

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B32B 5/16 (2006.01)

B32B 37/00 (2006.01)

B32B 37/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510095406.3

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100415503C

[22] 申请日 2005.11.11

[21] 申请号 200510095406.3

[73] 专利权人 张爱华

地址 210008 江苏省南京市太平北路 122 号 18 幢 1205 室

[72] 发明人 张爱华 张继中

[56] 参考文献

US 4407877A 1983.10.4

US 4420451A 1983.12.13

审查员 戴 妮

[74] 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司

代理人 夏 平 瞿网兰

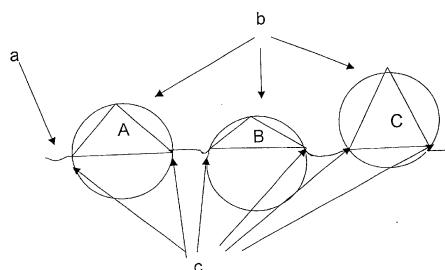
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种分级结构材料及其制备方法和用途

[57] 摘要

本发明公开了一种分级结构材料及其制备方法，它至少有二种颗粒或纤维组成，其中一种是尺寸介于微米与厘米之间的大颗粒或大纤维，另一种是尺寸介于数纳米与数十微米之间的小颗粒或小纤维，可广泛应用于分离、防护、抗菌、防臭、催化、传感、装饰、结构支撑、生物相容、存储、可控释放、导电、修复、保健、智能响应、芳香、粘合等领域中，克服了包括纳米材料在内的超细材料发展上的一些缺陷，将微观与宏观结构材料进行有机的结合，充分利用超细材料的优良性能如高的比表面积等及宏观体材料的性能如强度高、易处理等，可大大降低功能材料的制造成本，充分发挥超细材料和宏观体材料的特性。



1、一种分级结构材料，它至少有二种颗粒或纤维组成，其中一种是尺寸介于微米与厘米之间的大颗粒或大纤维，另一种是尺寸介于数纳米与数十微米之间的小颗粒或小纤维，其特征是：（1）所述的大颗粒、大纤维或者大颗粒与大纤维的混合物组成基材，所述的小颗粒或小纤维固定在位于基材表面上的大颗粒或大纤维上，即存在下述六种分级结构材料：基材表面上的大颗粒上固定有小颗粒、基材表面上的大颗粒上固定有小纤维、基材表面上的大纤维上固定有小颗粒、基材表面上的大纤维上固定有小纤维、基材表面上的大颗粒上同时固定有小颗粒及小纤维及基材表面上的大纤维上同时固定有小颗粒及小纤维；或（2）在所述的大颗粒或大纤维表面固定有所述的小颗粒或小纤维，固定有小颗粒或小纤维的大颗粒或大纤维组成基材，即存在下述六种分级结构材料：大颗粒表面上固定有小颗粒、大颗粒表面上固定有小纤维、大纤维表面上固定有小颗粒、大纤维表面上固定有小纤维、大颗粒表面上同时固定有小颗粒及小纤维及大纤维表面上同时固定有小颗粒及小纤维。

2、根据权利要求1所述的分级结构材料，其特征是所述的小颗粒或者小纤维通过物理作用力或者化学作用力固定在大颗粒或者大纤维表面。

3、根据权利要求1所述的分级结构材料，其特征是所述的小颗粒或小纤维上距小颗粒或小纤维与大颗粒或大纤维相交平面最远点与小颗粒或小纤维与大颗粒或大纤维相交平面上任意两点的夹角大于90度的小颗粒或小纤维比例小于1%；小颗粒或小纤维覆盖基材的面积介于1%~100%之间；且小颗粒或者小纤维与大颗粒或者大纤维间的平均尺寸大小至少相差1倍。

4、根据权利要求1所述的分级结构材料，其特征是所述的大颗粒或大纤维以及所述的小颗粒或小纤维为实心、中空、多孔或者泡沫结构，它们或是同种材料或是不同种材料。

5、一种制备权利要求1所述的分级结构材料的方法，其特征在于它是通过在流体态环境中在大颗粒或大纤维表面通过物理效应和/或化学反应沉积小

颗粒或小纤维而制得，所述的流体态是指具有流动能力的物质状态，包括气态、液态、玻璃态、等离子体态或超临界流体态。

6、根据权利要求5所述的分级结构材料的制备方法，其特征是所述的分级结构材料的原料或者全部流体化或者部分流体化后通过物理效应和/或化学反应转化为具有分级结构的分级结构材料。

7、一种权利要求1所述的分级结构材料，其特征在于其以颗粒、纤维、薄膜、布块或块体结构用作功能材料；分结结构材料作为功能材料具有分离、防护、抗菌、防臭、催化、传感、装饰、结构支撑、生物相容、存储、可控释放、导电、修复、保健、智能响应、芳香、粘合功能中的一种或者多种，分级结构材料在所使用材料中的比例为1%~100%。

一种分级结构材料及其制备方法和用途

技术领域

本发明涉及一种材料及其制备方法和应用，尤其是一种将尺寸范围介于微米与厘米范围的大颗粒或者纤维与尺寸范围介于数纳米至数十微米的小的颗粒或者纤维组合构成分级结构材料，通过在大尺寸材料非平整表面沉积小尺寸材料或者将流体态物质直接转化为分级结构材料的方法获得分级结构材料并将其应用于功能材料领域，具体地说是一种分级结构材料及其制备方法和用途。

背景技术

目前，随着超细材料特别是纳米尺寸材料的发展，超细材料的高的比表面积、包括纳米材料的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等性能为人类认识自然、改造自然提供了前所未有的机遇与挑战。目前，包括纳米材料在内的超细材料主要以与其它材料包括高分子材料混合而成的块体材料如纳米塑料、超细材料的粉末烧结体、平整表面上的有序或者无序组合薄膜、流体添加剂而得到广泛应用。然而在很多情况下，由于超细材料本身的一些缺陷，其使用受到一定程度的限制。如超细纤维的强度比常规纤维小很多，因此人们不能通过常规的纤维处理手段利用超细纤维而编织衣物。再如，纳米材料与宏观块体材料存在很多性能方面的差异，当人们需要同时利用纳米材料与宏观块体材料的性能时，人们常常选择余地有限。而且超细材料在成本上常常高于宏观块体材料，而超细材料的利用也常常只局限于很小的范围，如细菌、病毒的防护仅局限于材料的表面及缝隙处，结果如果象防护织物等产品全部由超细材料制备，不但浪费了资源，而且提高了产品的成本。

发明内容

本发明的目的之一是针对目前包括纳米材料在内的超细材料发展上的

一些缺陷，发明一种将微观与宏观结构材料结合的分级结构材料以充分利用超细材料的优良性能及宏观体材料的特性。

本发明的另一目的是提供一种分级结构材料的制造方法。

本发明的第三个目的是提供所述的分级结构材料的应用。

本发明的技术方案是：

一种分级结构材料，它至少有二种颗粒或纤维组成，其中一种是尺寸介于微米与厘米之间的大颗粒或大纤维，另一种是尺寸介于数纳米与数十微米之间的小颗粒或小纤维，其特征是：

(1) 所述的大颗粒、大纤维或者大颗粒与大纤维的混合物组成基材，所述的小颗粒或小纤维固定在位于基材表面上的大颗粒或大纤维上，即存在下述六种分级结构材料：基材表面上的大颗粒上固定有小颗粒、基材表面上的大颗粒上固定有小纤维、基材表面上的大纤维上固定有小颗粒、基材表面上的大纤维上固定有小纤维、基材表面上的大颗粒上同时固定有小颗粒及小纤维及基材表面上的大纤维上同时固定有小颗粒及小纤维。

(2) 在所述的大颗粒或大纤维表面固定有所述的小颗粒或小纤维，固定有小颗粒或小纤维的大颗粒或大纤维组成基材，即存在下述六种分级结构材料：大颗粒表面上固定有小颗粒、大颗粒表面上固定有小纤维、大纤维表面上固定有小颗粒、大纤维表面上固定有小纤维、大颗粒表面上同时固定有小颗粒及小纤维及大纤维表面上同时固定有小颗粒及小纤维。

小颗粒或者小纤维通过物理作用力或者化学作用力固定在大颗粒或者大纤维表面。

大颗粒或者大纤维与小颗粒或者小纤维之间的界面通过对复合材料划分平行截面并在所有的截面内步长从 1 纳米开始逐步递增至截面周长在截面内寻找曲线与割线比例大于 1.5 的割线与曲线的相交点并选择特定区域内比例最大者所确定的相交点为该区域内大尺寸材料与小尺寸材料的界点，将相邻的截面通过选定其中一个截面并以一定步长在截面内运动并将每一个步长点与相邻截面上的距离最短点连接从而将两个截面复合，重复该步骤直至所有截面复合为三维图形，其中所有界点即为大尺寸材料与小

尺寸材料的界面点，个别大尺寸材料与小尺寸材料相交界面的界面点不能通过上述方法确定时可以利用上述方法确定的相邻界面点中值插入的方法获得。

所述的小颗粒或小纤维上距小颗粒或小纤维与大颗粒或大纤维相交平面最远点与小颗粒或小纤维与大颗粒或大纤维相交平面上任意两点的夹角大于 90 度的小颗粒或小纤维比例小于 1%；小颗粒或小纤维覆盖基材的面积介于 1%~100%之间；且小颗粒或者小纤维与大颗粒或者大纤维间的平均尺寸大小至少相差 1 倍。

所述的大颗粒或大纤维以及所述的小颗粒或小纤维为实心、中空、多孔或者泡沫结构，它们或是同种材料或是不同种材料。

本发明的第二目的技术方案是：

一种分级结构材料的制备方法，其特征在于它是通过在流体态环境中在大颗粒或大纤维表面通过物理效应和/或化学反应沉积小颗粒或小纤维而制得，所述的流体态是指具有流动能力的物质状态，包括气态、液态、玻璃态、等离子体态、超临界流体态。流动态中可包含相对主流动态高密度的物质，如固态颗粒、液态颗粒等。

所述的分级结构材料的原料或者全部流体化或者部分流体化后通过物理效应和/或化学反应转化为具有分级结构的分级结构材料。

本发明的第三目的解决方案为：

一种分级结构材料以颗粒、纤维、薄膜、布块或块体结构用作功能材料。用作功能材料的分级结构材料具有分离、防护、抗菌、防臭、催化、传感、装饰、结构支撑、生物相容、存储、可控释放、导电、修复、保健、智能响应、芳香、粘合中的一种或者多种功能。分级结构材料在所使用材料中的比例介于 1%~100%。

本发明的有益效果：

克服了包括纳米材料在内的超细材料发展上的一些缺陷，将微观与宏观结构材料进行有机的结合，充分利用超细材料的优良性能如高的比表面积等及宏观体材料的性能如强度高、易处理等，将其应用于物质的分离、

有害物质的防护、反应催化、传感检测、装饰、结构支撑、生物相容等领域具有制备方便，成本低，性价比高的优点，可大大降低功能材料的制造成本，充分发挥超细材料和宏观体材料的特性。

附图说明

图 1 是本发明的大颗粒上沉积小颗粒的分级结构示意图。

图 2 是本发明的大颗粒上沉积小纤维的分级结构示意图。

图 3 是本发明的大纤维上沉积小颗粒的分级结构示意图。

图 4 是本发明的大纤维上沉积小纤维的分级结构示意图。

图 5 是本发明的大尺寸材料与小尺寸材料的界点示意图。

图 6 是本发明的分级结构材料截面上的曲线 a 及割线 b 的示意图。

图 5 中：小尺寸材料颗粒 A 表面上距离大尺寸材料表面最远处与小尺寸材料与大尺寸材料相交面上两点的夹角等于 90 度。小尺寸材料颗粒 B 表面上距离大尺寸材料表面最远处与小尺寸材料与大尺寸材料相交面上两点的夹角大于 90 度。小尺寸材料颗粒 C 表面上距离大尺寸材料表面最远处与小尺寸材料与大尺寸材料相交面上两点的夹角小于 90 度。颗粒 A 与颗粒 C 为本发明分级结构材料中的小尺寸材料。a 表示大尺寸材料的表面，b 表示小尺寸材料的表面，c 表示大尺寸材料与小尺寸材料的界点。

具体实施方式

下面结合附图和实施例对本发明作进一步的说明。

如图 1~6 所示。

一种分级结构材料，在该材料中存在尺寸范围不同的两种或者两种以上分级结构：一种是尺寸范围介于微米与厘米范围的大颗粒或者纤维；另一种是尺寸范围介于数纳米至数十微米的小的颗粒或者纤维。纤维材料的尺寸是指其直径的尺寸大小。小尺寸结构材料通过物理或者化学作用力有序或者无序地固定在大尺寸结构材料的非平整表面上从而构成具有分级结构的颗粒或者纤维。所述的小颗粒或小纤维上距小颗粒或小纤维与大颗粒

或大纤维相交平面最远点与小颗粒或小纤维与大颗粒或大纤维相交平面上任意两点的夹角大于 90 度的小颗粒或小纤维比例小于 1%。小尺寸材料覆盖大尺寸材料的覆盖面积介于 1%~100%之间,且小颗粒或者小纤维与大颗粒或者大纤维间的平均尺寸大小至少相差 1 倍。如图 1~4 所示。

所述的分级结构材料中的颗粒或者纤维可以呈现为实心、中空、多孔或者泡沫状。分级结构材料的小尺寸材料与大尺寸材料可以是同种材料也可以不同材料,可以是一种成分也可以包含超过一种成分的多种成分。分级结构材料以颗粒、纤维、薄膜、块体而得到应用。

本实施例的分级结构材料是通过在大尺寸材料表面通过物理效应和/或化学反应沉积小尺寸的材料而获得。具体实施时还可通过在流体态环境中利用物理效应和/或化学反应将流体态材料转化为具有分级结构的分级结构材料。流体态是指具有流动能力的物质状态,包括气态、液态、玻璃态、等离子体态、超临界流体态。流动态中可包含相对主流动态高密度的物质,如液体中固态颗粒、气体中液态颗粒等。

本实施例的分级结构材料可作为功能材料使用。当作为功能材料时分级结构材料具有分离、防护、抗菌、防臭、催化、传感、装饰、结构支撑、生物相容、存储、可控释放、导电、修复、保健、智能响应、芳香、粘合等功能中的一种或者多种功能。分级结构材料在所使用材料中所占比例介于 1%~100%。

具体实施例 1:

取数十微米中空玻璃球浸泡入 1M 的三氯化铁溶液中约 5 分钟,取出后干燥,并置于管式反应炉内,通入一定比例的乙炔、氮气、氢气,在 1000 摄氏度反应约 2 小时后得到在中空玻璃表面覆盖有直径约 10 纳米的中空碳纳米管的分级结构材料。该材料可作为导电材料而用于传感或者作为结构支撑及存储材料而用于电池电极。

具体实施例 2:

将温度控制在 60 摄氏度的质量/体积比为 10%的醋酸锌及 1%明胶水溶液通过超声喷雾技术向下喷洒,而其下方温度控制在 120 度的二氧化碳气

体向上运动, 收集沉积的颗粒得到小尺寸约数十纳米的碳酸锌颗粒覆盖的大尺寸约数十至数百微米的明胶颗粒的分级结构材料。该材料可作为具有促进细胞生长功能而用于医用创可贴。

具体实施例 3:

将 6g 平均粒径 50 微米的锌微球加入 200 毫升蒸馏水中并进行搅拌, 然后加入 40 毫升 0.5M 的硝酸锌及 5M 的氢氧化钠溶液, 在高压反应釜中 180 度反应 1 小时后冷却、过滤、清洗、干燥得到数十微米锌微球表面覆盖有直径 100 至 300 纳米的杆状氧化锌颗粒所组成的分级结构材料。该分级结构材料可以利用其半导体性能而应用于气体传感装置。

具体实施例 4:

将质量百分比为 5% 的乙酰丙酮铁 10% 聚丙烯腈 N, N-二甲基甲酰胺溶液通过湿纺获得平均直径为 50 微米左右的聚丙烯腈纤维。然后将该纤维在 250 摄氏度于空气中处理 3 小时, 然后在氩气中以 5 度/min 的速度升温至 500 摄氏度, 然后在 $H_2/Ar=1:3$ 的氢气与氩气混合气体中反应 4 小时将三价铁还原成铁元素后, 在氩气中以 5 度/min 的速度升温至 1100 摄氏度并在 1100 摄氏度保持半小时以使聚丙烯腈碳化后在氩气保护下降温至 700 度, 然后在 700 摄氏度氩气以 600 毫升/min 的速度通过液态正己烷并携带正己烷气体与上述碳化的纤维反应 20 分钟, 然后在氩气保护下冷却至室温, 得到基于直径为数十微米聚丙烯腈的碳纤维为大纤维, 直径为 10 纳米左右碳纳米管为小纤维的分级结构材料, 该材料可以利用其导电功能及存储功能而用作电池电极材料。

具体实施例 5:

将摩尔比正硅酸乙酯: 乙醇: 水: 氯化氢: 十六烷基三甲基溴化铵为 1:22:5:0.004:0.15 的混合物在 60 摄氏度搅拌反应一个半小时后以 2.5 个大气压下进行雾化, 雾化颗粒通过一个 400 摄氏度的反应、干燥区后以温度控制在 80 摄氏度的过滤器收集, 得到数十纳米大颗粒上覆盖有数纳米气泡颗粒的分级结构材料。该材料可以用作催化功能材料。

具体实施例 6:

将质量百分比为 5%的乙酰丙酮铁的 10%聚乙烯醇水溶液通过湿纺获得平均直径为 50 微米左右的聚乙烯醇纤维。将该纤维置于质量百分比为 25%的草酸乙醇溶液中浸泡并在高温处理得到由磁性材料 γ -氧化铁组成的数十微米直径的大纤维上覆盖有数十至数百纳米的小纤维的分级结构材料。该材料可以应用于磁记录及磁分离领域。

具体实施例 7:

将质量百分比为 2%的三氯化铁、3%的二氯化铁的 5%聚乙烯醇水溶液 30 毫升与 100 毫升甲基硅油混合后, 超声分散, 并在零下 20 摄氏度冷冻 2 小时后取出解冻, 然后再冷冻再解冻, 重复 5 次后, 过滤、清洗得到数十至数百微米的聚乙烯醇颗粒。将该聚乙烯醇颗粒置于 2 摩尔/升的氨水中反应 2 天后过滤、清洗、干燥得到由数十微米至数百微米聚乙烯醇表面覆盖有数纳米至数十纳米的磁性四氧化三铁纳米纤维构成的分级结构材料。该材料可以用于磁性流体领域。

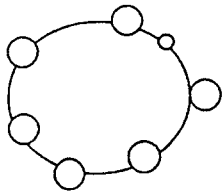


图 1

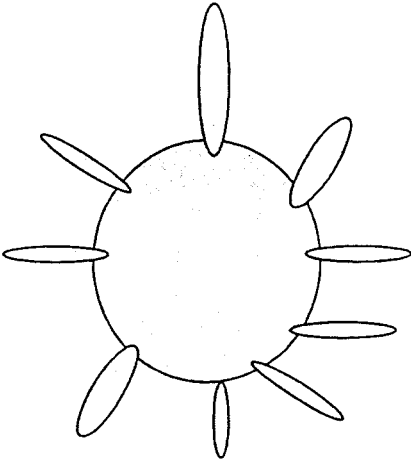


图 2

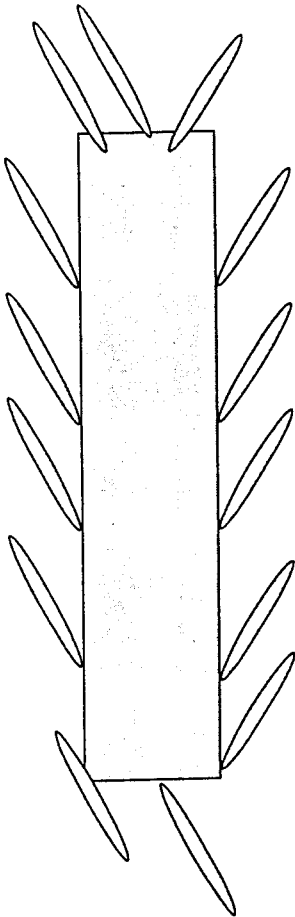


图 3

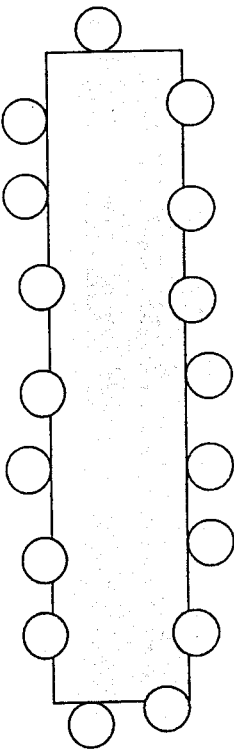


图 4

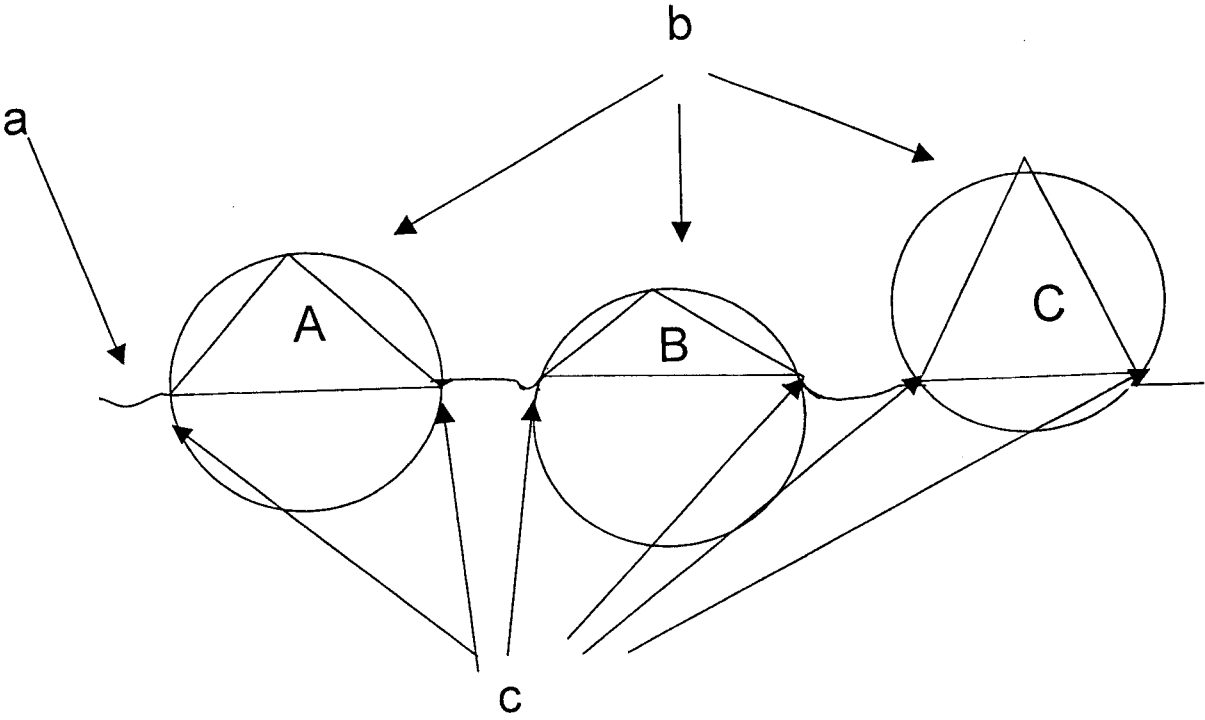


图 5

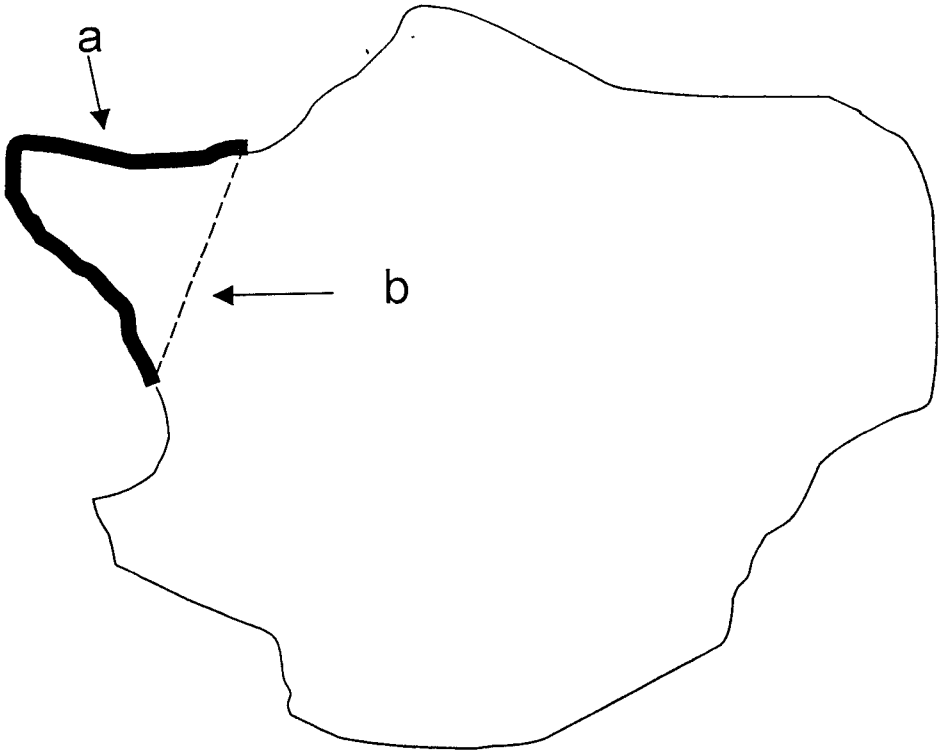


图 6