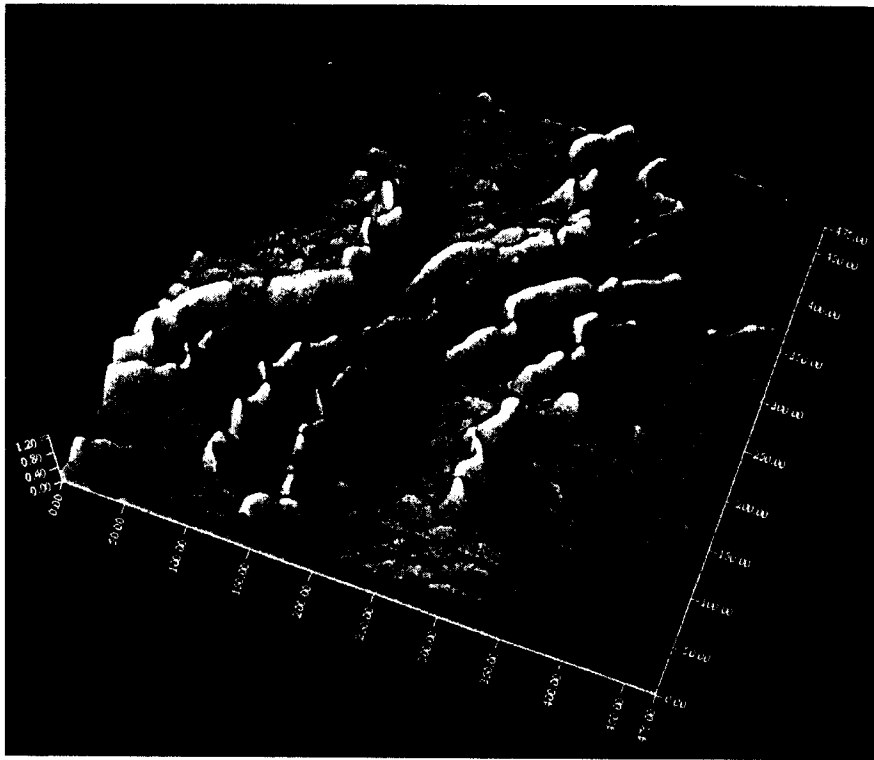


图 1e



图 2a

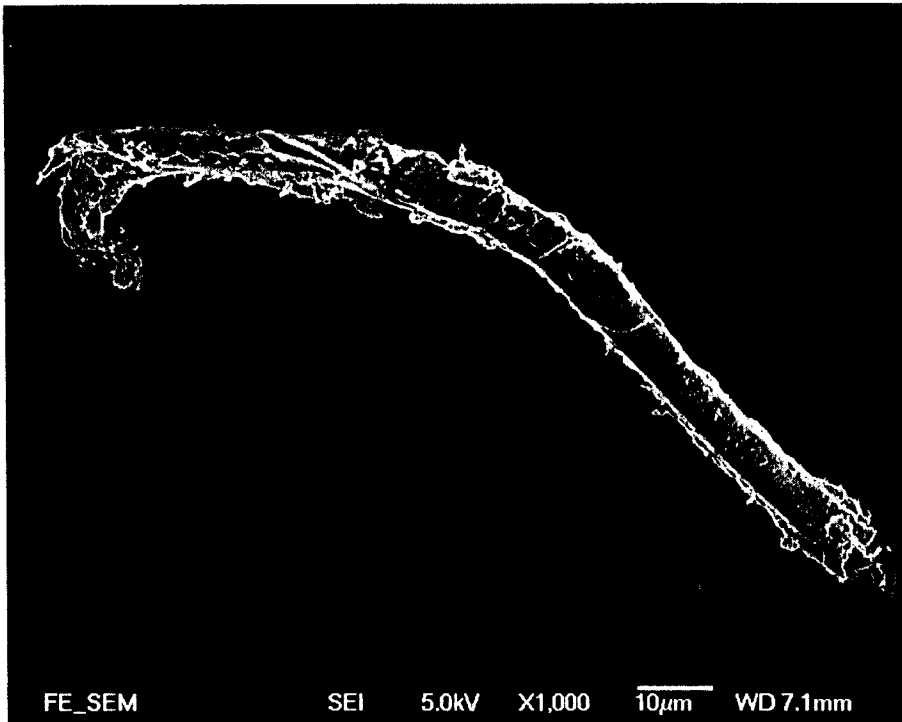


图 2b

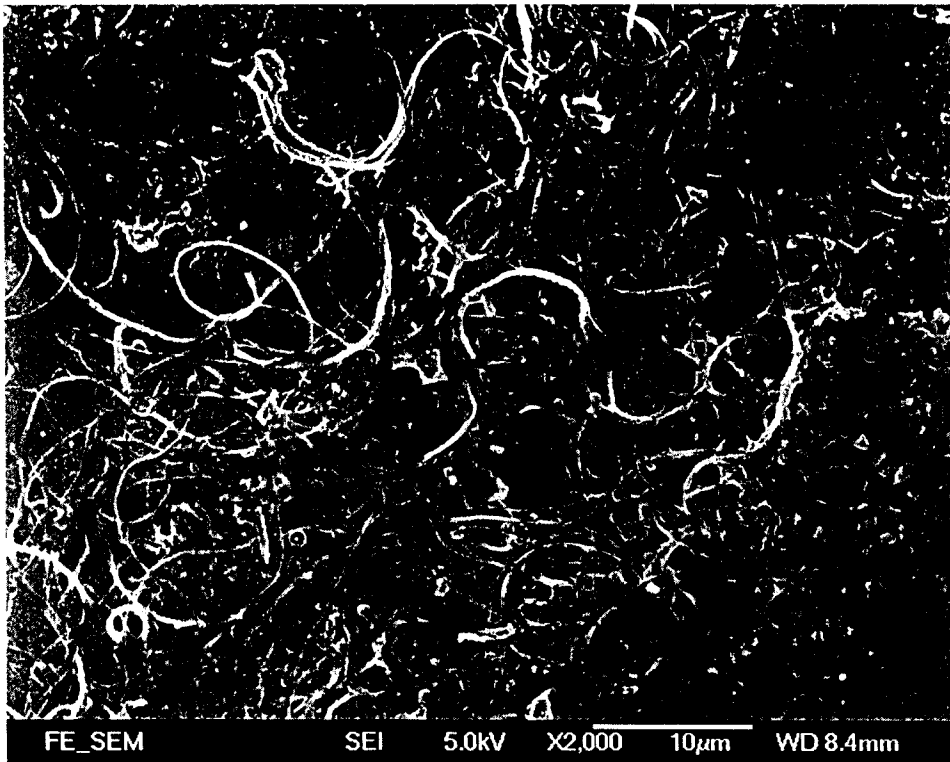


图 2c

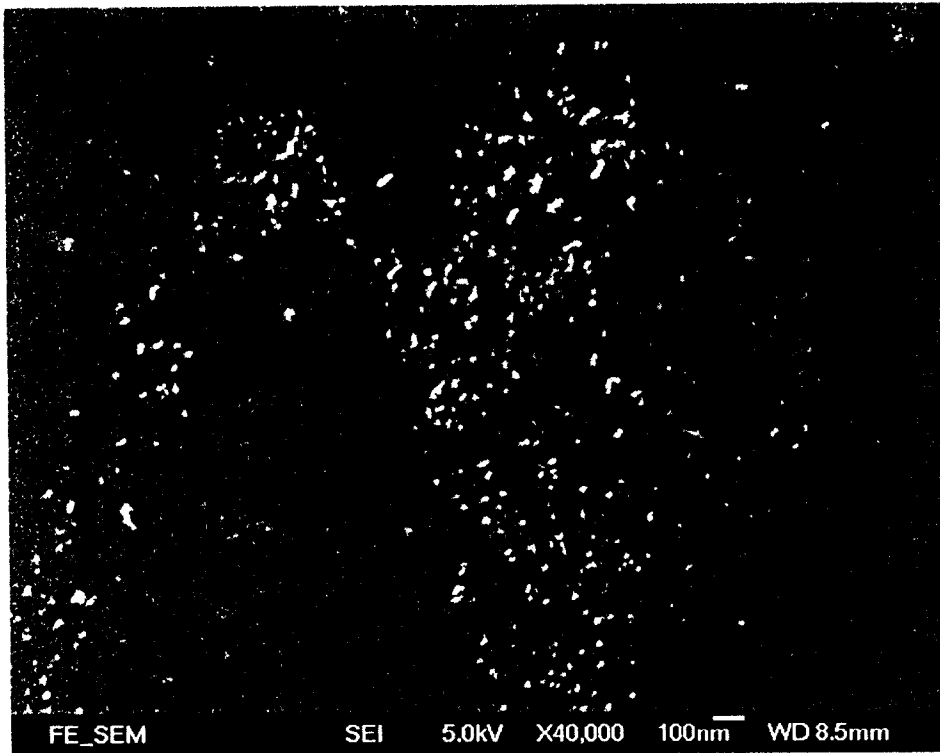


图 2d

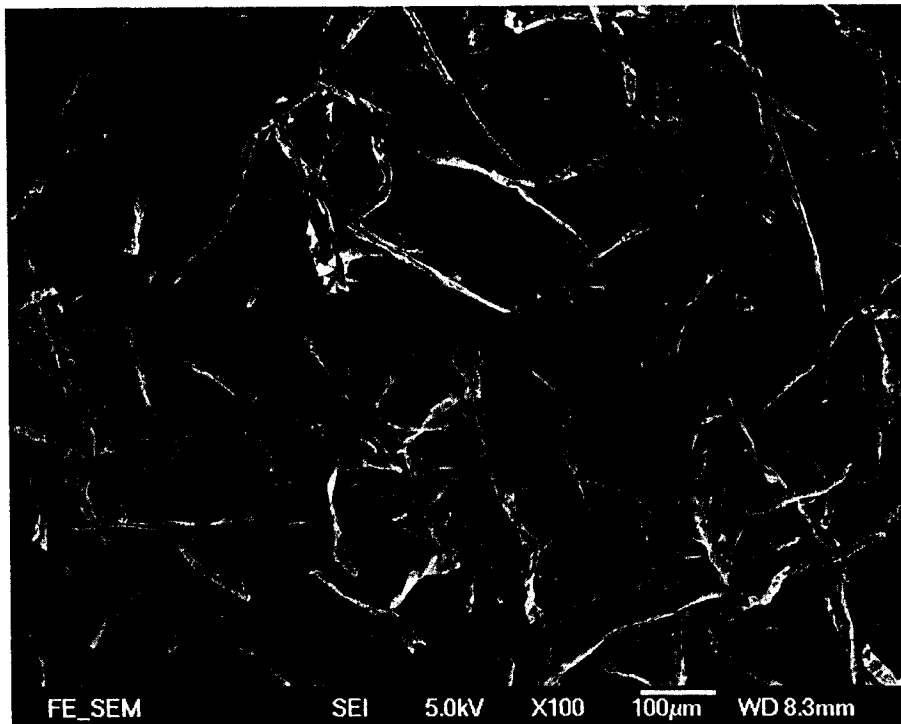


图 3a

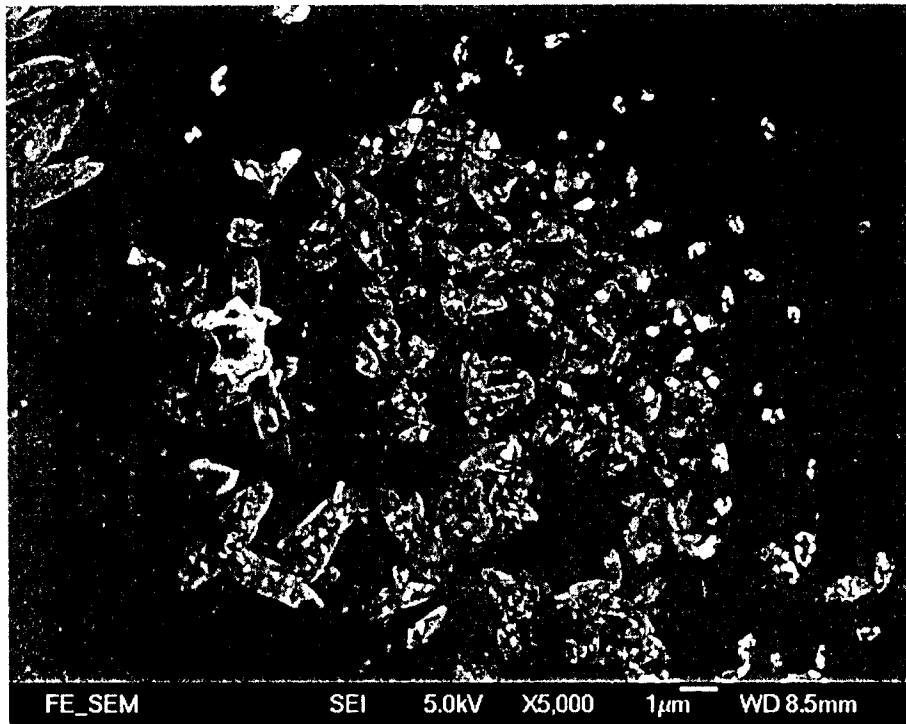


图 3b

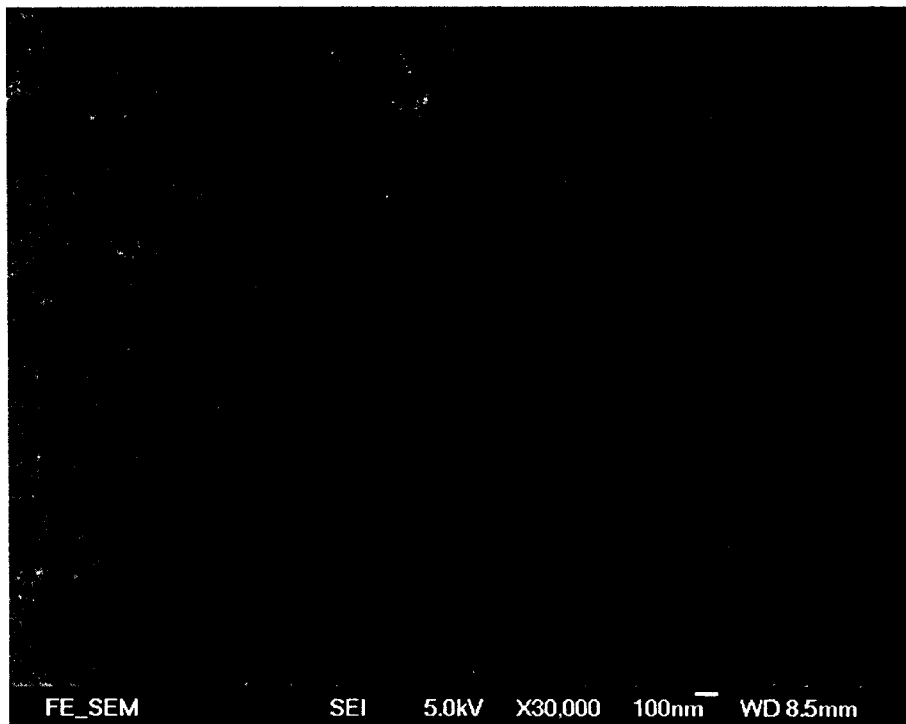


图 3c

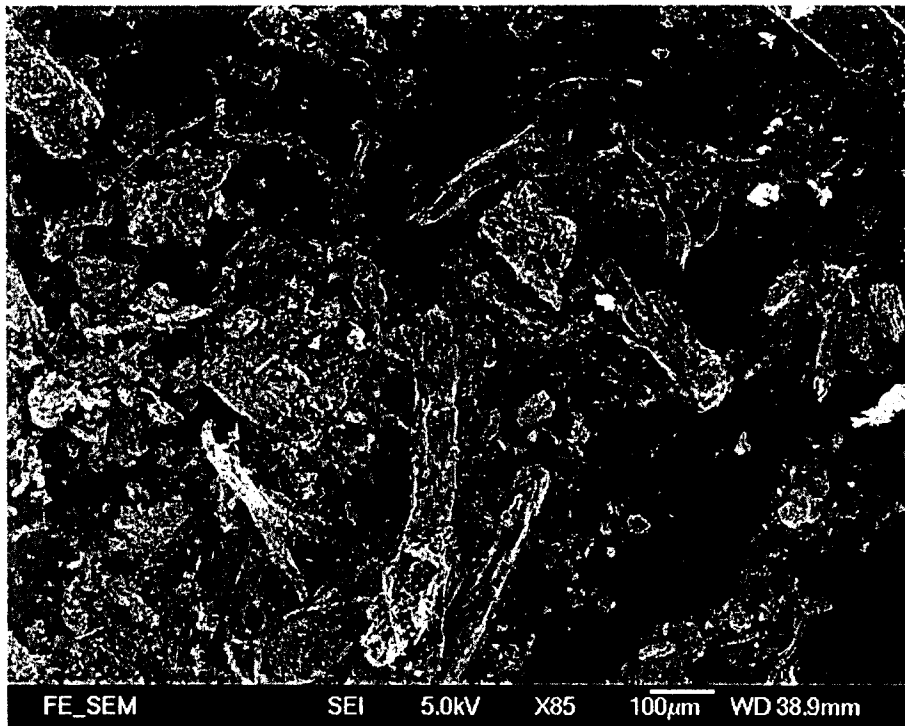


图 4a

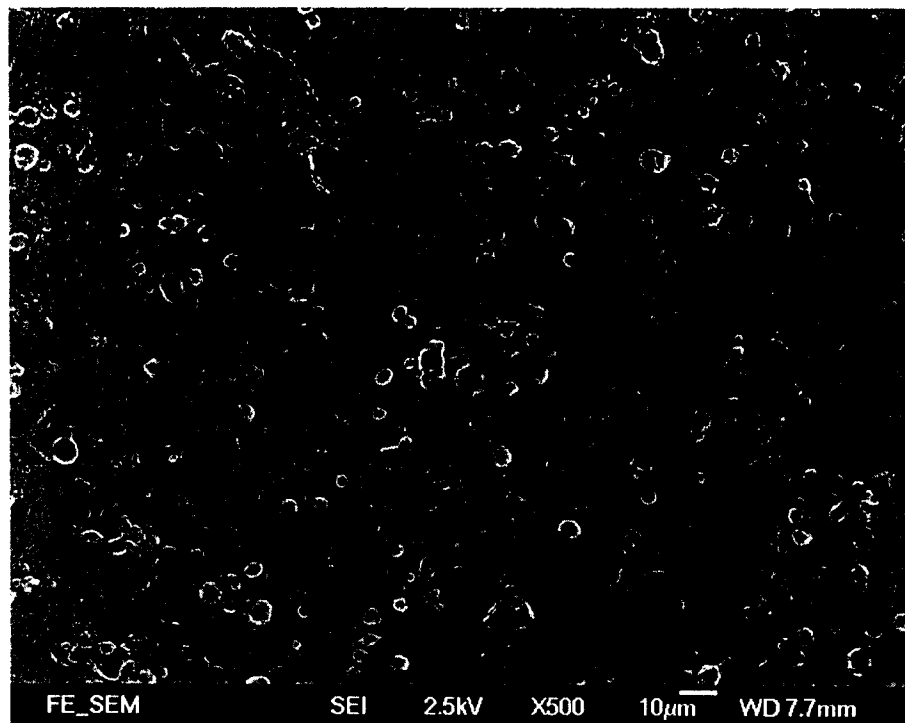


图 4b

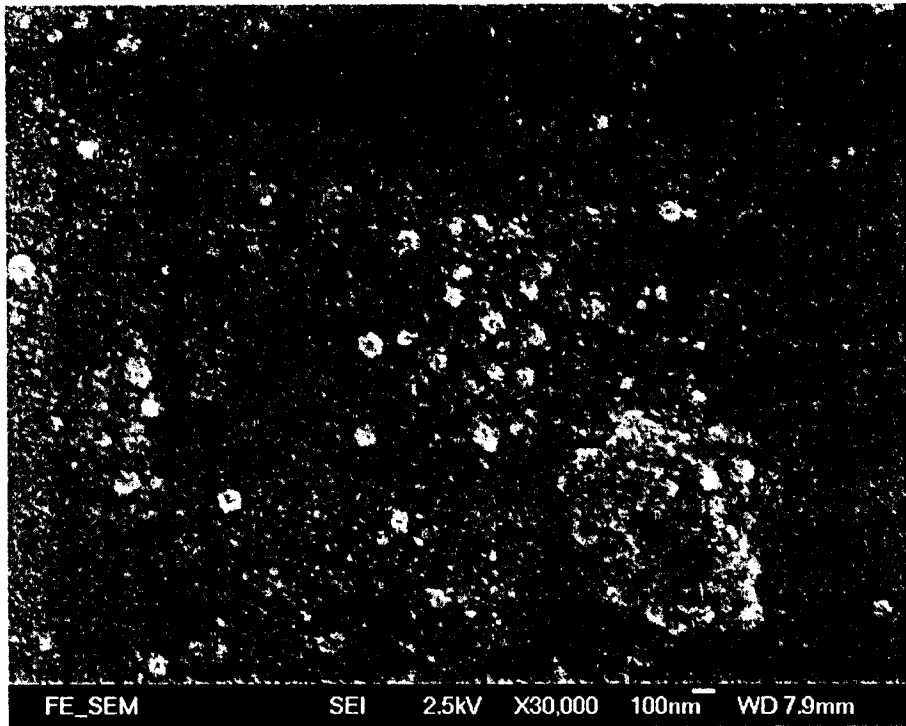


图 4c

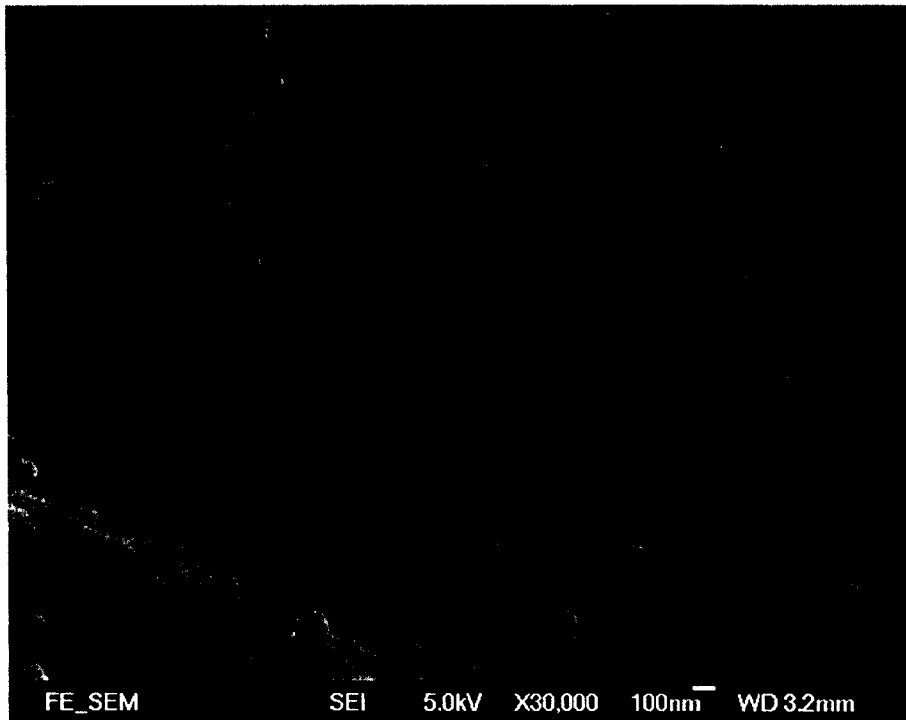


图 4d