



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111568806 B

(45) 授权公告日 2023.03.10

(21) 申请号 202010291491.5  
 (22) 申请日 2020.04.14  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 111568806 A  
 (43) 申请公布日 2020.08.25  
 (73) 专利权人 仲恺农业工程学院  
 地址 510225 广东省广州市海珠区纺织路  
 东沙街24号  
 (72) 发明人 周红军 郝丽 周新华 关梅  
 (74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202  
 专利代理师 颜希文

B82Y 40/00 (2011.01)  
 A01N 25/10 (2006.01)  
 A01N 25/08 (2006.01)  
 A01N 65/36 (2009.01)  
 A01N 65/28 (2009.01)  
 A01N 65/22 (2009.01)  
 A01P 3/00 (2006.01)  
 A01P 1/00 (2006.01)

(51) Int. Cl.  
 A61K 8/92 (2006.01)  
 A61K 8/73 (2006.01)  
 A61K 8/19 (2006.01)  
 A61K 8/64 (2006.01)  
 A61Q 19/00 (2006.01)  
 A61Q 17/00 (2006.01)  
 A61Q 19/02 (2006.01)  
 C01B 21/064 (2006.01)  
 B82Y 30/00 (2011.01)

(56) 对比文件  
 WO 2018107795 A1, 2018.06.21  
 CN 110041566 A, 2019.07.23  
 WO 2012027194 A2, 2012.03.01  
 US 2017281512 A1, 2017.10.05  
 Mei Guan. "Facile Mechanical-Induced Functionalization of Hexagonal Boron". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020,  
 刘伟伟等. 生物分子辅助剥离和分散石墨烯等二维材料研究进展. *《工程塑料应用》*. 2017, (第02期), (续)

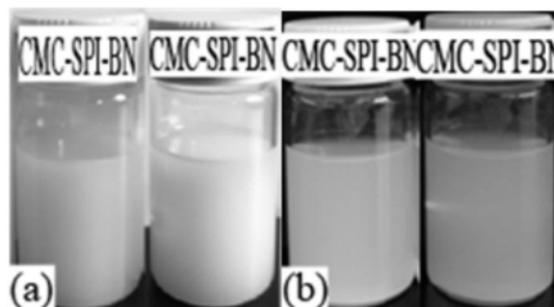
审查员 王金萍

权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称  
 一种负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼及其制备方法和应用

(57) 摘要  
 本发明涉及一种负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼及其制备方法和应用,属于改性材料领域。其制备方法,包括如下步骤:采用生物多糖和蛋白质协同辅助力化学剥离和官能化六方氮化硼,如羧甲基纤维素钠及大豆蛋白复合球磨剥离并改性六方氮化硼,作为对照,同时制备了羧甲基纤维素钠辅助剥离改性六方氮化硼、大豆分离蛋白辅助剥离改性六方氮化硼,剥离改性的六方氮化硼在分散性及稳定性方面得到了改善,浸渍法负载植物精油后,表现出良好的负载

能力及缓释行为。本发明所述的负载精油的生物多糖和蛋白质协同辅助力化学剥离改性氮化硼,在缓释长效性以及抑菌方面效果更好,其应用在化妆品中可以提高化妆品整体的稳定性和精油持续释放控制。



CN 111568806 B

[接上页]

(56) 对比文件

Zhong Wang. "Soy protein as a sustainable surfactant to functionalize boron nitride".《Industrial Crops &

Products》.2019,

孙川等.六方氮化硼的液相剥离及其在电子器件热管理应用的研究进展.《材料工程》.2019,(第12期),

1. 一种负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 制备羧甲基纤维素钠-氮化硼、大豆分离蛋白-氮化硼、羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和球磨剥离的氮化硼:

所述羧甲基纤维素钠-氮化硼和大豆分离蛋白-氮化硼的制备:将2质量份数羧甲基纤维素钠、2质量份数大豆分离蛋白分别与4质量份数六方氮化硼混合球磨,所述混合球磨的时间为12h,分别得到纳米复合材料羧甲基纤维素钠-氮化硼和大豆分离蛋白-氮化硼;

所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼的制备:将1.5质量份数羧甲基纤维素钠、1.5质量份数大豆分离蛋白与4质量份数六方氮化硼混合球磨,所述混合球磨的时间为12h,得到纳米复合材料羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼;

所述球磨剥离的氮化硼的制备:将六方氮化硼粉末球磨,所述六方氮化硼粉末球磨的质量份数为4质量份数,所述球磨的时间为12h,得到球磨剥离的氮化硼;(2) 称取50 mg等质量的步骤(1)所述羧甲基纤维素钠-氮化硼、所述大豆分离蛋白-氮化硼、所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和所述球磨剥离的氮化硼加入漏斗中,然后加入植物精油浸没,用滤纸遮盖漏斗口,静置吸附后,当漏斗中样品的表面出现裂纹,收集样品,即可得到所述改性氮化硼。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,加入漏斗中的所述羧甲基纤维素钠-氮化硼、所述大豆分离蛋白-氮化硼、所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和所述球磨剥离的氮化硼的质量相等;所述静置吸附的环境为避光,所述静置吸附的环境温度为室温,所述静置吸附的时间为24h。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述的植物精油包括茶树精油、桉树精油、柠檬精油、薰衣草精油、丝柏精油中的至少一种。

4. 如权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述的植物精油为茶树精油。

5. 采用权利要求1~4任一所述的制备方法制备获得的负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼。

6. 如权利要求5所述的负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼在制备抗菌剂或化妆品中的应用。

## 一种负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼及其制备方法和应用，属于改性材料领域。

### 背景技术

[0002] 近年来，随着化妆品行业的快速发展，当代人们对美的追求愈来愈强烈，化妆品的品种琳琅满目，化妆品行业正朝着多效能、便携、效果持久的方向发展。

[0003] 六方氮化硼为乳白色粉末，质轻且有良好的润滑效果，据统计已有氮化硼应用于500多种护肤品的乳液中，有增白和润滑的效果，但是其生物相容性差，六方氮化硼的应用前景受限。茶树精油作为天然的植物精油，其安全性、无毒性以及良好的抑菌效果已经广泛的应用于抗菌材料的研究，但由于其易挥发性、易受光氧化、对温度和空气敏感致使其应用前景受限。

[0004] 现有的具有增白功效的化妆品中多数是含有重金属，如汞、铅等对人体有害的金属，虽然用量很少，但是带给人肌肤和身体的伤害是潜在的，且具有增白提亮的产品是不具有抗菌作用的。单一的抗菌产品，如精油护肤品，产品中有效的精油成分作用时间短，作用效果受到精油本身缺陷的限制。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足，提供一种负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼的制备方法。

[0006] 为实现上述目的，本发明采取的技术方案为：一种负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼的制备方法，包括如下步骤：

[0007] (1) 制备羧甲基纤维素钠-氮化硼、大豆分离蛋白-氮化硼、羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和球磨剥离的氮化硼：

[0008] 所述羧甲基纤维素钠-氮化硼和大豆分离蛋白-氮化硼的制备：将羧甲基纤维素钠(CMC)、大豆分离蛋白(SPI)分别与六方氮化硼(h-BN)混合球磨，分别得到纳米复合材料羧甲基纤维素钠-氮化硼(CMC-BN)和大豆分离蛋白-氮化硼(SPI-BN)；

[0009] 所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼的制备：将羧甲基纤维素钠(CMC)、大豆分离蛋白(SPI)与六方氮化硼(h-BN)混合球磨，得到纳米复合材料羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼(CMC-SPI-BN)；

[0010] 所述球磨剥离的氮化硼的制备：将六方氮化硼粉末球磨，得到球磨剥离的氮化硼(BNNS)；

[0011] (2) 将步骤(1)所述羧甲基纤维素钠-氮化硼、所述大豆分离蛋白-氮化硼、所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和所述球磨剥离的氮化硼加入漏斗中，然后加入植物精油浸没，用滤纸遮盖漏斗口，静置吸附后，当漏斗中样品的表面出现裂纹，收集样品，即可

得到所述的改性氮化硼。

[0012] 本发明用生物多糖(羧甲基纤维素钠)及蛋白质(大豆分离蛋白)混合球磨法改性六方氮化硼提高了载体的生物相容性以及负载精油的缓释性能。生物多糖和蛋白质都是安全无毒的天然产物,羧甲基纤维素钠作为目前使用量最大的纤维素种类,广泛的应用于食品、医用、日用化学工业以及印染工业等,羧甲基纤维素钠有增粘和吸湿特性,对于氮化硼本身的润滑作用有一定的协同效果,容易吸收水分利于保持肌肤的水分。蛋白质的补充可以增加肌肤的弹性和光泽,而且蛋白质以及羧甲基纤维素钠混合球磨改性六方氮化硼可以弥补高分子类材料包埋精油释放过程中出现坍塌的不足。

[0013] 根据渗透原理,生物多糖的加入可以与负载的植物精油达到协同抗菌的作用,蛋白质的加入可以增加皮肤的弹性。将植物精油通过物理吸附作用负载到六方氮化硼和球磨改性的氮化硼的片层孔道中,从而降低了植物精油的释放速率,提高了植物精油的作用效果。本发明通过改性后的氮化硼材料浸渍吸附具有抑菌效果的精油,抑制了精油的挥发,提高了整体的稳定性,还可以调整精油的缓释性能,具有稳定和持续的抗菌效果。

[0014] 本发明所述的制备方法简单且容易获得载体,负载精油后的作用效果更稳定,负载精油后未改变氮化硼本身的片层结构。

[0015] 作为本发明所述的制备方法的一种优选实施方式,步骤(1)中,所述羧甲基纤维素钠-氮化硼和大豆分离蛋白-氮化硼的制备中:所述羧甲基纤维素钠、大豆分离蛋白和六方氮化硼的质量份数分别为0.5-2份、0.5-2份和2-4份,所述混合球磨的时间为4-12h。

[0016] 作为本发明所述的制备方法的一种优选实施方式,步骤(1)中,所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼的制备中:所述羧甲基纤维素钠、大豆分离蛋白和六方氮化硼的质量份数分别为0.5-1.5份、0.5-1.5份和2-4份,所述混合球磨的时间为4-12h。

[0017] 作为本发明所述的制备方法的一种优选实施方式,步骤(1)中,所述球磨剥离的氮化硼的制备中:所述六方氮化硼粉末球磨的质量份数为2-4份,所述球磨的时间为4-12h。

[0018] 作为本发明所述的制备方法的一种优选实施方式,步骤(2)中,加入漏斗中的所述羧甲基纤维素钠-氮化硼、所述大豆分离蛋白-氮化硼、所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和所述球磨剥离的氮化硼的质量相等;所述静置吸附的环境为避光,所述静置吸附的环境温度为室温,所述静置吸附的时间为24h。

[0019] 作为本发明所述的制备方法的一种优选实施方式,步骤(2)中,所述的植物精油包括茶树精油、桉树精油、柠檬精油、薰衣草精油、丝柏精油中的至少一种。更优选地,所述植物精油为茶树精油。

[0020] 本发明所述的负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼,其包括茶树精油@氮化硼(TTO@BN)、茶树精油@球磨剥离的氮化硼(TTO@BNNS)、茶树精油@大豆分离蛋白-氮化硼(TTO@SPI-BN)、茶树精油@羧甲基纤维素钠-氮化硼(TTO@CMC-BN)和茶树精油@羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼(TTO@SPI-CMC-BN)。

[0021] 本发明的另一目的是采用所述的制备方法制备获得的负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼。

[0022] 本发明的再一目的是提供所述负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼在制备抗菌剂或化妆品中的应用。

[0023] 本发明还提供了所述的负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼在制备抗菌剂

或化妆品中的应用,所述负载精油的生物多糖及蛋白质改性的氮化硼材料具有稳定、持续的抗菌效果,在增白和提亮功效方面具有广泛的应用前景。

[0024] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0025] (1) 采用本发明所述制备方法制备得到的负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼,同其它负载精油材料相比,在缓释性能以及抑菌效果更好,应用在化妆品中具有增白、提亮和抗菌有多种功效;其应用在化妆品中可以提高化妆品整体的稳定性和精油的释放控制,从而达到稳定、持续的增白和抗菌效果。

[0026] (2) 本发明通过羧甲基纤维素钠(CMC)和大豆分离蛋白(SPI)混合球磨改性六方氮化硼(h-BN),提高了官能化氮化硼纳米载体的生物相容性和整体的稳定性;对精油的修饰,显著提高了精油的稳定性和持续释放特性,既拓宽了精油和氮化硼发展纳米材料的应用前景,又有助于资源的应用最大化,减缓了因堆积而产生的环境问题。

[0027] (3) 本发明所选用的生物多糖是来源广泛,价格低廉,生物相容性好的羧甲基纤维素钠(CMC),选用的蛋白质为大豆加工后副产物中提取的大豆分离蛋白(SPI),均是无毒无害的天然产物;不同于有毒害的化学有机试剂用于官能化氮化硼(BN),本发明所得到的官能化后的氮化硼纳米材料无毒害。

[0028] (4) 本发明所述的制备方法在常温下进行,条件温和,工艺操作简单,易于重复操作和量化生产。

[0029] (5) 本发明将所述的负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼产品应用于化妆品,既保持了六方氮化硼(h-BN)的增白特性,引入的蛋白质和生物多糖又有利于保护皮肤的光泽和弹性。

## 附图说明

[0030] 图1为本发明实施例1所述的CMC-SPI-BN分散结果图,图1(a)为 CMC-SPI-BN分散液静置0天图片,图1(b)为CMC-SPI-BN分散液静置31天后的图片,图(a)(b)两张图片中右图部分均用激光笔照射。

[0031] 图2为本发明实施例1所述的h-BN、BNNS和CMC-SPI-BN氮气-吸附等温曲线(a)和孔径分布图(b)。

[0032] 图3为本发明实施例1所述的CMC-SPI-BN的扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM),其中,图3左图为扫描电镜图,图3右图为透射电镜图。

[0033] 图4为本发明实施例1所述的h-BN、BNNS、SPI-BN、CMC-BN和 CMC-SPI-BN在温度为40°C-600°C条件下热失重结果图。

[0034] 图5为本发明实施例1所述的TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN吸附精油量的数据图。

[0035] 图6为本发明实施例1所述的TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN的抑菌效果图;其中,图6(a)-图6(e)依次为TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN抑菌效果图。

[0036] 图7为本发明实施例1所述的TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN与相同浓度茶树精油、以及相同浓度大肠杆菌菌液空白MIC测试结果对比图;其中,图7(a)-图7(g)依次是相同浓度大肠杆菌菌液空白、相同浓度茶树精油、TTO@BN、TTO@

BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN的MIC测试结果图。

[0037] 图8为本发明实施例1所述的TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN的缓释图。

### 具体实施方式

[0038] 为更好地说明本发明的目的、技术方案和优点，下面将结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0039] 实施例1

[0040] 本实施例为本发明提供的一种负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼的制备方法，包括如下步骤：

[0041] (1) 制备羧甲基纤维素钠-氮化硼、大豆分离蛋白-氮化硼、羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和球磨剥离的氮化硼：

[0042] 所述羧甲基纤维素钠-氮化硼和大豆分离蛋白-氮化硼的制备：将2质量分数羧甲基纤维素钠(CMC)、2质量份数大豆分离蛋白(SPI)分别与4质量份数六方氮化硼(h-BN)混合球磨12h，分别得到纳米复合材料羧甲基纤维素钠-氮化硼(CMC-BN)和大豆分离蛋白-氮化硼(SPI-BN)；

[0043] 所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼的制备：将1.5质量份数羧甲基纤维素钠(CMC)、1.5质量份数大豆分离蛋白(SPI)与4质量份数六方氮化硼(h-BN)混合球磨12h，得到纳米复合材料羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼(CMC-SPI-BN)；

[0044] 所述球磨剥离的氮化硼的制备：将4质量份数的六方氮化硼粉末球磨12h，得到球磨剥离的氮化硼(BNNS)；

[0045] (2) 使用浸渍吸附法，准确称取50mg等质量的步骤(1)所述羧甲基纤维素钠-氮化硼、所述大豆分离蛋白-氮化硼、所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和所述球磨剥离的氮化硼加入漏斗中，然后加入茶树精油(TTO)浸没，用滤纸遮盖漏斗口放置在避光室温条件下静置吸附24h后，漏斗中样品的表面出现裂纹收集样品，即可得到所述的改性氮化硼(负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼)。得到的负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼包括为TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN。

[0046] 实施例2

[0047] 本实施例为本发明提供的一种负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼的制备方法，包括如下步骤：

[0048] (1) 制备羧甲基纤维素钠-氮化硼、大豆分离蛋白-氮化硼、羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和球磨剥离的氮化硼：

[0049] 所述羧甲基纤维素钠-氮化硼和大豆分离蛋白-氮化硼的制备：将0.5质量分数羧甲基纤维素钠(CMC)、0.5质量份数大豆分离蛋白(SPI)分别与2质量份数六方氮化硼(h-BN)混合球磨4h，分别得到纳米复合材料羧甲基纤维素钠-氮化硼(CMC-BN)和大豆分离蛋白-氮化硼(SPI-BN)；

[0050] 所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼的制备：将0.5质量份数羧甲基纤维素钠(CMC)、0.5质量份数大豆分离蛋白(SPI)与2质量份数六方氮化硼(h-BN)混合球磨，得到纳米复合材料羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼(CMC-SPI-BN)；

[0051] 所述球磨剥离的氮化硼的制备:将2质量份数的六方氮化硼粉末球磨4-12h,得到球磨剥离的氮化硼(BNNS);

[0052] (2) 使用浸渍吸附法,准确称取等质量的步骤(1)所述羧甲基纤维素钠-氮化硼、所述大豆分离蛋白-氮化硼、所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和所述球磨剥离的氮化硼加入漏斗中,然后加入茶树精油(TTO)浸没,用滤纸遮盖漏斗口放置在避光室温条件下静置吸附24h后,漏斗中样品的表面出现裂纹收集样品,即可得到所述的改性氮化硼(负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼)。得到的负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼包括为 TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN。

[0053] 实施例3

[0054] 本实施例为本发明提供一种负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼的制备方法,包括如下步骤:

[0055] (1) 制备羧甲基纤维素钠-氮化硼、大豆分离蛋白-氮化硼、羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和球磨剥离的氮化硼:

[0056] 所述羧甲基纤维素钠-氮化硼和大豆分离蛋白-氮化硼的制备:将1质量分数羧甲基纤维素钠(CMC)、1质量份数大豆分离蛋白(SPI)分别与3质量份数六方氮化硼(h-BN)混合球磨8h,分别得到纳米复合材料羧甲基纤维素钠-氮化硼(CMC-BN)和大豆分离蛋白-氮化硼(SPI-BN);

[0057] 所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼的制备:将1质量份数羧甲基纤维素钠(CMC)、1质量份数大豆分离蛋白(SPI)与3质量份数六方氮化硼(h-BN)混合球磨,得到纳米复合材料羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼(CMC-SPI-BN);

[0058] 所述球磨剥离的氮化硼的制备:将3质量份数的六方氮化硼粉末球磨8h,得到球磨剥离的氮化硼(BNNS);

[0059] (2) 使用浸渍吸附法,准确称取等质量的步骤(1)所述羧甲基纤维素钠-氮化硼、所述大豆分离蛋白-氮化硼、所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和所述球磨剥离的氮化硼加入漏斗中,然后加入桉树精油和柠檬精油浸没,用滤纸遮盖漏斗口放置在避光室温条件下静置吸附24h后,漏斗中样品的表面出现裂纹收集样品,即可得到所述的改性氮化硼(负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼)。

[0060] 实施例4

[0061] 本实施例为本发明提供一种负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼的制备方法,包括如下步骤:

[0062] (1) 制备羧甲基纤维素钠-氮化硼、大豆分离蛋白-氮化硼、羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和球磨剥离的氮化硼:

[0063] 所述羧甲基纤维素钠-氮化硼和大豆分离蛋白-氮化硼的制备:将1.5质量分数羧甲基纤维素钠(CMC)、1.5质量份数大豆分离蛋白(SPI)分别与4质量份数六方氮化硼(h-BN)混合球磨10h,分别得到纳米复合材料羧甲基纤维素钠-氮化硼(CMC-BN)和大豆分离蛋白-氮化硼(SPI-BN);

[0064] 所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼的制备:将1质量份数羧甲基纤维素钠(CMC)、1质量份数大豆分离蛋白(SPI)与3质量份数六方氮化硼(h-BN)混合球磨,得到纳米复合材料羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼(CMC-SPI-BN);

[0065] 所述球磨剥离的氮化硼的制备:将4质量份数的六方氮化硼粉末球磨10h,得到球磨剥离的氮化硼(BNNS);

[0066] (2)使用浸渍吸附法,准确称取等质量的步骤(1)所述羧甲基纤维素钠-氮化硼、所述大豆分离蛋白-氮化硼、所述羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼和所述球磨剥离的氮化硼加入漏斗中,然后加入薰衣草精油和丝柏精油浸没,用滤纸遮盖漏斗口放置在避光室温条件下静置吸附24h后,漏斗中样品的表面出现裂纹收集样品,即可得到所述的改性氮化硼(负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼)。

[0067] 实验例1

[0068] 本实验例将实施例1得到的羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼(CMC-SPI-BN)进行分散性的检测,结果如图1所示。

[0069] 实验方法:将CMC-SPI-BN分散在水和乙醇,分散浓度为 $1\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,静置一个月观察分散情况。

[0070] 实验结果:图1(a)为CMC-SPI-BN分散液静置0天图片,图1(b)为CMC-SPI-BN分散液静置31天后的图片,图(a)(b)两张图片中右图部分均用激光笔照射,图中有一条红色的通路,可以看出静置前后具有丁达尔效应,说明用本发明所述的负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼的纳米片提高了稳定性,六方氮化硼(h-BN)的生物相容性得到了改善。

[0071] 实验例2

[0072] 本实验例为实施例1所述的六方氮化硼(h-BN)、球磨剥离的氮化硼(BNNS)和羧甲基纤维素钠-大豆分离蛋白-氮化硼(CMC-SPI-BN)的氮气-吸附等温曲线和孔径分布的测定,结果如图2所示,表1为h-BN、BNNS和CMC-SPI-BN的孔道结构参数。

[0073] 表1h-BN、BNNS和CMC-SPI-BN的孔道结构参数

材料	比表面积( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径(nm)	孔容( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
h-BN	42.653	3.36	18.429
BNNS	53.239	3.382	21.629
CMC-SPI-BN	38.823	3.126	19.717

[0075] 实验结果:从图2中吸附-等温线(图2a)和孔径分布图(图2b)可以看出与h-BN相比不论是否加入表面改性剂混合球磨h-BN粉末,等温线的分布和孔径分布都发生了改变,球磨后得到BNNS,BNNS与h-BN相比,增大了h-BN的孔容,从比表面积的计算参数可以看出球磨处理,通过物理作用力增大了h-BN的表面积。

[0076] 实验例3

[0077] 本实验例为本发明实施例1所述的TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN,进行电镜扫描,结果如图3所示。

[0078] 图3右图为CMC-SPI-BN电镜图(SEM),可以说明CMC和SPI接枝在h-BN表面,可以解释CMC和SPI混合球磨使比表面积减少,SPI与h-BN表面的缺陷位点结合,CMC与h-BN可能存在 $\pi$ - $\pi$ 键作用使得混合球磨得到的样品孔径减少。图3中的右图为CMC-SPI-BN的TEM图像,可以看出混合球磨后得到的样品放大到2nm后可以看到清晰有序的孔道结构,说明表面亲水基团的接入没有破坏h-BN的孔道结构。

[0079] 实验例4

[0080] 本实验例本发明实施例1所述的h-BN、BNNS、SPI-BN、CMC-BN和CMC-SPI-BN在温度

范围为40℃-600℃条件下升温数据结果,以及本发明实施例1所述的TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@CMC-SPI-BN在40℃-600℃温度范围内的热失重的数据处理结果,结果如图4和图5所示。

[0081] 实验结果:图4左图为h-BN、BNNS、SPI-BN、CMC-BN和CMC-SPI-BN在温度范围为40℃-600℃条件下升温数据结果图,右图为数据处理后对应的一阶导数结果图。图5左图为产品TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@CMC-SPI-BN在40℃-600℃温度范围内的热失重的数据处理结果图,右图为数据处理后对应的一阶导数结果图。从图4和图5可以看出本发明所述的负载精油的生物多糖和蛋白质改性氮化硼,在载体负载精油后失重峰宽度的增加,说明精油成功的负载至载体材料上,可以根据负载精油前后失重比例计算出精油的载入量。

[0082] 实验例5

[0083] 本实验例为本发明实施例1所述的TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN的抑菌效果检测。

[0084] 实验方法:用实验室培养的大肠杆菌作为菌种,实验所用菌液浓度为 $10^5$  CFU · mL<sup>-1</sup>,尽量保持每个培养皿的琼脂用量为20mL,待琼脂凝固后用移液枪准确吸取0.1μL均匀的涂抹在琼脂表面后用1mL的枪头小心的转出一个孔,将得到的TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN分别准确称取30mg倒入孔中,培养皿用保鲜膜缠绕封口后放置在恒温恒湿培养箱中培养24h后测量抑菌圈直径大小。为保障实验结果的准确性,以上操作过程均严格按照微生物实验操作规程实行,实验结果如图6所示。

[0085] 实验结果:图6中从左到右(a-e)依次为TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN抑菌效果图,其中抑菌圈的直径用游标卡尺测量得到的数据分别是1.941cm、1.342cm、1.244cm、1.640 cm和1.472cm。

[0086] 实验例6

[0087] 本实验例为本发明实施例1所述的TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN,以及相同浓度茶树精油、以及相同浓度大肠杆菌菌液空白的MIC测试,实验结果如图7所示。

[0088] 实验方法:用实验室培养的大肠杆菌作为菌种,实验所用菌液浓度为 $10^5$  CFU · mL<sup>-1</sup>,每个琼脂的用量严格为20mL,用小锥形瓶分别配制后灭菌。具体操作方法如下:按照 $0.1\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.2\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.4\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.6\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 浓度梯度分别称取精油和负载精油产品的质量(按照负载精油的量进行换算)与20 mL的琼脂溶液混合均匀得到,其中负载精油的产品与琼脂溶液混合后应超声30 min后才能倒入培养皿中与大肠杆菌菌液轻摇至混合均匀,待琼脂凝固后用保鲜膜缠绕封口。所用的大肠杆菌菌液用量均为0.1μL,以上操作过程均严格按照微生物实验操作规程实行。

[0089] 图7中的图片从左到右(a-g)依次是相同浓度大肠杆菌菌液空白、相同浓度茶树精油、TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN的MIC测试结果图,其中精油对照的最小MIC值为 $0.6\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,产品的MIC值依次分别是 $0.8\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.8\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.6\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.8\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。其中TTO@CMC-BN的MIC值与精油的MIC值一样,而且培养24h后的培养皿中的产品呈现流体状,出现了高分子材料包埋精油在释放过程中载体坍塌的现象且载体的分散性不好,而CMC和SPI混合球磨改性h-BN负载精油的产品分散性得到了改善且

培养24h后载体未出现坍塌现象,说明CMC 和SPI混合球磨提高了载体整体及精油释放过程中的稳定性。

[0090] 实验例7

[0091] 本实验例为本发明实施例1所述的TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN在恒温40℃的条件下的缓释结果检测。

[0092] 实验方法:用热重分析仪(TGA2,Mettler Toledo,Switzerland)在恒温40℃的条件下,缓释10h后得到TTO@BN、TTO@BNNS、TTO@SPI-BN、TTO@CMC-BN、TTO@SPI-CMC-BN的缓释结果,结果如图8所示。

[0093] 实验结果:由图8可以说明,CMC和SPI混合球磨改性h-BN负载精油的产品比单一球磨改性h-BN负载精油的产品提高了精油的缓释性能,结合实施例 1中的分散结果和实施例 4中琼脂的颜色可以得出CMC和SPI混合球磨改性 h-BN负载精油的产品整体的稳定性得到提高,精油可以持续稳定的释放,改性后产品在保持了h-BN本身增白特征的同时,也提高了h-BN作为载体材料的生物相容性。

[0094] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

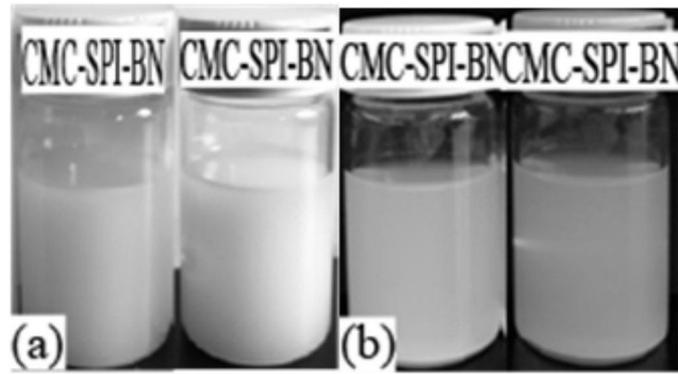


图1

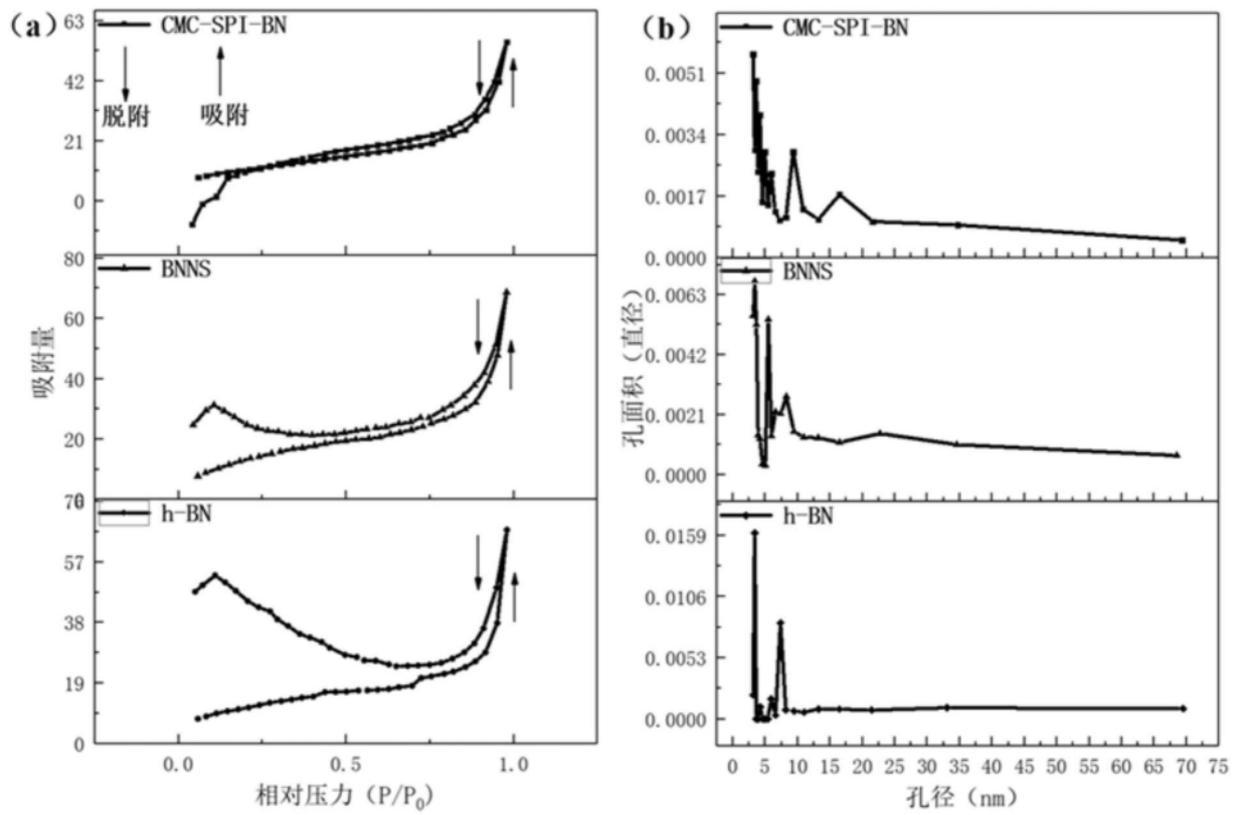


图2

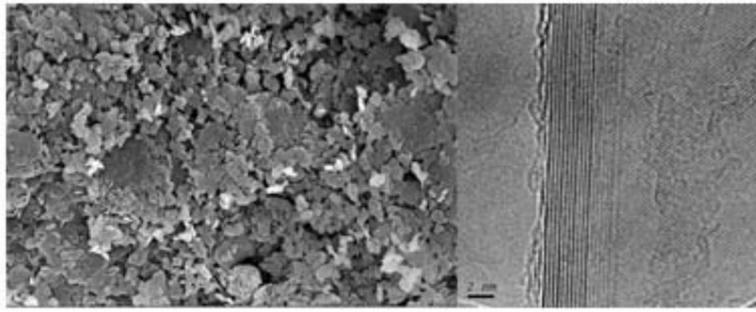


图3

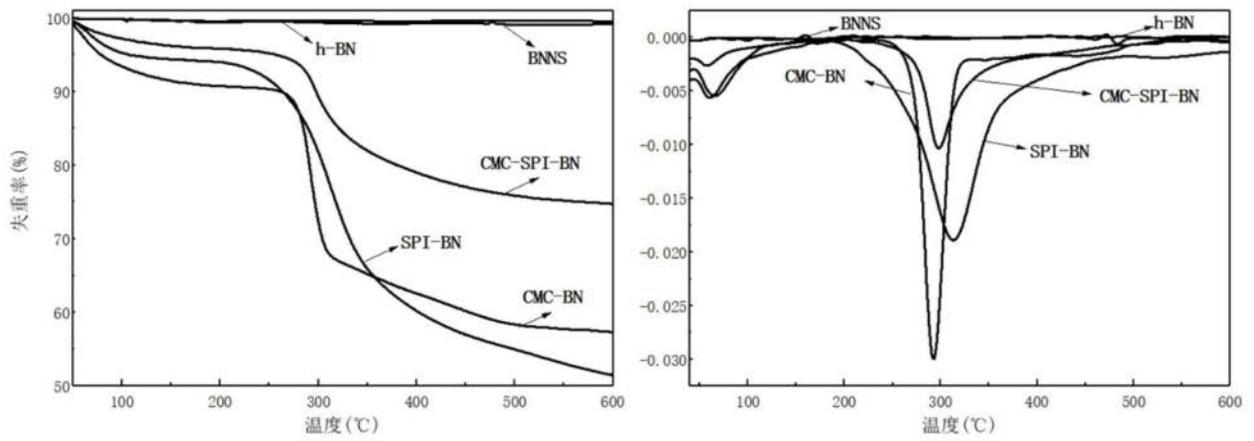


图4

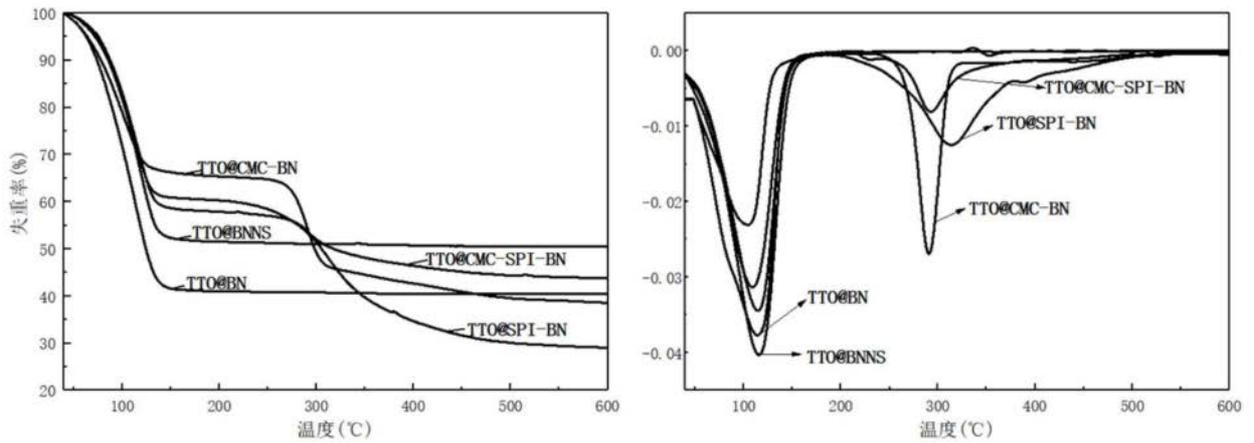


图5

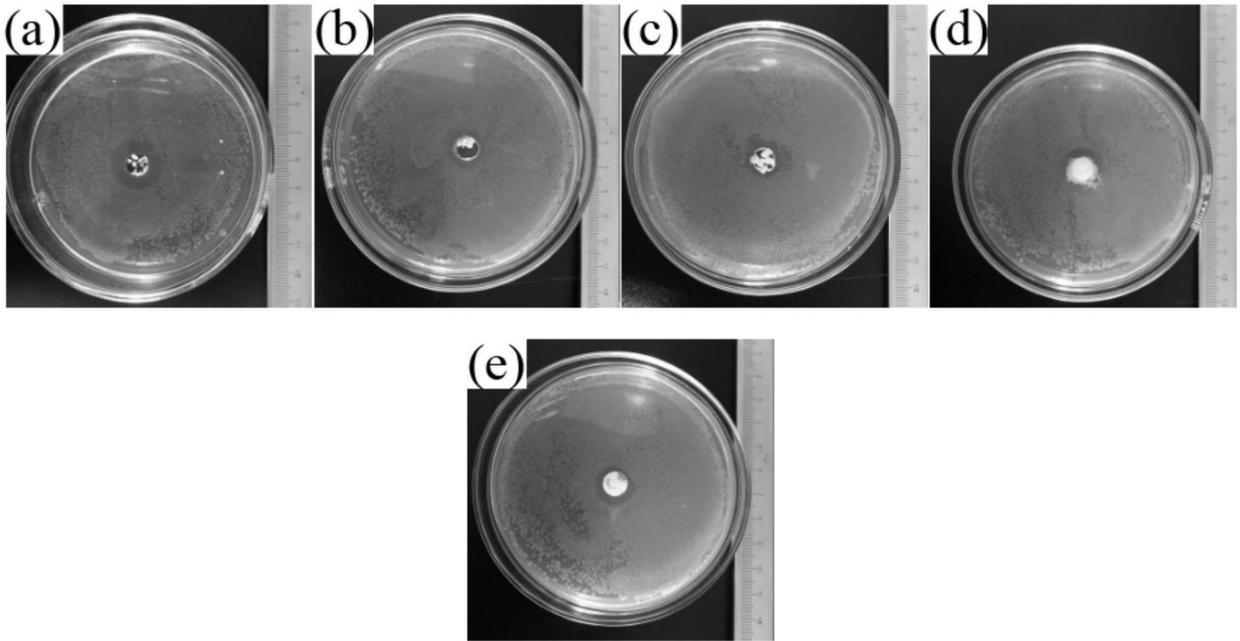


图6

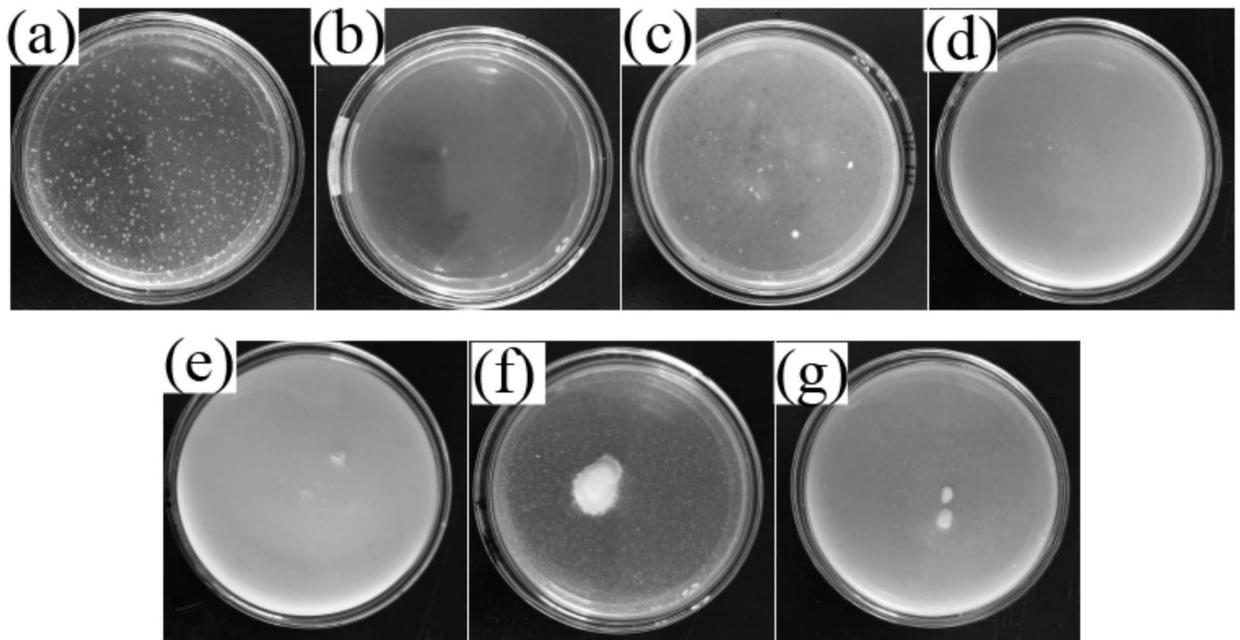


图7

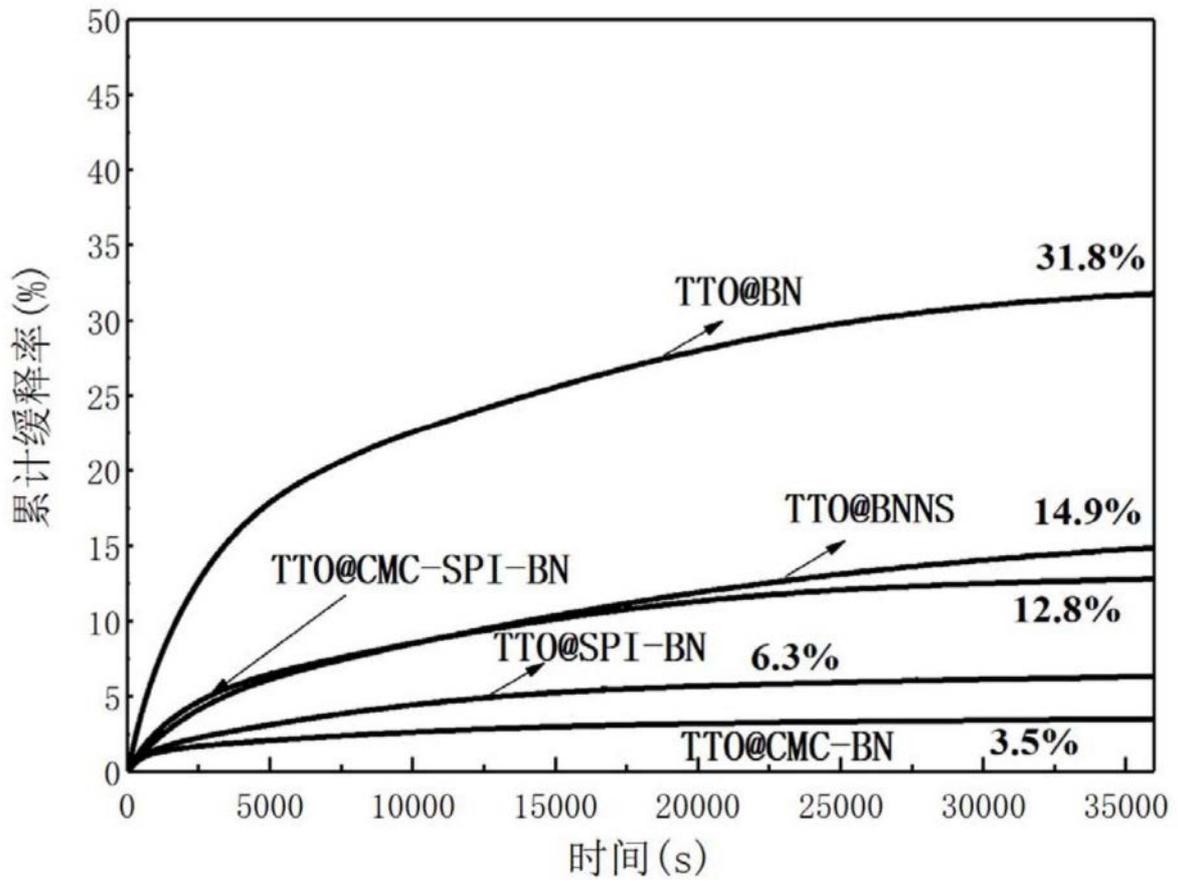


图8