



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101999414 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

---

(21) 申请号 201010547597.3

(22) 申请日 2010.11.17

(71) 申请人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新技术开发区  
科学大道 100 号

(72) 发明人 张浩勤 张亚涛 陈义丰 张延武  
张翔 刘金盾

(74) 专利代理机构 郑州联科专利事务所（普通  
合伙）41104

代理人 黄伟

(51) Int. Cl.

A01N 59/20(2006.01)

A01N 25/08(2006.01)

A01P 1/00(2006.01)

---

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂及其制备  
方法

(57) 摘要

本发明属于无机非金属材料技术领域，特别涉及一种埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂及其制备方法。所述抗菌剂以硅烷偶联剂改性的埃洛石纳米管为载体，载体上负载有铜离子。本发明原料易得、成本较低；操作简单、条件宽松；能耗少，环境友好；产品应用范围广，抗菌活性较强。

1. 埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂，其特征在于，所述抗菌剂以硅烷偶联剂改性的埃洛石纳米管为载体，载体上负载有铜离子，每克载体上铜离子的负载量为 0.1—0.2g。

2. 如权利要求 1 所述的埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂，其特征在于，所述载体通过下法制得：取除去水分之后的埃洛石纳米管加入反应介质中，之后添加为埃洛石纳米管质量 1—2 倍的硅烷偶联剂，分散均匀；对纳米管进行改性，条件为：温度 115—125℃，充分搅拌，回流 24—30 h；产物洗涤干燥即得硅烷偶联剂改性的埃洛石纳米管，所述的反应介质为苯、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或 N,N-二甲基乙酰胺。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂，其特征在于，载体负载铜离子的步骤如下：在可溶性铜盐的水溶液中添加为铜盐质量 75—100% 的载体，充分负载后分离干燥即得埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂。

4. 制备如权利要求 1 所述的埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂的方法，其特征在于，步骤如下：取除去水分之后的埃洛石纳米管加入反应介质中，之后添加为埃洛石纳米管质量 1—2 倍的硅烷偶联剂，分散均匀；然后对纳米管进行改性，条件为：温度 115—125℃，充分搅拌，回流 24—30 h，产物洗涤干燥即得硅烷偶联剂改性的埃洛石纳米管，所述的反应介质为苯、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或 N,N-二甲基乙酰胺；在可溶性铜盐的水溶液中添加为铜盐质量 75—100% 的载体，充分负载后分离干燥即得埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂。

5. 如权利要求 4 所述的制备埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂的方法，其特征在于，在铜盐水溶液中添加载体后，在 40—60℃ 下恒温振荡 24—30 h，产物分离干燥即得所述埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂。

6. 如权利要求 5 所述的制备埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂的方法，其特征在于，对碳纳米管改性后，用异丙醇和甲苯或异丙醇和苯的混合液洗涤 4—5 次，再于 50℃ 下真空干燥。

7. 如权利要求 4—6 之一所述的制备埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂的方法，其特征在于，所述的纳米管呈两端开口状，长度为 0.5—2 μm。

## 埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于无机非金属材料技术领域,特别涉及一种埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着生活水平的提高,人们对生活的要求也越来越高。因此,危害人类健康的因素也越来越受到人们的关注。据统计,全世界每年因细菌传染造成的死亡人数约为2000万人,占总死亡人数的30%,这个数字是非常触目惊心的。这些有害细菌包括大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、霉菌等。目前人类正遭到以细菌为代表的有害微生物越来越猛烈的攻击,并造成了严重的后果,大肠杆菌、登革热、出血热、非典型肺炎等流行性疾病的大规模爆发引起了人类的恐慌。因此,控制和消灭有害细菌的生长和繁殖的研究一直以来受到世界各国的高度重视。

[0003] 抗菌剂是指将少量高效能抗菌材料,添加到其它材料中即可产生抗菌功能的物质。抗菌剂能够在一定时间内,使某些微生物(细菌等)的生长或繁殖保持在必要水平以下。现有的抗菌剂可分为有机抗菌剂、无机抗菌剂和天然抗菌剂三大类。天然抗菌剂主要由天然植物提取而得,资源有限;有机抗菌剂虽然已有几十年的应用历史,但易产生耐药性且分解产物经常有毒;无机抗菌剂由于稳定性、持久性、安全性好,抗菌谱广、不易产生耐药性和适于高温加工等优点而成为首选的抗菌剂。

[0004] 无机抗菌剂主要利用银、铜、锌等金属的抗菌能力,通过物理吸附、离子交换等方法,将银、铜、锌等金属(或其离子)固定在沸石、硅胶等多孔材料的表面制成抗菌剂,然后将其加入到相应的制品中即获得具有抗菌能力的材料。

[0005] 其中,铜和银的应用最为广泛。例如中国专利200710010436.9是以泡沫海绵为基体材料,负载金属铜后形成网状材料,制备出一种在室温下能够杀灭啤酒酵母菌、同时能够杀灭其他常见菌类的网状铜抗菌过滤材料。中国专利03242622.4设计出了一种圆筒外形的铜板外壳,内部有一定量铜板排列固定的太阳能热水器,将水注入该装置后,在太阳能热水器加热的同时,水经铜杀菌作用,最后可以得到卫生清洁的热水。中国专利97108998.1是利用铜的杀菌作用,以去氢枞酸钾(钠)、硫酸铜和有机溶剂为原料,在常温常压下,按一定比例混合加水后搅拌,滴加乳化剂混合搅拌后制备出一种杀菌杀螨剂。

[0006] 但是,目前无机抗菌剂的生产普遍存在着成本较高、制备方法复杂及抗菌效果难以持久等缺陷。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种新的无机抗菌剂,即埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂,并进一步提供其制备方法,以克服现有无机抗菌剂成本高、制备复杂的缺陷。

[0008] 本发明采用的技术方案如下:

埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂,所述抗菌剂以硅烷偶联剂改性的埃洛石纳米管为

载体,载体上负载有铜离子,每克载体上铜离子的负载量为0.1-0.15g。

[0009] 所述载体可以通过下法制得:取除去水分之后的埃洛石纳米管加入反应介质中,之后添加为埃洛石纳米管质量1-2倍的硅烷偶联剂,分散均匀;对纳米管进行改性,条件为:温度115-125℃,充分搅拌,回流24-30h;产物洗涤干燥即得硅烷偶联剂改性的埃洛石纳米管,所述的反应介质为苯、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺。

[0010] 反应介质的量无特别要求。

[0011] 其中,对碳纳米管改性后,用异丙醇和甲苯或异丙醇和苯的混合液洗涤4-5次,再于50℃下真空干燥。

[0012] 载体负载铜离子的步骤如下:在可溶性铜盐的水溶液中添加为铜盐质量75-100%的载体,充分负载后分离干燥即得埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂。所述的铜盐如CuCl<sub>2</sub>、CuSO<sub>4</sub>等。

[0013] 其中,在铜盐水溶液中添加载体后,在40-60℃下恒温振荡24-30h,产物分离干燥即得所述埃洛石纳米管负载铜离子型抗菌剂。

[0014] 具体的,用无水乙醇洗涤埃洛石纳米管,离心、干燥,除去纳米管中的水分;取除去水分之后的纳米管加入反应介质中,向溶液中添加占埃洛石纳米管质量100-200%的硅烷偶联剂,用乳化仪分散10-15分钟;然后对纳米管进行改性,条件为:温度115-125℃,剧烈搅拌,回流24-30h;产物用异丙醇和甲苯或苯的混合液洗涤4-5次,最后50℃下真空干燥,得到硅烷偶联剂改性的埃洛石纳米管。将CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O或硫酸铜溶于蒸馏水中,向溶液中添加占CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O或硫酸铜质量75-100%的硅烷偶联剂改性的埃洛石纳米管,磁力搅拌1-2h,60℃下,恒温振荡24-30h,将产物离心、洗涤和真空干燥,即制得负载铜离子的埃洛石纳米管抗菌剂。

[0015] 本发明所述的纳米管呈两端开口状,长度为0.5-2μm,管径均匀(30nm左右)。埃洛石纳米管为天然产物,主要产于我国的四川、河南和山西等地,可以购买获得。本发明采用的埃洛石纳米管为河南产纳米管。

[0016] 本发明利用天然的埃洛石纳米管为载体,将金属离子充分负载在埃洛石纳米管上,制备了负载金属离子的埃洛石纳米管抗菌剂。其主要利用了纳米管本身结构的优势即管壁带有大量的羟基,易于有机改性,以及较大的比表面积,可以提高金属离子与微生物的接触面积,从而提高抗菌效果。另外,所述抗菌剂具有良好的水热稳定性,在400℃下长时间煅烧未发现有纳米管的管状结构破坏。此外,化学性质也非常稳定,本材料具有明显的竞争优势,有望在抗菌膜、抗菌塑料、抗菌陶瓷的领域取得广泛应用。

[0017] 本发明相对于现有技术,有以下优点:

本发明原料易得、成本较低;操作简单、条件宽松;能耗少、环境友好;产品应用范围广,抗菌活性较强。

## 附图说明

[0018] 图1、图2为本发明实施例1制备的抗菌剂的抑菌圈结果图,对应的菌种分别为大肠杆菌与金黄色葡萄球菌;

图3、图4为本发明实施例2制备的抗菌剂的抑菌圈结果图,对应的菌种分别为大肠杆菌与金黄色葡萄球菌。

## 具体实施方式

[0019] 以下以具体实施例来说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此:

以下实施例中所述的埃洛石纳米管为购自郑州大学化学工程研究所的 HNT-CEE 型产品。

### [0020] 实施例 1

称取除去水分之后的 10g 埃洛石纳米管加到 150 ml 甲苯中,加入 15g 硅烷偶联剂 KH-792,乳化仪分散 10 分钟,置入三口烧瓶进行改性,改性条件为:温度 125℃,搅拌转速设为 500r/min,回流 24h,产物用异丙醇和甲苯的体积比为 3:7 的混合液洗涤 4 次,最后 50℃下真空干燥,得到硅烷偶联剂改性的埃洛石纳米管。将 8gCuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 溶于 100 ml 蒸馏水中,向溶液中添加 7g 改性后的埃洛石纳米管,磁力搅拌 2 h,在摇床中 60℃ 下,恒温振荡 24 h,将产物离心,用去离子水洗涤 4 次,60℃下真空干燥,即制得埃洛石纳米管负载铜离子的抗菌剂,每克载体上铜离子的负载量为 0.117g。

[0021] 将获得的抗菌剂按以下方法进行抑菌性能的检测,称取牛肉膏 5.0g,蛋白胨 10.0g,氯化钠 5.0g,加入 1000ml 蒸馏水,充分溶解,调 pH 至 7.2~7.4,121℃灭菌 20min,得到液体培养基。用移液枪取 20ml 液体培养基于锥形瓶中,挑取 1~2 环活化的菌种(大肠杆菌和金黄色葡萄球菌)于液体培养基中,将锥形瓶放入 37℃,160r/min 的摇床中培养 24h,得到菌液。向剩余的上述的液体培养基中加入 15g 琼脂粉,121℃灭菌 20min,冷却至 60℃。在无菌条件下,将此液体状培养基倒入培养皿中,冷却得到牛肉膏蛋白胨培养基。将培养好的菌液稀释到 10<sup>-4</sup>,吸取 0.2ml 于倒好的培养皿中,玻璃棒涂匀。用无菌镊子夹取待测抗菌剂轻轻点在培养基上,铺平形成大小相同的圆状,平放于实验台上 1~2 h,使药品渗入培养基表层,然后倒置 37℃恒温培养箱中培养 24 h,观察结果,测量抑菌圈直径,重复 3 次,取平均值。该抗菌剂对大肠杆菌的抑菌圈大小为:内径为 5mm,外径为 12mm;对金黄色葡萄球菌的抑菌圈大小为:内径为 6mm,外径为 16mm。

### [0022] 实施例 2

称取除去水分之后的 10g 埃洛石纳米管加到 150mLN,N- 二甲基甲酰胺中,加入 10g 硅烷偶联剂 KH-550,乳化仪分散 10 分钟,置入三口烧瓶进行改性,改性条件为:温度 120℃,搅拌棒转速设为 500r/min,回流 24h,产物用异丙醇和甲苯的混合液洗涤 5 次,最后 50℃下真空干燥,得到硅烷偶联剂改性的埃洛石纳米管。将 8gCuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 溶于 100 ml 蒸馏水中,向溶液中添加 6g 改性后的埃洛石纳米管,磁力搅拌 1 h,在摇床中 60℃ 下,恒温振荡 24 h,将产物离心,用去离子水洗涤 3 次,60℃下真空干燥,即制得负载铜离子的埃洛石纳米管抗菌剂。

[0023] 按实施例 1 的检测方法对所得产物进行抑菌性能检测,该抗菌剂对大肠杆菌的抑菌圈大小为:内径为 5mm,外径为 13mm;对金黄色葡萄球菌的抑菌圈大小为:内径为 6mm,外径为 17mm。

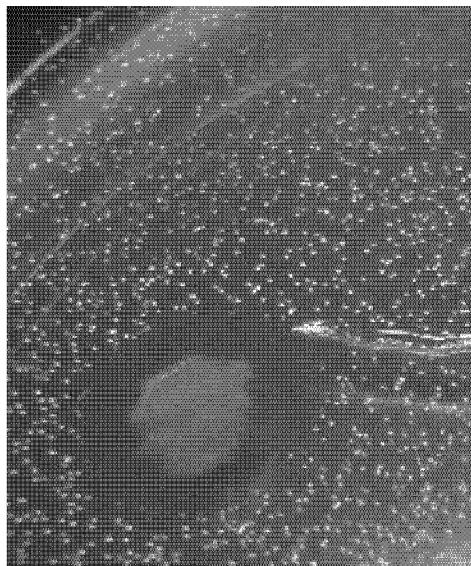


图 1

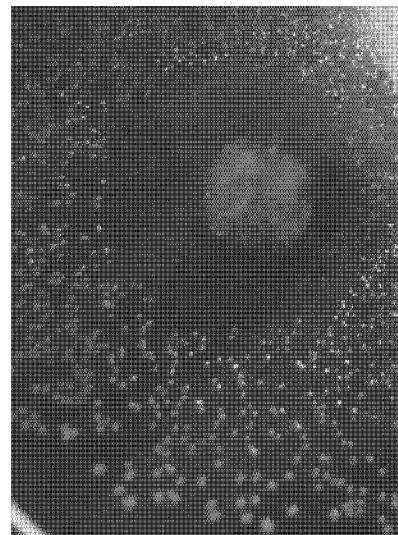


图 2

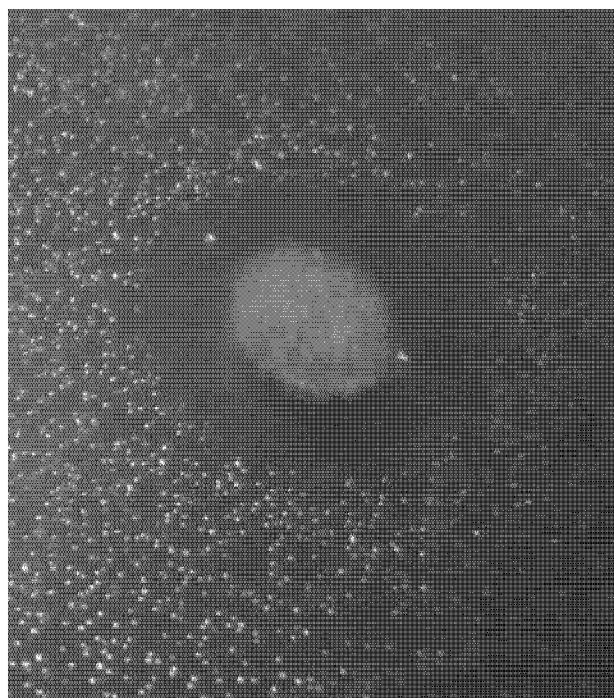


图 3



图 4