

季铵化卤胺聚合物改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子的制备及抗菌性能研究

李娜 权贵鹏 敖玉辉 肖凌寒*

(长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130012)

摘要 合成了 3-溴丙基-5,5-二甲基海因,并成功接枝到聚乙烯亚胺改性的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面,经氯化处理得到季铵化卤胺聚合物改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子。采用红外光谱、透射电镜、Zeta 电位分析仪和振动样品磁强计对样品进行结构、形貌及性能表征,结果发现,样品具有超顺磁性,能够在外加磁场下,快速从溶液中分离出来。抗菌测试结果表明,氯化后样品协同季铵盐和卤胺抗菌机理,抗菌效果比未氯化样品好;同细菌接触 30min 之内,可使 100% 的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌失活。

关键词 聚乙烯亚胺,季铵化卤胺聚合物,磁性,抗菌

Preparation and antibacterial property of quaternarized halamine polymer-functioned $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles

Li Na Quan Guipeng Ao Yuhui Xiao Linghan

(School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract 3-Bromopropyl-5,5-dimethylhydantoin was synthesized and grafted on the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ modified with polyethyleneimine. The quaternarized halamine polymer-functioned $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles were obtained after chlorination. The structure, morphology and characterization of samples were measured by FT-IR, TEM, zeta-potential measurement and VSM. It was super-paramagnetic and could be separated quickly by the aid of an external magnetic field. The results of antibacterial tests showed that the antibacterial mechanism of chlorinated samples was synergistic with quaternary ammonium salt and halamine and the antibacterial property was better than the one without chlorination. 100% of S. aureus and E. coli were inactivated within 30min of contact.

Key words polyethyleneimine, quaternarized halamine polymer, magnetic property, antibiosis

近年来,由病毒和细菌等微生物引起的健康问题频频出现,引起了人们的广泛重视,因此研发新型、高效、无二次污染的抗菌材料成为当今研究热点之一^[1-2]。

卤胺抗菌材料因抗菌效果优异、稳定性高、无毒、廉价、可再生等优点而被广泛应用于医疗、食品包装、水净化系统等领域。卤胺化合物经过水解后, N—Cl 键转变成 N—H 键,释放出的 Cl^+ 具有强氧化性,可以破坏细胞基质,从而起到抗菌作用^[3-4]。随后,将其用消毒水(有效成分为 NaClO)进行氯化处理, N—H 键又可转变成 N—Cl 键,因而具有抗菌可再生性。对于卤胺化合物而言,其与细菌相接触的面积对抗菌效果具有至关重要的作用。另外,

磁性纳米粒子因具有小尺寸、较大比表面积、无毒、可进行磁性回收等特点,被广泛用于抗菌纳米复合材料的制备当中^[5-6]。

季铵盐类抗菌剂,尤其是高分子季铵盐带有丰富的正电荷,可以与带负电荷的细菌相互作用,并破坏细胞质膜,导致渗透作用,从而起到抗菌作用。高分子季铵盐因广谱、耐热性好、毒性低等优点,已成为抗菌领域的研究热点^[7-8]。

本研究引入了聚乙烯亚胺(PEI), PEI 富含活性较高的氨基,将其接枝到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子表面;并将本研究中合成的 3-溴丙基-5,5-二甲基海因接枝到上述改性纳米粒子表面,将 PEI 季铵化,再经过氯化处理得到季铵化卤胺聚合物改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$

基金项目:国家自然科学基金(51603020);吉林省教育厅(JJKH20170555KJ)

作者简介:李娜(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为高分子抗菌纳米复合材料的制备及性能研究。

联系人:肖凌寒(1981-),男,副教授,博士生导师,主要研究方向为高分子抗菌材料。

SiO_2 纳米粒子,成功地制备了一种协同季铵盐和卤胺抗菌机理的可回收的抗菌纳米复合材料。并对氯化前后样品进行抗菌测试,以探究其抗菌性能及抗菌机理。

1 实验部分

1.1 材料与设备

5,5-二甲基海因(DMH,98%)、1,3-二溴丙烷(99%)、硅酸四乙酯(>99%,GC)、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560,97%)、PEI($M=70000$),上海麦克林生物生化科技有限公司;氨水(25%~28%,质量分数)、三氯化铁(99%)、碳酸钾、氢氧化钾,天津光复精细化工研究所;乙二醇(AR)、无水乙酸钠、柠檬酸钠、甲醇(AR)、无水乙醇(AR)、次氯酸钠(AR),北京化工厂。

核磁共振波谱仪($^1\text{H-NMR}$,AV-400型),瑞士布鲁克公司;透射电子显微镜(TEM,JEM-2000EX型),日本电子公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Thermo Fisher IS50型),美国赛默飞世尔公司;Zeta 电位分析仪(90Plus Zeta型),美国布鲁克海文仪器公司;振动样品磁强计(VSM,Lake Shore 7404型),上海懿宏科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 3-溴丙基-5,5-二甲基海因的合成

按照文献[9]合成 3-溴丙基-5,5-二甲基海因(BHD):将 3.2g DMH(25mmol)溶于 120mL 丙酮当中,加入 10g 无水碳酸钾(75mmol),冷凝回流 1h;再加入 2.8mL 1,3-二溴丙烷(27mmol),反应 70℃回流 12h;待反应结束冷却至室温后,进行抽滤除去未反应的碳酸钾,收集滤液进行减压蒸馏而得到白色固体粗产品;再用柱层析法将该固体进行提纯(乙醇/环己烷=1/2~1/1),最终得到白色固体即为目标化合物 BHD,产率为 80%。

1.2.2 环氧官能团修饰的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子的制备

首先通过改进的水热法制备 Fe_3O_4 纳米粒子^[10]。将 1.08g 三氯化铁溶于 20mL 乙二醇中,搅拌 0.5h 后加入 1.8g 无水乙酸钠再继续搅拌 1h;直至溶液变成澄清黄色,继续加入 0.25g 柠檬酸钠;待其形成均相分散液后,转移至聚四氟乙烯反应釜中,于 200℃下反应 10h;在外加磁场下将磁性纳米粒子分离出来,用去离子水和乙醇冲洗后离心,重复几次,再放入 60℃真空烘箱中干燥,得到 Fe_3O_4 纳米粒子。

再通过溶胶-凝胶法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子^[11]:取 0.2g 新制备的 Fe_3O_4 纳米粒子、20mL 蒸馏水、80mL 乙醇和 2mL 氨水置于 250mL 的三口圆底烧瓶中,机械搅拌 30min;再将 5mL 硅酸四乙酯加入 20mL 乙醇中,然后将它们的混合液逐滴滴加到上述反应中,继续室温搅拌 12h;待反应结束,磁性分离出 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子,再用去离子水和乙醇冲洗并离心,重复几次,真空干燥。

将 0.5g 上述制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 加到 0.1mL KH560 和 40mL 乙醇的混合液当中,40℃回流 12h;用去离子水和乙醇冲洗几次除去未反应的 KH560 后,放入真空烘箱中干燥,记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-KH560}$ 。

1.2.3 季铵化卤胺聚合物改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子的制备

将一定量 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-KH560}$ 分散到甲醇当中,按照质量比 4:1 加入 PEI,于 3℃下反应 7h。此时改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 纳米粒子表面的环氧官能团与 PEI 上的伯氨和仲胺基发生开环反应,这个过程就是 PEI 的叔胺化过程。反应结束后,用水和乙醇进行冲洗,反复几次,再真空烘干,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEI}$ 纳米粒子。

称取 0.1g BHD 固体,将其溶于 50mL 甲醇当中,待升温至 60℃再加入 0.5g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEI}$ 纳米粒子,继续反应 24h。在这个反应过程中,BHD 与纳米粒子表面 PEI 的叔胺位进行取代反应,即为 PEI 的季铵化过程。待反应结束后,用去离子水和乙醇冲洗,放入真空烘箱干燥一夜,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-QPEI}$ 纳米粒子。

将 0.5g $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-QPEI}$ 加入 30mL 次氯酸钠溶液(30%,质量分数)中,机械搅拌 12h;然后用水和乙醇冲洗 3 次,于 60℃真空干燥一夜,即得到季铵化卤胺聚合物改性纳米粒子,记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-QPC}$ 。

1.3 有效氯含量的测定

按照硫代硫酸钠-碘量法滴定,测得有效氯的含量^[12]。取一定量 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-QPC}$ 抗菌纳米粒子置于锥形瓶中,加入一定量去离子水、碘化钾以及淀粉溶液。KI 中 I^- 会被纳米粒子表面 Cl^+ 还原成 I_2 ,此时溶液显蓝色。用已知浓度的硫代硫酸钠标准溶液去滴定上述溶液,因其有还原性,会将 I_2 还原成 I^- ,所以待蓝色消失即达到滴定终点。重复 3 次,进行平行滴定。

有效氯的含量由公式(1)计算。

$$\text{Cl}\% = \frac{N \times V \times 35.45}{W \times 2} \times 100\% \quad (1)$$

式中, N 为滴定所消耗的硫代硫酸钠的当量浓度, $N; V$ 为滴定所消耗的硫代硫酸钠的体积, $L; W$ 为滴定所使用样品的质量, g 。

1.4 抗菌性能测试

选用金黄色葡萄球菌(ATCC 25923)和大肠杆菌(ATCC25922)作为指示菌,用最小抑菌浓度法对粉末样品进行抗菌性能的表征。先把样品进行灭菌处理,然后将其配制成一系列的不同梯度的浓度;再把已知浓度的样品倒至一定量浓度的菌液之中,在 37°C 下进行恒温震荡培养;通过观察其浑浊度的变化来判断细菌是否增殖,当不出现增殖现象的时候,所使用的浓度就是样品的最小抑菌浓度。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 为 BHD 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,由图可见, 5.93×10^{-6} 处为海因环 N-H 上的氢原子, 3.64×10^{-6} 和 3.39×10^{-6} 处为烷基取代链上靠近海因环一侧和靠近 Br 一侧 $-\text{CH}_2-$ 上的氢原子, 2.22×10^{-6} 处为烷基链最中间 $-\text{CH}_2-$ 上的氢原子, 1.43×10^{-6} 处为海因环两个 $-\text{CH}_3$ 上的氢原子。该 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中的化学位移、峰面积以及峰型都吻合 BHD 的化学结构,说明目标化合物 BHD 被成功制备。

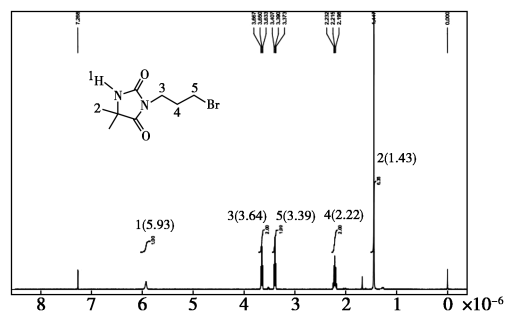


图 1 BHD 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.2 TEM 分析

对 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPC}$ 纳米粒子进行形貌分析,其 TEM 照片见图 2。从图 2(a)可以看出, Fe_3O_4 出现团聚现象,粒子直径约为 96nm 。从图 2(b)中能够明显看出 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 具有核壳结构, SiO_2 壳成功地包覆在了 Fe_3O_4 核的表面;该纳米粒子分散均匀,粒径大小相对均匀,直径约为 125nm ,外部 SiO_2 壳层厚度约为 14.5nm 。由图 2(c)可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPC}$ 粒子直径约为

153nm ,其壳外表面粗糙,为聚合物壳层,厚度约为 9nm 。

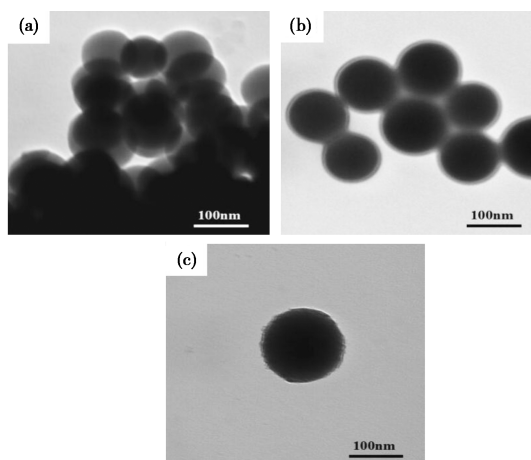


图 2 Fe_3O_4 (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ (b)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPC}$ (c)的 TEM 照片

2.3 FT-IR 分析

对样品进行了 FT-IR 测试,结果如图 3 所示。由图可见, Fe_3O_4 的 FT-IR 谱图上, 589cm^{-1} 处是 Fe-O 的特征吸收峰。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 的 FT-IR 谱图上,除了有 Fe-O 特征吸收峰之外,还多出现了 3 个强峰,在 1100cm^{-1} 和 840cm^{-1} 处归属于 Si-O-Si 键的对称和不对称伸缩振动吸收峰,而 950cm^{-1} 处是 Si-OH 的伸缩振动峰。这表明 SiO_2 壳层成功地包覆在了核 Fe_3O_4 纳米粒子的表面。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPEI}$ 的 FT-IR 谱图上,除了以上的特征吸收峰以外,在 1700cm^{-1} 处出现一个峰,这是海因环上 C=O 的特征吸收峰,这表明 BHD 成功地接枝到了 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-PEI}$ 表面。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPC}$ 的 FT-IR 谱图上,由于氯化作用, N-H 转变为 N-Cl ,破坏了原来的 $\text{N-H}\cdots\text{O-C}$ 氢键,原来 1700cm^{-1} 处的 C=O 偏移到了 1680cm^{-1} ,此结果与文献报道相一致^[13]。以上 FT-IR 结果说明,实验成功制备了季铵化卤胺聚合物改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 抗菌纳米粒子。

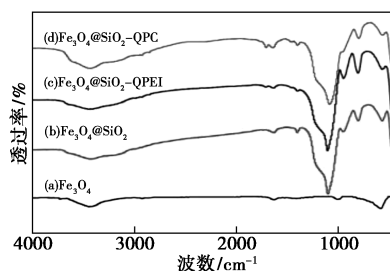


图 3 不同样品的 FT-IR 谱图

2.4 Zeta 电位分析

用 Zeta 电位分析仪测试了样品的 Zeta 电位,结果如图 4 所示,由图可见, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 的 Zeta 电位是 -22.31mV ,这是由于 SiO_2 表面富含羟基,在水溶液中呈现负电性,测试结果与其相符; $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-PEI}$ 的 Zeta 电位为 $+30.12\text{mV}$,因为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 经过 PEI 修饰后表面富含氨基,在水溶液呈正电性,测试结果与之相吻合。而 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPC}$ 的 Zeta 电位为 $+38.95\text{mV}$,这是因为将纳米粒子季铵化之后,季氮原子呈正性,材料表面正电荷增多。电位分析结果也说明了本研究中季铵化卤胺聚合物改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 纳米粒子的成功制备。

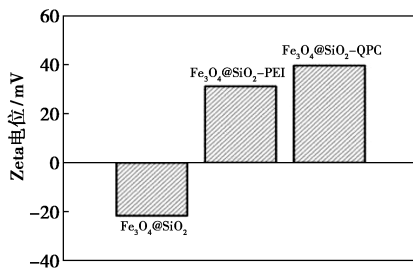


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-PEI}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPC}$ 的 Zeta 电位

2.5 磁性能分析

在室温下测试样品的磁性能,其磁滞回曲线如图 5 所示,由图可见, Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPC}$ 的饱和磁化强度分别为 73.9 、 32.4 和 25.7emu/g ,包覆壳层之后使得样品的磁化强度减弱。从图中可以看出,磁滞回曲线经过原点呈现出标准的 S 形,剩磁几乎为 0,即样品在外加磁场消失之后磁性也消失,说明样品具有超顺磁性。这在磁分离以及再分散方面有着极大的优势,如图 5 中右下角的插图所示,将一定量季铵化卤胺聚合物改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 纳米粒子分散于水中,使用磁铁施加外加磁场,纳米粒子迅速向磁铁方向移动,

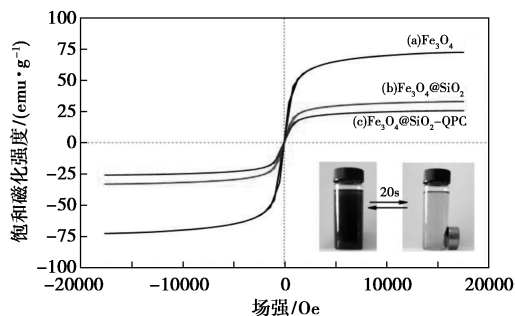


图 5 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPC}$ 的磁滞回曲线(插图为样品分散在水中,用磁铁快速回收的图片)

20s 就能实现全部回收;并且在撤销磁铁之后,摇晃瓶子,样品又能够快速又均匀地重新分散在水中。

2.6 抗菌性能研究

抗菌实验以氯化前后的样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPEI}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPC}$ 作为对照实验,采用最小抑菌浓度法的测试,结果如表 1 所示。由表可见,未经氯化的样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPEI}$ 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的最小抑菌浓度分别为 $256\mu\text{g/mL}$ 和 $512\mu\text{g/mL}$ 。经过氯化作用之后的样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPC}$ 对葡萄球菌和大肠杆菌的最小抑菌浓度分别是 $32\mu\text{g/mL}$ 和 $64\mu\text{g/mL}$ 。可见,氯化之后的样品比未氯化的样品的最小抑菌浓度要低,说明氯化之后抗菌效果要好。

表 1 最小抑菌浓度法对样品进行抗菌测试的结果

细菌种类	最小抑菌浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	
	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPEI}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPC}$ ($0.19\text{wt}\% \text{Cl}^+$)
金黄色葡萄球菌	256	32
大肠杆菌	512	64

为了进一步考察样品的抗菌效果,又对氯化前后的样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPEI}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPC}$ 进行了抗菌动力学实验,结果如表 2 所示。由表可见,未氯化的样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPEI}$ 在 30min 内对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的对数减少值都有所降低,这是由于 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPEI}$ 抗菌是由纳米粒子表面季铵盐的季氮原子起作用,其带正电荷,而细菌表面带负电荷,抗菌纳米粒子会吸附到细菌的表面,与其接触,使蛋白质变性或者破坏细胞膜的结构,从而达到抗菌的作用。氯化之后的样品 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-QPC}$ 能够在 30min 内杀死 100% 的两种细菌,其抗菌是协同季铵盐抗菌及 N-卤胺抗菌机理,在季氮原子正电荷起作用的同时,N-卤胺中 N-Cl 键水解,释放出的 Cl^+ 具有强氧化作用,可破坏细胞膜结构从而导致细胞失活。由表 2 还可以看出,两种样品对金黄色葡萄球菌的抗菌效果都比大肠杆菌好。这是由于大肠杆菌是典型的革兰氏阴性菌,它跟革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌相比,除了有一层细胞壁之外还有一层细胞外膜,不利于抗菌剂向细胞壁接近,所以,季铵化卤胺聚合物改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 纳米粒子对革兰氏阳性菌的抗菌效果要优于革兰氏阴性菌。

表 2 样品抗菌动力学测试的结果

样品	接触时间/ min	对数减少值	
		金黄色葡萄球菌 ^①	大肠杆菌 ^②
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -QPEI	30	1.02	0.49
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -QPC (0.59wt%Cl ⁺)	5	2.69	1.16
	10	4.80	3.42
	30	5.88	6.01

注:①细菌浓度为 7.61×10^5 的 CFU/样品;②细菌浓度为 1.02×10^6 的 CFU/样品。

3 结论

本研究成功地制备了 Fe₃O₄@SiO₂-QPC 纳米粒子,¹H-NMR 表明小分子 BHD 成功合成;利用 FT-IR 和 TEM 对样品进行结构和形貌表征,表明聚合物成功地接枝在 Fe₃O₄@SiO₂ 表面,纳米粒子有明显的核壳结构;通过磁性测试,证明样品可以通过外加磁场实现回收,并可对样品重新氯化反复使用;以金黄色葡萄球菌和大肠杆菌作为指示菌进行抗菌测试,结果表明 Fe₃O₄@SiO₂-QPC 纳米粒子能够协同季铵盐及卤胺抗菌机理,30min 内可使全部细菌失去活性,比未氯化样品 Fe₃O₄@SiO₂-QPEI 抗菌效果好。

参考文献

- [1] 刘国圣.微生物制药及微生物药物分析[J].南方农业,2016,10(3):156-157.
- [2] Huang Y F, Wang Y F, Yan X P, et al. Amine-functionalized magnetic nanoparticles for rapid capture and removal of bacterial pathogens[J]. Environmental Science & Technology,

2010,44(20),7908-7913.

- [3] Dong A, Sun Y, Lan S, et al. Barbituric acid-based magnetic n-halamine nanoparticles as recyclable antibacterial agents[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(16), 8125-8133.
- [4] Dong A, Wang Y J, Gao G, et al. Chemical insights into antibacterial N-halamines[J]. Chemical Review, 2017, 117(6), 4806-4862.
- [5] Dong A, Gao G, Chen Y, et al. Modifying Fe₃O₄-functionalized nanoparticles with N-halamine and their magnetic/antibacterial properties[J]. ACS Applied Materials Interface, 2011, 3(11), 4228-4235.
- [6] Haham H, Natan M, Margel S, et al. Engineering of superparamagnetic core-shell iron oxide/N-chloramine nanoparticles for water purification[J]. ACS Applied Materials Interface, 2016, 8(28), 18488-18495.
- [7] Shang Y, Xu X, Gao B, et al. Biosorption and bioreduction of perchlorate using the nano Fe₃O₄-laden quaternary-ammonium chinese reed; considering the coexisting nitrate and nano-Fe₃O₄[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(9), 2220-2231.
- [8] 李俊英, 李天铎, 张庆思等. 聚硅氧烷季铵盐的合成及其抗菌性[J]. 日用化学工业, 2004, 34(3): 154-156.
- [9] Li L, Zhao N, Liu S. Versatile surface biofunctionalization of poly(ethylene terephthalate) by interpenetrating polymerization of a butynyl monomer followed by "Click Chemistry"[J]. Polymer, 2012, 53(1): 67-78.
- [10] 徐光辉, 王钰蓉, 王文昌等. 磁性核壳 Fe₃O₄@SiO₂-Ag 纳米粒子的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 49-51, 54.
- [11] 赵国平, 莫尊理, 王博等. 磁性 Fe₃O₄ 纳米复合材料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2015, 43(6): 10-13.
- [12] Cerkez I, Kocer H B, Worley S D, et al. N-halamine biocidal coatings via a layer-by-layer assembly technique[J]. Langmuir, 2011, 27(7): 4091-4907.

收稿日期: 2018-07-18

(上接第 109 页)

- [2] Jeon H T, Jang M K, Kim B K, et al. Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane-silica hybrids using sol-gel process[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2007, 302(1/3): 559-567.
- [3] Cheng X, Chen Z, Shi T, et al. Synthesis and characterisation of core-shell LIPN-fluorine-containing polyacrylate latex[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2007, 292(2): 119-124.
- [4] 刘文济. 内交联型水性聚氨酯的合成与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [5] And J M, Painter P. A Comparison of hydrogen bonding and order in a polyurethane and poly(urethane-urea) and their blends with poly(ethylene glycol)[J]. Macromolecules, 2007, 40(5): 1546-1554.
- [6] 张志国, 姜绪宝, 朱晓丽, 等. 聚氨酯改性用有机硅的种类及其改性机理[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2007, 21(3): 200-204.

- [7] 李喜龙, 周向东, 张军军, 等. 有机硅改性水性聚氨酯增溶剂的合成及应用[J]. 印染助剂, 2013, 30(4): 26-30.
- [8] 周月姣, 杨建军, 张建安, 等. 水性聚氨酯耐热改性的研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2011, 14(10): 24-27.
- [9] 张军瑞. 高性能透明聚氨酯涂层的制备、结构与性能关系研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [10] 陆杰, 陈新泰, 尹应乐, 等. 铂催化剂对液体硅橡胶性能的影响研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(6): 217-219.
- [11] 王洁. 纳米纤维素的可控制备及其对水性聚氨酯的增强作用[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2015.
- [12] 王亮. 聚碳酸亚丙酯型水性聚氨酯材料的合成[D]. 广州: 广东工业大学, 2015.
- [13] 王宇奇, 葛硕硕, 张萍波, 等. 大豆油基多元醇改性水性聚氨酯胶黏剂的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(10): 191-193.

收稿日期: 2018-07-22

修稿日期: 2019-10-17