

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410045621.8

[51] Int. Cl.

C08L 89/04 (2006.01)

C08J 3/00 (2006.01)

D06M 15/15 (2006.01)

D06M 101/04 (2006.01)

D06M 101/32 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100526387C

[22] 申请日 2004.5.7

[21] 申请号 200410045621.8

[73] 专利权人 香港理工大学

地址 香港九龙红磡

[72] 发明人 李毅 徐涛 胡军岩 杨国荣

[56] 参考文献

CN1485491A 2004.3.31

CN1291881A 2001.4.18

CN1387932A 2003.1.1

US5276138A 1994.1.4

审查员 张娜

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 4 页

[54] 发明名称

纳米羊毛乳液和粉末、其制备方法以及用途

[57] 摘要

本发明涉及纳米羊毛乳液和粉末、其制备方法以及用途。为了提供了简便的纳米羊毛乳液和粉末的制备方法，本发明提出：以碱性催化水解的方法处理羊毛、制备其蛋白乳液、对其进行分散、而得纳米蛋白质乳液或干粉。依照本发明的方法所得的纳米羊毛乳液和粉末可用于处理织物，使得处理后的织物的在各项性能如保暖系数、抗紫外能力以及红外热保护上的表现优异。

1. 一种纳米尺度的羊毛乳液，其特征在于：所述乳液具有如图 3 的粒度分布；其中所述乳液平均粒径是 73.3nm。

2. 一种纳米尺度的羊毛粉末，其特征在于：所述羊毛粉末得自权利要求 1 所述的羊毛乳液，

所述羊毛粉末具有至少以下特征之一：

如图 2 (a) 和/或图 2(b), (c) 所示；

具有以下特征吸收峰的傅立叶变换红外分析曲线：

1653cm^{-1} 吸收峰显示多肽链 C=O 羧基基团的伸缩振动；

1548cm^{-1} 显示肽键中 N-H 相对于 C=O 以反式构型的形式存在；

1401cm^{-1} 显示肽键中 N-H 相对于 C=O 以顺式构型的形式存在；

具有如图 5 的 X 射线衍射分析曲线。

3. 一种制备权利要求 1 的纳米尺度的羊毛乳液的方法，该方法的特征在于：制备纳米羊毛乳液前，使羊毛纤维碱性催化水解的步骤。

4. 根据权利要求 3 所述的方法，该方法的特征在于：

在所述将羊毛纤维浸入碱液中使其水解后，使用水解所得溶液制备纳米乳液的步骤，方法是：将水解所得溶液在搅拌下缓慢滴加无机酸电解质，调整 pH 值至 5-7，高于等电点，而形成包含纳米尺度的球状蛋白质晶的有序晶相的乳液。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，该方法还包括将所得乳液进行进一步分散的步骤。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其中所述将所述乳液进行进一步分散是使用超声处理进行所述进一步分散。

7. 一种制备权利要求 2 的纳米尺度的羊毛粉末的方法，该方法的特征在于：

将权利要求 5 或 6 所得的纳米乳液制备成纳米粉末的步骤。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中采用喷雾干燥方法或冷冻干燥的方法，来制备所述纳米粉末。

9. 权利要求 1 的纳米尺度的羊毛乳液的用途，其中所述用途是用所述纳米尺度的羊毛乳液处理纺织织物。

10. 根据权利要求 9 的用途，其中所述织物是纯棉织物或聚酯纤维。

11. 根据权利要求 10 的用途，其中将纯棉织物浸泡在所述纳米尺度的羊毛乳液中形成蛋白质涂层。

12. 一种将羊毛纤维重生利用的方法，所述方法具有权利要求 3—6 中任一项所述的步骤。

13. 一种将羊毛纤维粉碎到纳米尺度并保持其固有结构及特性的方法，所述方法具有如权利要求 3—6 中任一项所述的步骤。

14. 一种将羊毛纤维重生利用的方法，所述方法具有权利要求 7 所述的步骤。

15. 根据权利要求 14 的方法，其中所述方法具有权利要求 8 所述的步骤。

16. 一种将羊毛纤维粉碎到纳米尺度并保持其固有结构及特性的方法，所述方法具有权利要求 7 所述的步骤。

17. 根据权利要求 16 的方法，其中所述方法具有权利要求 8 所述的步骤。

纳米羊毛乳液和粉末、其制备方法以及用途

技术领域 本发明涉及纳米羊毛乳液和粉末、其制备方法以及用途。

背景技术 天然纤维从古至今在纺织材料领域扮演了重要角色，由于其独特的性能作为高品质纺织材料已经在现代纺织工业广泛应用。然而，纺纱阶段的局限和特定要求，并非所有的纤维可用于纺纱。因此，有时天然纤维如羊毛、丝、棉、麻等在加工过程中会产生浪费。由于天然纤维优异的固有特性，发展一种新的方法使这些纤维再生利用具有巨大的市场潜力。

与此同时，不仅纺织工业，其他一些工业领域在新材料功能设计与应用方面也需要这样的技术。

现有技术中，已有一些专利涉及上述纤维的再生利用，如美国专利 US 6,437,050 B1 提出一种高分子纳米颗粒复合物，其以聚链烯苯[poly (alkenybenzene)] 为核，聚共轭二烯[poly(conjugated diene)] 为表面层，用分散聚合工艺（一种制备高分子超细粉体方法）制得。其平均粒径小于 100nm。

中国专利 CN1104647 (原申请号 CN 94115873.X) 给出一种化学处理、粉碎、过滤、低温干燥方法用棉和麻纤维制备平均尺度在 2.5 - 10 nm 范围的纤维素粉。

美国专利 US 5,853,764 提出一种用碱液制备超细丝粉（也即：材料是丝）的方法，是一种化学方法。

美国专利 US 5,718,954 提出一种方法制备出的一种超细丝粉（材料是丝）。其平均粒径在 10 μm 左右。

美国专利 US 5,763,583 提出用动物毛发为原料，在弱碱环境用硫代羟基乙酸作氧化剂对其作变性处理，将拒水的二硫键变为水溶性基团制备可溶性蛋白的方法。

美国专利 US 5,276,138 使用双氧水在弱碱环境 100℃ 长时间 (>1h) 溶解动物毛发（如羊毛），在等电点 (pH<3) 以下沉淀析出，

经过滤、干燥得到颗粒尺寸为 1-10 μm 的羊毛粉。

通常有机材料表现出高强度和高延展性，具有较高的断裂强，难于用传统的钢或铁球磨机械粉碎/碾碎/破碎成超细粒径。同时，传统金属机械在碾磨过程中会产生大量热能，使有机材料固有结构发生变化，并且对于有机材料长时间工作机器本身也容易磨损。

发明内容 相对现有技术的上述不足之处，本发明目的是提出一种简便的化学方法破碎羊毛纤维。利用该方法可以从天然羊毛纤维，制备出纳米尺度的乳液和粉末。

利用本发明的上述方法，也就达致了使羊毛纤维可以重生环保利用。

本发明的另一目的是提供将羊毛纤维粉碎到纳米尺度并保持其固有结构及特性的方法。

本发明的再一目的是将得到的纳米羊毛乳液用于处理纺织织物，从而提供附加功能。

本发明意外地发现，将羊毛以碱性催化水解，进而制备其纳米乳液，所得的产品具有优秀的性能，可以广泛用于纺织工业。本发明的技术方案如下：

1. 采用碱性催化水解来制备羊毛的蛋白乳液，其中包括：

- 在本领域可以了解的常规水解温度和时间下，将羊毛纤维浸入碱液中使其水解；
- 然后使用水解所得溶液制备纳米乳液，其中溶液在搅拌下缓慢滴加电解质（无机酸）（该等无机酸是本领域的普通技术人员所熟知，如盐酸等，此处不再赘述），调整 pH 值至 5-7，高于等电点，形成包含纳米尺度球状蛋白质晶的有序晶相的乳液；和
- 将所得乳液以本领域的常规方法（如用超声处理）进行进一步分散。

2. 制备干粉的步骤：

以本领域的常规方法，如采用喷雾干燥方法或冷冻干燥的方法，来制备上述乳液的纳米粉末。

3. 应用步骤：使用纳米蛋白乳液处理织物，如纯棉织物、聚酯

纤维等；例如将纯棉织物浸泡在纳米蛋白质乳液中形成蛋白质涂层。

总而言之，本发明提供了一种纳米尺度的羊毛乳液，其特征在于：所述乳液具有如图 3 的粒度分布。

其中所述粉末具有平均约 73.3nm 的粒径。

本发明还提供了一种纳米尺度的羊毛粉末，其特征在于：所述羊毛粉末具有至少以下特征之一：

如图 2 (a) 和/或图 2(b), (c) 所示；

具有如图 4 的傅立叶变换红外分析曲线；

具有如图 5 的 X 射线衍射分析曲线。

本发明也提供了一种制备上述纳米尺度的羊毛乳液的方法，该方法的特征在于：制备纳米羊毛乳液前，使羊毛纤维碱性催化水解。

在所述将羊毛纤维浸入碱液中使其水解后，使用水解所得溶液制备纳米乳液，方法是：将水解所得溶液在搅拌下缓慢滴加无机酸电解质，调整 pH 值至 5-7，高于等电点，而形成包含纳米尺度的球状蛋白质晶的有序晶相的乳液。

该方法还包括将所得乳液进行进一步分散的步骤。其中所述将所述乳液进行进一步分散是使用超声处理进行所述进一步分散。

本发明也提供了一种制备上述纳米尺度的羊毛粉末的方法，该方法的特征在于：依照上述步骤制备好纳米羊毛乳液后，制备成纳米粉末的步骤。

其中是采用喷雾干燥方法或冷冻干燥的方法，来制备所述纳米粉末。

本发明又提供了所制得的纳米羊毛乳液的用途，其中所述用途是用所述纳米尺度的羊毛乳液处理纺织织物，如纯棉织物、聚酯纤维。

上述用途是将纯棉织物浸泡在所述纳米尺度的羊毛乳液中形成蛋白质涂层。

本发明还提供了纳米尺度的羊毛粉末于纺织工业中用以提高纺织织物表面性能的用途。

此外，本发明也同时提供一种将羊毛纤维重生利用，以及将羊毛纤维粉碎到纳米尺度并保持其固有结构及特性的方法的方法，所

述方法也即包括上述制备乳液或粉末的步骤。

本发明的效果在于：

- 用此方法，可以很容易地得到羊毛的纳米尺度的超细粉末；
- 并且这种羊毛纳米尺度的粉末可以很方便地用以处理织物，也即该方法在工业化的批量生产纳米蛋白质功能粉体十分方便，其中不需复杂的工艺过程；
- 处理后的织物的在各项性能如保暖系数、抗紫外能力以及红外热保护上的表现优异；
- 使用本发明的制备工艺条件所得的纳米羊毛粉末表现出更高的结晶程度（见图 5）；
- 本发明的纳米羊毛粉末与原始羊毛材料几乎没有结构上的差异；
- 制备方法的用途广泛：本发明的羊毛水解方法可以广泛地用于制备有机材料的纳米功能粉末或乳液并且容易实现工业化生产；
- 产品的用途广泛：本发明的产品可以广泛地用于很多工业领域，如纺织、医药等。例如，羊毛粉可以广泛用于纺织工业以及作为新的涂层剂。这些产品可以在处理后提高纺织织物表面性能，例如，处理在合成纤维织物表面使其同时具有天然和人造纤维地性能。

附图说明 图 1 所示的是羊毛纤维的显微照片，例示的羊毛长约 60-120 mm，直径 25 μm 。

图 2(a)至(c)所示的是制备出的纳米尺度的羊毛蛋白颗粒的透射显微镜照片。图 2(a)右下角的比例数目为 100nm；图 2(b)和(c)的则为 400nm。

图 3 显示用 LS 13320 激光粒度分析仪测定的蛋白乳液粒径尺寸及分布结果，结果显示平均粒径是约 73.3nm。

图 4 比较了原始羊毛粉和以上方法制备的纳米羊毛蛋白粉末傅立叶变换红外分析曲线。

图 5 比较了原始羊毛粉和用本发明的方法制备的纳米羊毛蛋白粉末 X 射线衍射分析曲线。

在限定本发明的纳米羊毛乳液或粉末的方面，一般只能使用其尺寸，也即“纳米”级别，或再加上其图谱（如附图所列的那些）来定义，或者以制备方法来定义。

具体实施方案 本发明采用羊毛作为处理对象。

材料的尺寸一般是其天然获得的尺寸。本发明例示的是图 1 所示的长度为 60-120mm；直径为 $25\mu\text{m}$ 的羊毛。但本发明的原料的尺寸不受此举例尺寸的限制。

以下是 演示羊毛蛋白乳液的制备方法：

实施例

将 羊毛纤维（5g）浸入 100ml、5% 的氢氧化钠溶液中，控制温度在 100°C，15 分钟后几乎所有羊毛纤维溶解。

将所得溶液在低速搅拌下滴加浓度 3.7% 的盐酸溶液，调整羊毛水解液 pH 值至 6.92 形成 羊毛蛋白乳液。

其后，使用本领域熟知的方法进行：

乳液用超声处理进行进一步分散；

采用喷雾干燥方法或冷冻干燥的方法，来制备纳米羊毛蛋白粉末；

采用纳米羊毛蛋白乳液处理纯棉面料。

本发明的效果印证如下：

图 2(a)至(c)示出制备的纳米尺度的羊毛蛋白颗粒的透射显微镜照片。用 LS 13320 激光粒度分析仪测定的蛋白乳液粒径尺寸及分布结果（图 3 显示），结果显示平均粒径是 73.3nm。

将原始羊毛粉和本发明的方法制备的纳米羊毛蛋白粉末进行比较，其分别的傅立叶变换红外分析曲线示于图 4。

图 4 的傅立叶红外光谱结果显示出几个特征吸收峰， 1653cm^{-1} 吸收峰显示多肽链 C=O 羧基基团的伸缩振动； 1548cm^{-1} 显示肽键中 N-H 相对于 C=O 以反式构型的形式存在； 1401cm^{-1} 显示肽键中 N-H 相对于 C=O 以顺式构型的形式存在。纳米羊毛蛋白粉末与原始羊毛材料几乎没有结构上的差异。

将原始羊毛粉和用本发明的方法制备的纳米羊毛蛋白粉末进行比较，其分别的 X 射线衍射分析曲线示于图 5。图 5 的 X 射线衍射

分析结果显示，在此制备工艺条件下，纳米羊毛蛋白粉末表现出更高的结晶程度。

经本发明的纳米羊毛蛋白乳液处理的纯棉织物的具体性能表现如下：

1. 样品索引

棉织物 01：未处理棉织物

棉织物 02：用纳米羊毛蛋白乳液处理的棉织物

2. 保暖性系数 α 值

	α_1	α_2	α_3	标准差	标准误差	平均值	重量(克)
棉织物01	4.52	9.04	6.72	2.26	1.31	6.76	2.69
棉织物02	46.61	49.32	49.32	1.57	0.91	48.42	3.19

3. UPF 值测定

	棉织物01	棉织物02
平均UPF	9.63	34.06
平均UVA T(%)	13.60	4.48
平均UVB T(%)	9.04	2.47
标准差	0.28	1.73
标准误差	0.81	5.06

4. 红外特性分析

	棉织物01	棉织物02
V(平均)	0.0153	0.0188
V(最大)	0.0026	0.0067
反式构型	0.3342	0.3021
K(斜度)	0.0827	0.0942
积分 (2s-9s)	4.030	3.854

以上结果显示：

保暖性分析，用本发明的蛋白乳液处理后，保暖系数（ α 值）增加，纯棉织物的保暖能力比未处理纯棉织物提高 8 倍。

UPF 分析，纯棉织物用蛋白质处理后，UPF 值是未处理纯棉织物 3 倍以上，织物抗紫外能力大大提高。

红外特性分析，纯棉织物用本发明的蛋白乳液处理后，相对未处理纯棉织物 K 值 (斜率) 增大并且 2s-9s 间积分也同时增大，说明吸收和发射红外的能力增强、减少了透射。因此，纯棉织物通过本发明的蛋白乳液处理，具有红外热保护功能。

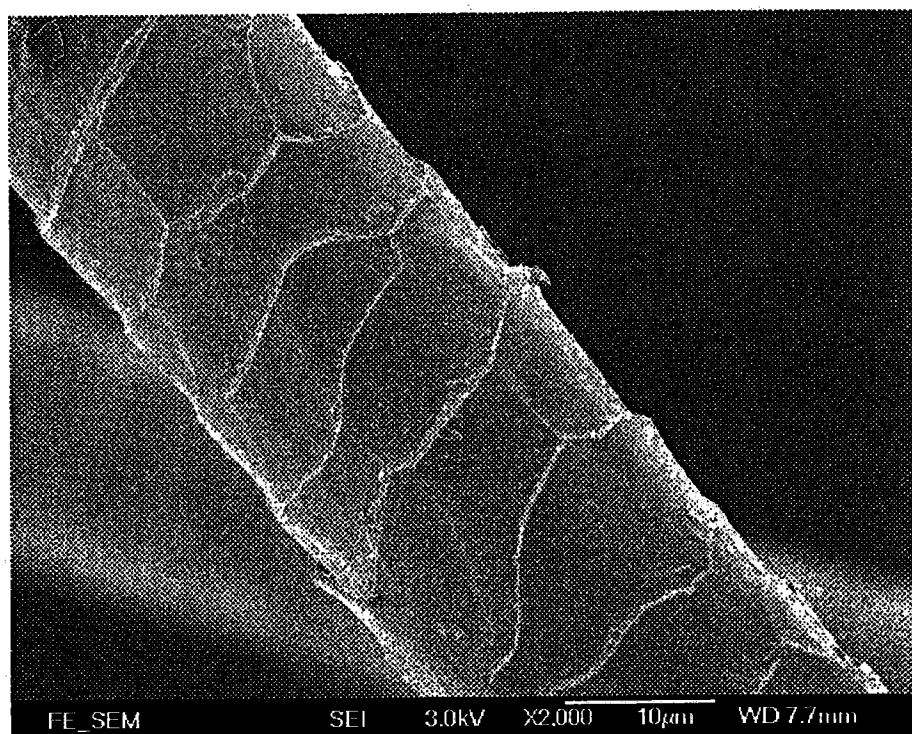


图 1

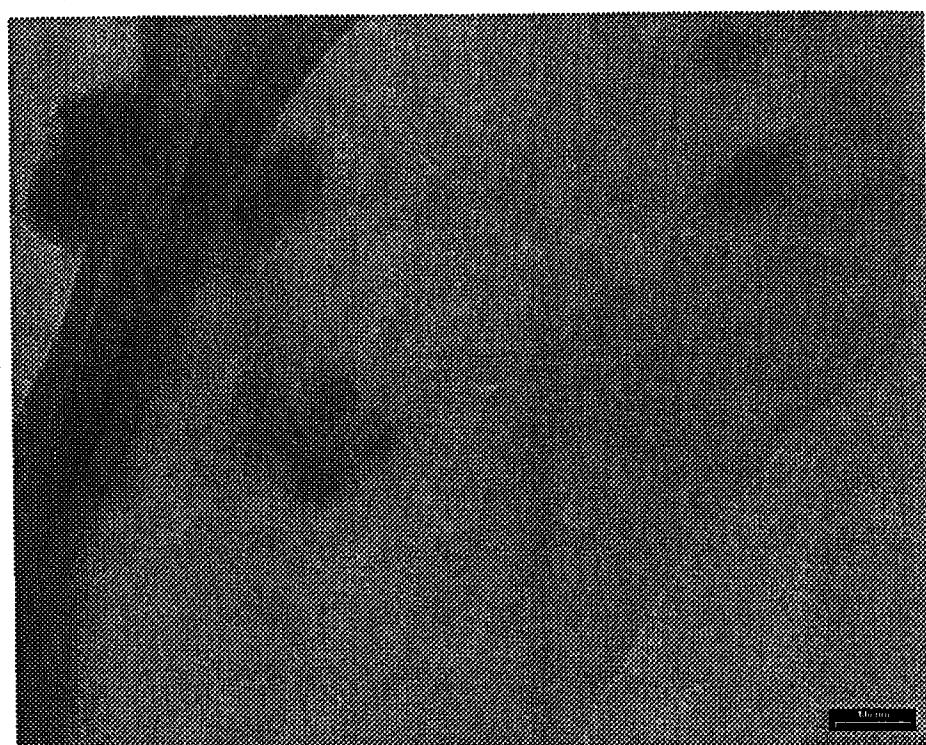


图 2(a)

100 nm

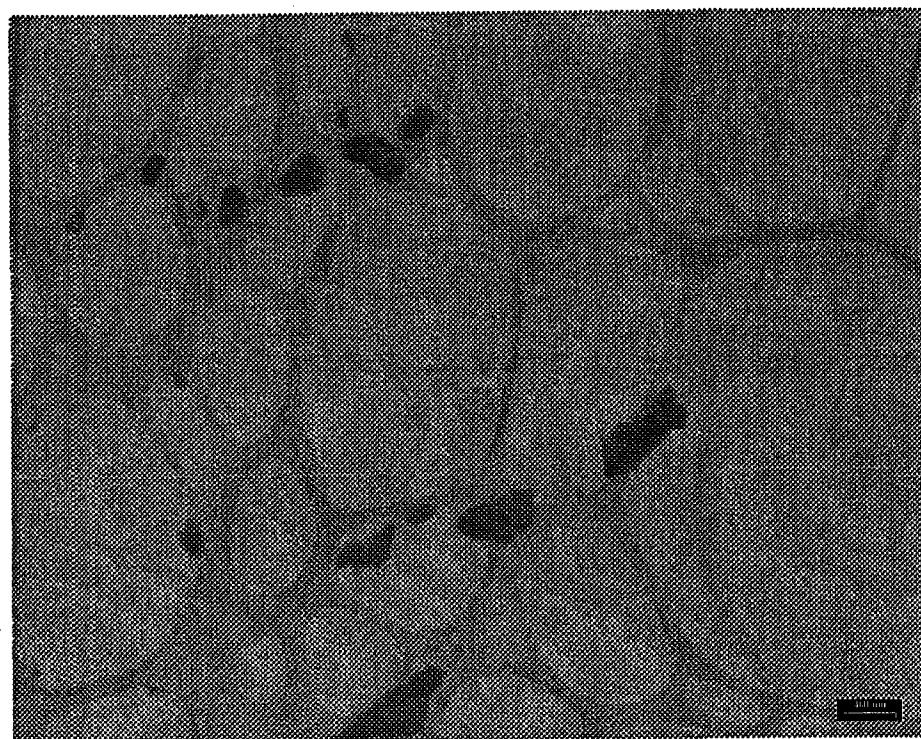


图 2(b)

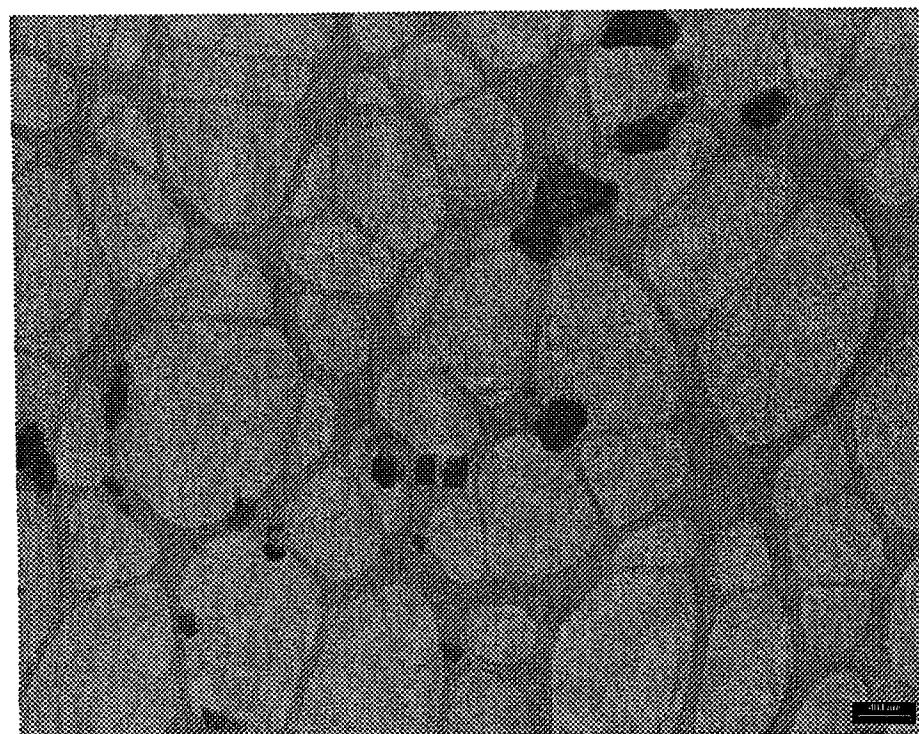
400 nm
↑

图 2(c)

400 nm
↑

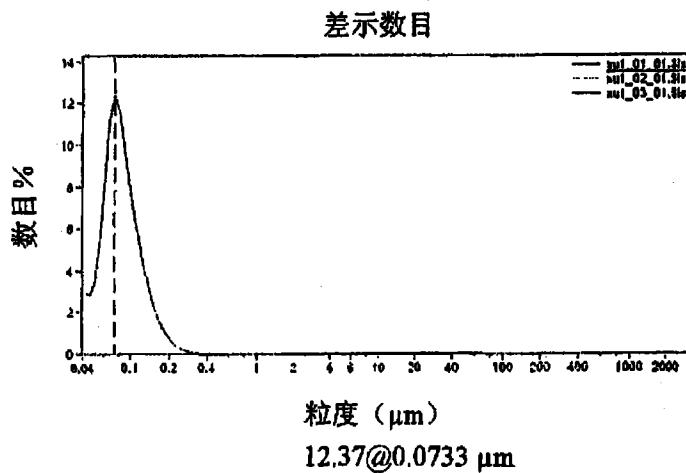


图 3

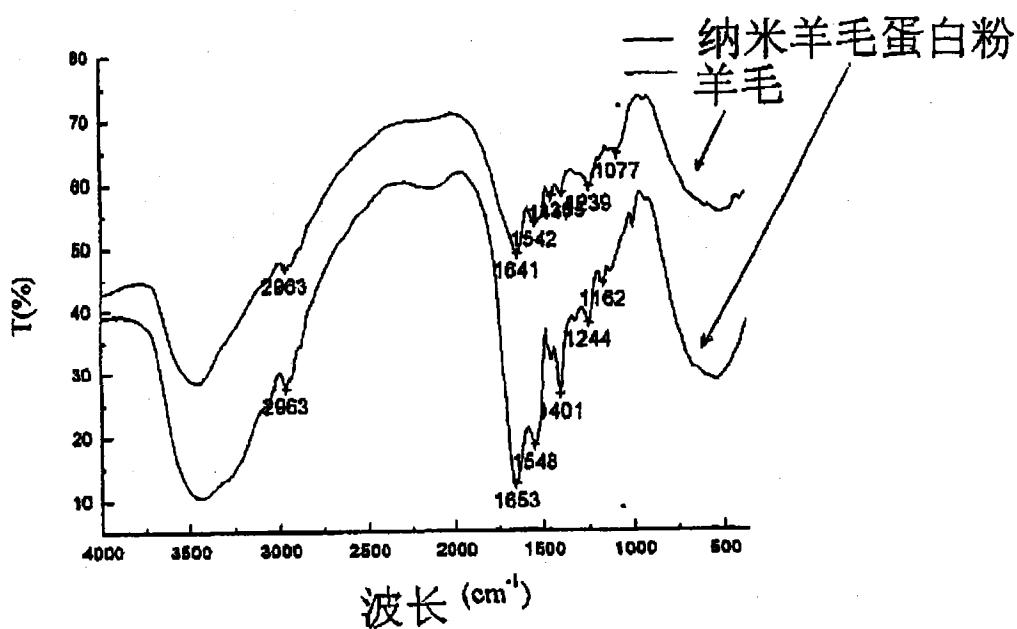


图 4

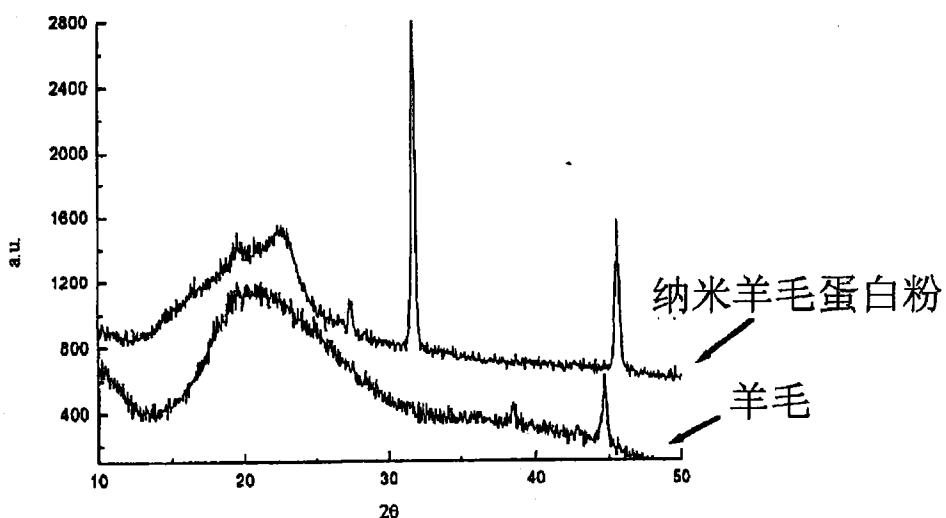


图 5