



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103202317 A

(43) 申请公布日 2013.07.17

(21) 申请号 201310131889.2

001G 5/02(2006.01)

(22) 申请日 2013.04.16

(71) 申请人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市苏州工业园区仁
爱路 199 号

(72) 发明人 王作山 杨沪 郑敏

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 陶海锋

(51) Int. Cl.

A01N 59/16(2006.01)

A01P 1/00(2006.01)

A61K 33/38(2006.01)

A61P 31/04(2006.01)

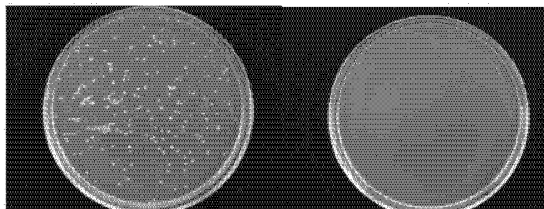
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种碘化银络合抗菌剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种碘化银络合抗菌剂及其制备方法。配制摩尔浓度为 0.01 ~ 1.0mol/L 的碘盐水溶液和银盐水溶液,在搅拌及温度为 20 ~ 90℃的条件下,并控制流量,将上述物质注入到高分子络合剂水溶液中,在分子络合剂中原位生成碘化银后,再在反应温度条件下超声处理 30 ~ 60min,得到碘化银络合体分散液。本发明利用高分子络合剂的阻聚效应,使纳米碘化银在分子络合剂中原位生成,制备的纳米碘化银具有粒径小、分布窄、且容易在水中稳定分散。本发明提供的碘化银络合抗菌剂其杀菌率高达 99.9%,并可添加在其他材料中,增加材料的抗菌性能,也可用于皮肤、医疗器械、家用品等的表面消毒杀菌。



1. 一种碘化银络合抗菌剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 将聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚羧酸、聚马来酸中的一种或它们的任意组合溶解于水中,配制浓度为 0.1 ~ 2.0g/L 高分子络合剂水溶液;

(2) 分别配制摩尔浓度为 0.01 ~ 1.0mol/L 的碘盐水溶液和银盐水溶液,在搅拌及温度为 20 ~ 90℃的条件下,将碘盐水溶液和银盐水溶液注入到高分子络合剂水溶液中,碘盐水溶液和银盐水溶液与高分子络合剂水溶液体积比分别控制在 1:10 ~ 50,注入流量控制在 0.15 ~ 0.50ml/s,在 高分子络合剂中原位生成碘化银;

(3) 在温度为 20 ~ 90℃的条件下超声处理 30 ~ 60min,得到一种碘化银络合抗菌剂。

2. 根据权利要求 1 所述的一种碘化银络合抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述的银盐为硝酸银、硫酸银中的一种或两种的组合。

3. 根据权利要求 1 所述的一种碘化银络合抗菌剂的制备方法,其特征在于:所述碘盐为碘化钾、碘化钠中的一种或两种的组合。

4. 根据权利要求 1 所述的一种碘化银络合抗菌剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中碘盐水溶液和银盐水溶液注入到高分子络合剂水溶液中的注入方式为单滴定、双滴定或喷淋方法。

5. 一种按权利要求 1 制备方法得到的碘化银络合抗菌剂。

一种碘化银络合抗菌剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种碘化银络合抗菌剂及制备方法,属于功能纳米材料制备领域。

背景技术

[0002] 近年来,随着科学技术的进步和人民生活水平的提高,人们的卫生保健意识和安全意识日益增强,由于环境中有害微生物而引起的疾病越来越普遍,因此积极开发各种与人们生活密切相关的抗菌材料成为研究者的研究热点。

[0003] 抗菌材料的研究在考虑抗菌效果本身的同时,还要考虑其本身的安全性、生产成本以及使用的便捷性。一般来说抗菌剂分为天然抗菌剂、有机抗菌剂和无机抗菌剂三大类。

[0004] 天然抗菌剂主要有来自天然植物、动物、昆虫及微生物的某些提取物,其优点是无污染,生物相容性好,但抗菌功能有限,难具有长效广谱抗菌性,不耐高温,不耐洗涤。

[0005] 有机抗菌剂主要是季铵盐类、苯酚类、脲类和胍类、杂环类以及有机金属化合物,初始杀菌力强、杀菌即效和抗菌广谱性好,价格相对便宜,但化学稳定性差,不耐热,不耐高温,二次产物往往有毒,使用时易迁移,抗菌寿命短。

[0006] 无机抗菌剂是 20 世纪 80 年代中期才开发成功的新型抗菌剂,也是目前抗菌剂研究的热点,代表了抗菌剂的发展方向。目前主要分三类:一类是含金属离子的无机盐或络合物;第二类是氧化锌、氧化钛为代表的光催化(光触媒)抗菌剂;第三类为纳米银单质抗菌剂。

[0007] 第一类无机抗菌剂抗菌原理是带正电荷的金属离子与带负电荷的细胞膜发生库仑吸引,金属离子穿透细胞膜进入细菌内与细菌体内蛋白质上的巯基、氨基反应,破坏细菌的细胞合成酶的活性,使细胞丧失分裂繁殖能力而死亡。这类抗菌剂安全性好,但稳定性差、容易变色,而且一般为粉末,使用前需要分散。

[0008] 第二类无机抗菌剂抗菌原理是在光照射状态下产生电子空穴对,激活空气或水中的氧,产生羟基自由基和活性氧阴离子(O_2^-),这两种自由基均非常活跃,当遇到细菌时直接攻击细菌的细胞,抽取有机物的 H 原子或攻击其不饱和键,导致细菌蛋白质变异和脂类分解。但这类抗菌剂需要紫外光的照射,使用前也需要再次分散。

[0009] 从安全性和抗菌效果而言,第三类无机抗菌剂纳米银单质抗菌剂比较有发展前景,但银容易转变为棕色的氧化银或还原成黑色的单质银,而且成本高,国际上始终将解决变色问题和降低成本问题视为无机抗菌剂制备技术的核心和两大难点。中国发明专利 CN1586774A 公开了一种纳米银胶体溶液的制备方法,该方法采用双注控制技术,将银氨水溶液和还原剂水溶液同时注入还有还原剂的水溶液中得到产物,该方法设备成本高,使用氨水后 pH 值高,有刺鼻气味,应用受到限制,而且未反应的银离子见光变色。中国发明专利 CN1583332A 公开了一种纳米银胶体溶液的制备方法,在使用分散保护胶体及还原剂的条件下,得到粒度较小的纳米银,该技术同样存在未反应的银离子见光变色的缺点,且分散不稳定,使用起来受限制。中国发明专利 CN 1673093A 公开了一种纳米级碘化银粉体的制备方法,它是将含有硝酸银、络合剂在常温、常压状态下缓慢滴加到含有分散剂的碘化钾澄清水

溶液中并同时充分搅拌,静置沉降后得到 100nm 以下的纳米碘化银沉淀,该碘化银沉淀物经过过滤、水洗,干燥,便得到粒度为纳米碘化银粉体。

[0010] 常见的碘化银因为有感光性,长期以来仅用作显影剂和人工增雨中的催化剂,有时也用于医药工业。因为碘化银的不稳定性,口服、局部接触或职业性长期接触本品,可引起局部或全身性银质沉着,发生局部或全身皮肤沉着症、眼部损害、慢性支气管炎等,因此至今为止碘化银未作为抗菌剂使用。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于克服现有技术存在的不足,提供一种价格低廉、使用便捷、安全有效的碘化银络合抗菌剂及其制备方法。

[0012] 实现本发明目的的技术方案是提供一种碘化银络合抗菌剂的制备方法,包括如下步骤:

1、将聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、聚羧酸、聚马来酸中的一种或它们的任意组合溶解于水中,配制浓度为 0.1 ~ 2.0g/L 高分子络合剂水溶液;

2、分别配制摩尔浓度为 0.01 ~ 1.0mol/L 的碘盐水溶液和银盐水溶液,在搅拌及温度为 20 ~ 90℃ 的条件下,将碘盐水溶液和银盐水溶液注入到高分子络合剂水溶液中,碘盐水溶液和银盐水溶液与高分子络合剂水溶液体积比分别控制在 1:10 ~ 50,注入流量控制在 0.15 ~ 0.50ml/s,在 高分子络合剂中原位生成碘化银;

3、在温度为 20 ~ 90℃ 的条件下超声处理 30 ~ 60min,得到一种碘化银络合抗菌剂。

[0013] 本发明优化的技术方案是:所述的银盐为硝酸银、硫酸银中的一种或两种的组合。所述的碘盐为碘化钾、碘化钠中的一种或两种的组合。步骤 2 中碘盐水溶液和银盐水溶液注入到高分子络合剂水溶液中的注入方式为单滴定、双滴定或喷淋方法。

[0014] 本发明技术方案还包括一种按上述制备方法得到的碘化银络合抗菌剂。

[0015] 本发明的原理是:以无毒副作用的高分子络合剂为载体,通过原位合成技术在高分子络合剂上原位合成碘化银纳米材料,得到碘化银络合分散体,利用高分子络合剂优良的生理惰性,及优良的生物相容性,本发明技术方案得到的碘化银与高分子络合剂具有协同效应,对皮肤、粘膜、眼等不形成任何刺激,克服了现有银系抗菌剂存在的不足。它还具有较强的抗菌作用以及优异的分散性能,可添加在其他材料中使用增加材料抗菌性能,也可直接用于皮肤、医疗器械、家用品的表面消毒杀菌。

[0016] 与现有技术相比,本发明的突出优点是:

1、本发明利用纳米碘化银与高分子络合剂的协同作用实现抗菌效果,无变色现象,成本低,不同于现有的单质银抗菌剂以及银离子抗菌剂产品。

[0017] 2、本发明制备得到的产物无色无味,pH 值为中性,对皮肤无任何刺激作用,具有良好的安全性、环保性、便捷性。

[0018] 3、提供的产品稳定性好,放置较长时间也无沉淀,且方便使用。

附图说明

[0019] 图 1 是本发明实施例 1 所制备的抗菌剂内纳米粒子的透射电镜图。

[0020] 图 2 是本发明实施例 1 所制备的抗菌剂内纳米粒子的激光粒度分析图。

[0021] 图 3 是本发明实施例 1 所制备的抗菌剂的抑菌率试验结果图。

具体实施方式

[0022] 下面通过实施例并结合附图,对本发明的技术方案作进一步的阐述。

[0023] 实施例 1:

分别配制摩尔浓度为 0.01mol/L 的碘化钾水溶液和硝酸银水溶液,在搅拌情况下,在温度为 35℃的条件下,在 0.25ml/s 的流量下采用双滴定的方式,将上述水溶液注入到事先配置好的 0.05mol/L 聚乙烯吡咯烷酮水溶液,碘化钾水溶液和硝酸银水溶液与聚乙烯吡咯烷酮水溶液的体积比均为 1:20 中,高速搅拌 60min,完毕后再在反应温度条件下超声处理 30min,得到淡黄色的半透明碘化银络合体分散液。

[0024] 参见附图 1,由抗菌剂内纳米粒子的扫描电镜图可知,按实施例 1 所述的方法所得抗菌剂中纳米材料的粒度为 1 ~ 5nm 之间,呈高度分散状态,微粒基本上是以单个粒子形式均匀存在。

[0025] 参见附图 2,由抗菌剂内纳米粒子的激光粒度分析图可知,按实施例 1 所述的方法制得的抗菌剂中纳米材料的粒径分布窄,只有一个峰,平均二次粒径为 27.81nm;

将本实施例提供的碘化银络合体分散液进行抑菌率试验,参见附图 3,图 3 为碘化银络合体分散液对大肠杆菌的抑菌率结果,由图中抗菌剂内纳米粒子的抑菌率可知,按实施例 1 所述的方法制得的抗菌剂具有较强的抗菌特性。

[0026] 实施例 2:

分别配制摩尔浓度为 0.05mol/L 的碘化钾水溶液和硫酸银水溶液,在搅拌情况下,在温度为 35℃的条件下,在 0.15ml/s 的流量下采用喷淋的方式,将上述水溶液注入到事先配置好的 0.10mol/L 羧甲基纤维素水溶液中,碘化钾水溶液和硫酸银水溶液与羧甲基纤维素水溶液的体积比均为 1:50,高速搅拌 60min,完毕后再在反应温度条件下超声处理 30min,得到淡黄色的半透明碘化银络合体分散液。

[0027] 实施例 3:

分别配制摩尔浓度为 0.05mol/L 的碘化钠水溶液和硫酸银水溶液,在搅拌情况下,在温度为 35℃的条件下,在 0.15ml/s 的流量下采用单滴定的方式,将上述水溶液注入到事先配置好的 0.10mol/L 羟乙基纤维素水溶液中,高速搅拌 30min,完毕后再在反应温度条件下超声处理 30min,得到淡黄色的半透明碘化银络合体分散液。

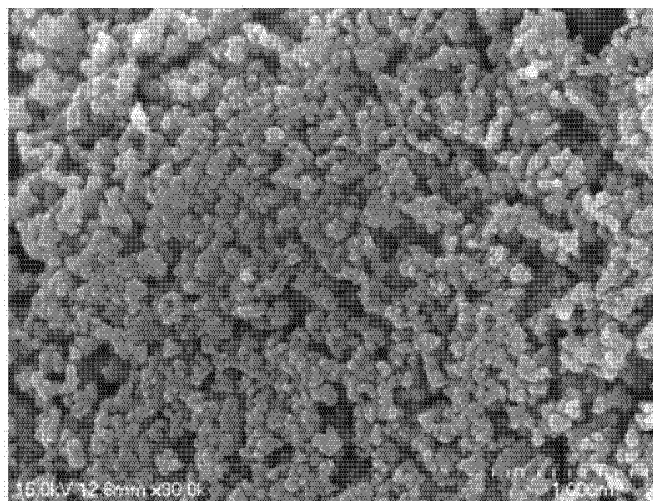


图 1

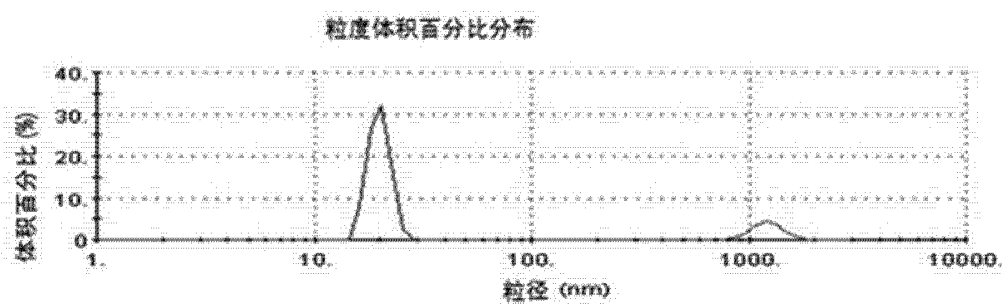


图 2

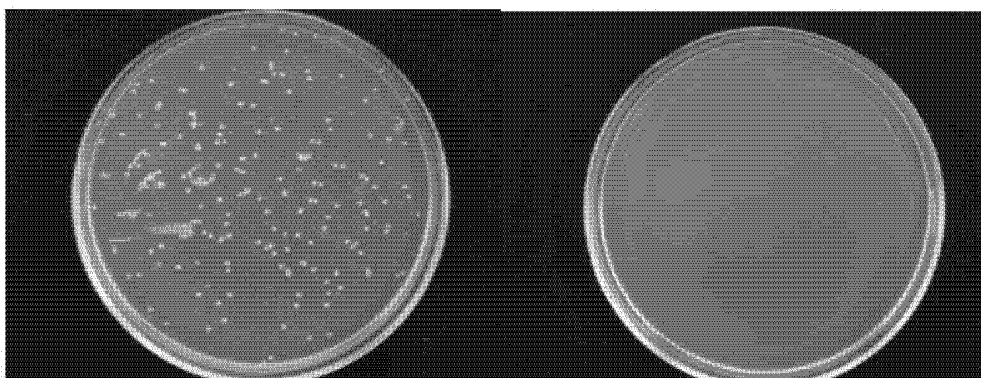


图 3