



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102132700 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 27

(21) 申请号 201110009757. 3

A01P 1/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 01. 18

(71) 申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市鼓楼区汉口路
22 号

(72) 发明人 王英 王建强 储升 孔飞
骆磊磊 邹志刚

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所
(普通合伙) 32204

代理人 柏尚春

(51) Int. Cl.

A01N 35/10 (2006. 01)

A01N 25/08 (2006. 01)

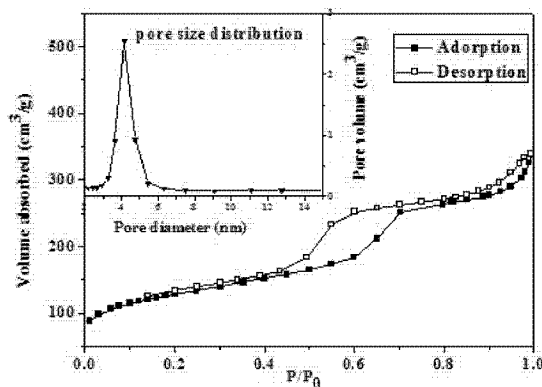
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料及其制备方法。该双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料经氮气吸附 / 脱附等温线测定的孔径为 2-7nm, 比表面积为 230-395m²/g。该制备方法为首先制备含有活性氯基基团的介孔氧化硅; 再将功能化介孔氧化硅充分分散在甲苯中, 回流条件下加入经胺与醛缩合所得到的 FPMBA, 然后经冷却、抽滤、洗涤、干燥, 得到双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料。本发明制备的孔内双西弗碱功能化的介孔氧化硅具有规整的一维孔道结构, 比表面积大, 具有较大的孔径, 实现抗菌材料的孔内自组装。由于首先采用在溶胶 / 凝胶体系中利用硅烷化试剂和正硅酸乙酯原位共缩合进行合成, 孔表面的氯基量是可控的, 因而实现了有机西弗碱固载量的可控性。



1. 一种双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料,其特征在于:所述的双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料经氮气吸附/脱附等温线测定的孔径为2-7nm,比表面积为230-395 m²/g。

2. 一种制备权利要求1所述的双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 室温下将非离子表面活性剂P123溶于盐酸的水溶液中,搅拌至澄清,得清液;

(2) 40℃水浴,在步骤(1)所得的清液中加入无机硅源正硅酸乙酯,继续搅拌1~3h,使其部分水解,得溶液体系;

(3) 向步骤(2)的溶液体系中逐滴加入有机硅烷化试剂,水浴下保持温度40℃,搅拌24h,将无机硅源和有机硅源充分水解,得溶液;

(4) 将步骤(3)所得到的溶液转入到具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,放置在100℃烘箱中,老化24h,然后经冷却、过滤、洗涤、干燥,再经过抽提去除表面活性剂得到含有活性氯基基团的介孔氧化硅;

(5) 氮气保护下,将步骤(4)得到的具有活性氯基基团的介孔氧化硅材料分散在甲苯中,控温110℃,加热回流将其充分混合均匀,得混合溶液;

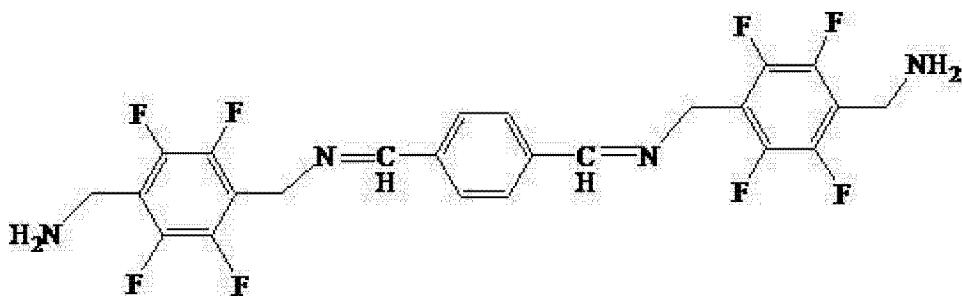
(6) 将双西弗碱有机分子加入到步骤(5)中的混合溶液中,控温110℃,加热回流24h后,经冷却、抽滤、洗涤,干燥得到双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料;其中,双西弗碱有机分子与有机硅烷化试剂摩尔比范围为1:0.2~20;

所述的有机硅烷化试剂的通式为:ClC_nH_{2n}-Si(OC_mH_{2m+1})₃,式中n为1~4,m为1~4;有机硅烷化试剂与无机硅源正硅酸乙酯的摩尔比为1:1~20。

3. 根据权利要求2所述的制备双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料的方法,其特征在于:步骤(4)中,抽提去除表面活性剂所采用的试剂为乙醇的盐酸、醋酸溶液。

4. 根据权利要求2所述的制备双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料的方法,其特征在于:步骤(6)中,所述的双西弗碱有机分子与有机硅烷化试剂摩尔比为1:1。

5. 根据权利要求2所述的制备双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料的方法,其特征在于:步骤(6)中,所述的双西弗碱有机分子的结构式为:



6. 根据权利要求2所述的制备双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料的方法,其特征在于:步骤(6)中,所述的双西弗碱有机分子是通过以下方法制得:

在氮气保护下,按照摩尔比为1:1将2,3,5,6-四氟对苯二甲胺和对苯二甲醛投入到具有少量乙酸的乙醇溶液中,室温下搅拌24h,经抽滤、洗涤、干燥即可。

一种双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含双西弗碱的抗菌材料,具体涉及一种双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着工业科技的快速发展和人口的增加,各种环境污染物以及有害病菌、有毒的杀虫剂严重威胁着人类健康并破坏了人类的生存环境,许多研究者开始积极采取措施有效地降低这种危害。开发具有抗菌活性的材料,广泛地应用在生物医药产品、包装材料以及作为空气净化的过滤器能够保护我们的生态环境,因此对这类新型材料的研究越来越被人们关注。

[0003] 迄今为止,最常用的获得抗菌活性材料的方法是通过将一些具有杀菌性质的离子或者分子采用物理包埋的方法固定在基体材料上获得抗菌材料。但是这种制备抗菌材料的方法需要抗菌活性分子的量很高,因此大大增加了制备材料的成本,而且在使用过程中由于简单的物理吸附连接方式,使得抗菌分子容易从基体材料上脱除出来,从而使得抗菌材料大大降低了抗菌活性,同时可能会排入到环境中造成新的污染。为了能够有效的避免上述情况的发生,越来越多的研究者开始改进这种方法,采用化学方法通过共价键牢固地将抗菌活性分子固定在材料的表面将两者形成整体制备了新型的稳定的抗菌材料,在抗菌测试中表现出很好的抗菌活性。那么,对于抗菌材料的基体材料的选择,常见的有高聚物、塑料、纳米粒子、衣物纤维等。但是通过采用这些材料作为基体材料获得的抗菌材料一般抗菌分子在材料的外表面,容易受到环境的干扰而破坏掉结构丧失抗菌活性。为了能够尽量避免这种问题的发生,在抗菌分子周围采用类似于胶囊结构无机材料包裹形成很好的保护层,因此多孔材料作为基体材料是一个很好的选择。

[0004] 介孔氧化硅作为多孔材料的一种,由于其制备方法相对简单,高度有序的孔道结构特征,具有较大的孔道空间,使得有机分子或者其它功能分子能够自由地进入,因此介孔氧化硅是获得功能材料的优良载体;而将具有良好抗菌活性 F 元素引入到西弗碱结构中可望得到具有高抗菌活性的结构分子。这种复合的介孔材料用于抗菌活性的研究还未见报道。

发明内容

[0005] 发明目的:针对现有技术中存在的不足,本发明的目的是提供一种双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料,使其成为具有抑制存活率高,结构稳定性高等特性的抗菌材料。本发明的另一目的是提供上述材料的制备方法。

[0006] 技术方案:为了实现上述发明目的,本发明采用的技术方案为:

一种双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料,经氮气吸附/脱附等温线测定的孔径为 2-7nm,比表面积为 230-395 m²/g。

[0007] 一种制备双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料的方法:首先将表面活性剂、少

量水、少量盐酸均匀混合,加入无机硅源正硅酸乙酯和有机硅烷化试剂,水浴条件下搅拌均匀,然后经过老化、冷却、过滤、洗涤、干燥和表面活性剂抽提得到含有活性氯基基团的介孔氧化硅;再次将上述所得到的功能化介孔氧化硅充分分散在甲苯中,回流条件下加入经胺与醛缩合所得到的双西弗碱有机分子(FPMBA),然后经冷却、抽滤、洗涤、干燥,得到双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料。具体操作包括以下各步骤:

(1) 室温下,将非离子表面活性剂 P123 溶于盐酸的水溶液中,搅拌至澄清,得清液;

(2) 水浴 40℃,在步骤(1)的清液中加入无机硅源正硅酸乙酯,继续搅拌 1~3h 后,使其部分水解,得溶液体系;

(3) 向步骤(2)溶液体系中逐滴加入有机硅烷化试剂,水浴 40℃,搅拌 24h,将无机硅源和有机硅源充分水解;

(4) 将步骤(3)所得到的溶液转入到具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,放置在 100℃烘箱中,老化 24h,然后经冷却、过滤、洗涤、干燥,再经过抽提去除表面活性剂得到含有活性氯基基团的介孔氧化硅;

(5) 将步骤(5)得到的含有活性氯基基团的介孔氧化硅材料分散在甲苯中,控温 110℃,通过加热回流将其充分混合均匀,得混合溶液。

[0008] (6) 将 FPMBA 加入到步骤(5)中的混合溶液中,控温 110℃,加热回流 24h 后,经冷却、抽滤、洗涤,干燥得到双西弗碱功能化的介孔氧化硅抗菌材料;其中, FPMBA 与有机硅烷化试剂摩尔比为 1:0.2~20。

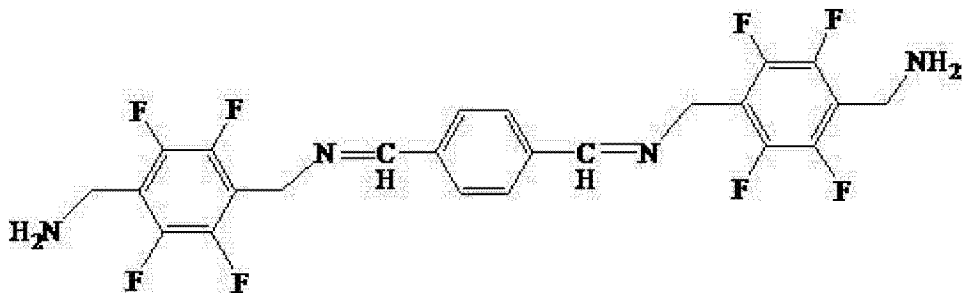
[0009] 所述的有机硅烷化试剂的通式为: $\text{ClC}_n\text{H}_{2n}-\text{Si}(\text{OC}_m\text{H}_{2m+1})_3$, 式中 n 为 1~4, m 为 1~4;有机硅烷化试剂与无机硅源正硅酸乙酯的摩尔比为 1:1~20。

[0010] 步骤(4)中,抽提去除表面活性剂所采用的试剂为乙醇的盐酸、醋酸溶液。

[0011] 步骤(6)中,优选, FPMBA 与有机硅烷化试剂摩尔比为 1:1。

[0012] 步骤(6)中, FPMBA 是通过以下方法制备:在氮气保护下,按照摩尔比为 1:1 将 2,3,5,6-四氟对苯甲二胺和对苯二甲醛投入到具有少量乙酸的乙醇溶液中,室温下搅拌 24h,经抽滤、洗涤、干燥得到。具有少量乙酸的乙醇溶液为 25ml 乙醇中滴入 2-3 滴乙酸。

[0013] 所述的双西弗碱有机分子的结构式为:



[0014] 有益效果:本发明制备的孔内双西弗碱功能化的介孔氧化硅具有规整的一维孔道结构,比表面积大,具有较大的孔径,实现抗菌材料的孔内自组装。由于首先采用在溶胶/凝胶体系中利用硅烷化试剂和正硅酸乙酯原位共缩合进行合成,孔表面的氯基量是可控的,因而实现了有机西弗碱固载量的可控性。本发明不仅在抗菌领域,而且在纳米荧光传感器件、生物分子载体等方面有着广阔的应用前景。

附图说明

[0015] 图 1 是实施例 2 的功能材料 FPMB A-10-SBA 的氮气吸附 / 脱附等温线以及孔径分布图。

[0016] 图 2 是实施例 3 的功能材料 FPMB A-15-SBA 的氮气吸附 / 脱附等温线以及孔径分布图。

[0017] 图 3 是实施例 4 的功能材料 FPMB A-20-SBA 的氮气吸附 / 脱附等温线以及孔径分布图。

[0018] 图 4 是实施例 5 的功能材料 FPMB A-5-SBA 的氮气吸附 / 脱附等温线以及孔径分布图。

具体实施方式

[0019] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的解释。

[0020] 样品的抗菌活性以金黄色葡萄球菌的菌种的杀灭率为准进行计算。

[0021] 金黄色葡萄球菌验证其抗菌性 : 采用平板计数法获得菌种杀灭率, 根据微生物在固体培养基上所形成的单个菌落, 即是由一个单细胞繁殖而成这一培养特征而涉及的技术方法, 即一个菌落代表一个单细胞。

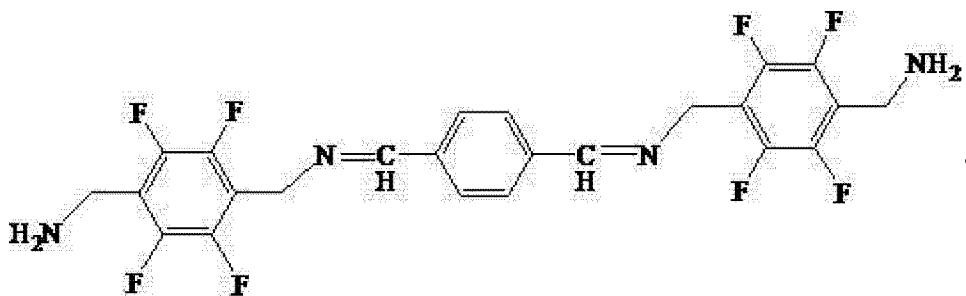
[0022] 氮气吸附 / 脱附等温线测定, 对于比表面积的测定采用 BET 方法, 孔径分布采用 BJH 模型计算。

[0023] 其他未作详细说明的操作或药品均为常规操作或常规选择的药品。

[0024] 实施例 1

FPMB A 的制备 : 在氮气保护下, 按照摩尔比为 1:1 将 2, 3, 5, 6- 四氟对苯甲二胺和对苯二甲醛投入到具有少量乙酸的乙醇溶液中, 室温下搅拌 24h, 经抽滤、洗涤、干燥得到。具有少量乙酸的乙醇溶液为 25ml 乙醇中滴入 2-3 滴乙酸。

[0025] 制得的双西弗碱有机分子的结构式为 :



[0026] 实施例 2

将 2g 非离子表面活性剂 P123 溶于 15g 水和 60g 浓度为 2mol/L 的盐酸溶液中, 室温下, 2000r/min 搅拌 30min 至澄清, 将其放置于 40℃ 水浴条件下, 加入正硅酸乙酯 3.83g, 预水解 2h 后, 加入氯丙基 - 三乙氧基硅烷化试剂 0.49g (其与正硅酸乙酯摩尔比为 1:9), 40℃ 下搅拌 24h 后转入到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 放入 100℃ 烘箱中, 老化 24h, 经过过滤、用水洗涤、在空气中自然干燥, 最后在乙醇的盐酸溶液中抽提 24h 去除表面活性剂, 在室温下干燥, 得到含有氯基在总硅中比例为 10% 的介孔氧化硅 (SBA-C1-10%)。取 SBA-C1-10% 固体粉末 1g 分散在 50ml 的无水甲苯中, 氮气保护条件下搅拌成均相溶液。按照氯丙基 - 三乙氧基硅烷化试剂与有机功能分子的摩尔比为 1:1 条件下, 加入 1.03g 双西弗碱 (由实施例制备), 110℃, 回流条件下 24h, 经过滤并分别用无水甲苯、无水乙醇、无水乙

醚各 30ml 洗涤三次, 室温下干燥后得到双西弗碱功能化的介孔氧化硅 FPMBA-10-SBA。所得功能化材料经氮气吸附 / 脱附等温线测定孔径为 4.2nm, 比表面积为 290m²/g, 如附图 1 所示。经采用金黄色葡萄球菌验证其抗菌性, 抗菌活性为 86.0%。

[0027] 实施例 3

将 2g 非离子表面活性剂 P123 溶于 15g 水和 60g 浓度为 2mol/L 的盐酸溶液中, 室温下 2000r/min 搅拌 30min 至澄清, 将其放置于 40℃ 水浴条件下, 加入正硅酸乙酯 3.61g, 预水解 1h 后, 加入氯丙基 - 三乙氧基硅烷化试剂 0.74g (其与正硅酸乙酯摩尔比为 1:5.7), 40℃ 下搅拌 24h 后转入到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 放入 100℃ 烘箱中, 老化 24h, 经过过滤、用水洗涤、在空气中自然干燥, 最后在乙醇的盐酸溶液中抽提 24h 去除表面活性剂, 在室温下干燥, 得到含有氯基在总硅中比例为 15% 的介孔氧化硅 (SBA-Cl-15%)。取上述固体粉末 1g 分散在 50ml 的无水甲苯中, 氮气保护条件下 110℃ 搅拌回流成均相溶液。按照氯丙基 - 三乙氧基硅烷化试剂与有机功能分子的摩尔比为 1:1 条件下, 加入 1.54g 双西弗碱, 110℃ 回流条件下 24h, 经过滤并分别用无水甲苯、无水乙醇、无水乙醚各 30ml 洗涤三次, 室温下干燥后得到双西弗碱功能化的介孔氧化硅 FPMBA-15-SBA。所得功能化材料经氮气吸附 / 脱附等温线测定孔径为 3.7nm, 比表面积为 257m²/g, 如附图 2 所示。经采用金黄色葡萄球菌验证其抗菌性, 抗菌活性为 92.5%。

[0028] 实施例 4

将 2g 非离子表面活性剂 P123 溶于 15g 水和 60g 浓度为 2mol/L 的盐酸溶液中, 室温下搅拌 30min 至澄清, 将其放置于 40℃ 水浴条件下, 加入正硅酸乙酯 3.40g, 预水解 3h 后, 加入氯丙基 - 三乙氧基硅烷化试剂 0.98g (其与正硅酸乙酯摩尔比为 1:4), 40℃ 下搅拌 24h 后转入到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 放入 100℃ 烘箱中, 老化 24h, 经过过滤、洗涤、在空气中自然干燥, 最后在乙醇的盐酸溶液中抽提 24h 去除表面活性剂, 在室温下干燥, 得到含有氯基在总硅中比例为 20% 的介孔氧化硅 (SBA-Cl-20%)。取上述固体粉末 1g 分散在 50ml 的无水甲苯中, 氮气保护条件下搅拌成均相溶液。按照氯丙基 - 三乙氧基硅烷化试剂与有机功能分子的摩尔比为 1:1 条件下, 加入 2.06g 双西弗碱, 110℃ 回流条件下 24h, 经过滤并分别用无水甲苯、无水乙醇、无水乙醚各 30ml 洗涤三次, 室温下干燥后得到双西弗碱功能化的介孔氧化硅 FPMAB-20-SBA。所得功能化材料经氮气吸附 / 脱附等温线测定孔径为 2.1nm, 比表面积为 231m²/g, 如附图 3 所示。经采用金黄色葡萄球菌验证其抗菌性, 抗菌活性为 98.6%。

[0029] 实施例 5

将 2g 非离子表面活性剂 P123 溶于 15g 水和 60g 浓度为 2mol/L 的盐酸溶液中, 室温下搅拌 30min 至澄清, 将其放置于 40℃ 水浴条件下, 加入正硅酸乙酯 4.04g, 预水解 2h 后, 加入氯丙基 - 三乙氧基硅烷化试剂 0.25g (其与正硅酸乙酯摩尔比为 1:19), 40℃ 下搅拌 24h 后转入到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 放入 100℃ 烘箱中, 老化 24h, 经过过滤、洗涤、在空气中自然干燥, 最后在乙醇的盐酸溶液中抽提 24h 去除表面活性剂, 在室温下干燥, 得到含有氯基在总硅中比例为 5% 的介孔氧化硅 (SBA-Cl-5%)。取上述固体粉末 1g 分散在 50ml 的无水甲苯中, 氮气保护条件下搅拌成均相溶液。按照氯丙基 - 三乙氧基硅烷化试剂与有机功能分子的摩尔比为 1:1 条件下, 加入 0.51g 双西弗碱, 110℃ 回流条件下 24h, 经过滤并分别用无水甲苯、无水乙醇、无水乙醚各 30ml 洗涤三次, 室温下干燥后得到双西弗

碱功能化的介孔氧化硅 FPMB A-5-SBA。所得功能化材料经氮气吸附 / 脱附等温线测定孔径为 6.0nm, 比表面积为 $390\text{m}^2/\text{g}$, 如附图 4 所示。经采用金黄色葡萄球菌验证其抗菌性, 抗菌活性为 17.3%。

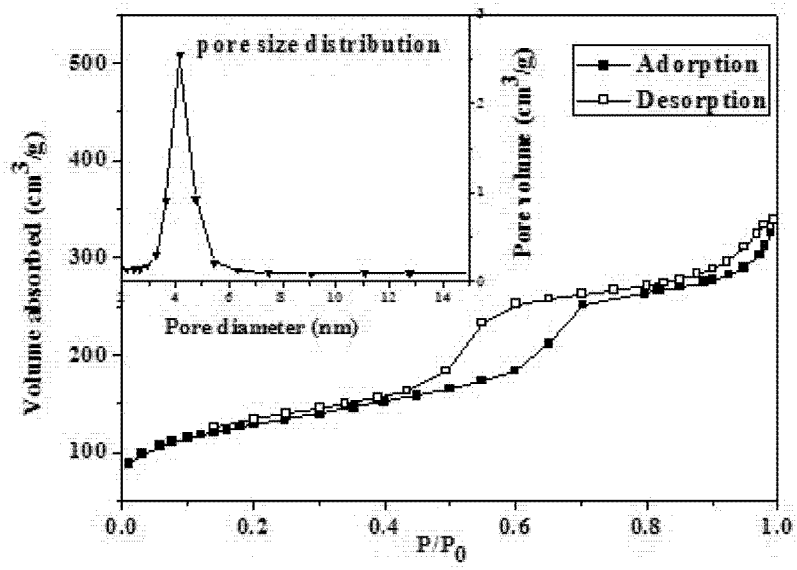


图 1

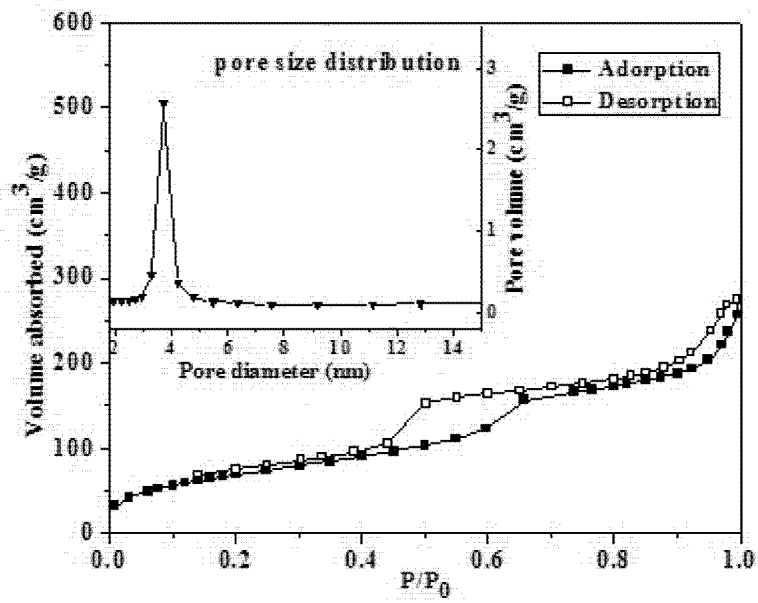


图 2

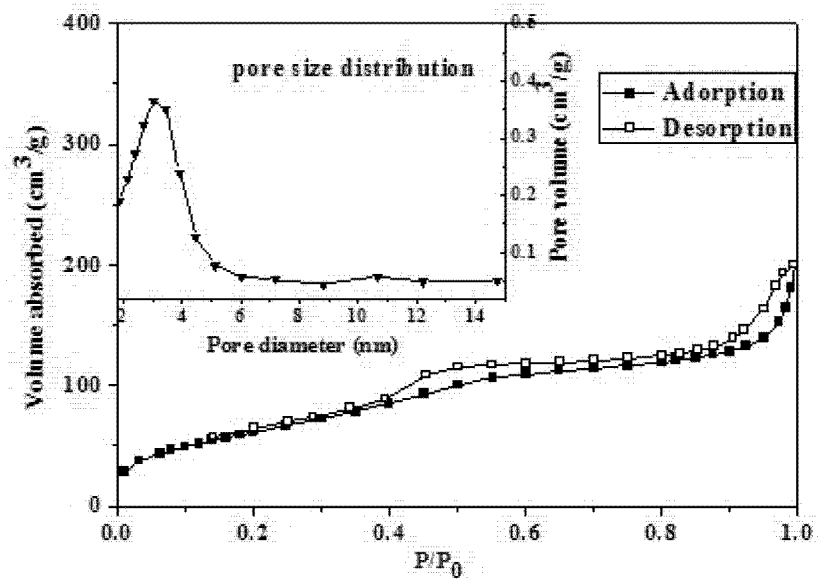


图 3

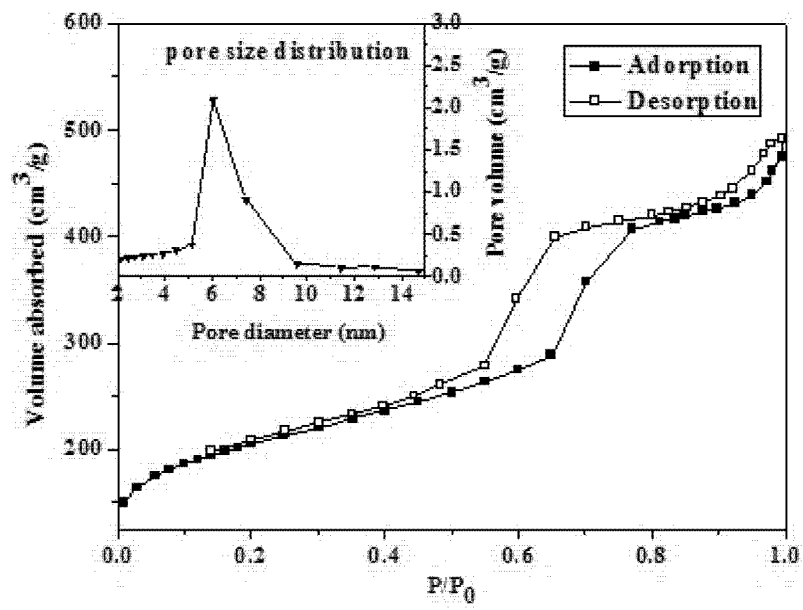


图 4