

$\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料的制备 及抗变色性能、抑菌性能研究

秦 汤 孙宏浩*

(湖北工业大学生物工程与食品学院,发酵工程重点实验室(教育部),湖北工业微生物学重点实验室,
湖北工业大学“细胞调控与分子药物学科创新引智基地”,武汉 430068)

摘 要 以 TiO_2 为前驱体,采用液相沉淀法成功制备了 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料。考察了正硅酸四乙酯 (TEOS) 加入量对复合材料粒径和白度的影响,并对复合材料的抗变色性和抗菌性能进行了研究。通过改变 TEOS 加入量,优化了 SiO_2 外壳的厚度,使 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料具有较小的粒径,同时增加了复合材料的抗变色性能和抑菌性能。抑菌性能测试表明, $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料对大肠杆菌 (*E.coli*)、金黄色葡萄球菌 (*S.aureus*) 和白色念珠菌 (*C.albicans*) 具有较强的抑菌作用,达到 99% 抗菌率的最小浓度分别是 55mg/L、75mg/L 和 65mg/L。

关键词 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料,液相沉淀法,抗变色性,抑菌性能

Study on preparation of $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanocomposite and its antibacterial and anti-tarnish property

Qin Tang Sun Honghao

(Institute of Bioengineering and Food, Hubei University of Technology, Key Laboratory of
Fermentation Engineering (Ministry of Education), Hubei Key Laboratory of Industrial
Microbiology, Innovation Base of Cell Regulation and Molecular Medicine, Wuhan 430068)

Abstract With the titanium dioxide as precursor, the $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanocomposite materials were prepared by liquid phase precipitation method. The influence of tetraethyl orthosilicate (TEOS) on the particle size and whiteness of composites were investigated, and the anti-tarnish and antibacterial properties of composites were studied. The thickness of the SiO_2 shell was optimized by changing the addition of TEOS, so that the $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ had smaller particle size, and increased the anti-tarnish and antibacterial properties of the composite material. The antibacterial performance test shown that $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ exhibited strong antimicrobial properties on *E.coli*, *S.aureus* and *C.albicans*, and the minimum concentration of 99% antibacterial was 55mg/L, 75mg/L and 65mg/L, respectively.

Key words $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ nanocomposite material, liquid phase precipitation method, anti-tarnish property, antibacterial property

无机抗菌剂主要包括金属离子型抗菌剂、氧化物光触媒型抗菌剂和复合型抗菌剂。其中以杀菌作用强、无毒、无刺激的 Ag^+ 为基础的复合型抗菌剂凭借其良好的抗菌性能,成为无机抗菌剂中应用最广泛的一类抑菌复合材料^[1-3]。但由于 Ag^+ 在紫外光的参与下生成黑色的银单质和氧化银,从而会影

响制品的色泽和抑菌性能^[4-6]。陆运涛等^[7]制备了磷酸锆载银复合材料,虽然磷酸锆载银在抑菌纺丝中应用广泛,但是磷酸锆载银复合材料存在粒径过大(一般 $1\sim 1.5\mu\text{m}$)和抗变色性有待提高的问题,从而阻碍了磷酸锆载银复合材料在白度要求严格和超细纤维纺丝中的进一步应用^[8]。因此,如何在保

基金项目:国家自然科学基金(21401051);湖北省自然科学基金(2014CFA080);湖北省科技厅高等学校优秀中青年科技创新团队计划(T201705);湖北省“楚天学者”计划(2013)

作者简介:秦汤(1993-),男,硕士,主要研究纳米材料在生物医药中的应用。

联系人:孙宏浩(1973-),男,博士,教授,主要从事靶向纳米药物和快速检测,纳米微球的表面修饰,纳米微球和生物分子之间的相互作用机理研究。

证抗菌剂有较强抗菌活性和粒径可控的同时,增强抗菌剂的抗变色性能成为当前抗菌剂研发领域的研究热点^[9-10]。

纳米 TiO_2 是制备抗菌纺织品中被广泛应用的纳米材料之一,其吸收紫外线能力强,可以透过可见光及散射紫外线,具有光催化性能^[11-14]。刘军等^[15]采用沉淀法制备了载银 TiO_2 纳米复合材料,其抗菌性能优异,但仍然存在抗变色性较差的问题。正硅酸四乙酯是制备 TiO_2 纳米球的重要原料,纳米 TiO_2 容易包覆在纳米颗粒表面,能反射紫外光^[16-18]。本课题组设想如果把商业上粒径可控的纳米 TiO_2 用于载银,同时再包裹一层白色的 SiO_2 保护层,有望同时实现复合材料的尺寸可控和良好的抗变色性能^[16,19]。

因此,本研究以 TiO_2 为前驱体,采用液相沉淀法将 Ag^+ 掺杂到纳米 TiO_2 中,得到载银 TiO_2 ,再在碱性条件下,利用正硅酸四乙酯使载银 TiO_2 表面包覆一层 SiO_2 保护层,从而增强复合材料的抗变色性能,通过改变正硅酸四乙酯的加入量来控制 SiO_2 硅层的厚度,进而控制 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料的粒径,使制备的 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料既具有很好的抗变色性能和合适的粒径大小,又具有较好的抑菌性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸四乙酯(TEOS)、硝酸银、氢氧化钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、氯化钠、牛肉膏、蛋白胨、琼脂粉、葡萄糖,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司; TiO_2 、吐温-80,均为分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

马弗炉(MXX1700-15 型),上海微行炉业有限公司;立式双层恒温培养摇床(HNY-2102C 型),天津欧诺仪器股份有限公司;智能白度测定仪(JB/T9327-1999 型),郑州宏朗仪器设备有限公司;电热恒温培养箱(DHP-9272 型),上海一恒科学仪器有限公司;立式压力蒸汽灭菌器(BXM-30R 型),上海博迅实业有限公司医疗设备厂;激光粒度分析仪(Zetasizer-Nano ZS 型),英国马尔文仪器有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 Ag^+/TiO_2 纳米复合材料的制备

称取 12.50g TiO_2 于 500mL 三口烧瓶中,向烧瓶中加入 75mL 超纯水,磁力搅拌 30min 使其分散均匀,再向烧瓶中加入浓硝酸调节 $\text{pH}=1\sim 2$ 。取

0.53g 硝酸银溶于 20mL 超纯水中,将硝酸银溶液加入到上述烧瓶中,搅拌分散 30min 后,用 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 $\text{pH}=5\sim 6$,室温搅拌 2h。然后再用 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 $\text{pH}=8\sim 11$,室温搅拌 12h 过夜。反应结束后,洗涤至中性后将产物抽滤,将滤饼置于 65℃ 烘箱中烘干,研磨成粉,转移至马弗炉中 440℃ 焙烧 2h 后,即得到 Ag^+/TiO_2 纳米复合材料粉末。采用铁铵矾指示剂法滴定滤液中 Ag^+ 的含量,从而计算 Ag^+/TiO_2 纳米复合材料中的载银率。

1.2.2 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料的制备

称取 12.50g TiO_2 于 500mL 三口烧瓶中,向烧瓶中加入 75mL 超纯水,磁力搅拌 30min 使其分散均匀,再向烧瓶中加入浓硝酸调节 $\text{pH}=1\sim 2$ 。取 0.53g 硝酸银溶于 20mL 超纯水中,将硝酸银溶液加入到上述烧瓶中,搅拌分散 30min 后,用 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 $\text{pH}=5\sim 6$,室温搅拌 2h。然后再用 10mol/L 氢氧化钠溶液调节 $\text{pH}=8\sim 11$,室温搅拌 30min,加入 20mL TEOS(滴加速度 $1\sim 2$ 滴/s),搅拌 12h 过夜。反应结束后,将产物抽滤,洗涤至中性后将滤饼置于 65℃ 烘箱中烘干,研磨成粉,转移至马弗炉中 440℃ 焙烧 2h 后,即 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料粉末。通过控制 TEOS 加入量,可以得到不同粒径的纳米复合材料。采用铁铵矾指示剂法滴定滤液中银离子的含量,从而计算 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料中的载银率。

1.3 测试与表征

1.3.1 白度的测定

将制备的 Ag^+/TiO_2 复合材料和 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料装入样品袋中,铺平后暴露在日光下,分别在 0、1d、...、30d 测定复合材料的白度值。

1.3.2 抗菌实验

采用菌落计数法和牛津杯法同时测试 Ag^+/TiO_2 复合材料和 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料对金黄色葡萄球菌(*S.aureus*)、大肠杆菌(*E.coli*)和白色念珠菌(*C.albicans*)的抗菌性能。

实验步骤如下(以大肠杆菌为例):

振荡法:取新鲜菌株,用已灭菌的磷酸盐缓冲液稀释至适宜浓度(约 10^5 cfu/mL),得到菌悬液。称取 0.5g TiO_2 纳米材料于三角烧瓶中,加入 95mL 含 0.15% 吐温-80 的磷酸盐缓冲液混匀后再加入 5.0mL 预制菌悬液得到对照组样液。同法进行 Ag^+/TiO_2 复合材料和 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料样液配制实验。吸取 1.0mL 对照样液于灭菌

平皿中,每个样液平行接种 2 个平皿,倾注 45~55℃ 已溶解的营养琼脂培养基,待琼脂培养基凝固后,将平板倒置于 37℃ 恒温培养箱中培养 48h,做“0”接触时间活菌计数。将含对照样和实验样的三角烧瓶固定于恒温振荡培养箱的摇床上,在 37℃ 下,以 150r/min 的速度接触振荡 48h。分别取 1.0mL 振荡后的 3 组样液于灭菌平皿中,每样液平行接种 2 个平皿,倾注 45~55℃ 已溶解的营养琼脂培养基,待琼脂培养基凝固后,将平板倒置于 37℃ 恒温培养箱中培养 48h,做振荡接触后活菌计数。

抗菌率(R)按式(1)计算。

$$\text{抗菌率 } R = \frac{\text{对照组菌落数} - \text{试验组菌落数}}{\text{对照组菌落数}} \times 100\% \quad (1)$$

(2)牛津杯法:在营养琼脂培养基平皿中接种 200 μ L 菌悬液,然后放入已灭菌的牛津杯,在牛津杯中加入 240 μ L TiO_2 混悬液, Ag^+/TiO_2 复合材料混悬液, $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料混悬液,将平板放置在 37℃ 恒温培养箱中培养 48h,测量抑菌圈的大小。

2 结果与讨论

2.1 透射电镜(TEM)分析

使用透射电镜(JEM-3010 型)表征获得的 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料(TEOS 加入量为 30mL)的粒径及形貌,结果见图 1。由图可知, SiO_2 成功包裹在载银 TiO_2 的表面, SiO_2 层的厚度大约为 20nm,复合材料粒径分布范围 140~350nm。

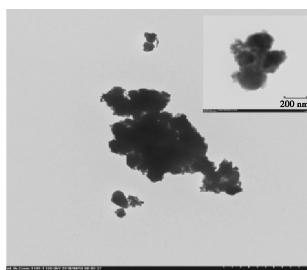


图 1 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料(TEOS 加入量为 30mL)的 TEM 图(插图为高分辨率下)

2.2 载银率分析

pH 对 Ag^+/TiO_2 纳米复合材料和 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料(TEOS 加入量为 30mL)载银率的影响见表 1。由表 1 可见,在 pH=11 时,两种复合材料的载银率均大于 95%,这是由于在碱性环境下 TiO_2 的钛羟基容易失去氢质子,使 TiO_2 带负电,而 Ag^+ 带正电,两者可以通过静电吸附作用结合,从而有利用 Ag^+ 的载入。随着 pH 的升高,复

合材料的载银率不断增加,这是由于碱性越强, TiO_2 所带负电荷越多,与 Ag^+ 的静电作用越强,从而载银率越高。

表 1 pH 对 Ag^+/TiO_2 纳米复合材料和 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料(TEOS 加入量为 30mL)载银率的影响

pH	8	9	10	11
载银率/%				
Ag^+/TiO_2 复合材料	57.6	64.5	78.9	95.6
$\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料	56.4	65.5	79.7	96.6

2.3 抗变色性能分析

TEOS 加入量对 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料白度的影响见图 2。由图可知,随着光照时间变长,复合材料的白度不断降低;未加 TEOS 制得的复合材料的白度明显比加入 TEOS 制得的复合材料低,而且 TEOS 加入量对复合材料的初始白度无明显影响,表明制备过程中加入 TEOS 后,能够有效提高复合材料的白度。这是由于合成复合材料时加入了 TEOS,导致 Ag^+/TiO_2 纳米复合材料的表面包覆了一层 SiO_2 ,具有极强的紫外和红外反射特性,从而增强了复合材料的抗变色性。经过 30d 后,TEOS 加入量为 10mL、20mL、30mL 和 40mL 的复合材料的白度变化值分别为 31、24、16 和 15;TEOS 加入量为 30mL 和 40mL 的复合材料白度变化值明显比加入量为 10mL 和 20mL 的复合材料的白度变化值小,而暴露 15d 后制备的 4 种复合材料的白度值基本维持不变,说明经过短时间段和长时间段后,TEOS 加入量为 30mL 和 40mL 时制备的复合材料抗变色性能较好。这是由于 TEOS 加入量越大, SiO_2 保护层的厚度越厚,从而抗变色性能越好的结果。

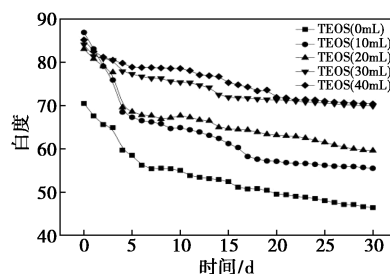


图 2 TEOS 加入量对 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料白度的影响

2.4 复合材料粒径分析

TEOS 加入量对 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料粒径的影响见表 2。

表 2 TEOS 加入量对 Ag⁺/TiO₂/SiO₂ 纳米复合材料粒径的影响

TEOS/mL	0	10	20	30	40
平均粒径/nm	216	238	252	276	483
PDI	0.166	0.139	0.150	0.116	0.168

注:PDI 为聚合物分散性指数。

由表 2 可知,随着 TEOS 加入量从 0 增加到 40mL,Ag⁺/TiO₂/SiO₂ 纳米复合材料的粒径从 216nm 增加到 483nm。不加 TEOS 时,Ag⁺/TiO₂ 纳米复合材料的表面未形成一层 SiO₂ 层;当 TEOS 加入量为 30mL 时,Ag⁺/TiO₂/SiO₂ 纳米复合材料的表面被 SiO₂ 包裹,而且粒径小于 300nm;当加入量为 40mL 时,Ag⁺/TiO₂/SiO₂ 纳米复合材料的粒径远大于 300nm。这是由于 SiO₂ 壳的生成来源于 TEOS 的水解聚合反应,增加 TEOS 加入量,在一定程度上可使 SiO₂ 壳变厚,从而导致粒径变大。为了不影响复合材料在纺丝过程中的应用,需要保证复合材料的粒径小于 300nm,结合 TEM 分析结果,本实验选择 TEOS 加入量为 30mL 来制备 Ag⁺/TiO₂/SiO₂ 纳米复合材料,这样既可以保证合适的粒径大小,以便添加到纺丝加工过程中,又能够有良好的抗变色性能。同时复合材料的 PDI 都小于 0.02,说明制备的复合材料具有良好的粒径可控性。

2.5 抗菌性能分析

Ag⁺/TiO₂ 纳米复合材料的抗菌性能测试结果见表 3。由表 3 可知,随着 Ag⁺/TiO₂ 纳米复合材料用量的增加,抗菌率增加;Ag⁺/TiO₂ 纳米复合材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌达到 99%抗菌率的最小浓度分别是 55mg/L、75mg/L 和 65mg/L。

表 3 Ag⁺/TiO₂ 纳米复合材料浓度对抗菌率的影响

Ag ⁺ /TiO ₂ 纳米复合 材料浓度/(mg·L ⁻¹)	抗菌率/%		
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	白色念珠菌
35	75.8	56.2	63.4
45	86.2	67.8	75.6
55	99.1	78.4	87.4
65	—	85.2	99.5
75	—	99.3	—

Ag⁺/TiO₂/SiO₂ 纳米复合材料(TEOS 加入量为 30mL)抗菌性能测试结果见表 4。由表 4 可见,Ag⁺/TiO₂/SiO₂ 纳米复合材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌达到 99%抗菌率的最小浓

度分别是 55mg/L、75mg/L 和 65mg/L。

表 4 Ag⁺/TiO₂/SiO₂ 纳米复合材料(TEOS 加入量为 30mL)浓度对抗菌率的影响

Ag ⁺ /TiO ₂ /SiO ₂ 纳米复 合材料浓度/(mg·L ⁻¹)	抗菌率/%		
	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌	白色念珠菌
35	73.7	56.1	62.5
45	85.2	67.4	74.2
55	99.0	77.2	86.4
65	—	84.1	99.5
75	—	99.1	—

由表 3 和表 4 可知,Ag⁺/TiO₂ 纳米复合材料和 Ag⁺/TiO₂/SiO₂ 纳米复合材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌达到 99%抗菌率的最小浓度基本相近,这是由于抗菌剂属于溶出型无机抗菌剂,在 Ag⁺/TiO₂ 纳米复合材料表面包覆一层 SiO₂ 层后,Ag⁺ 仍然能够缓慢从复合材料中释放出来,从而对细菌具有持续抑杀作用。

Ag⁺/TiO₂/SiO₂ 纳米复合材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌及白色念珠菌的杀菌作用见图 3。由图可知,Ag⁺/TiO₂/SiO₂ 纳米复合材料对白色念珠菌、金黄色葡萄球菌及大肠杆菌的抑制作用较明显,抑菌圈大小分别为 16mm、15mm 和 18mm。Ag⁺/TiO₂ 纳米复合材料对白色念珠菌、金黄色葡萄球菌及大肠杆菌的抑菌圈大小分别为 20mm、20mm 和 22mm。进一步证明了在 Ag⁺/TiO₂ 纳米复合材料表面包覆一层 SiO₂ 层后,复合材料的抑菌性能基本不受影响。

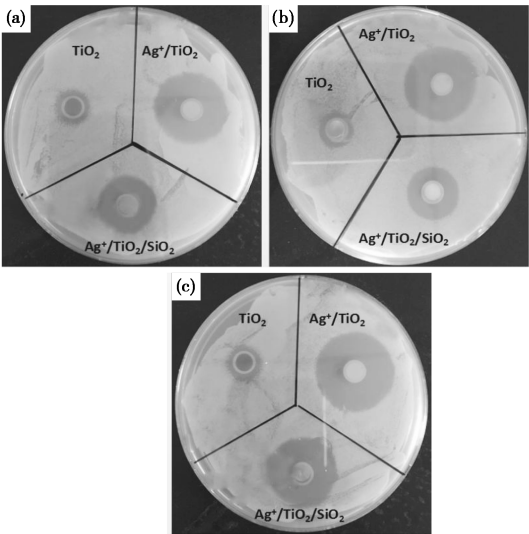


图 3 纳米复合材料对 3 种菌的抑菌实验图

[(a)白色念珠菌;(b)金黄色葡萄球菌;(c)大肠杆菌]

3 结语

(1) 采用液相沉淀法制备的 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料, 通过改变 TEOS 加入量可以增加复合材料的抗变色性能, 控制纳米复合材料的粒径大小, 从而使复合材料适合作为抑菌剂应用于纺丝加工。

(2) 制备的 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米复合材料对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌具有较强的抑菌作用, 达到 99% 抗菌率的最小浓度分别为 55mg/L、75mg/L 和 65mg/L。在 Ag^+/TiO_2 复合材料表面包覆一层 SiO_2 层后, 复合材料的抑菌性能基本不受影响。此 $\text{Ag}^+/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料在抑菌纺丝业等领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Santhosh M, Natarajan K. Antibiofilm activity of epoxy/Ag-TiO₂ polymer nanocomposite coatings against staphylococcus aureus and escherichia coli[J]. Coatings, 2015, 5(2): 95-114.
- [2] 葛文睿, 刘力宁, 王坤, 等. Ag/TiO₂ 纳米复合材料的制备及抗菌性能研究[J]. 化学与粘合, 2017, 39(4): 241-242.
- [3] 夏海民, 孙斌, 冯新星. 无机抗菌剂的分类、应用及发展[J]. 纺织导报, 2010(6): 115-117.
- [4] Nakano R, Hara M, Ishiguro H, et al. Broad spectrum microbicidal activity of photocatalysis by TiO₂[J]. Catalysts, 2013, 3(1): 310-323.
- [5] Jeon H J, Yi S C, Oh S G. Preparation and antibacterial effects of Ag-SiO₂ thin films by sol-gel method[J]. Biomaterials, 2003, 24(27): 4921-4928.
- [6] 王海云, 李双燕, 张幼珠. 载银纳米二氧化钛对棉织物的抗菌性能研究[J]. 印染助剂, 2009, 26(10): 23-26.
- [7] 陆运涛, 朱迎钢, 瞿介明, 等. 磷酸锆纳米载银抗菌剂的体外抗

菌效果及安全性评价[J]. 中国临床药理学杂志, 2010(1): 18-22.

- [8] Kim Y H, Lee D K, Cha H G, et al. Synthesis and characterization of antibacterial Ag-SiO₂ nanocomposite[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(9): 3629-3635.
- [9] Zhang H, Chen G. Potent antibacterial activities of Ag/TiO₂ nanocomposite powders synthesized by a one-pot sol-gel method[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(8): 2905-10.
- [10] 杨秋会. 基于高钠含量磷酸锆钠载体的新型抗菌剂的制备及表征[D]. 广州: 暨南大学, 2010.
- [11] Fu G, Vary P S, Lin C T. Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(18): 8889-8898.
- [12] Chen Y, Huang W, He D, et al. Construction of heterostructured g-C₃N₄/Ag/TiO₂ microspheres with enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(16): 14405.
- [13] 隆泉, 郑保忠, 周应揆, 等. 新型纳米无机抗菌剂的抗菌性能研究 1. 对金黄色葡萄球菌和白色念珠菌的抗菌作用[J]. 功能材料, 2006, 37(2): 274-276.
- [14] 张秋双. Ag-SiO₂/TiO₂ 微纳米复合材料的合成及其抗菌性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [15] 刘军, 罗志龙, 宋扬扬. 载银纳米二氧化钛的制备及抗菌性能研究[J]. 当代化工, 2013, 42(11): 1534-1535.
- [16] 张翠, 吴燕, 张洋, 等. 纳米二氧化硅对涂料的改性研究现状[J]. 林业机械与木工设备, 2013, 41(8): 16-22.
- [17] Trapalis C C, Kokkoris M, Perdikakis G, et al. Study of antibacterial composite Cu/SiO₂, thin coatings[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003, 26(1-3): 1213-1218.
- [18] Kawashita M, Tsuneyama S, Miyaji F, et al. Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method[J]. Biomaterials, 2000, 21(4): 393-398.
- [19] 顾元松, 陈莉, 陈苏. 纳米二氧化硅复合材料的研究进展[J]. 南京工业大学学报(自科版), 2003, 25(4): 107-110.

收稿日期: 2018-04-19

(上接第 121 页)

3 结语

以改性纳米 TiO₂/环氧-聚氨酯为成膜物质, 通过添加颜填料和多功能助剂, 制得性能优异的水性防腐涂料。

当涂膜乳液用量 40%, 玻璃鳞片用量 30%, 氧化铁红用量 22% 时, 漆膜耐蚀性能, 附着力和抗冲击性能最佳。相比环氧-聚氨酯涂膜, 纳米 TiO₂ 改性环氧-聚氨酯涂膜热稳定性提高, 其分解温度上升了 15.1℃。

参考文献

- [1] 夏博文, 杨军, 宋洁. 一种水性环氧防腐涂料的研制[J]. 腐蚀

与防护, 2014, 29(6): 326-328.

- [2] 杨惠弟. 环氧改性水性聚氨酯微乳液的合成工艺研究[J]. 山西化工, 2015, 29(6): 6-8.
- [3] 朱延安, 陈焕钦, 张心亚, 等. 环氧树脂改性水性聚氨酯乳液的制备[J]. 江苏大学学报, 2016, 29(2): 165-168.
- [4] Li Chen, Su Chen. Latex interpenetrating networks based on polyurethane, polyacrylate and epoxy resin[J]. Progress in Organic Coatings, 2014(49): 252-258.
- [5] 李翠影, 古忠云, 廖宏. 聚氨酯改性环氧耐低温胶黏剂研究[J]. 中国胶粘剂, 2018, 27(11): 24-27.
- [6] 何跃, 郝明洋, 张纯, 等. 聚丙烯/无机纳米粒子复合材料的发泡行为[J]. 高分子通报, 2016(4): 80-87.
- [7] 刘转, 来水利, 高晨, 等. 葫芦巴胶改性水性聚氨酯的制备及性能[J]. 中国胶粘剂, 2018, 27(11): 37-41.
- [8] 张爱黎, 刘海. 水性环氧防腐涂料的研制与性能[J]. 材料保护, 2014, 47(6): 31-34.

收稿日期: 2018-12-27