

稀土-锌抗菌硅胶的制备及在硅橡胶中的应用研究

张 彬¹ 毛华明¹ 唐晓宁² 姜苗苗² 咬栗丽² 李 阳²

(1.昆明理工大学理学院,昆明 650500;2.昆明理工大学化学与工程学院,昆明 650500)

摘 要 以碳酸氢钠和硅酸钠为原料,采用溶胶-凝胶法制备出含锌、钇离子的新型抗菌硅胶。通过单因素实验找出最佳的制备条件:反应时间为 1h、锌离子浓度为 0.8mol/L、稀土钇离子浓度为 0.005mol/L。采用红外光谱、X 射线衍射、扫描电镜和激光粒度分析仪等手段对材料进行表征,并通过抗菌检测(涂布平板法,菌种采用大肠杆菌)对材料的抗菌性能进行研究。结果表明:锌、钇离子的掺杂对硅胶的分子结构和化学键没有影响,且抗菌硅胶结构松散、粒度均一呈无定形态。锌-钇抗菌硅胶对大肠杆菌具有较好的杀菌效果,杀菌率可达到 84% 以上。将较佳条件下制备出的锌-钇抗菌硅胶添加到原橡胶中,探究了添加量对硅橡胶抗菌性能和力学性能的影响,当添加量为 0.35% 时,可制备出具有抗菌性,且保持橡胶本身性能的抗菌硅橡胶。

关键词 抗菌硅胶,锌,钇,抗菌硅橡胶

Preparation of rare earth-zinc antibacterial silica and its application in silicone rubber

Zhang Bin¹ Mao Huaming¹ Tang Xiaoning² Jiang Miaomiao² Yao Lili² Li Yang²

(1.Faculty of Science,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650500;
2.Faculty of Chemical Engineering,Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650500)

Abstract A new inorganic antibacterial silica gel containing zinc and yttrium ions was prepared by a sol-gel method,using sodium bicarbonate and sodium silicate as raw materials.The better preparation conditions were obtained by controlling single factor variable experiments:the concentration of zinc ion 0.8mol/L,the rare earth yttrium concentration 0.005mol/L and reaction time 1h.The material as synthesized was characterized by the particle size analyzer,FT-IR,XRD,SEM and laser particle size analyzer.The antibacterial properties of products were detected by antibacterial experiment (spread plate method, strains with e.coli bacteria).The results showed that zinc and yttrium ions had no effect on the molecular structure and chemical bond of silica gel.The particle size of silica gel was minimum with a narrow size distribution,and its structure was fluffy and porous.The products worked well on Escherichia coli disinfection,the bacteriostasis rate can reach above 84%.The Zn-antibacterial silica gel was added into the silicone rubber,and found that when the addition amount was 0.35%,they showed better capability of not only the intrinsic performance but also the antibacterial character.

Key words antibacterial silica gel,zinc,yttrium,antibacterial silicone rubber

无机抗菌材料因具有高安全性、广泛抗菌性、耐酸耐碱、抗菌持久和无二次污染等特点,所以具有广泛的应用领域和发展前景^[1-3]。无机抗菌材料主要是将银、铜、锌、镁离子及其氧化物等通过离子交换、物理吸附或包裹的方式担载到载体上而制备的。抗菌材料的载体有沸石、高岭土、活性炭、纤维素、硅胶等^[4-9]。硅胶是一种白色、无毒、无定形微细粉体材料,是具有稳定性好、孔隙多、吸附性强等优异性能的重要无机硅化合物,主要用作橡胶、塑料、涂料等

产品的填充剂,也可用作润滑剂和绝缘材料^[10-11]。

锌型无机抗菌材料具有生产成本低、稳定性好、白度高、良好的病理可控性等优点,但是其抗菌性能相对较低。稀土元素有着独特的 4f 电子层结构,易配位形成配位化合物,使其在催化剂、永磁材料、荧光材料等领域得到广泛应用,有研究报道指出稀土可以提高无机抗菌材料的抗菌性能^[12-14]。因此,本研究采用溶胶-凝胶法,以硅胶为载体,锌离子为抗菌离子,并加入稀土钇离子增强其抗菌性,制备得到

基金项目:国家重点研发计划重点专项(2017YFC0210303、2018530101000752、2017T20030013)

作者简介:张彬(1975-),女,博士,教授,主要从事无机抗菌材料及微波冶金方面的研究。

锌-钇抗菌硅胶^[15-18]。并将锌-钇抗菌硅胶添加到橡胶原溶液中,通过探究添加量对硅橡胶抗菌率和力学性能的影响,得到较佳锌-钇抗菌硅胶的添加量,制备出力学性能良好的抗菌硅橡胶。

1 实验部分

1.1 锌-钇抗菌硅胶的制备实验

将适量的碳酸氢钠和硅酸钠在 90℃ 水浴下预热 5min,然后将部分碳酸氢钠和硅酸钠倒入转速为 400~500r/min 的反应器中充分反应,待溶液反应 15min 后,将搅拌器转速调至 200~300r/min,将剩余的碳酸氢钠和硅酸钠倒入反应容器中。待溶液反应 20min 后,用硝酸溶液调 pH 至 5~6,加入 20mL 锌离子溶液和 20mL 钇离子溶液,反应 1h 后,冷却抽滤,放入烘箱干燥,即可得到锌-钇抗菌硅胶。

1.2 测试与表征

通过傅氏转换红外线光谱分析仪(FT-IR, Tensor 37 型,德国 Bruker 光谱仪器公司)研究锌与钇离子的加入对硅胶载体分子结构和化学键的影响,扫描频率范围 400~4000cm⁻¹,扫描次数 64,分辨率 4cm⁻¹;利用 X 射线衍射仪(XRD,D/max-3B 型,日本理学公司,2 θ =5~90°)对材料进行表征,探究添加锌、钇离子后对硅胶形态的影响;利用扫描电镜(SEM,Tescan VEGA3 SBH 型,泰思肯有限公司)和能谱仪(EDS,9800A-IUPS-SN 型,美国伊达克斯有限公司)在 5.04K 下观察抗菌硅胶的微观结构及元素种类;采用激光粒度分析仪(LS-POP 8A 型,珠海欧美克仪器有限公司)和多功能吸附仪(BET,JW-BK222 型,北京精微高博科学技术有限公司)对锌-钇抗菌硅胶进行粒径分析和比表面积检测。

1.3 锌-钇抗菌硅胶的抗菌性能检测

采用涂布平板法对材料的抗菌性能进行检测,选用大肠杆菌(BL21 型)为实验菌种,用 LB 琼脂培养基进行涂板。将大肠杆菌培养至对数生长期,并将菌液稀释至 CFU 为 5×10⁶ 个/mL。将量取好的抗菌硅胶粉体倒入试管中用蒸馏水稀释,然后将稀释后的菌液量取 100 μ L 依次装进试管中,摇均匀后放入恒温摇床上振荡,将振荡完的液体用移液枪量取 100 μ L 到培养皿中,涂抹均匀并放入 37℃ 恒温培养箱中培养 18~24h,做菌落计数并计算其杀菌率。

2 结果与讨论

2.1 单因素分析

为了得到抗菌性能更好的锌-钇抗菌硅胶,本实

验探究了锌离子浓度、钇离子浓度和反应时间对锌-钇抗菌硅胶抗菌性的影响,结果见表 1。

表 1 制备锌-钇抗菌硅胶单因素实验数据

反应条件	抗菌率/%
锌离子浓度/(mol·L ⁻¹) (恒定钇离子浓度为 0.005mol/L, 反应时间为 1h)	0.2
	45.60
	0.4
	54.50
	0.6
钇离子浓度/(mol·L ⁻¹) (恒定锌离子浓度为 0.8mol/L, 反应时间为 1h)	0.6
	71.43
	0.8
	84.30
	1.0
反应时间/h (恒定锌离子浓度为 0.8mol/L, 钇离子浓度为 0.005mol/L)	1.0
	84.90
	1.2
	85.50
	0.0005
反应时间/h (恒定锌离子浓度为 0.8mol/L, 钇离子浓度为 0.005mol/L)	0.0005
	75.2
	0.0010
	76.9
	0.0030
反应时间/h (恒定锌离子浓度为 0.8mol/L, 钇离子浓度为 0.005mol/L)	0.0030
	80.1
	0.0050
	84.2
	0.0070
反应时间/h (恒定锌离子浓度为 0.8mol/L, 钇离子浓度为 0.005mol/L)	0.0070
	76.1
	0.0090
	70.5
	0.5
反应时间/h (恒定锌离子浓度为 0.8mol/L, 钇离子浓度为 0.005mol/L)	0.5
	71.4
	1.0
	84.1
	1.5
反应时间/h (恒定锌离子浓度为 0.8mol/L, 钇离子浓度为 0.005mol/L)	1.5
	66.3
	2.0
	63.7
	2.5
反应时间/h (恒定锌离子浓度为 0.8mol/L, 钇离子浓度为 0.005mol/L)	2.5
	58.8
反应时间/h (恒定锌离子浓度为 0.8mol/L, 钇离子浓度为 0.005mol/L)	3.0
	55.7

由表可知,制备锌-钇抗菌硅胶的较优条件是锌离子浓度为 0.8mol/L,钇离子浓度为 0.005mol/L,反应时间为 1h,此时的抗菌率可达到 84.1%。因此,将此条件下制备的抗菌硅胶添加到硅橡胶中,制备出抗菌硅橡胶,并对其抗菌性能和力学性能的研究。

2.2 结构分析

纯硅胶和锌-钇抗菌硅胶的 FT-IR 谱图和 XRD 谱图分别见图 1 和图 2。

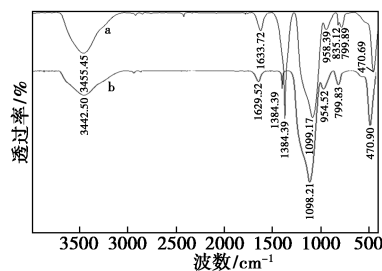


图 1 纯硅胶(a)和锌-钇抗菌硅胶(b)的 FT-IR 谱图

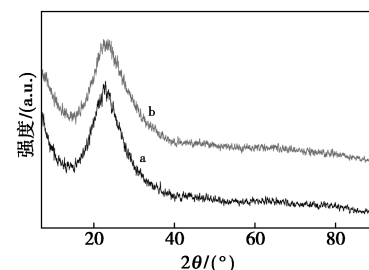


图 2 纯硅胶(a)和锌-钇抗菌硅胶(b)的 XRD 谱图

由图1可知, 1099.17cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸缩振动峰, 954.52cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{OH}$ 的弯曲振动吸收峰, 799.83 和 470.90cm^{-1} 处为 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 对称伸缩振动峰, 这4个吸收峰一起组成硅胶的特征吸收峰。 3455.45cm^{-1} 处为水中 $-\text{OH}$ 反对称伸缩振动吸收峰, 1633.72cm^{-1} 处为水中 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动峰, 1384.39cm^{-1} 处为 $\text{O}-\text{H}$ 变形振动峰。掺杂锌、钇后, 抗菌硅胶的峰值出现了红移, 且 1384.39cm^{-1} 处吸收峰强度明显降低, 其他峰形未发生太大变化。这是因为锌、钇原子半径大, 且阳离子电荷数较大, 对周围电负性基团有较强的吸引力, 使得阴离子基团偶矩矩发生变化, 同样价键之间的电子云分布也发生变化, 键能被削弱, 因而锌-钇抗菌硅胶的吸收峰向低频区移动, 且峰强度降低^[19-22]。总体而言, 纯硅胶在添加锌离子和稀土钇离子后, 其分子的结构和化学键并未发生实质性变化, 不会影响硅胶原有的性能, 因此硅胶可应用的领域, 锌-钇抗菌硅胶也一样适用。

由图2可知, 纯硅胶在 2θ 为 $16\sim 32^\circ$ 处出现一个包峰, 证明硅胶载体为无定型态。掺杂锌、钇后, 抗菌硅胶在 2θ 为 $16\sim 32^\circ$ 附近同样出现一个包峰, 峰强度增大, 未出现晶型特征峰, 为无定型态。因此, 掺杂锌、钇前后, 硅胶的峰形并未发生显著变化, 制备得到的锌-钇抗菌硅胶均为无定型态。

2.3 形貌和成分分析

锌-钇抗菌硅胶的 SEM 和 EDS 结果见图3。

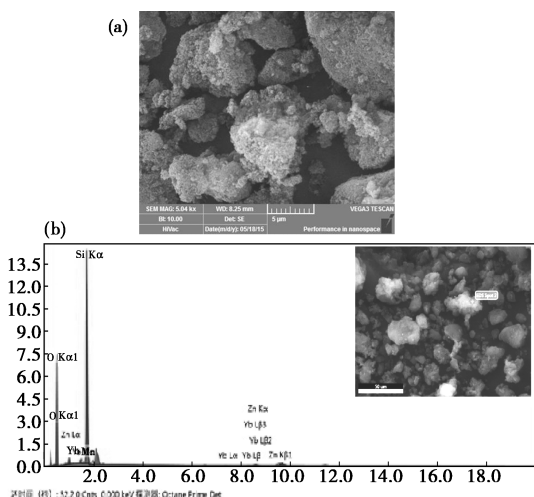


图3 锌-钇抗菌硅胶的 SEM 图(a)和 EDS 能谱图(b)
(插图 为 锌-钇抗菌硅胶 EDS 能谱点扫描区域)

由图可知, 锌-钇抗菌硅胶的形貌表面有金属光泽, 说明有一部分锌、钇元素附着在材料表面, 并且结构比较松散多孔。材料表面含有大量的氧、硅元

素, 锌、钇元素存在于硅胶表面, 但锌、钇元素对应的特征峰并不明显, 说明其元素含量较低。初步推测是因为在制备材料时加入锌、钇元素的量很少, 而 EDS 的检测限较低, 检测范围是材料的表面, 无法检测到硅胶孔隙内部元素, 所以锌、钇元素特征峰不明显, 其含量较低。

对锌-钇抗菌硅胶平均粒径和比表面积进行测试, 结果发现其平均粒径为 $15.31\mu\text{m}$, 均为微米级粉体材料, 比表面积为 $183.06\text{m}^2/\text{g}$, 因此锌-钇抗菌硅胶的粒径小、比表面积较大、分散均匀, 可适用于硅胶的应用领域。

2.4 抗菌性分析

对较佳条件下制备的纯硅胶、单载锌硅胶、单载钇硅胶和锌-钇抗菌硅胶进行抗菌检测, 结果见图4。

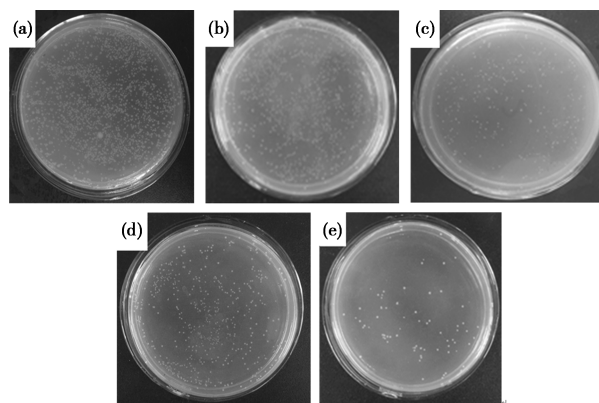


图4 空白样品(a)、纯硅胶(b)、单载锌硅胶(c)、单载钇硅胶(d)和锌-钇抗菌硅胶(e)的抗菌检测图

由图可知, 纯硅胶并没有杀菌性能; 单独载锌的硅胶杀菌率约为 60% ; 单独载钇的硅胶基本没有抗菌性; 而锌-钇硅胶的抗菌率约为 84.1% 。因此, 可以看出单载锌的硅胶抗菌性较弱, 单载钇的硅胶没有抗菌性, 而锌-钇硅胶具有良好的抗菌性能, 说明在载锌型硅胶中添加微量稀土钇, 能有效提升抗菌性能, 稀土钇对材料具有协同抗菌作用。

2.5 抗菌硅橡胶的性能分析

通过贴膜法对锌-钇抗菌硅胶的橡胶制品进行抗菌性能检测, 考察锌-钇抗菌硅胶含量对抗菌硅橡胶杀菌率的影响, 在橡胶原液为 50g , 固化剂(环氧硅烷交联剂)为 1.5g , 分散剂(石油醚)为 20g 的条件下, 通过考察锌-钇抗菌硅胶含量 (0.05g 、 0.1g 、 0.25g 、 0.50g 和 0.75g) 对抗菌硅橡胶杀菌率的影响, 结果见图5。

由图可知, 随着锌-钇抗菌硅胶含量增大, 抗菌硅橡胶的杀菌率也随之增加, 当锌-钇抗菌硅胶含量为 0.25g 时, 抗菌硅橡胶的杀菌率达到 62.3% 。其

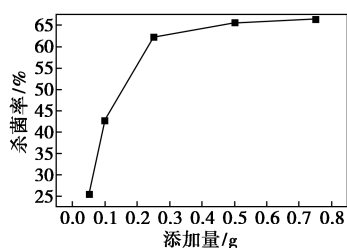


图 5 锌-钇抗菌硅胶含量对抗菌硅胶杀菌率的影响

后继续增加锌-钇抗菌硅胶含量,其杀菌率提升不显著。考虑到经济性,选取 0.25g(0.35%)的锌-钇抗菌硅胶为较优添加量,制备得到抗菌性良好的抗菌硅胶。

为了探究锌-钇抗菌硅胶含量对抗菌硅胶力学性能的影响,对抗菌硅胶进行拉伸强度、拉断伸长率、弹性模量和硬度检测,结果见表 2。

表 2 锌-钇抗菌硅胶含量对抗菌硅胶力学性能的影响

锌-钇抗菌硅胶 含量/g	拉伸强度/ MPa	拉断伸长率/ %	弹性模量/ MPa	硬度
0	2.03	286	0.183	20
0.25	1.84	247	0.166	22
0.50	1.81	236	0.163	23

由表可知,随着锌-钇抗菌硅胶含量的增加,抗菌硅胶的拉伸强度、拉断伸长率、弹性模量均有所下降,其硬度有所增强。根据行业标准《HG/T3947—2007 单组分室温硫化有机硅胶黏剂/密封胶》中的相关规定,复合橡胶的应用标准,且基于经济效益、抗菌效果和力学性能等多方面考虑,锌-钇抗菌硅胶含量应控制在 0.25g(0.35%)左右。

3 结论

(1)采用溶胶-凝胶法制备锌-钇抗菌硅胶,通过单因素抗菌实验得出:在锌离子浓度为 0.8mol/L,钇离子浓度为 0.005mol/L,反应时间为 1h 的条件下,锌-钇无机抗菌硅胶对大肠杆菌具有较好的抗菌效果,杀菌率可达到 84.1%。

(2)FT-IR 和 XRD 分析表明,添加锌、钇并未改变硅胶载体的基本结构和形态,均呈无定形态,因此该抗菌材料可广泛应用于硅胶适应的各种领域。

(3)SEM 和 EDS 分析表明,锌-钇抗菌硅胶结构松散、蓬松多孔,材料中有稀土元素钇与金属锌离子存在。经过粒度和 BET 分析可知,锌-钇抗菌硅胶具有粒径小,比表面积大,吸附性强的特点,使其具有较优的抗菌性能。

(4)通过探究锌-钇抗菌硅胶的添加量对硅胶的抗菌性能和力学性能的影响,得到锌-钇抗菌硅胶的添加量为 0.25g(0.35%)时,抗菌硅胶对大肠杆菌具有较好的杀菌效果,杀菌率为 62.3%;且添加锌离子和钇离子对橡胶本身的力学性能影响较小,符合橡胶的应用标准。

参考文献

- [1] 李雅琳,张健,平清伟,等.硅藻土基无机抗菌材料的制备与性能[J].材料工程,2016,44(3):72-76.
- [2] 景峰,林本兰,崔升,等.纳米抗菌复合材料的研究进展[J].现代化工,2016,38(8):29-32.
- [3] Mishra A,Basu A,Maheshwari D,et al.Study of antibacterial activity of Cu NPs and fluorescent C-dots based nano-gel[J].Journal of Nanoscience Nanoengineering and Applications,2018,7(3):5-9.
- [4] Alswat A A,Ahmad M B,Hussein M Z,et al.Copper oxide nanoparticles-loaded zeolite and its characteristics and antibacterial activities[J].Journal of Materials Science & Technology,2017,33(8):889-896.
- [5] 邓城,漆小鹏,李倩,等.载 Ag 羟基磷灰石/硅藻土-高岭土复合陶瓷的制备及抗菌性能[J].复合材料学报,2016,33(11):2591-2599.
- [6] Taghipour T,Karimipour G,Ghaedi M,et al.Mild synthesis of a Zn(II) metal organic polymer and its hybrid with activated carbon:application as antibacterial agent and in water treatment by using sonochemistry:optimization,kinetic and isotherm study[J].Ultrasonics Sonochemistry,2018,41(3):389-396.
- [7] 彭文俊,蒋之铭,罗雨霓,等.超声波在卤代抗菌纤维素纤维上的应用[J].化工新型材料,2018,46(1):218-222.
- [8] Lotfiman S,Ghorbanpour M.Antimicrobial activity of ZnO/silica gel nanocomposites prepared by a simple and fast solid-state method[J].Surface and Coatings Technology,2017,310(1):129-133.
- [9] 施津津,崔咪芬,汤吉海,等.不同孔径硅胶负载的钡盐对 1,1,2-三氯乙烷脱 HCl 的影响[J].南京工业大学学报(自然科学版),2018,40(2):27-33.
- [10] 王海,任峰,黄春波,等.溶胶-凝胶法制备载体硅胶研究进展[J].合成材料老化与应用,2018,47(2):111-113.
- [11] 江娟,周纯,黎彧,等.抗菌抗老化硅溶胶/纯丙乳液复合涂料的制备[J].化工新型材料,2018,46(2):256-258.
- [12] Tam J,Palumbo G,Erb U,et al.Robust Hydrophobic rare earth oxide composite electrodeposits[J].Advanced Materials Interfaces,2017,4(24):1700850.
- [13] 陈熙,刘以珍,李金前,等.稀土尾矿土壤细菌群落结构对植被修复的响应[J].生态学报,2016,36(13):3943-3950.
- [14] Mekala R,Deepa B,Rajendran V.Preparation,characterization and antibacterial property of rare earth (Dy and Ce) doping on ZrO₂ nanoparticles prepared by co-precipitation method[J].Materials Today Proceedings,2018,5(2):8837-8843.

(下转第 239 页)