

介孔 SiO₂ 载银复合材料的制备及 抗菌性能研究

成 程 邬艳君 解蓉蓉 张曼莹*

(江苏理工学院化学与环境工程学院,常州 213001)

摘 要 研究了介孔二氧化硅(SiO₂)及介孔 SiO₂ 载银纳米复合材料的制备工艺及其抗菌性能。分别用透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)、红外光谱(FT-IR)等技术对复合材料的表面形貌和组成进行了系统的表征。以革兰氏阴性大肠杆菌(EC)、铜绿假单胞菌(PA)、革兰氏阳性金黄色葡萄球菌(SA)3 种细菌为代表对制备的抗菌材料进行检测。结果表明,介孔 SiO₂ 纳米颗粒具有有序的介孔结构,平均孔径在 2.879nm;纳米银均匀地分散在孔道内,没有任何团聚现象;介孔 SiO₂ 载银纳米颗粒具有较强的抑菌效果,且随着载银量的增加而逐渐提高。

关键词 介孔二氧化硅,纳米银,抗菌性

中图分类号 X513

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0265-06

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.060

Preparation and antibacterial property of silver-loaded mesoporous silica composite

Cheng Cheng Wu Yanjun Xie Rongrong Zhang Manying

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology,
Changzhou 213001)

Abstract The preparation process and antibacterial properties of mesoporous silica and mesoporous silver-loaded silica nanocomposites were studied. The surface morphology and composition of the composites were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FT-IR). The prepared materials were detected by using three bacteria: Escherichia coli (EC), Pseudomonas aeruginosa (PA), and Staphylococcus aureus (SA). The results shown that the mesoporous silica nanoparticles had an ordered mesoporous structure with an average pore diameter of 2.879nm. The nano-silver was uniformly dispersed in the pores without any agglomeration. The mesoporous silica-loaded silver nanoparticles were stronger. The bacteriostatic effect was gradually increased as increasing the amount of silver supported.

Key words mesoporous silica, nano-silver, antibacteria

细菌的传播和蔓延严重威胁着人类健康,利用抗菌材料来杀灭和抑制有害细菌的生长、繁殖是提高人类健康水平的一个重要手段^[1]。纳米银作为金属银的一种特殊形态,其颗粒极其微小,比表面积大,表面活性位点多,因而具有很强的渗透性和广谱抗菌活性。其抗菌作用是普通银的数百倍,而且不会产生耐药性,是改善细菌耐药问题的有效方法之

一^[2-3]。纳米银释放出的 Ag⁺ 是发挥抗菌作用的主要因素,Ag⁺ 能够和蛋白质中巯基(—SH)结合,导致呼吸酶失活,阻断 DNA 的复制,从而杀死细菌。当菌体被 Ag⁺ 杀灭后,Ag⁺ 从细菌尸体中游离出来,又与其他细菌接触作用,周而复始,保持持久的抗菌性^[4-6]。另外,纳米银颗粒越小,其抗菌效果越强。但是随着纳米银颗粒的减小,在实际应用中面临分散性差、缓释过快、不易保存和不稳定性等问

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51508239);江苏省自然科学基金青年基金(BK20150245);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX18-0978);江苏省“青蓝工程”项目;江苏省研究生教育教学改革课题(JGLX18-165、JGLX18-166)

作者简介:成程(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为新型抗污染膜材料的制备及应用。

联系人:张曼莹(1987-),女,博士研究生,主要研究方向为抗污染膜材料的制备及应用。

题^[7-8]。利用 Ag^+ 的抗菌机理,将纳米银负载到无机载体上制成抗菌剂,可以改善以上问题^[9]。

无机载体主要有硅酸盐、磷酸盐、活性炭等几大类。其中 SiO_2 疏松多孔、化学性质稳定,具有一定硬度,表面硅醇基能与硅烷基以强弱不等的氢键结合,是一种优良的载体材料^[10-11]。然而,传统的 SiO_2 负载纳米银存在载银效率低、抗菌性难以持久等问题^[12]。而介孔 SiO_2 具有有序的孔道结构、很高的水热稳定性、较大的比表面积,是一种重要的载体材料。如果能将纳米银与介孔 SiO_2 相结合制备纳米复合材料,既保持了金属纳米颗粒的分散性,还可能产生纳米协同效应^[13-14]。

为此,本研究将介孔 SiO_2 与纳米银通过光还原法结合,制备介孔 SiO_2 载银纳米复合材料。并通过革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌进行抗菌性能测试,发现所制备的抗菌材料抗菌性能良好,可为高活性抗菌剂的制备提供一种新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

菌种:革兰氏阴性大肠杆菌(EC, ATCC15597)、铜绿假单胞菌(PA, ATCC27853)、革兰氏阳性金黄色葡萄球菌(SA, ATCC25923)均为自行培养。

试剂:十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氢氧化钠、正硅酸四乙酯($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$)、无水乙醇、盐酸、无水甲醇、氯化钠、磷酸氢二钾、磷酸二氢钾、硫酸铵、柠檬酸钠、七水硫酸镁均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;蛋白胨、酵母提取物、琼脂粉,英国 OXOID 公司;硝酸银(分析纯),上海申博化工有限公司。

实验仪器:电子天平(WT603K 型),常州市奇舰仪器科技有限公司;超声波清洗机(VGT-1990QT 型),深圳市固特宏业机械设备有限公司;磁力搅拌器(MS-H-Pro, Scilogex, LLC 型);高压汞灯(HPL-N125W 型),荷兰皇家飞利浦公司;医用离心机(TG16-WS 型),湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;真空干燥箱(DZF-6020 型),上海精宏实验设备有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(GJ881-1 型),苏州贯觉电热设备有限公司;小型高速离心机(LX-300 型),Kylin-Bell Lab Instruments Co, Ltd;无菌操作工作台(BBS-SBC 型),济南来宝医疗器械有限公司;恒温培养摇床(DHP-9032 型)、电热恒温培养箱(THZ-103B 型),上海一恒科学仪器有限公司;立式

压力蒸汽灭菌器(LDZF-50KB 型),上海申安医疗器械厂;移液枪(艾本德移液器),北京海天友成科技有限公司;全波长扫描酶标仪(A-5082 型),南京美仪星生物科技有限公司。透射电子显微镜(JEM-2100 型),日本日立公司;X 射线衍射仪(XRD, XD-3A 型),荷兰 PANalytical 公司;快速比表面与孔隙度分析仪(ASAP 2020 Plus HD88 系列)美国麦克仪器公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IR200 型),德国布鲁克公司;电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, PE-2100DV 型),美国 PE 公司。

1.2 介孔 SiO_2 载银纳米复合材料的制备

采用水热法制备介孔 SiO_2 ^[15],具体制备过程如下:将 2.1mL NaOH(2mol/L)与 288mL 蒸馏水混合,加入 0.6g CTAB;将 3mL 正硅酸四乙酯加入到上述溶液中搅拌,水洗,干燥;然后将干燥后的粉末在 150mL 乙醇和 2mL 浓盐酸中回流,所得溶液用去离子水洗涤离心、干燥,最终产物即为介孔 SiO_2 ,记为 m- SiO_2 。

介孔 SiO_2 载银纳米复合材料的制备过程:0.15g 介孔 SiO_2 与 90mL 去离子水超声;再加加入 15mL AgNO_3 溶液(分别配制 0.1、0.3、0.5 和 1.0mol/L 4 种浓度)和 10mL 无水甲醇,用锡箔纸包裹搅拌均匀后,置于高压汞灯下在光照下搅拌;然后经过离心、洗涤、干燥,即得到介孔 SiO_2 载银纳米(m- SiO_2/Ag)复合材料。制备流程如图 1 所示。

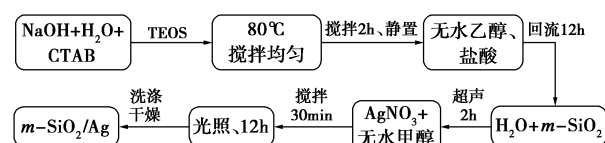


图 1 介孔 SiO_2 载银制备流程图

1.3 样品的性能及表征

采用 JEM-2100 型透射电子显微镜对样品进行超高分辨率图像观察。采用 XD-3A 型 X 射线衍射仪对样品进行结构分析。采用 ASAP 2020 Plus HD88 系列快速比表面与孔隙度分析仪,对样品进行比表面积和孔径分析。采用 Nicolet IR200 型号的傅里叶变换红外光谱仪对样品进行分子结构与化学组成分析。采用 PE-2100DV 型 ICP-AES 测试 m- SiO_2/Ag 中的银含量。

1.4 抗菌性能测试

以 EC、PA 和 SA 3 种细菌为代表对制备的抗

菌材料进行检测。通过生长曲线和抑菌环测试抗菌材料的活性。

1.4.1 抑菌环的制备

将过夜培养细菌稀释至浓度约为 1×10^7 CFU/mL, 取 100 μ L 均匀涂布在固体平板上; 在固体琼脂平板上打出约为 6mm 的空洞, 取不同浓度的纳米银溶液 40 μ L 加入到圆孔内, 将平板于 37 $^{\circ}$ C 温度下生化培养箱中培养 24h, 用数码相机拍照。

1.4.2 生长曲线、最小抑菌浓度的测定

在 96 孔板(Nunc, USA)中对纳米银作用后上述的受试菌种生长情况进行测试。首先将 100 μ L 纳米银储备液加入到 100 μ L 细菌基础培养基(LB)培养液中, 用移液枪反复抽吸混匀后, 将 100 μ L 混合液转移至下一个装有 100 μ L LB 培养液的孔中, 依次类推, 最后将 100 μ L 稀释后的菌液加入到孔板中; 最后体积为 200 μ L, 接种后孔板中细菌浓度约为 2×10^7 CFU/mL, 最终银浓度分别为 90、45、22.5、11.25、5.625、2.81、1.41 和 0.70 mg/mL; 以孔板中一系列不加抗菌剂的样品为对照, 而不接种菌液的样品为空白; 用移液枪吸合均匀后, 将 96 孔板置于恒温培养箱中, 在 37 $^{\circ}$ C 下培养 24h, 每隔 1h 将孔板取出, 利用酶标仪在 600nm 处测定吸光度, 即可得到纳米银作用下 12h 细菌生长曲线的变化。

最小抑制浓度(MIC)的测定: 24h 培养过后, 用肉眼观察孔板中细菌生长浑浊程度, 24h 后能够抑制细菌生长、OD₆₀₀ (细菌在 600nm 处使用全波长酶标扫描仪测定的吸光度) 未见增加的最小银浓度即为 MIC^[16]。

2 结果与讨论

2.1 m-SiO₂/Ag 复合材料的性能表征分析

2.1.1 TEM 分析

利用透射电镜可以直观地了解纳米颗粒的形貌、几何形态和粒度分布等, 从而辅助证明粉体颗粒外观特性。图 2 为 m-SiO₂ 及 m-SiO₂/Ag 的 TEM 图片

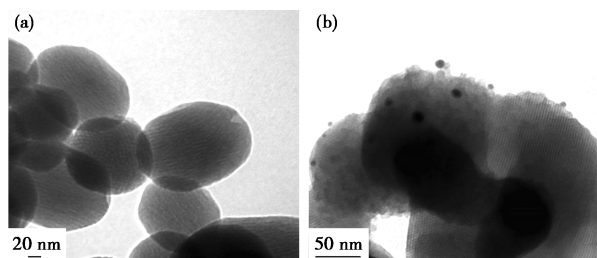


图 2 m-SiO₂ (a) 及 m-SiO₂/Ag (b) 的 TEM 图片

照片。图 2(a) 显示出 m-SiO₂ 呈现较规则的球形, 纳米粒子分散均匀, 直径约为 100nm, 孔道呈现出有序长条和六边形矩阵的结构。图 2(b) 为 m-SiO₂/Ag 的 TEM 照片, 可以看出, 负载纳米银后对有序的孔道结构并没有产生影响, 在 m-SiO₂ 的孔道内部可以看到银粒子; 由于介孔材料孔道的限制作用, 银粒子呈分散状态分布在介孔材料孔道内部, 且没有明显团聚现象。

2.1.2 XRD 分析

图 3 为 m-SiO₂ 和 Ag 负载量分别为 0.1、0.3、0.5、1.0 mol/L 的 m-SiO₂/Ag 样品的 XRD 谱图。由图可见, 样品在 0~10 $^{\circ}$ (小角峰衍射) 和 10~80 $^{\circ}$ (大角峰衍射) 的扫描范围内有明显的衍射峰, 小角的衍射峰分别位于 2.55 $^{\circ}$ 、4.41 $^{\circ}$ 、5.09 $^{\circ}$ 和 5.89 $^{\circ}$ 处, 分别与 m-SiO₂ 对应的 (100)、(110)、(200) 和 (210) 衍射面 (PDF: 21-1272) 能够很好地吻合。大角的衍射峰在 23 $^{\circ}$ 有一个馒头峰。银掺杂后的谱线中, 小角的衍射峰随着银含量的增加而逐渐变小, SiO₂ 的衍射峰都存在; 大角的衍射峰在 38 $^{\circ}$ 、44.3 $^{\circ}$ 、64.3 $^{\circ}$ 和 77.34 $^{\circ}$ 处有 4 个小峰, 分别对应纳米银的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面。由此可初步判定 m-SiO₂/Ag 样品成功制备。

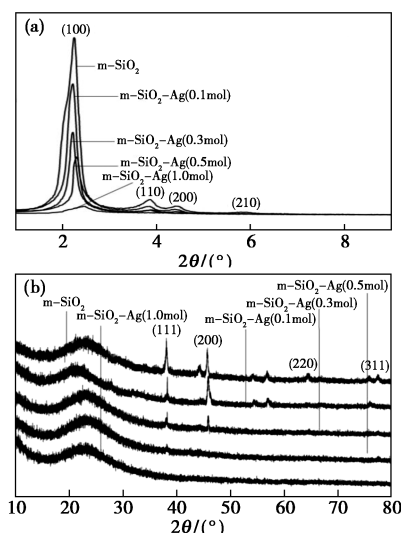


图 3 m-SiO₂ 和 m-SiO₂/Ag 的 XRD 谱图

[(a) 0~10 $^{\circ}$; (b) 10~80 $^{\circ}$]

2.1.3 N₂ 吸附-脱附分析

图 4 为样品的 N₂ 吸附-脱附 (BET) 等温曲线。从图 4(a) 中可以看出, m-SiO₂ 的 BET 等温曲线接近 IV 型等温线, 属于介孔范围。在 $P/P_0 = 0.5$ 左右有一个明显的滞后环, 这是由于 N₂ 分子在介孔孔道内发生毛细管凝聚作用, 而使得吸附量急剧增加

所致。滞后环的出现说明样品孔径相对均一,孔道也具有一定的连通性。图 4(b)、(c)分别为银含量 0.1mol/L 和 1.0mol/L 的 m-SiO₂/Ag 复合材料的 BET 等温曲线,由图可见,随着载银量的增加,复合材料的孔径变小,比表面积大幅度下降,这表明纳米银成功负载到了 m-SiO₂ 孔道内。

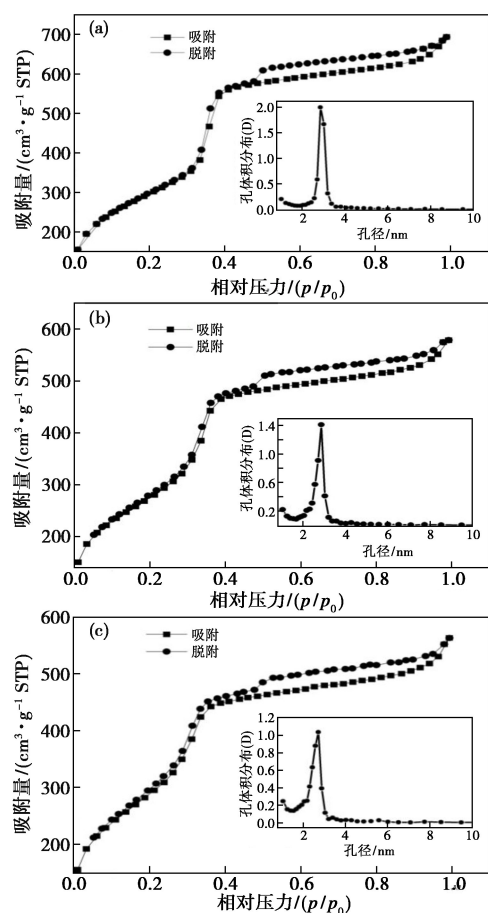


图 4 样品的 BET 等温曲线

[(a) m-SiO₂; (b) m-SiO₂/Ag(0.1 mol/L);

(c) m-SiO₂/Ag(1.0 mol/L)]

表 1 为 3 组样品的孔径、比表面积以及孔容积。由表可见,负载纳米银后,样品的比表面积由 1088.276m²/g 下降到 898.788m²/g,孔容积由 1.216cm³/g 下降到 0.714cm³/g。这印证了上述结果,纳米银成功负载到了 m-SiO₂ 孔道内。

表 1 3 组样品的孔径、比表面积和孔容积

样品	孔径/ nm	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容积/ (cm ³ ·g ⁻¹)
m-SiO ₂	2.879	1088.276	1.216
m-SiO ₂ /Ag(0.1 mol)	2.875	1046.988	0.997
m-SiO ₂ /Ag(1.0 mol)	2.724	898.788	0.714

2.1.4 FT-IR 分析

采用溴化钾压片法对所制备的 m-SiO₂ 和 m-SiO₂/Ag 进行 FT-IR 分析。分别测试了 Ag 含量为 0.1、0.3、0.5 和 1.0mol/L 这 4 种浓度的 m-SiO₂/Ag 复合材料。图 5 为 m-SiO₂ 和 m-SiO₂/Ag 的 FT-IR 谱图,由图可见,m-SiO₂/Ag 全部样品在 3448cm⁻¹处的特征峰为 Si—OH 的吸收振动峰和吸收水分子的特征峰;在 1638cm⁻¹处为吸收水分子的变形振动峰所引起的;在 1088cm⁻¹附近都存在很强的吸收峰,这是由于 m-SiO₂ 骨架中 Si—O—Si 不对称伸缩振动引起的特征峰;而在 800cm⁻¹处出现一个弱峰,是由 m-SiO₂ 骨架中 Si—O—Si 键的对称伸缩振动引起的^[17];467cm⁻¹处的吸收峰对应于 Si—O—Si 键的弯曲振动;968cm⁻¹处的尖峰也是 m-SiO₂ 的特征吸收峰,它是由端基 Si—OH 的对称伸缩振动引起的^[18]。从图中可以看到,实验中制备的 m-SiO₂/Ag 的 FT-IR 谱图中的特征峰与 m-SiO₂ 的特征峰基本相同。

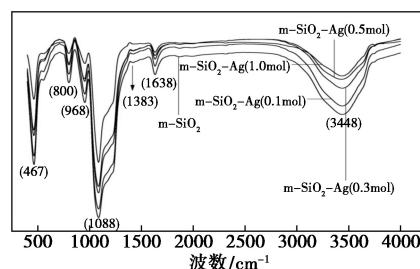


图 5 m-SiO₂ 和 m-SiO₂/Ag 的 FT-IR 谱图

2.2 m-SiO₂/Ag 复合材料抗菌性能测试

选取较为典型的 EC、PA 和 SA 作为实验菌种,对 m-SiO₂/Ag 的抗菌性能进行测试。

2.2.1 抑菌环测试

抑菌环是复合材料抗菌效果的直接证据,实验结果见图 6。由图可见,随着纳米银含量的增加,抑菌环直径逐渐增大,表明 m-SiO₂/Ag 复合材料的抑菌效果越来越好。通过抑菌环还可以看出,m-SiO₂/Ag 复合材料抗菌效果的排序为:PA>EC>SA,表明 m-SiO₂/Ag 复合材料对 PA 的杀菌效果最好。

2.2.2 生长曲线和 MIC 测试

图 7 为 m-SiO₂/Ag 复合材料作用下细菌的生长曲线,由图可见,不同细菌在 12h 内的生长曲线与培养液中复合材料的浓度有着显著的负相关性。当培养液中没有复合材料存在时,所有菌种均呈现快速指数增长趋势。当培养液中添加了不同浓度的复合材料,细菌生长相比空白对照样出现不同程度的

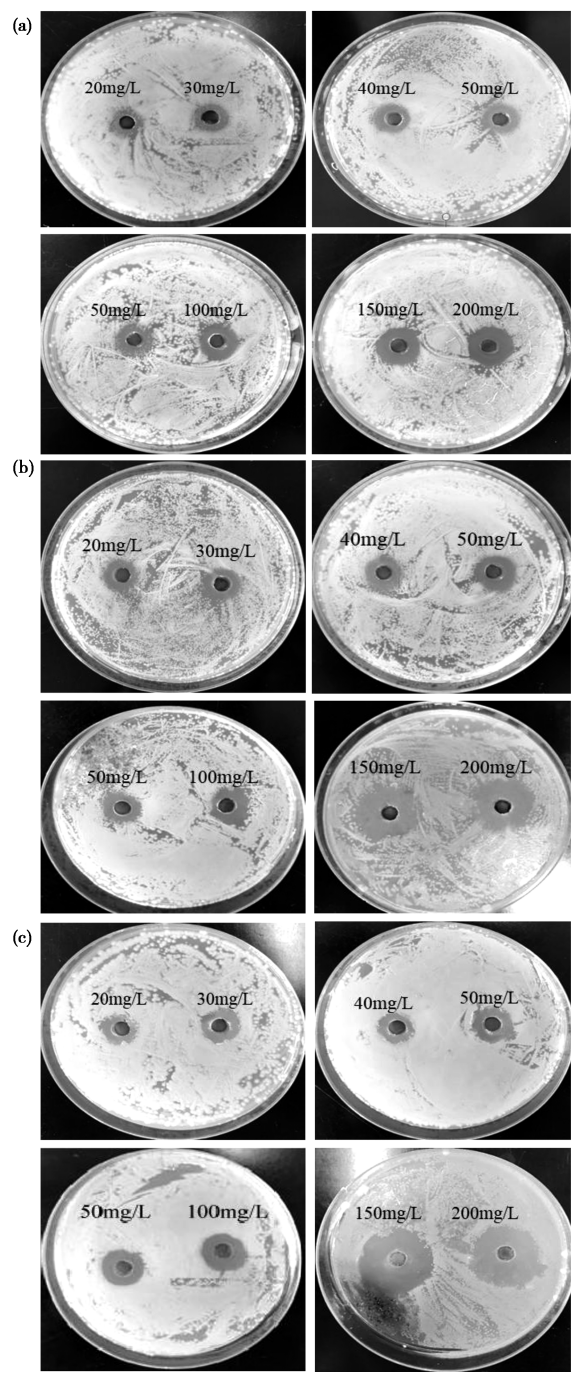


图 6 m-SiO₂/Ag 复合材料的抑菌环
[(a)SA;(b)EC;(c)PA]

延迟。对于 EC,11.25mg/L 的复合材料即可在 12h 内完全抑制其生长;对于 PA,5.625mg/L 的复合材料即可在 12h 内完全抑制其生长;对于 SA,这种对比更加明显,22.5mg/L 的复合材料才可以在 12h 内完全抑制其生长。

表 2 为复合材料对不同细菌的 MIC 值,可以看出对 PA 和 EC 的 MIC 值低于 SA。说明复合材料对 PA 和 EC 比 SA 有更强的抗菌性。

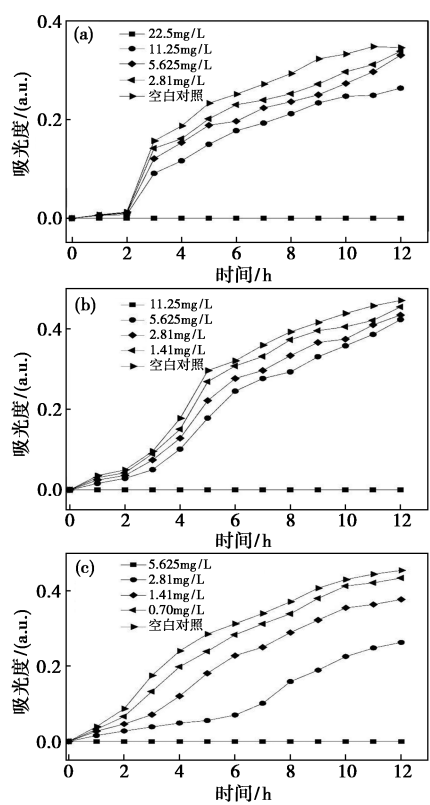


图 7 m-SiO₂/Ag 复合材料作用下细菌的生长曲线
[(a)SA;(b)EC;(c)PA]

表 2 m-SiO₂/Ag 复合材料对 3 种细菌的 MIC 值

菌种	MIC/(mg·L ⁻¹)
铜绿假单胞菌(PA)	5.625
革兰氏阴性大肠杆菌(EC)	11.250
革兰氏阳性金黄色葡萄球菌(SA)	22.500

3 结论

以正硅酸四乙酯为硅源、表面活性剂 CTAB 为结构导向剂制备 m-SiO₂,再以 m-SiO₂ 为载体通过光还原法制备 m-SiO₂/Ag 复合材料。借助 TEM、FT-IR、XRD 和 BET 等手段进行表征。通过抑菌环和生长曲线对抗菌材料的抗菌性进行研究,结论如下:

(1)制备的 m-SiO₂ 粒径大约在 100nm 左右,孔径约为 2.9nm。随着载银量的增加,孔径呈减小的趋势,且比表面积也逐渐减小,表明纳米银成功地负载到 m-SiO₂ 硅表面。

(2)m-SiO₂/Ag 复合材料对 EC、SA 和 PA 的抑制作用均随着银含量的增大而逐渐增大,实验中

相同浓度的 Ag^+ 对 PA 有更强的抗菌性;对革兰氏阴性菌比对革兰氏阳性菌有更强的抗菌性作用。

参考文献

- [1] 刘艳.中空介孔载银二氧化硅微球的制备及其抗菌性能研究[D].杭州:浙江大学,2013.
- [2] Wang Y, Mahler W. Degenerate four-wave mixing of CdS/polymer composite[J]. Optics Communications, 1987, 61(3): 233-236.
- [3] Auer S, Frenkel D. Suppression of crystal nucleation in polydisperse colloids due to increase of the surface free energy[J]. Nature, 2001, 413(6857): 711-713.
- [4] Liu R, Wang X, Ye J, et al. Enhanced antibacterial activity of silver-decorated sandwich-like mesoporous silica/reduced graphene oxide nanosheets through photothermal effect[J]. Nanotechnology, 2018.
- [5] Thomas V, Yallapu M M, Sreedhar B, et al. A versatile strategy to fabricate hydrogel-silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity[J]. J Colloid Interface Sci, 2007, 315(1): 389-395.
- [6] 季晖群, 史维明. 抗菌材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 316.
- [7] Xiu Z M, Zhang Q B, Puppala H L, et al. Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles[J]. Nano Letters, 2012, 12(8): 4271-4275.
- [8] 林健. 催化剂对正硅酸乙酯水解—聚合机理的影响[J]. 无机材料学报, 1997, 12(3): 363-369.
- [9] Le Ouay B, Stellacci F. Antibacterial activity of silver nanoparticles; a surface science insight[J]. Nano Today, 2015, 10(3):

339-354.

- [10] 周慧静, 王金桂, 史成香. 动态模板法合成辐射生长的介孔二氧化硅材料[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2014(1): 108-112.
- [11] He Q, Cui X, Cui F, et al. Size-controlled synthesis of mono-dispersed mesoporous silica nano-spheres under a neutral condition[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2009, 117(3): 609-616.
- [12] Wang J X, Wen L X, Wang Z H, et al. Immobilization of silver on hollow silica nanospheres and nanotubes and their antibacterial effects[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 96(1): 90-97.
- [13] Huang J, Wang H, Zhang K. Modification of PES membrane with Ag-SiO₂: reduction of biofouling and improvement of filtration performance[J]. Desalination, 2014, 336(1): 8-17.
- [14] Yu J C, Zhang L Z, Zheng Z, et al. Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(11): 2280-2286.
- [15] 黄健. 抗污染聚醚砜超滤膜的制备、表征及应用[D]. 厦门大学: 中国科学院大学, 2012.
- [16] 沈晓军. 二氧化钛纳米材料的晶型与形貌调控及光催化活性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [17] Galeener F. Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses[J]. Phys Rev B, 1979, 19(8): 4292-4297.
- [18] Wang J, Wen L, Wang Z, et al. Immobilization of silver on hollow silica nanospheres and nanotubes and their antibacterial effects[J]. Mater Chem Phys, 2006, 96(1): 90-97.

收稿日期:2019-03-14

修回日期:2020-04-29

(上接第 264 页)

- [8] 赵文漪,程小全,郭鑫.冲击位置对挖补修理层合板冲击后压缩性能的影响[J].高科技纤维与应用,2013,38(6):10-14.
- [9] 王莹.复合材料缺陷修补技术[J].粘接,2015(6):83-86.
- [10] Avery J L, Sonkar B V. Compressive failure of sandwich beams with debonded face-sheets[J]. Journal of Composite Materials, 2000, 34(14): 1176-1199.
- [11] 蔡建丽,余欢,王云莹,等.玻璃钢蜂窝夹层结构制品常见缺陷修补技术[J].玻璃钢/复合材料,2011(1):28-31.
- [12] 赵美英,孙晓波,万小朋.蜂窝夹芯结构板芯脱胶修补研究[J].航空学报,2003,24(5):474-476.
- [13] 焦婷,杨胜春.复合材料粘接修理分析与验证技术研究[C].北京:第十七届全国复合材料学术会议,2012.
- [14] 孙雨辰,季佳佳.航空复合材料结构修理方法[J].航空制造技术,2015,58(20):96-100.
- [15] 郭彦江,黄俊,蒙志君.复合材料层合板贴补修理稳定性研究

[J].玻璃钢/复合材料,2013(2):13-16.

- [16] Goswami S, Becker W. The effect of facesheet/core delamination in sandwich structures under trasverse loading[J]. Composites Strucetures, 2011, 54: 515-521.
- [17] 邹国发, 龙国荣, 万建平, 等. 树脂基复合材料蜂窝夹层结构修补技术研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2005(6): 2-44.
- [18] 陈绍杰. 复合材料结构修补技术与应用[J]. 塑胶技术与装备, 2015(24): 146-148.
- [19] Das M, Madenci E, Ambur D R. Three-dimensional nonlinear analyses of scarf repair in composite laminates and sandwich panels[J]. Journal of Mechanics of Materials & Structures, 2008, 3(9): 1641-1658.
- [20] Cheng X. Damage of scarf-repaired composite laminates subjected to low-velocity impacts[J]. Steel & Composite Structures, 2014, 17(2): 199-213.
- 收稿日期: 2019-04-04

收稿日期:2019-04-04

修回日期:2020-04-26