



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101983568 A

(43) 申请公布日 2011. 03. 09

(21) 申请号 201010559155. 0

A01P 1/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 11. 25

(71) 申请人 中国地质大学(武汉)

地址 430074 湖北省武汉市洪山区鲁磨路
388 号

申请人 重庆国际复合材料有限公司

(72) 发明人 韩利雄 严春杰

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 唐万荣

(51) Int. Cl.

A01N 59/16 (2006. 01)

A01N 25/08 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种埃洛石载银抗菌剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种埃洛石载银抗菌剂及其制备方法。该制备方法包括以下步骤:(1)埃洛石活化:将纯度不低于 80wt% 的埃洛石加入到 1 ~ 5wt% 的硝酸溶液中,常温下搅拌活化,反应体系固液比按质量百分比为 5 ~ 10%。(2)干燥:将活化后的埃洛石离心脱水,并干燥,得到活化干燥后的埃洛石。(3)负载:配制 0.5 ~ 3wt% 的硝酸银溶液,用稀硝酸调节硝酸银溶液的 pH 值为 5 ~ 6,加入活化干燥后的埃洛石,在 40 ~ 60℃ 下搅拌 0.5 ~ 2h,反应体系固液比按质量百分比为 5 ~ 20%。(4)反应完毕后,将产物离心过滤,并将滤饼洗涤,然后干燥,得到埃洛石载银抗菌剂。本制备方法简单、生产成本低,负载效果好。由本制备方法得到的埃洛石载银抗菌剂的抗菌效果好、广谱抗菌、抗菌银离子负载牢固、缓释性好、具有良好的耐热性。

1. 一种埃洛石载银抗菌剂的制备方法,其特征在于它包括以下步骤:

(1)埃洛石活化:将纯度不低于 80wt% 的埃洛石加入到质量百分比为 1 ~ 5% 的硝酸溶液中,常温下搅拌活化,反应体系固液比按质量百分比为 5 ~ 10%;

(2)干燥:将活化后的埃洛石离心脱水,并干燥,得到活化干燥后的埃洛石;

(3)负载:配制 0.5 ~ 3wt% 的硝酸银溶液,用稀硝酸调节硝酸银溶液的 pH 值为 5 ~ 6,加入活化干燥后的埃洛石,在 40 ~ 60℃ 下搅拌 0.5 ~ 2h,反应体系固液比按质量百分比为 5 ~ 20%;

(4)反应完毕后,将产物离心过滤,并将滤饼洗涤,然后干燥,即得到埃洛石载银抗菌剂。

2. 如权利要求 1 所述的一种埃洛石载银抗菌剂的制备方法,其特征在于:埃洛石的粒度为 200 ~ 325 目。

3. 如权利要求 1 所述的一种埃洛石载银抗菌剂的制备方法,其特征在于:常温下搅拌活化的时间为 0.5 ~ 1h。

4. 如权利要求 1 所述的一种埃洛石载银抗菌剂的制备方法,其特征在于:使用 10wt% 的稀硝酸调节硝酸银溶液的 pH 值。

5. 如权利要求 1 所述的一种埃洛石载银抗菌剂的制备方法,其特征在于:在干燥步骤中,活化后的埃洛石在 95℃ ~ 100℃ 烘干。

6. 如权利要求 1 所述的一种埃洛石载银抗菌剂的制备方法,其特征在于:滤饼用去离子水洗涤三次后,在 95 ~ 100℃ 烘干。

7. 一种如权利要求 1 至 6 任一项所述的制备方法得到的埃洛石载银抗菌剂。

一种埃洛石载银抗菌剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种无机抗菌剂及其制备方法,尤其涉及一种无机载银抗菌剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 抗菌剂是指一些微生物高度敏感、少量添加到材料中即可赋予材料抗微生物的化学物质,也就是说抗菌剂是能使细菌、真菌等微生物不能发育或能抑制微生物生长的物质。抗菌材料是指通过添加一定的抗菌物质(抗菌剂)从而使材料具有抑制或杀灭其表面细菌能力的一类新型功能材料。

[0003] 根据成分的不同,抗菌剂一般可分为无机和有机两大类。有机抗菌剂包括苯酚类、酚醚类、季铵盐类、咪唑类、吡啶类、有机金属类等,种类繁多,颜色稳定性好,生产成本低廉,杀菌速度快,抗菌效能高,但广谱性差,分解产物有毒,耐热性差,易产生耐药性,无法满足塑料、橡胶、玻璃、陶瓷、纤维等需热加工的现代材料领域的使用要求,应用范围受到很大限制。无机抗菌材料是 20 世纪 80 年代中期发展起来的一类抗菌材料,它具有许多优点:广谱抗菌;安全性高,毒性小,对皮肤粘膜无刺激性;耐热性好;持续性强,具有良好的缓释能力,使用寿命长;抗菌效果强,其独特的杀菌机理使细菌不易产生耐药性;无挥发性,更符合环保要求。因此,近年来,无机抗菌材料的发展十分迅速。

[0004] 无机抗菌剂主要包括金属离子型和光催化型,其抗菌能力的高低不仅与抗菌剂本身有关,载体的影响也非常重要,同一种抗菌剂离子在不同的载体里会表现出抗菌力的差异。抗菌剂载体一般为多孔材料,其作用主要有:(1)可以不同的方式吸附抗菌剂离子,成为离子存在的骨架,实现抗菌剂离子在抗菌制品中的缓释,从而延长抗菌剂使用寿命;(2)可以提高抗菌剂的耐热温度,扩大抗菌剂的使用范围;(3)抗菌剂载体一般具有大的孔隙率,这样就扩大了抗菌剂离子的接触表面积,使抗菌剂的抗菌力大为增加。

[0005] 无机抗菌剂的载体种类有很多,大体可分为天然多孔矿物(如高岭土、蒙脱石、硅藻土、浮石等)和人工合成多孔材料(如介孔材料、泡沫材料、活性炭、碳纳米管、硅胶、多孔陶瓷等)。人工合成材料孔径均匀可控,纯度高,比表面积大,负载效果好,但往往都加工工艺复杂,成本过高,难以大规模应用。天然多孔材料来源广泛,成本低廉,加工方便,目前关于此方面的研究非常活跃。但实验发现,高岭土、蒙脱石等矿物孔径太小,负载能力差,不利于抗菌剂抗菌效果的发挥;而硅藻土、浮石等矿物孔径又过大,负载的抗菌剂不牢固,缓释效果不好。

[0006] 近年来,纳米技术的兴起,为抗菌材料的发展开辟了新的思路。埃洛石就是一种天然纳米管状硅酸盐矿物,其微观结构多呈细长空心管状,管长 500 ~ 1000nm,内径 10 ~ 20nm,外径 40 ~ 100nm。它具有类似于碳纳米管的中空管状结构和高的比表面积,以及优良的化学及热稳定性和良好的生物相容性,另外在接近中性条件下(pH 值 =5 ~ 8),埃洛石的内表面和外表面可以分别带有两种完全相反的电荷,使得埃洛石具有独特的双重吸附性,非常适合于作为抗菌剂载体。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是：针对上述现有技术中存在的不足，提供一种埃洛石载银抗菌剂及其制备方法，该方法制备得到的埃洛石载银抗菌剂的抗菌效果强、缓释性好、性能稳定、成本低廉。

[0008] 本发明为解决上述提出的问题所采用的技术方案为：

一种埃洛石载银抗菌剂的制备方法，它包括以下步骤：

(1) 埃洛石活化：将纯度不低于 80wt% 的埃洛石加入到 1 ~ 5 wt% 的硝酸溶液中，常温下搅拌活化，反应体系固液比按质量百分比为 5 ~ 10%；

(2) 干燥：将活化后的埃洛石离心脱水，并干燥，得到活化干燥后的埃洛石；

(3) 负载：配制 0.5 ~ 3wt% 的硝酸银溶液，用稀硝酸调节硝酸银溶液的 pH 值为 5 ~ 6，加入活化干燥后的埃洛石，在 40 ~ 60℃ 下搅拌 0.5 ~ 2h，反应体系固液比按质量百分比为 5 ~ 20%；

(4) 反应完毕后，将产物离心过滤，并将滤饼洗涤，然后干燥，即得到埃洛石载银抗菌剂。

[0009] 上述方案中，埃洛石的粒度为 200 ~ 325 目。这样可以使得埃洛石的分散性好，有利于负载；并且不会破坏埃洛石本身的纳米管状结构。

[0010] 上述方案中，常温下搅拌活化的时间为 0.5 ~ 1h。

[0011] 上述方案中，使用 10wt% 的稀硝酸调节硝酸银溶液的 pH 值，可以有利于控制硝酸银溶液的 pH 值，不会使 pH 值波动太大。

[0012] 上述方案中，在干燥步骤中，将活化后的埃洛石离心脱水后在 95 ~ 100℃ 烘干，可以避免产品结块。

[0013] 上述方案中，滤饼用去离子水洗涤三次后，在 95 ~ 100℃ 烘干。

[0014] 一种按照上述制备方法得到的埃洛石载银抗菌剂。

[0015] 本发明具有如下优点：

(1) 本制备方法简单、生产成本低、负载效果好；

(2) 本方法制备的埃洛石载银抗菌剂的抗菌效果好，而且广谱抗菌。它对金黄色葡萄球菌的 MIC \leq 250 μ g/ml，对大肠杆菌的 MIC \leq 500 μ g/ml，均优于国家标准规定的 800 μ g/ml；

(3) 本制备方法充分利用埃洛石的纳米管道效应，抗菌银离子负载牢固，缓释性好。实验证明，本方法制备的埃洛石载银抗菌剂经三次搅拌水洗后，仍具有良好的抗菌能力；

(4) 本方法制备的埃洛石载银抗菌剂具有良好的耐热性，将其在 400℃ 时煅烧 2h，抗菌性能也基本不受影响。

具体实施方式

[0016] 实施例 1

一种埃洛石载银抗菌剂的制备方法，其包括以下步骤：

(1) 埃洛石活化：将纯度约为 80wt% 的埃洛石加入到 5wt% 的硝酸溶液中，常温下搅拌活化，反应体系固液比按质量百分比为 10% { 即 (埃洛石的质量 / 稀硝酸溶液的质

量) $\times 100\% = 10\%$ };

(2) 干燥:将活化后的埃洛石离心脱水,并干燥,得到活化干燥后的埃洛石;

(3) 负载:配制 3wt% 的硝酸银溶液,用稀硝酸调节硝酸银溶液的 pH 值为 5,加入活化干燥后的埃洛石,在 40℃ 下搅拌 2h,反应体系固液比按质量百分比为 20%;

(4) 反应完毕后,将产物离心过滤,并将滤饼洗涤,然后干燥,即得到埃洛石载银广谱抗菌剂。

[0017] 活化步骤主要是利用酸液溶解埃洛石的吸附孔洞中残留的杂质,增加埃洛石表面反应活性。

[0018] 该抗菌剂对金黄色葡萄球菌的 MIC 为 125 $\mu\text{g}/\text{ml}$,对大肠杆菌的 MIC 为 250 $\mu\text{g}/\text{ml}$,远优于国家标准要求的 800 $\mu\text{g}/\text{ml}$,说明本发明抗菌效果强。本产品经三次强烈搅拌水洗后,其抗菌能力仍符合国家标准,说明本发明缓释性好、性能稳定。

[0019] 实施例 2

一种埃洛石载银抗菌剂的制备方法,其包括以下步骤:

(1) 埃洛石活化:将纯度约为 80 wt%,粒度为 200 目的埃洛石加入到 5 wt% 的硝酸溶液中,常温下搅拌活化 0.5h,反应体系固液比按质量百分比为 10%;

(2) 干燥:将活化后的埃洛石离心脱水,洗涤至中性,并于 95℃ 烘干,得到活化干燥后的埃洛石;

(3) 负载:用去离子水配制 3wt% 的硝酸银溶液,用 10wt% 的稀硝酸调节硝酸银溶液的 pH 值为 6 左右,加入活化干燥后的埃洛石,在 40℃ 下搅拌 2h,反应体系固液比按质量百分比为 20%;

(4) 反应完毕后,将产物离心过滤,并将滤饼用去离子水洗涤三次,然后在 100℃ 烘干,即得到埃洛石载银广谱抗菌剂。

[0020] 该抗菌剂对金黄色葡萄球菌的 MIC 为 62.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$,对大肠杆菌的 MIC 为 125 $\mu\text{g}/\text{ml}$,远优于国家标准要求的 800 $\mu\text{g}/\text{ml}$,说明本发明抗菌效果强。本产品经三次强烈搅拌水洗后,其抗菌能力仍符合国家标准,说明本发明缓释性好、性能稳定。

[0021] 实施例 3

一种埃洛石载银抗菌剂的制备方法,其包括以下步骤:

(1) 埃洛石活化:将纯度约为 95wt%,粒度为 250 目的埃洛石加入到 1wt% 的硝酸溶液中,常温下搅拌活化 1h,反应体系固液比按质量百分比为 5%;

(2) 干燥:将活化后的埃洛石离心脱水,洗涤至中性,并于 100℃ 烘干,得到活化干燥后的埃洛石;

(3) 负载:用去离子水配制 0.5wt% 的硝酸银溶液,用 10wt% 的稀硝酸调节硝酸银溶液的 pH 值为 6 左右,加入活化干燥后的埃洛石,在 60℃ 下搅拌 0.5h,反应体系固液比按质量百分比为 5%;

(4) 反应完毕后,将产物离心过滤,并将滤饼用去离子水洗涤三次,然后在 95℃ 烘干,即得到埃洛石载银广谱抗菌剂。

[0022] 该抗菌剂对金黄色葡萄球菌的 MIC 为 125 $\mu\text{g}/\text{ml}$,对大肠杆菌的 MIC 为 250 $\mu\text{g}/\text{ml}$,远优于国家标准要求的 800 $\mu\text{g}/\text{ml}$,说明本发明抗菌效果强。本产品经三次强烈搅拌水洗后,其抗菌能力仍符合国家标准,说明本发明缓释性好、性能稳定。

[0023] 实施例 4

一种埃洛石载银抗菌剂的制备方法,其包括以下步骤:

(1) 埃洛石活化:将纯度约为 90wt%,粒度为 325 目的埃洛石加入到 3wt% 的硝酸溶液中,常温下搅拌活化 1h,反应体系固液比按质量百分比为 8%;

(2) 干燥:将活化后的埃洛石离心脱水,洗涤至中性,并于 95℃ 烘干,得到活化干燥后的埃洛石;

(3) 负载:用去离子水配制 1.5wt% 的硝酸银溶液,用 10wt% 的稀硝酸调节硝酸银溶液的 pH 值为 6 左右,加入活化干燥后的埃洛石,在 50℃ 下搅拌 1h,反应体系固液比按质量百分比为 10%;

(4) 反应完毕后,将产物离心过滤,并将滤饼用去离子水洗涤三次,然后在 95℃ 烘干,即得到埃洛石载银广谱抗菌剂。

[0024] 该抗菌剂对金黄色葡萄球菌的 MIC 为 125 $\mu\text{g}/\text{ml}$,对大肠杆菌的 MIC 为 250 $\mu\text{g}/\text{ml}$,远优于国家标准要求的 800 $\mu\text{g}/\text{ml}$,说明本发明抗菌效果强。本产品经三次强烈搅拌水洗后,其抗菌能力仍符合国家标准,说明本发明缓释性好、性能稳定。

[0025] 实施例 5

一种埃洛石载银抗菌剂,其采用实施例 1 至实施例 4 中任一种方法制备而成。

[0026] 本发明所列举的各原料的上下限、区间取值,以及工艺参数(如温度、时间等)的上下限、区间取值都能实现本发明,在此不一一列举实施例。