

[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 200410089449.6

[51] Int. Cl.

C08J 3/28 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08L 5/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1328305C

[22] 申请日 2004.12.13

[21] 申请号 200410089449.6

[73] 专利权人 中国科学院上海应用物理研究所  
地址 201800 上海市嘉定区嘉罗公路 2019 号

[72] 发明人 吴国忠 陈水平 龙德武

[56] 参考文献

CN1266922A 2000.9.20

CN1127758A 1996.7.31

壳聚糖超细微粉的制备及其微观形态结构变化的研究 杜少琴,光谱实验室,第 21 卷第 4 期 2004

审查员 苏玉峰

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司  
代理人 薛琦

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

[54] 发明名称

一种壳聚糖超细粉末及其制备方法

[57] 摘要

一种壳聚糖超细粉末的制备方法,其是先将壳聚糖用放射线进行辐照、然后再进行气流粉碎,其中,该放射线的辐照剂量至少为 50K Gy,该气流粉碎过程中的空气压力至少为 6.0 公斤/平方厘米。该制备方法具有成本低、不产生三废、不污染环境,所制得的壳聚糖超细粉末用途广泛、粒径可控等特点。

1、一种壳聚糖超细粉末的制备方法，其特征在于先将壳聚糖用放射线进行辐照、然后再进行气流粉碎，其中，该放射线的辐照剂量至少为 50KGy，该气流粉碎过程中的空气压力至少为 6.0 公斤/平方厘米。

2、根据权利要求 1 所述的壳聚糖超细粉末的制备方法，其特征在于该放射线为  $\gamma$ -射线或电子束。

3、根据权利要求 2 所述的壳聚糖超细粉末的制备方法，其特征在于该  $\gamma$ -射线的射线源为  $^{60}\text{Co}$  或  $^{137}\text{Cs}$  源。

4、根据权利要求 1 所述的壳聚糖超细粉末的制备方法，其特征在于该空气压力为 6.0~10.0 公斤/平方厘米。

5、根据权利要求 1-4 任一项所述的壳聚糖超细粉末的制备方法，其特征在于在真空、空气或惰性气体存在下辐照壳聚糖。

6、根据权利要求 1-4 任一项所述的制备方法制得的壳聚糖超细粉末。

7、根据权利要求 6 所述的壳聚糖超细粉末，其特征在于该壳聚糖超细粉末的粒径分布范围为 0.1-25  $\mu\text{m}$ 。

## 一种壳聚糖超细粉末及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种壳聚糖粉末及其制备方法，特别涉及一种壳聚糖超细粉末及其制备方法。

### 背景技术

壳聚糖由于具有良好的生物相容性以及抗菌、抗病毒特性，近年来在医药保健、食品保鲜、农业、化妆品等领域具有广泛的应用前景。然而壳聚糖不溶于水，而必须溶解在醋酸、盐酸等酸性稀溶液，在很大程度上限制了它的应用。如果壳聚糖粉末的粒径足够小，则可以直接添加到食品、化妆品、动物饲料等物质中，使壳聚糖的特性得到发挥。壳聚糖超细粉末也可以作为药物载体以及织物纤维的抗菌材料。因此，壳聚糖超细粉末的高效制备是拓宽壳聚糖应用领域的重要途径之一。

壳聚糖粉末的生产工艺通常是把蟹、虾壳等脱蛋白、脱钙，再经脱乙酰化制成壳聚糖。在甲壳阶段粉碎或者在壳聚糖阶段粉碎都可以，用这些方法所得到的粉末，其粒径大，形状不一。即使采用先进的气流粉碎法，通常也只能将壳聚糖粉碎成 100-120 目左右的粉末。另一种方法是将壳聚糖溶解于酸中，过滤除去溶液中不溶性部分，然后向壳聚糖溶液中添加丙酮等有机溶剂，使壳聚糖沉淀出来，再进行干燥、粉碎；或者将壳聚糖的酸溶液直接进行喷雾干燥。用这种方法得到的壳聚糖粉末粒径较细，但是工艺繁琐，而且

使用丙酮等有机溶剂，污染环境，得到的产品中容易残留丙酮。还有一种方法是向壳聚糖的酸溶液中加入碱，使壳聚糖沉淀出来，用去离子水洗涤，减压或热风干燥，然后粉碎得到壳聚糖粉末。在该方法中，溶解壳聚糖所用的过量酸不能完全除去，对设备有腐蚀作用；用碱沉淀壳聚糖时，用去离子水洗涤困难；干燥时能耗大。

### 发明内容

本发明的目的是为了解决上述问题，提供一种壳聚糖超细粉末的物理制备方法。

该壳聚糖超细粉末的制备方法为先将壳聚糖用放射线进行辐照、然后再进行气流粉碎，其中，所说放射线的辐照剂量至少为 50K Gy，气流粉碎过程中的空气压力至少为 6.0 公斤/平方厘米。

其中，该放射线为  $\gamma$ -射线或电子束。

该  $\gamma$ -射线的射线源一般为  $^{60}\text{Co}$  或  $^{137}\text{Cs}$  源。

所说放射线的辐照剂量较佳的为 50-300K Gy。

较佳地，上述气流粉碎过程中的空气压力为 6.0~10.0 公斤/平方厘米。

本发明的方法可在真空、空气或惰性气体存在下辐照壳聚糖。

本发明的另一目的是提供应用上述方法制得的壳聚糖超细粉末。

该壳聚糖超细粉末的粒径分布范围为 0.1-25  $\mu\text{m}$ 。

本发明的积极进步效果在于：本发明完全采用物理方法，在制备壳聚糖超细粉末过程中不需要任何化学试剂，成本低、不产生三废，不污染环境，能获得包括在食品和医药在内有广泛用途的壳聚糖超细粉末，而且壳聚糖超细粉末的粒径可控。

### 附图说明

图 1 为本发明一实施例制得的壳聚糖超细粉末的 SEM 图；  
图 2 为本发明另一实施例制得的壳聚糖超细粉末的 SEM 图；  
图 3 为本发明又一实施例制得的壳聚糖超细粉末的 SEM 图；  
图 4 为本发明再一实施例制得的壳聚糖超细粉末的 SEM 图；  
图 5 为本发明另一实施例制得的壳聚糖超细粉末的 SEM 图；  
图 6 是原料壳聚糖和本发明所制得的不同粒径大小的壳聚糖超细粉末的红外光谱图。

### 具体实施方式

#### 实施例 1

将 5 公斤壳聚糖（脱乙酰度 94%），在空气存在下用  $^{60}\text{Co}$  源进行辐照，辐照剂量 50K Gy，随后用气流粉碎机进行粉碎，空气压力为 8.5 公斤/平方厘米，得到微灰色的壳聚糖粉末。用激光散射粒度仪(成都精新测试设备公司的 JL11-88 型激光粒度分析仪)测得粉末粒径为 15-25 微米。将 0.01wt% 粉末分散于酒精，然后滴到载波片上干燥之后用电子扫描显微镜(SEM 放大 200 倍)测得粒径范围为 10-25 $\mu\text{m}$ ，见图 1。

#### 实施例 2

将 5 公斤壳聚糖（脱乙酰度 94%），在空气存在下用  $^{60}\text{Co}$  源进行辐照，辐照剂量 150K Gy，随后用气流粉碎机进行粉碎，空气压力为 6 公斤/平方厘米，得到浅黄色的壳聚糖粉末。用激光散射粒度仪测得粉末粒径为 8-15 微米。将 0.01wt% 粉末分散于酒精，然后滴到载波片上干燥之后用电子扫描显微镜(SEM 放大 500 倍)测得粒径范围为 5-10 $\mu\text{m}$ ，见图 2。

#### 实施例 3

将 10 公斤壳聚糖（脱乙酰度 94%），在空气存在下用  $^{60}\text{Co}$  源进行辐照，辐照剂量 300K Gy，随后用气流粉碎机进行粉碎，空气压力为 8 公斤/平方厘米，得到浅黄色的壳聚糖粉末。用激光散射粒度仪测得粉末粒径为 5-10 微米。将 0.01wt% 粉末分散于酒精，然后滴到载波片上干燥之后用电子扫描显

显微镜(SEM 放大 5000 倍)测定得粒径范围为 2-5 $\mu\text{m}$ 。与实施例 1 和 2 相比, 粒径明显变小, 而且形状很不规则, 见图 3。

#### 实施例 4

将 5 公斤壳聚糖(脱乙酰度 76%), 在空气存在下用  $^{137}\text{Cs}$  源进行辐照, 辐照剂量 200KGy, 随后用气流粉碎机进行粉碎, 空气压力为 10 公斤/平方厘米。得到浅黄色的壳聚糖粉末。用激光散射粒度仪测得粉末粒径为 5-8 微米。将 0.01wt%粉末分散于酒精, 然后滴到载波片上干燥之后用电子扫描显微镜(SEM 放大 10000 倍)测定得粒径范围为 100-300nm ( $<1\mu\text{m}$ )。与实施例 1-3 相比, 粒径更小。这可能是因为壳聚糖脱乙酰度低, 更容易被粉碎, 见图 4。

#### 实施例 5

将 10 公斤壳聚糖(脱乙酰度 76%), 在空气存在下用加速器 (2.5MeV) 进行扫描式辐照, 辐照剂量 250KGy, 随后用气流粉碎机进行粉碎, 空气压力为 9 公斤/平方厘米。得到浅黄色壳聚糖粉末。用激光散射粒度仪测得粉末粒径为 10-15 微米。将 0.01wt%粉末分散于酒精, 然后滴到载波片上干燥之后用电子扫描显微镜(SEM 放大 500 倍)测得粒径范围为 0.2-1.0  $\mu\text{m}$ , 见图 5。

#### 实施例 6 (对照组)

将没有经过射线辐照的 5 公斤壳聚糖(脱乙酰度 94%) 粉末(约 80 目) 直接进行气流粉碎, 空气压力为 8.5 公斤/平方厘米, 发现粉末粒径基本没有变化。

#### 实施例 7

将实施例 1-3 得到的壳聚糖超细粉末用 KBr 压片后用傅立叶红外光谱仪在室温下进行测试, 测试结果表明用本发明方法生产的壳聚糖超细粉末的化学结构保持不变, 即射线辐照和气流粉碎工艺对壳聚糖的化学结构(尤其是氨基含量) 不产生破坏作用, 见图 6。

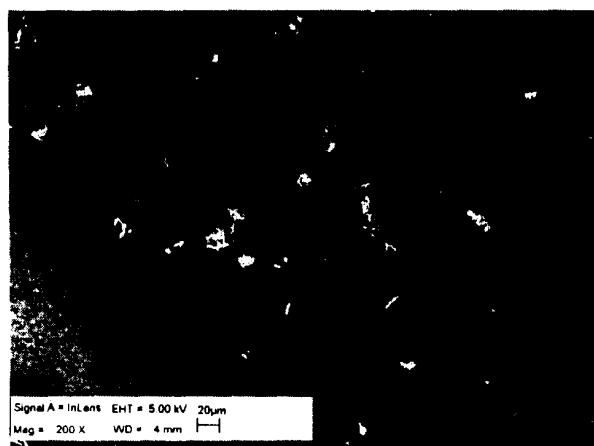


图 1

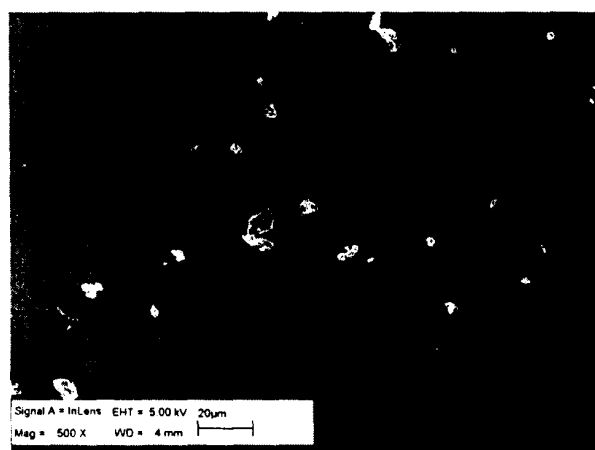


图 2

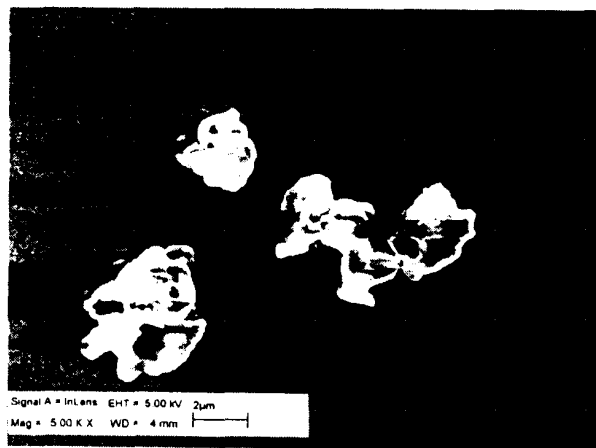


图 3

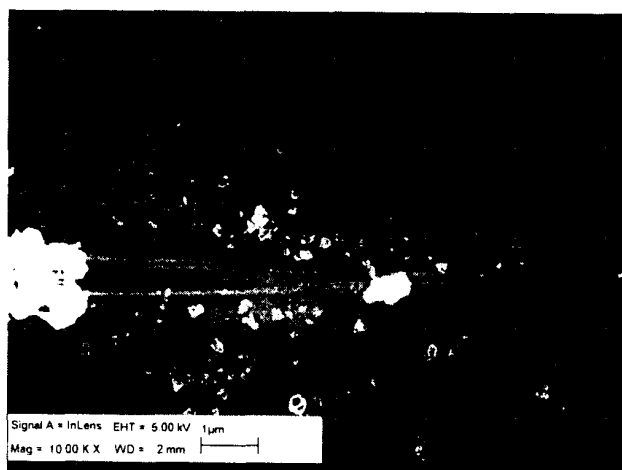


图 4



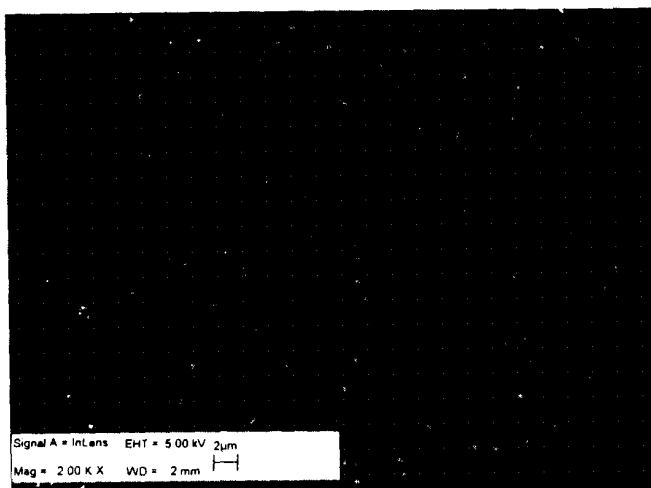


图 5

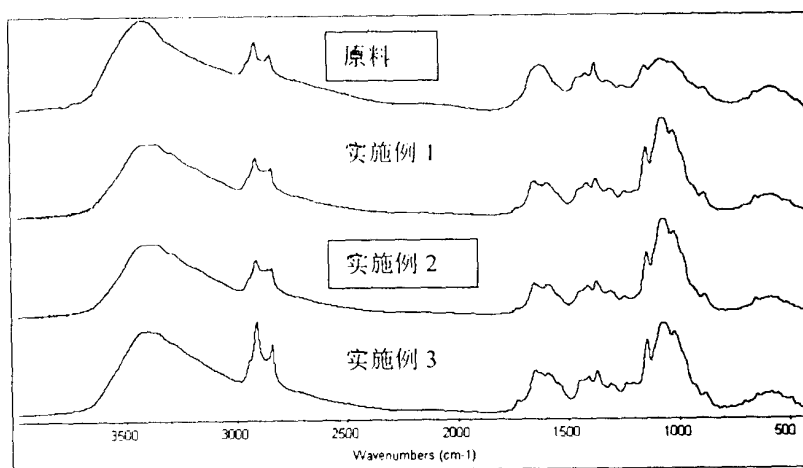


图 6