



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113683771 B

(45) 授权公告日 2022.06.14

(21) 申请号 202110779287.2

C08J 5/18 (2006.01)

(22) 申请日 2021.07.09

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

WO 2021021350 A2, 2021.02.04

申请公布号 CN 113683771 A

CN 106146770 A, 2016.11.23

(43) 申请公布日 2021.11.23

WO 2021096692 A1, 2021.05.20

(73) 专利权人 四川大学

CN 110229326 A, 2019.09.13

地址 四川省成都市一环路南一段24号

CN 107298873 A, 2017.10.27

(72) 发明人 李乙文 黄楚皓

审查员 项睿

(74) 专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务
所(普通合伙) 11350

专利代理师 汤东风

(51) Int. Cl.

C08G 65/44 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

C08L 71/10 (2006.01)

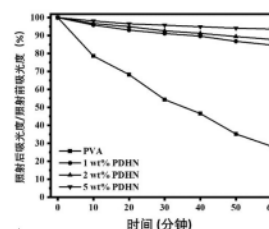
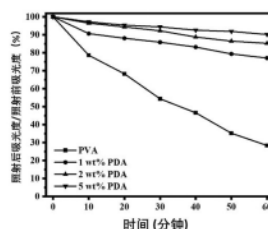
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

人造真菌黑色素材料的制备及紫外防护应用

(57) 摘要

一种人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法, 包括以下步骤: 在空气氛围下, 将黑色素前体溶于溶剂中, 调节pH值为3-4, 搅拌得A溶液; 将铜化合物催化剂溶于水, 配制的B溶液; 将A溶液于搅拌下在金属浴上加热升温, 搅拌下将B溶液加入A中, 混合均匀, 反应得反应液; 将反应液离心, 沉淀清洗超声分散后再次离心, 重复多次, 得到人造真菌黑色素纳米粒子; 将人造真菌黑色素纳米粒子在去离子水中分散保存。该方法副反应少, 成本低, 产率高, 操作简单工艺流程短, 可重复性好。可以通过调节反应条件和原料配比来调控纳米粒子的粒径, 粒径在60-700nm间。所得纳米粒子有较好紫外吸收的能力, 明显强于在紫外防护领域使用的聚多巴胺材料, 有望作为新的紫外防护添加剂。



1. 一种人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,包括以下步骤:
在空气氛围下,将黑色素前体溶于溶剂中,调节pH值为3-4,搅拌得A溶液;
将铜化合物催化剂溶于水中,配制的B溶液;
将A溶液于搅拌下在金属浴上加热升温,搅拌下将B溶液加入A中,混合均匀,反应得反应液;
将反应液离心,沉淀清洗超声分散后再次离心,重复多次,得到人造真菌黑色素纳米粒子;
将人造真菌黑色素纳米粒子在去离子水中分散保存;
其中,所述的铜化合物催化剂为硫酸铜;
所述黑色素前体为二羟基萘及其各类衍生物或萘酚及其各类衍生物中的任意一种或几种组合的混合物;
所述溶剂为乙腈、乙醇、甲醇、丙酮、四氢呋喃或二氧六环和水的混合溶液。
2. 根据权利要求1所述的一种人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,其特征在于:所述黑色素前体为1,8-二羟基萘,所述溶剂为乙腈和水的混合溶液。
3. 根据权利要求2所述的一种人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,其特征在于:所述黑色素前体在A溶液中的浓度为0.75-1.5mg/mL。
4. 根据权利要求2或3所述的一种人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,其特征在于:反应液中铜离子与1,8-二羟基萘摩尔比为0.06-0.12。
5. 根据权利要求2所述的一种人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,其特征在于:所述乙腈和去离子水的混合溶液,其中乙腈和去离子水的比例为1:9。
6. 根据权利要求1或2所述的一种人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,其特征在于:反应温度为10-70℃。
7. 根据权利要求1或2所述的一种人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,其特征在于:反应时间为1-24h。
8. 根据权利要求1或3所述的一种人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,其特征在于:所述A溶液和B溶液的溶剂比为2000:1。

人造真菌黑色素材料的制备及紫外防护应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种人造真菌黑色素材料的制备及紫外防护应用,具体的,涉及一种真菌黑色素纳米粒子、其制备方法及其紫外防护应用,属于黑色素材料技术领域。

背景技术

[0002] 黑色素是一种存在于动物、植物和微生物等许多生物体中的天然色素,以其在人类皮肤着色中的作用而闻名,然而,它们也以多种方式发挥作用,如金属离子络合、自由基猝灭、光保护、神经保护等。黑色素根据其结构可分为五种类型:真黑色素、褐黑色素、神经黑色素、脓黑色素、异黑色素。其中异黑色素是一种不含氮的黑色素,通常在植物、真菌等生物中存在。

[0003] 以1,8-二羟基萘(DHN)为前体合成的真菌黑色素(或被称为DHN-黑色素)就是异黑色素的一种,这种黑色素被发现于切尔诺贝利核电站,在大多生物无法存活的高强度的电离辐射下生长的一种真菌中(Microbiol.2008,11,525-531)。在真菌中,真菌黑色素都有助于其在恶劣的环境中生存,通过作为细胞壁的 necessary 成分,增加其刚性,疏水性,负电荷和减少其孔隙率(Biochemistry 2005,44,3683-3693)。此外,真菌黑色素可以保护这些真菌免受高剂量辐射,在某些情况下,已证明 γ 辐射对在宇宙飞船上和切尔诺贝利反应堆内发现的某些种类的黑化真菌是有益的(PLoS One 2007,2,e457)。鉴于天然黑色素的无数功能和它们固有的化学性质的复杂性,合成人造黑色素材料为分析黑色素的结构和功能提供了有前途的途径。

[0004] 在合成方面,目前常见的是强氧化剂氧化(ACS Nano 2019,13,10,10980-10990)和氨气催化的固相聚合法(J.Mater.Chem.B,2020,8,4412-4418)。强氧化剂氧化制得的真菌黑色素粒径虽然均一但可调整范围小,且氧化剂会带来较多副反应和副产物,可能会对材料产生不利的影响。氨气催化的固相聚合法则局限于制备介质表面的涂层,在使用环境上有局限性。这些限制使得我们更需要开发新的人造真菌黑色素材料的制备方法,而模仿生物的仿生合成比较利于获得结构上接近天然真菌黑色素的人造真菌黑色素材料。人造真菌黑色素的仿生合成目前是采用酶催化聚合,最常见的是辣根过氧化物酶(HRP酶)(ChemPlusChem 2019,84(9),1331-1337)以及漆酶(ACS Nano 2019,13,10,10980-10990)。但人工条件下使用酶来合成真菌黑色素时,因无法像生物内一样有许多调节机制,合成的其真菌黑色素材料大多形貌不均一。且酶活性受许多因素影响,使得可重复性差。更重要的是酶的生产过程复杂,价格昂贵,不利于大规模使用。

发明内容

[0005] 针对上述的问题,本发明提供一种人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,一种人造真菌黑色素纳米粒子,以及其在紫外防护中的应用。

[0006] 一方面,本发明提供一种真菌黑色素纳米粒子的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 一种人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,包括以下步骤:

- [0008] 在空气氛围下,将黑色素前体溶于溶剂中,调节pH值为3-4,搅拌得A溶液。
- [0009] 将铜化合物催化剂溶于水中,配制的B溶液。
- [0010] 将A溶液于搅拌下在金属浴上加热升温,搅拌下将B溶液加入A中,混合均匀,反应得反应液。
- [0011] 将反应液离心,沉淀清洗超声分散后再次离心,重复多次,得到人造真菌黑色素纳米粒子。
- [0012] 将人造真菌黑色素纳米粒子在去离子水中分散保存。
- [0013] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,黑色素前体为二羟基萘(萘二酚)及其各类衍生物中的任意一种或几种组合的混合物。具体的,为1,8-二羟基萘、2,7-二羟基萘、2,6-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,4-二羟基萘、2,3-二羟基萘等。
- [0014] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,所述黑色素前体为1,8-二羟基萘。
- [0015] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,所述溶剂为乙腈、乙醇、甲醇、丙酮、四氢呋喃或二氧六环和水的混合溶液。
- [0016] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,所述溶剂为乙腈和水的混合溶液。
- [0017] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,所述的铜化合物为可溶性盐或铜氧化物,以及碱式盐。具体的,为硫酸铜、硝酸铜、氯化铜、醋酸铜、氧化铜、氧化亚铜或碱式碳酸铜。
- [0018] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,铜化合物为硫酸铜。
- [0019] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,所述1,8-二羟基萘在混合溶液中的浓度为0.75-1.5mg/mL。
- [0020] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,所述1,8-二羟基萘在混合溶液中的浓度为1-1.25mg/mL。
- [0021] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,混合溶液中铜离子与1,8-二羟基萘摩尔比为0.06-0.12。
- [0022] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,混合溶液中铜离子与1,8-二羟基萘摩尔比为0.06-0.08。
- [0023] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,所述乙腈和水的混合溶液,其中乙腈和去离子水的比例为1:9。
- [0024] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,反应温度为10-70℃。
- [0025] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,反应温度为50℃。
- [0026] 进一步的,本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,反应时间为1-24h。
- [0027] 进一步的,本发明的真菌黑色素纳米粒子的制备方法,反应时间为12-20h。
- [0028] 进一步的,本发明的真菌黑色素纳米粒子的制备方法,所述A液和B液的溶剂比为2000:1,即A液的溶剂和B液的水比为2000:1。
- [0029] 进一步的,本发明的真菌黑色素纳米粒子的制备方法,得到真菌黑色素纳米粒子粒径为70-300nm。
- [0030] 另一方面,本发明还提供一种人造真菌黑色素纳米粒子,由上述的方法制备而成。

[0031] 另一方面,本发明还提供一种人造真菌黑色素纳米粒子在紫外线防护中的应用,由上述的方法制备而成的人造真菌黑色素纳米粒子作为紫外线防护添加剂。

[0032] 本发明采用上述的技术方案,取得了如下的技术效果。

[0033] 本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,其该方法副反应少,成本低,产率高,操作简单工艺流程短,可重复性好。

[0034] 本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,可以通过调节反应条件和原料配比来调控纳米粒子的粒径,粒径在60-700nm间。且本发明所得的纳米粒子有较好的紫外吸收的能力,明显强于通常在紫外防护领域使用的聚多巴胺材料,有望作为新的紫外防护添加剂使用。

[0035] 本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,用铜化合物催化黑色素前体在空气中氧化的过程接近生物合成的过程,相比于用氧化剂氧化聚合更温和。

[0036] 本发明的人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,相比于酶价催化聚合中酶价格高难回收的特点,铜化合物相对廉价,也更利于回收处理。

附图说明

[0037] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0038] 图1其为实施例1至实施例4的方法获得的人造真菌黑色素纳米粒子的SEM图,粒径统计图和产率图;

[0039] 图2为实施例1,和实施例5至实施例7的人造真菌黑色素纳米粒子的SEM图,粒径统计图和产率图;

[0040] 图3为实施例1,和实施例8至实施例10的人造真菌黑色素纳米粒子的SEM图,粒径统计图和产率图;

[0041] 图4为实施例11和实施例12的人造真菌黑色素纳米粒子的SEM图;

[0042] 图5为实施例1和对比例的人造真菌黑色素纳米粒子及聚多巴胺纳米粒子的SEM图;

[0043] 图6为实施例1和对比例的人造真菌黑色素纳米粒子及聚多巴胺纳米粒子的紫外可见光谱图;

[0044] 图7为PVA-纳米粒子薄膜SEM图;

[0045] 图8为对实施例1对比例的人造真菌黑色素纳米粒子及聚多巴胺纳米粒子的防紫外线效果图。

具体实施方式

[0046] 本发明提供了一种利用铜化合物催化二羟基萘在空气下的氧化来制备人造真菌黑色素材料,铜化合物在水溶液中可催化空气对1,8-二羟基萘的氧化,使其逐步聚合形成寡聚物,寡聚物进一步氧化,通过自组装以及共价交联最终形成人造真菌黑色素纳米粒子。

[0047] 以上为本发明的基础思路,在此基础上,通过以下实施例和实验例,对本发明的内

容进行进一步的阐述。

[0048] 本发明中的原料及来源：1,8-二羟基萘98%，盐酸多巴胺98%购自安耐吉化学(萨恩化学技术(上海)有限公司)。

[0049] 氨水(25%)、乙醇、乙腈、浓盐酸(37%)、五水合硫酸铜(分析纯)、聚乙烯醇1799购买于成都科隆化学品有限公司。

[0050] 实施例1

[0051] 一种人造真菌黑色素纳米粒子的制备方法,包括以下步骤:

[0052] 在空气氛围下,将150mg的黑色素前体1,8-二羟基萘溶于乙腈和水的溶剂中,其中乙腈15mL,去离子水135mL,用稀盐酸调节pH值为3-4,搅拌约10分钟得A溶液,此时1,8-二羟基萘的浓度约为1mg/mL。

[0053] 将铜化合物催化剂五水合硫酸铜溶于水,配制成1mol/L的B溶液。

[0054] 将A溶液于搅拌下在金属浴上加热升温至50℃,搅拌下将75μL的B溶液加入A中,混合均匀,此时硫酸铜和1,8-二羟基萘的摩尔比为0.08,反应20小时,得反应液。

[0055] 将反应液在离心机上以12000rpm的转速离心5分钟,沉淀用去离子水清洗超声分散后再次离心,重复三次以清洗干净得到人造真菌黑色素纳米粒子。

[0056] 最后将人造真菌黑色素纳米粒子在去离子水中分散以一定浓度保存,所得的纳米粒子粒径为 180 ± 24 nm,记为PDHN。

[0057] 实施例2至实施例10

[0058] 实施例2至实施例10基本和实施例1相同,区别在于1,8-二羟基萘和硫酸铜的比例,以及温度和反应时间,详见下表。

实施 例	1,8-二羟基萘 /mg	反应温度 /℃	反应时间 /h	1,8-二羟基萘和硫 酸铜的摩尔比	1,8-二羟基萘浓度/ mg/mL
2	150	50	20	0.06	1
3	150	50	20	0.10	1
4	150	50	20	0.12	1
[0059] 5	112.5	50	20	0.08	0.75
6	187.5	50	20	0.08	1.25
7	225	50	20	0.08	1.5
8	150	10	20	0.08	1
9	150	30	20	0.08	1
10	150	70	20	0.08	1

[0060] 实施例11至实施例12

[0061] 可溶性铜盐中起催化作用的为铜离子,其酸根离子对反应影响不大,大多可溶性铜盐效果类似,一些不溶性铜化合物同样可以达到类似效果。

[0062] 实施例11至实施例12其余和实施例1类似,区别在于,实施例11和实施例12中,铜化合物催化剂分别为碱式碳酸铜和氧化铜。1,8-二羟基萘浓度为1.25mg/mL,溶剂为15mL乙腈与135mL水,铜元素与1,8-二羟基萘摩尔比为0.08,反应温度50℃。反应后在离心洗涤过程中相对于实施例1需要额外用6M的盐酸洗涤一次以除去可能残存的不溶性铜化合物。

[0063] 参见图1,其为实施例1至实施例4的方法获得的纳米粒子的SEM图,粒径统计图和产率图,a,b,c,d分别对应实施例2,实施例1,实施例3和实施例4的SEM图,e为对应的SEM粒径统计图,f为对应的产率图。其中铜离子与1,8-二羟基萘的摩尔比分别为0.06,0.08,0.10和0.12,最终得到的粒子粒径在110~640nm。

[0064] 参见图2,为实施例1,和实施例5至实施例7的纳米粒子的SEM图,粒径统计图和产率图,a,b,c,d分别对应实施例5,实施例1,实施例6和实施例7的SEM图,e为对应的SEM粒径统计图,f为对应的产率图。其中,1,8-二羟基萘浓度分别为0.75mg/mL,1mg/mL,1.25mg/mL,1.5mg/mL,最终得到的粒子粒径在90~637nm。

[0065] 参见图3,为实施例1,和实施例8至实施例10的纳米粒子的SEM图,粒径统计图和产率图,其中,a,b,c,d分别对应实施例8,实施例9,实施例1和实施例10的SEM图,e为对应的SEM粒径统计图,f为对应的产率图。其中,其反应温度分别为10℃,30℃,50℃,70℃,最终得到的粒子粒径在77~145nm。

[0066] 参见图4,为实施例11至实施例12的纳米粒子的SEM图,其中a为实施例11碱式碳酸铜催化1,8-二羟基萘聚合得到的纳米粒子电镜图,b为实施例12氧化铜催化1,8-二羟基萘聚合得到的纳米粒子电镜图。

[0067] 通过上述图可以看出,随铜离子与单体摩尔比增加,产物粒径明显增大,产率先略微上升而后显著下降。铜离子浓度较低时纳米粒子粒径太小很容易团聚而分离不开,在铜离子比例较高时黑色素前体会更倾向于在容器内壁上聚合使得离心分离得到的纳米粒子产率下降。故控制摩尔比在0.06-0.08较为合适。

[0068] 单体浓度增大时产率和粒径都呈上升趋势,由于在作为紫外防护添加剂时粒径不宜过大,综合考虑单体浓度在1-1.25mg/mL较为合适。

[0069] 温度较低时纳米粒子产率较低并有一定的团聚现象,温度升高可以明显改善团聚现象,在粒径变化不大的情况下大幅度提升产率。考虑到能源消耗以及安全性,反应温度在50℃附近较为合适。

[0070] 对比例

[0071] 为了证明材料PDHN在自由基清除方面的优势,制备粒径相近的聚多巴胺纳米粒子(PDA)进行对比。

[0072] 聚多巴胺纳米粒子制备方法:于空气氛围中,将470mg盐酸多巴胺溶于100mL去离子水中,加入40mL乙醇,搅拌30分钟混合均匀。

[0073] 搅拌下加入氨水2mL调节pH,反应12小时后对反应液离心处理。

[0074] 转速为14000rpm,用去离子水清洗3次。

[0075] 所得的聚多巴胺纳米粒子(记做PDA)尺寸为 174 ± 9 nm。

[0076] 实验例:

[0077] SEM图

[0078] 参见图5,为实施例1和对比例的纳米粒子的SEM图。

[0079] 紫外防护能力评估

[0080] 纳米粒子水分散液的紫外可见光谱的测定方式如下:将PDHN纳米粒子在水中配成50μg/mL的溶液,将溶液放入石英比色皿中,用PerkinElmer Lambda 35UV/Vis分光光度计测定其在200~900nm处的吸光度。

[0081] 对实施例1得到的人造真菌黑色素纳米粒子PDHN和对比例的聚多巴胺纳米粒子分别进行上述吸光度检测,紫外可见光谱如图6所示,可见PDHN紫外吸收明显强于PDA。

[0082] 将PVA1799 15%水溶液与实施例1得到的人造真菌黑色素纳米粒子水分散液按比例混合,在真空干燥箱下干燥过夜制得PVA-纳米粒子薄膜,纳米粒子质量占最终膜的质量分别为1%,2%,5%。所得薄膜的平均厚度约为100 μ m,较为均匀,PVA-纳米粒子薄膜SEM图见图7。

[0083] 为了评价PVA纳米粒子薄膜的紫外屏蔽性能,在汞灯下采用光催化剂(TiO_2)降解罗丹明B测定其吸光度降低来评价紫外防护能力。简单地说,50mL罗丹明B溶液(0.01mM)和25mg TiO_2 在黑暗下混合30分钟。用制备的薄膜盖住烧杯口,灯与薄膜之间的距离约为10厘米。在不断搅拌下打开灯,每10分钟收集悬浮液,在一定时间内离心去除光催化剂。用PerkinElmer Lambda 35UV/Vis分光光度计测定罗丹明B在552nm处的吸光度。紫外屏蔽性能计算公式为 $I = A_t/A_0 \times 100\%$,其中 A_0 为未受紫外线辐射罗丹明B溶液的初始吸光度, A_t 为受紫外线辐射膜保护的剩余罗丹明B溶液的吸光度。结果见图8,掺入PDHN的膜在相同掺入量下比掺入PDA的能更大程度阻止罗丹明B在紫外照射下的降解,也就是拥有更好的紫外防护能力。

[0084] 结果表明,本发明利用铜化合物可成功合成具有优异紫外防护能力的人造真菌黑色素材料,通过扫描电镜可以观察到材料在大多反应条件下粒径较为均一,并且有明显不同的粒径大小,可以此来调控粒径获得所需尺寸的人造真菌黑色素纳米粒子。进一步地,材料具有明显强于聚多巴胺的紫外防护能力,在紫外防护添加剂或防晒方面或许会有比聚多巴胺更好的应用前景。

[0085] 本说明书中各个实施例采用并列和递进的方式描述,每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处,各个实施例之间相同相似部分互相参见即可。对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

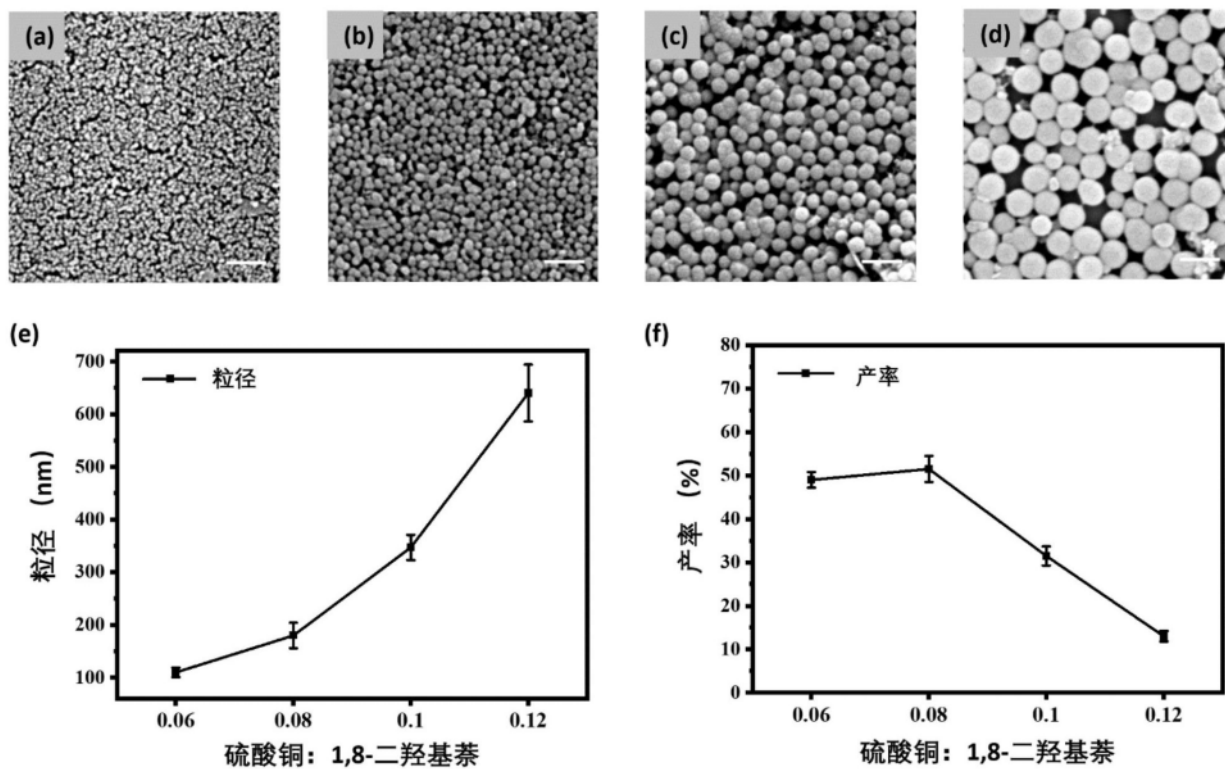


图1

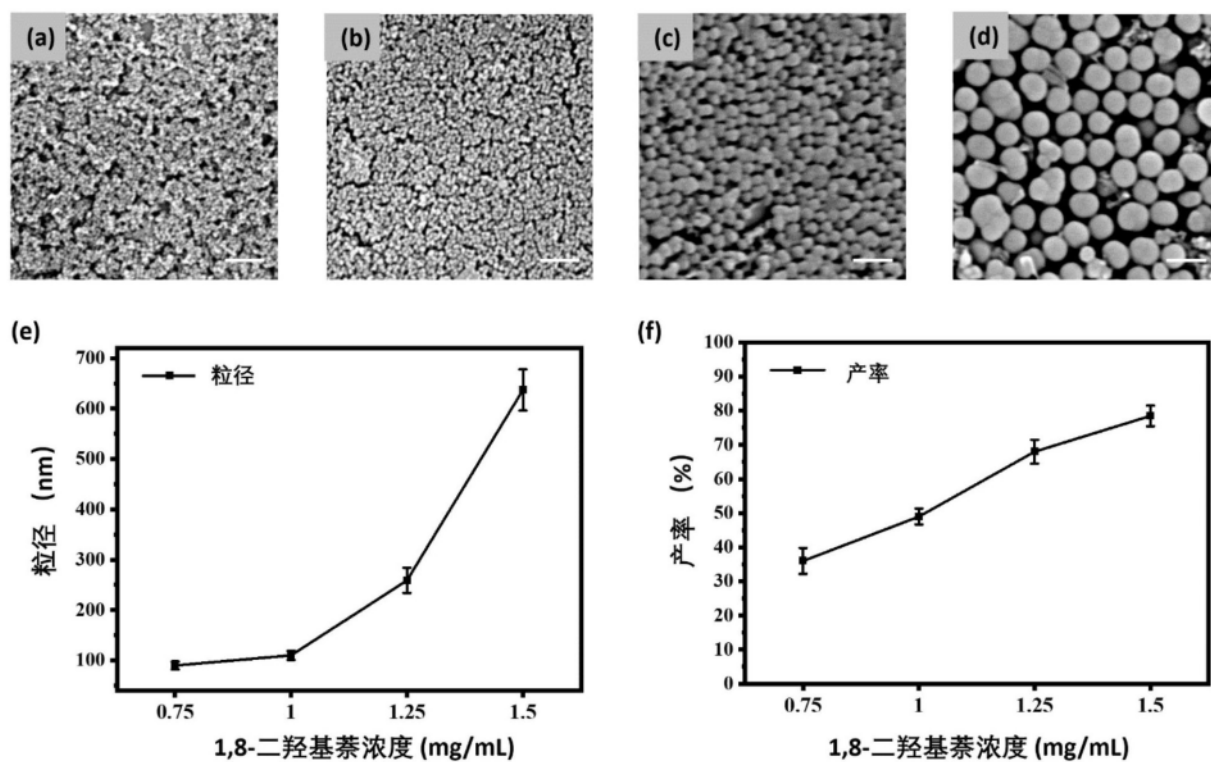


图2

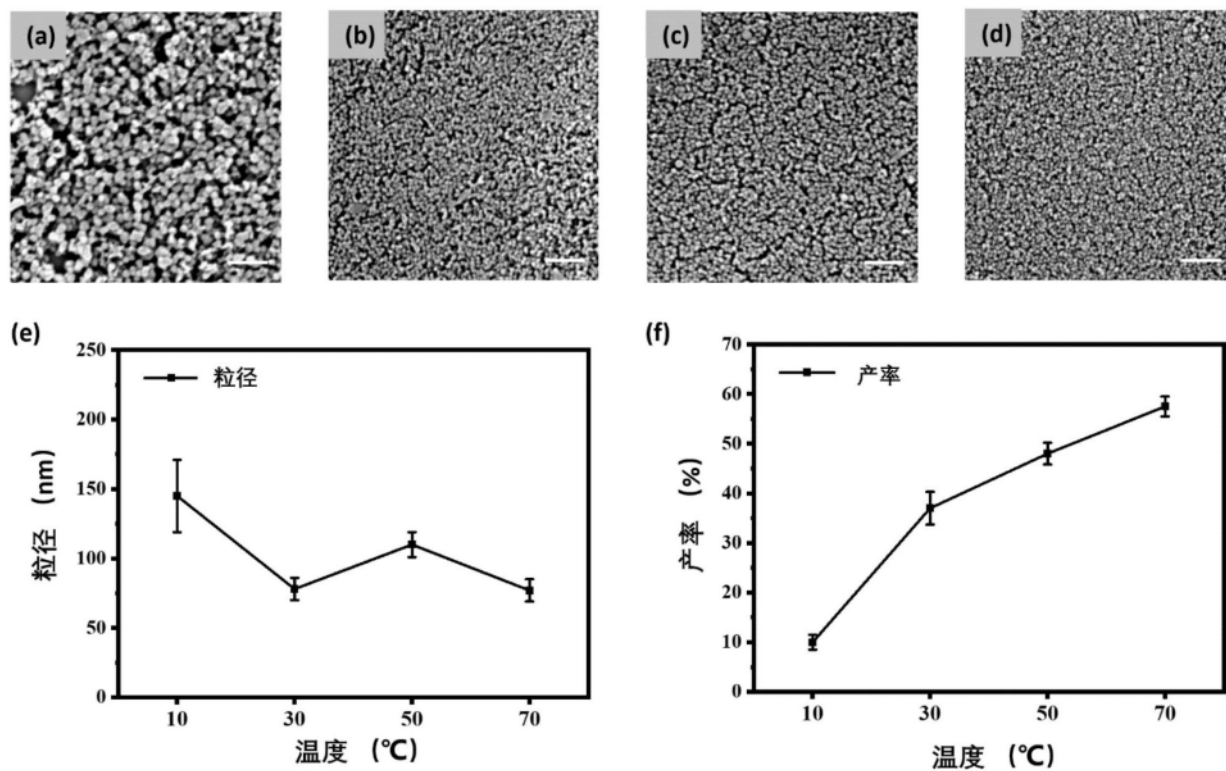


图3

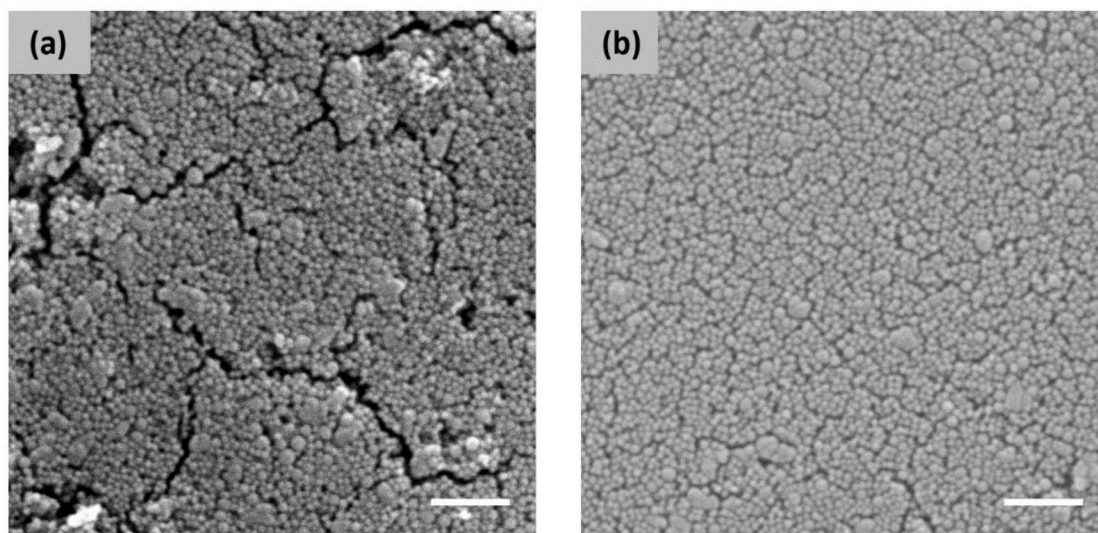


图4

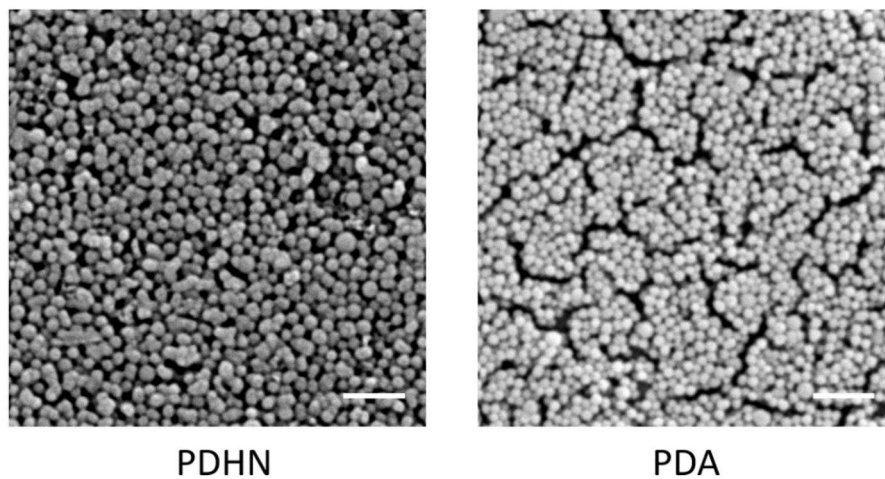


图5

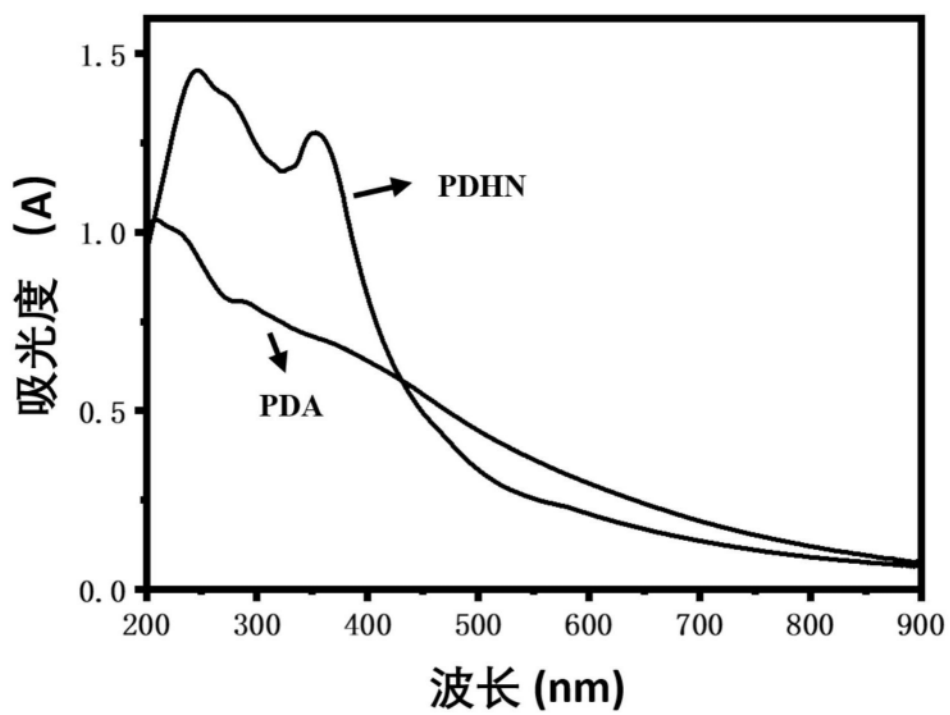


图6

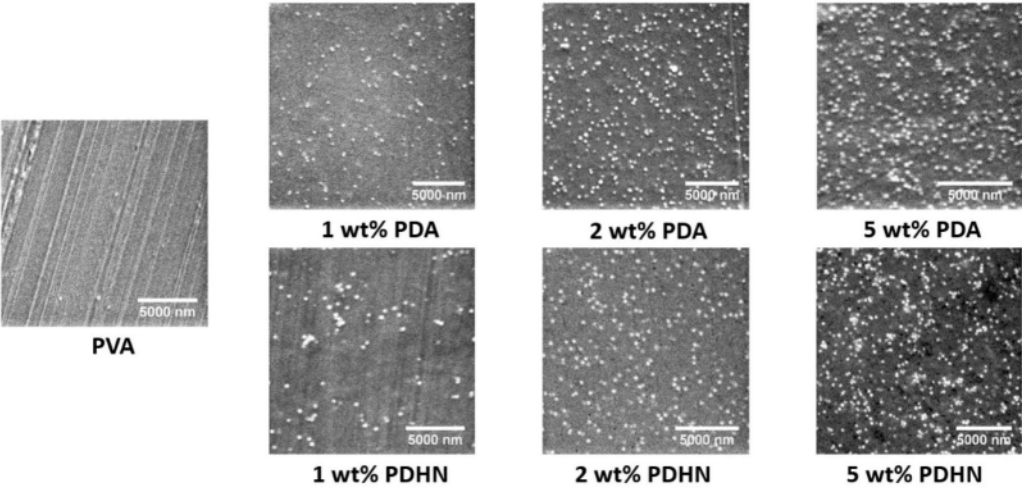


图7

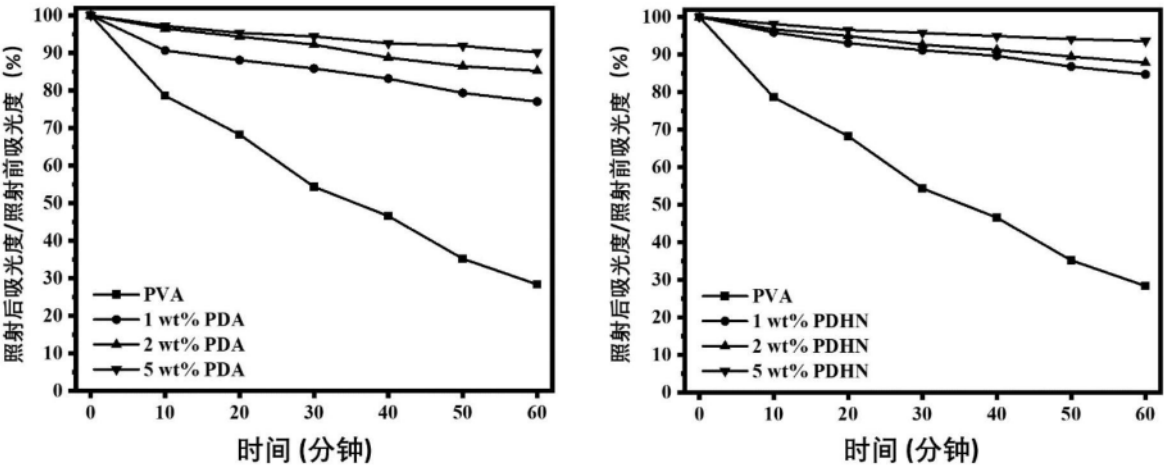


图8