

浅谈纳米银粒子的制备及其在抗菌涂料中的应用

刘亚飞¹ 李 梦^{1*} 赵 欣¹ 张 然² 张永兴¹ 邢一龙¹

(1.中国民用航空飞行学院,广汉 618307;2.中国航空油料有限责任公司西南公司,成都 610200)

摘 要 纳米银粒子抗菌涂料以其优越的抗菌性能和巨大的应用价值受到了科研人员的广泛关注。介绍了纳米银粒子的抗菌机理,阐述了纳米银粒子的制备方法及其表征方式,比较了几类抗菌剂在涂料领域的应用状况,指出了纳米银粒子抗菌涂料的优越性。展望了纳米银粒子抗菌涂料在密闭及半密闭空间内广阔的应用发展前景。

关键词 纳米银粒子,抗菌涂料,制备与应用

Discussion on preparation of silver nanoparticle and its application in antibacterial coating

Liu Yafei¹ Li Meng¹ Zhao Xin¹ Zhang Ran² Zhang Yongxing¹ Xing Yilong¹

(1.Civil Aviation Flight University of China,Guanghan 618307;
2.Southwest Branch,China National Aviation Fuel Co.,Ltd.,Chengdu 610200)

Abstract Antibacterial coatings of silver nanoparticles had been the concern of researchers for its excellent antibacterial properties and huge potential value of application. Its antibacterial mechanism was introduced. The preparation and characterization methods of silver nanoparticles were also reviewed. The application about several categories of antibacterial agents in coating fields were compared. In addition, the advantages of coatings with silver nanoparticles were discussed. Based on the literature review, the developing trend in the future of application of silver nanoparticle coating in closed and semi-confined space was studied as well.

Key words silver nanoparticle,antibiosis coating,preparation and application

各类微生物与人类的生活息息相关,其中部分微生物会给我们的生产和生活带来不利的影响,如可导致生物腐蚀的各类细菌、真菌和放线菌等。这些微生物每年都会给社会造成巨大的损失,为减少这些损失,抗菌剂应运而生。随着纳米技术运用到抗菌领域,抗菌剂研究也取得了长足的进步,对无机抗菌剂中的纳米银粒子抗菌剂的研究是相关研究领域的热点。

1 纳米银粒子的抗菌机理

金属银的采炼使用悠久,银在作为货币、礼器等得到应用时,被发现具有抑制和杀灭微生物的作用。因此,人们使用银质器皿盛放食物,以期获得更长的保存时间。第一次世界大战中医生就将银类化合物涂覆于士兵的伤口上,以防止感染。根据抗菌

粒子的粒径大小,可将银类抗菌剂划分为传统型和纳米型。

1.1 传统银类抗菌剂的抗菌机理

传统银类抗菌剂与液体接触时会释放银离子(Ag^+), Ag^+ 带正电,可吸引带负电的微生物与之接触,接触后 Ag^+ 能抑制细胞壁主要成分肽聚糖的合成,使微生物细胞壁的完整性遭到破坏,致其死亡。且 Ag^+ 能进入微生物内部与代谢酶的巯基结合,影响细胞对糖类的分解。同时 Ag^+ 还可干扰核酸的合成与表达并破坏核酸,使微生物细胞失去繁殖能力并死亡。 Ag^+ 在杀死微生物后可从中游离,继续杀灭其他微生物,使银类抗菌剂具有持久的杀菌功能^[1]。

1.2 纳米银粒子的抗菌机理

纳米银粒子抗菌剂的有效成分为粒径在 1~

基金项目:中国民用航空飞行学院基金项目(J2016-02);民航飞行技术与飞行安全科研基地基金项目(F2015KF05);中国航空油料有限责任公司科技项目(航油科技-201707)

作者简介:刘亚飞,(1992-),男,硕士,主要从事涂料、新型航空材料、民用航空器维修理论与技术研究。

联系人:李梦(1978-),男,博士,教授,主要从事新型航空材料研究。

100nm 之间的纳米银微粒,纳米银粒子抗菌剂在使用时也会释放 $\text{Ag}^{+[2-3]}$,因此纳米银粒子抗菌剂具有与传统银类抗菌剂基本相同的抗菌机理。此外,纳米银粒子具有显著的体积、表面效应,能吸附在微生物的表面,导致细胞膜形态变化,破坏细胞膜使细胞质流出,从而杀灭微生物。某些纳米银粒子可进入细菌细胞中,在光照条件下催化细胞中的水,产生强氧化性的活性氧(ROS),使细胞中抗氧化/氧化之间的平衡状况被打破,产生氧化应激反应,导致细菌死亡。纳米银粒子还能破坏细菌细胞中的核酸与线粒体,使细菌的脱氧核糖核酸(DNA)链断裂,导致细菌难以获取能量而死亡^[4-6]。

2 纳米银粒子的制备方法

纳米银粒子的制备方法主要有:物理法、化学法和微生物还原法。不同制备方法所使用的原料和具体制备工艺均存在较大差异。

2.1 物理法制备纳米银粒子

物理法制备纳米银粒子是将含银物质经过物理变化转变为纳米银粒子的方法,包括机械球磨还原法、溅射法和蒸发冷凝法等。

机械球磨法用于制备片状纳米银粒子,多采用行星式高速球磨对氧化银(Ag_2O)粒子进行碾压研磨的方法制备。Khayati 等^[7]对高能球磨法制备纳米银粒子进行了热力学分析,认为温度在 304℃ 条件下,采用高能球磨可将 Ag_2O 还原为片状纳米银粒子。机械球磨法的优势是生产效率高、成本低;缺点是生产中容易混入杂质,无法保证纳米银粒子的品质。

溅射法是在真空条件下将银微粒沉积至基材表面,进而形成纳米结构银薄膜的一种制备方法。溅射法制备的纳米银纯度较高,镀层与基材的结合性好,适宜制备附着于基材上的纳米银镀层。但是,制得的纳米银粒子易聚集,不易获得粒径均匀的银粒子。因此,溅射法不适宜制备作为抗菌剂掺杂到涂料中的纳米银粒子,而较为适合制备纺织物表面的含银抗菌层。Jiang 等^[8]在本底真空 $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、溅射功率为 $0.15\text{A} \times 115\text{V}$ 、工作气压为 2Pa 条件下,在涤纶织物表面沉积了银粒子,并证明了随着溅射时间的延长银粒子的尺寸呈不断增大态势。

蒸发冷凝法又被称为惰性气体冷凝(或蒸发)法,一般是将压力为 50Pa~1kPa 的惰性气体充入真空蒸发室,采用蒸发源加热,将金属、合金或化合物气化(或形成等离子体),这些气体(或等离子体)与惰性气体碰撞而失去能量,骤冷凝结成纳米粒

子^[9]。蒸发冷凝法制备的纳米银粒子粒径可控、表面清洁。其缺点是制备的纳米银粒子形状不规则,生产效率比较低。

2.2 化学法制备纳米银粒子

与物理方法相比,化学法制备银粒子具有快捷、经济和易控制的特点,且制备的银粒子有更好的一致性,一般包括普通化学法、电化学还原法和光化学还原法等。

普通化学法制备纳米银粒子一般采用还原 Ag^+ 的方法进行。由于存在范德华力,制备反应获得的银粒子会相互吸引并集聚,使银粒子的粒径增大、比表面积减小,引起银粒子抗菌性能下降。为防止银粒子集聚,必须采取保护措施,可加入增大银粒子间距的物质以减小范德华力,使银粒子更为稳定。普通化学法可用水合肼、硼氢化钠等还原剂在聚乙烯吡咯烷酮(PVP),聚乙烯亚胺(PEI)等的保护下与硝酸银(AgNO_3)反应生成纳米银粒子。曾琦斐等^[10]发现,PVP 还原 Ag_2O 可制备纳米银粒子,而且此种制备方法较其他方法污染更小。王旭珍等^[11]利用溶剂热法还原 AgNO_3 ,通过控制溶剂乙醇与水的配合比及反应时间,可制得准球形、立方体及线形 3 种形态的纳米银粒子。

电化学还原法采用电解的方式制备纳米银粒子。由于配制的电解液以及选用的电极有差异,所以制得的纳米银粒子在粒径、形貌方面也呈现出多样性。李德伟等^[12]采用 AgNO_3 溶液为电解液,分别采用导电玻璃、银片和银丝作为工作电极、对电极和参比电极,通过控制沉积电压制备了不同形态的纳米银粒子。

光化学还原法利用可见光或紫外线提供能量,使 AgNO_3 还原为纳米银粒子。刘征原等^[13]利用高压汞灯为光源在 PVP 的保护下使 AgNO_3 与柠檬酸三钠(TSC)发生反应,制得各色银粒子,其中绿色的银粒子稳定性最好,浅黄色、黄色的银粒子尚需提高稳定性。也可将物理法与化学法结合起来,如 Khayati 等^[14]采用机械化学还原 Ag_2O 法制得平均粒度为 28nm 的银粒子。

2.3 生物还原法制备纳米银粒子

生物还原法采用某些生物或生物提取物还原 AgNO_3 溶液中的 Ag^+ 来形成纳米银颗粒。用作反应物的生物有细菌^[15]、真菌^[16],而生物提取物主要涉及植物的叶、果实^[17]等的提取物。在制备纳米银粒子时,这些生物成分既作还原剂,也作保护剂,能使银粒子的分散性更佳。

生物还原制备纳米银粒子的方法简单、条件温和及产物稳定^[18]。Ahmad等^[19]采用尖孢镰刀菌(*Fusarium oxysporum*)在细胞外制取了纳米银粒子,发现这种细菌将还原性蛋白质(NADH)释放到了溶液中,引起了 Ag^+ 的还原,同时NADH还起到稳定剂的作用。黄晓丹等^[20]采用气单胞杆菌干粉在60℃的碱性环境条件下,还原 AgNO_3 制得平均粒径6.69nm的银粒子。

采用植物制备纳米银粒子的方法,原料相对易得,对环境比较友好,还能实现废物利用,具有广阔的应用前景。杨宁等^[21]采用芒果皮提取物还原 AgNO_3 ,制得纳米银粒子。该项研究揭示出,在pH=11条件下,制备的银粒子粒径小且稳定性好。

3 纳米银粒子抗菌涂料制备的一般方法

纳米银粒子抗菌涂料是近年来发展较快的功能涂料。其制备关键为将纳米银粒子均匀、稳定分散在涂料中,使涂料具备较好的抗菌性能,并且要求涂料的储存时间、耐候性等性能不因掺入纳米银粒子而下降。

3.1 制备合适的纳米银粒子

根据涂料原有性质,通过实验从不同形态、粒径的纳米银粒子中选择银粒子,经过表面处理后将其加入涂料体系中。这部分工艺是制备纳米银粒子涂料的基础,目的是制备出粒径均匀、形态统一的银粒子^[22-24]。

3.2 制备涂料样品

此部分必须对工艺条件进行精确控制。可以使用球磨机、砂磨机或超声分散仪等设备将纳米银粉末及分散剂、成膜剂、消泡剂等助剂和涂料均匀混合。控制纳米银粉末、分散剂添加量、温度、pH和分散时间等条件,以获得不同条件下制备的抗菌涂料样品,可以通过银粒子在涂料基料中的沉降实验来测试判断样品的稳定性。为防止纳米银粒子集聚,除加入分散剂外,还可采用聚乙烯等在纳米银粒子表面形成有机化的保护膜。Sadeghnejad等^[25]采用电晕放电技术使 AgNO_3 、果糖、柠檬酸氢二铵及低密度聚乙烯的吹塑膜经过反应,制得纳米银粒子/聚乙烯复合材料,并通过控制放电时间影响涂料释放银粒子和 Ag^+ 的数量。

3.3 对样品涂料进行表征

为保证涂料性能,需要使用特定的表征手段来对制备的纳米银粒子及纳米银抗菌涂料进行观察和检测。常用的表征方法有紫外-可见光吸收(UV-

Vis)测试,透射电子显微镜(TEM)分析,X射线衍射(XRD)分析,扫描电子显微镜(SEM)分析,电动电位(Zeta电位)分析法等。

纳米银粒子的UV-Vis分析表明,球形纳米银粒子特征吸收峰在430~440nm附近。对比制备的纳米银粒子的UV-Vis吸收谱与标准谱图,即可判断出纳米粒子的种类。通过TEM可观测纳米银粒子的形态及分散性。通过XRD分析可以得出物质种类及晶体微观结构。采用SEM可观察纳米银粒子的表面形态以及聚集情况^[26]。

3.4 样品涂料的杀菌性能及生物毒性测试

可以通过培养革兰氏阴性菌(一般为大肠杆菌)和革兰氏阳性菌(一般为金黄色葡萄球菌)等典型微生物,并采用菌落计数法、牛津杯法等方法进行抗菌性能进行分析。进行抗菌性能实验时,一般把纳米银粒子抗菌剂的抗菌性能与抗菌涂料的抗菌性能分别讨论。

虽然研究尚未得出纳米银涂料对人体有毒的结论,但鱼类细胞与银粒子的体外接触实验已经证明,纳米银对其具有一定毒性。Degger等^[27]采用青鳉卵巢主细胞进行银粒子生物毒性体外实验,在纳米银粒子与PVP处理过的纳米银粒子及 AgNO_3 的对照实验中,采用四唑盐(MTT)比色法检测细胞活性,发现3种微粒均可抑制CYP19A基因的表达,但只有纳米银粒子和 AgNO_3 可抑制 3β -羟基类固醇脱氢酶合成。因此,在采用纳米银涂料时有必要采取一定的生物防护措施,避免造成污染。

3.5 涂料的常规性能检测

制备出涂料样品之后,要对涂料样品的黏度、耐酸碱性等常规性能进行检测,并控制挥发性有机物(VOC)的含量。必须检测纳米银粒子抗菌涂料的各项性能,而且为了节约实验材料,保证实验效率,及时修正实验方向,这些检测往往伴随着涂料的制备过程来进行。

4 纳米银粒子抗菌涂料与其他抗菌涂料的性能比较

抗菌涂料发展迅速,根据涂料体系中掺杂的抗菌剂不同,抗菌涂料大致分为有机高分子抗菌涂料和无机抗菌涂料两类。其中有机高分子抗菌涂料又细分为天然抗菌涂料和高分子抗菌涂料。

天然抗菌剂分为植物源、动物源和微生物源抗菌剂。天然抗菌剂的抗菌持续时间和适用条件与抗菌涂料的要求相去甚远,因此在涂料中应用不多。

其中,将改性壳聚糖抗菌剂用于涂料中被较多的研究和报道。秦朋^[28]采用戊二醛、纳米二氧化钛(TiO_2)和淀粉-苯甲酸钠等分别对壳聚糖进行改性,制得 6 种涂膜。发现其中抗菌性能最强的为戊二醛改性的壳聚糖抗菌剂。

高分子抗菌涂料主要是将季磷盐、季铵盐、有机锡和卤代胺等抗菌剂掺杂到涂料中。其中,季铵盐抗菌剂具有相对明显的性能优势。张明^[29]采用溴丁烷类高分子季铵盐制备抗菌涂层的方法,制备的抗菌涂层具有良好的抗菌效果。

无机抗菌涂料主要是将铜(Cu)、银(Ag)、氧化锌(ZnO)、 Ag_2O 、 TiO_2 等无机物制成的抗菌剂分散至涂料体系中。纳米银粒子抗菌涂料便属此类,张然等^[30]采用 AgNO_3 、硅胶($m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和木器底漆制备纳米银水性木器漆。该涂料既有抗菌性

能,在光照条件下也有分解甲醛的功能。部分无机抗菌剂的优缺点见表 1。

表 1 部分无机抗菌剂的优缺点

抗菌剂	优点	缺点
含铜抗菌剂 ^[31-32]	材料易获得,经济性好,杀菌效果好	部分细菌对铜离子有抗性,对人体有危害
氧化锌抗菌剂 ^[33-34]	对人体无毒,可抑制人体的某些癌细胞	自然光及紫外光照射下抑菌效果更明显
氧化银抗菌剂 ^[35-36]	细菌不会产生抗性,银离子可持续杀灭细菌	材料价格高,对鱼类细胞有毒性

在涂料市场中,各类抗菌涂料的研究正如火如荼地开展,尤其以改性壳聚糖抗菌涂料、季铵盐抗菌涂料和纳米银粒子抗菌涂料发展势头最为迅猛。3 种抗菌涂料的部分性能见表 2。

表 2 3 种抗菌涂料的部分性能比较

项目	改性壳聚糖抗菌涂料 ^[37-39]	季铵盐抗菌涂料 ^[40-41]	纳米银粒子抗菌涂料 ^[42-43]
抗菌机理	阻止细胞与外界环境接触,破坏细胞膜,扰乱细胞电解质平衡	扰乱细胞膜再生,损害细胞传递、呼吸功能,较高浓度可破坏细胞膜,杀死细胞	破坏细胞壁,使蛋白质失活,破坏遗传物质并阻止其复制,诱发氧化应激反应
抗菌环境	使用温度不可超过 70℃	使用温度不可超过 80℃	有水、光较好
抗菌谱宽	最窄	较宽	最宽
抗菌效果(接触 24h 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌杀菌率)	达到 90% 以上	达到 99% 以上	达到 99% 以上,且高于季铵盐抗菌涂料
稳定性	热稳定性差	高温下易氧化,酸性环境下易变质	性能稳定
抗菌持续时间	4 个月以上	涂膜经 1000 次摩擦后对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌杀菌率达到 95% 以上	可持续杀菌,若杀菌环境为流体会损失部分银离子

改性壳聚糖抗菌涂料虽然热稳定性较差,抗菌效果不理想,但其具有的生物可降解性等特点,使其在涂料领域占有一席之地。纳米银粒子抗菌涂料的安全性尚在讨论之中,因此在制备纳米银粒子抗菌涂料时要控制纳米银的掺入量,并做好纳米银粒子的表面包覆处理,这也符合纳米银粒子在涂料体系中的分散性要求和经济性要求。

5 结语

纳米银粒子抗菌涂料具有广谱抗菌的性能,而且使用方便,细菌不会对其产生耐药性,因而在环境苛刻、抗菌要求高的材料表面有较高的应用价值。尤其是在室内建筑、交通运输工具内饰、仓储设施、地下设施和水底设备等密闭和半密闭空间内的抗菌领域,纳米银粒子抗菌涂料具有广阔的市场需求和发展潜力。纳米银粒子的制备工艺尚需向进一步提高产品的一致性和经济性的方向改进。因此,研究

纳米银粒子在涂料体系中的添加量对涂料抗菌性能的影响,并对纳米银粒子的毒性及其机理进行深入探讨,不仅有助于完善行业标准,也有利于使其对人类健康和环境的影响降到最低。

该领域未来的潜在研究热点主要集中在研究各种工艺条件对纳米银粒子抗菌涂料抗菌性能的影响等方面,此外提高材料的耐候性,并注重增强材料抗菌效果的缓释性,也是该领域开展应用研究应重点关注的问题。

参考文献

- [1] 杨友智.银离子的杀菌原理及其应用[J].中学教学参考,2011(5):127-127.
- [2] 李墨青.纳米银对 SBR 系统水处理效能及微生物菌群的影响研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [3] 辛琦.纳米银对水生生物的毒性效应及作用机制[D].上海:华东师范大学,2015.
- [4] 熊旭华.不同形态纳米银的制备及其杀菌性能研究[D].广州:

- 华南理工大学, 2014.
- [5] 杨东辉. 纳米银溶胶的制备及抗菌性能的研究[J]. 辽宁大学学报(自然科学版), 2010, 37(4): 314-317.
- [6] 钟金栋, 夏雪山, 张若愚, 等. 纳米银材料抗菌效果研究及其安全性初步评价[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2005, 30(5): 91-93.
- [7] Khayati G R, Janghorban K. Thermodynamic approach to synthesis of silver nanocrystalline by mechanical milling silver oxide[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2013, 23(2): 543-547.
- [8] Jiang S X, Qin W F, Guo R H, et al. Surface functionalization of nanostructured silver-coated polyester fabric by magnetron sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(21/22): 3662-3667.
- [9] 鲍久圣, 阴妍, 刘同冈, 等. 蒸发冷凝法制备纳米粉体的研究进展[J]. 机械工程材料, 2008, 32(2): 4-7.
- [10] 曾琦斐, 李绍国, 谭荣喜. 聚乙烯吡咯烷酮还原氧化银制备纳米银颗粒的研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(8): 37-39.
- [11] 王旭珍, 翟培宇, 曲江英, 等. 银纳米粒子的制备及其在光催化中的应用[J]. 功能材料, 2009, 40(9): 1573-1576.
- [12] 李德伟, 蔡微, 商广义, 等. 多种形貌纳米银的电化学制备及其表面增强拉曼光谱研究[J]. 电子显微学报, 2011, 30(1): 33-38.
- [13] 刘征原, 张铁莉, 廉志红, 等. 光化学还原法制备绿色纳米银溶胶[J]. 唐山师范学院学报, 2012, 34(5): 1-4.
- [14] Khayati G R, Janghorban K. Preparation of nanostructure silver powders by mechanical decomposing and mechanochemical reduction of silver oxide[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1520-1524.
- [15] Kiran G S, Sabu A, Selvin J. Synthesis of silver nanoparticles by glycolipid biosurfactant produced from marine *brevibacterium casei* MSA19[J]. Journal of Biotechnology, 2010, 148(4): 221-225.
- [16] Durán N, Marcato P D, Alves O L, et al. Mechanistic aspects of biosynthesis of silver nanoparticles by several *fusarium oxysporum* strains[J]. Journal of Nanobiotechnology, 2005, 3(1): 8-15.
- [17] 姜宇, 李福艳, 刘冲冲, 等. 山楂提取物生物合成纳米银对四种常见水产病原菌的抑制作用[J]. 海洋与湖沼, 2016, 47(1): 253-260.
- [18] 张昊然, 李清彪, 孙道华, 等. 纳米级银颗粒的制备方法[J]. 贵金属, 2005, 26(2): 51-56.
- [19] Ahmad A, Mukherjee P, Senapati S, et al. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *fusarium oxysporum*[J]. Colloids & Surfaces B Biointerfaces, 2003, 28(4): 313-318.
- [20] 黄晓丹, 李先学. 微生物还原法制备纳米银颗粒[J]. 福建师大福清分校学报, 2015(2): 84-90.
- [21] 杨宁, 郝林, 杨鹏. 芒果皮提取物合成纳米银及抑菌性研究[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2013, 33(1): 59-65.
- [22] 汤建新, 董林利, 苏伟, 等. 聚乙烯亚胺包埋无色纳米银抗菌剂制备及协同抗菌效果研究[J]. 功能材料, 2015, 46(14): 14097-14102.
- [23] Knetsch M L W, Koole L H. New strategies in the development of antimicrobial coatings; the example of increasing usage of silver and silver nanoparticles[J]. Polymers, 2011, 3(1): 340-366.
- [24] 戴阳. 新型纳米材料防治档案库房微生物可行性研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2005.
- [25] Sadeghnejad A, Aroujalian A, Raisi A, et al. Antibacterial nano silver coating on the surface of polyethylene films using corona discharge[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 245(4): 1-8.
- [26] 杨立群, 林凯城, 沈荣春, 等. 含纳米银的抗菌水凝胶研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2011, 50(6): 58-61.
- [27] Degger N, Tse A C, Wu R S. Silver nanoparticles disrupt regulation of steroidogenesis in fish ovarian cells[J]. Aquatic Toxicology, 2015, 169: 143-51.
- [28] 秦朋. 基于壳聚糖新型海洋防污涂膜制备及其性能与应用研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015.
- [29] 张明. 两亲性高分子季铵盐防污涂料制备及性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2016.
- [30] 张然, 梁亮, 宛焱, 等. 纳米银水性抗菌木器涂料的研制[J]. 广东工业大学学报, 2015, 32(4): 40-45.
- [31] 杨砚, 邹正中, 田维嘉, 等. 不同类型铜合金板的杀菌特性[J]. 微生物学通报, 2012, 39(5): 654-660.
- [32] 况慧娟, 杨林, 许恒毅, 等. 纳米氧化锌抗菌性能及机制的研究进展[J]. 中国药理学与毒理学杂志, 2015, 29(1): 153-157.
- [33] 郭彤, 杨久仙, 马玉龙, 等. 载铜蒙脱石体外杀菌效果及其机理[J]. 中国兽医学报, 2014, 34(7): 1162-1168.
- [34] 金盈, 李秋, 吴友吉, 等. 纳米氧化银/脲胺脲复合纤维的制备及抑菌性能研究[J]. 化学试剂, 2013, 35(11): 1028-1030.
- [35] 胡占江, 赵忠, 王雪梅. 纳米氧化锌抗菌性能及机制[J]. 中国组织工程研究, 2012, 16(3): 527-530.
- [36] 陈源高, 陈灿惠. 银离子对鱼类及其他水生动物的毒性[J]. 水产学报, 1991, 15(1): 55-61.
- [37] 夏金兰, 宋廷二, 聂珍媛, 等. 羧甲基壳聚糖银噻苯咪唑水基复合抗菌剂的制备、表征及其抗菌性能[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2007, 46(s1): 21-22.
- [38] 覃彩芹. 壳聚糖的体外抗微生物作用[J]. 湖北工程学院学报, 2005, 25(6): 5-8.
- [39] 易英, 黄畴, 郑化, 等. 新型抗菌内墙涂料的制备及性能研究[J]. 现代涂料与涂装, 2005, 8(6): 21-23.
- [40] 黄颖虹, 郑成, 毛桃嫣, 等. 季铵盐型抗菌树脂合成及其漆膜的抗菌性能[J]. 化工学报, 2015, 66(s2): 473-479.
- [41] 周轩榕, 卢滇楠, 邵曼君, 等. 表面接枝季铵盐型高分子材料抗菌过程的特性研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(6): 1131-1135.
- [42] 陈丽琼, 李荣先. 纳米银溶胶在抗菌内墙涂料中的应用研究[J]. 新型建筑材料, 2007, 34(10): 34-37.
- [43] 王清宏. 纳米银粉的制备及其在内墙抗菌涂料中的应用[J]. 粉末冶金工业, 2008, 18(4): 24-27.

收稿日期: 2017-09-21

修稿日期: 2018-11-13