

悬浮聚合法制备多孔硅橡胶微球及其结构与性能研究

魏安琪 朱 伟 郭惠铭 姜 彦* 张洪文

(常州大学材料科学与工程学院,常州大学材料科学与工程国家级实验教学示范中心,常州 213164)

摘 要 以乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)为基胶,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球为致孔剂,乙酸乙酯为溶剂,通过悬浮聚合法制备多孔硅橡胶微球。利用傅里叶变换红外光谱仪、激光粒度分布仪、热重分析仪、偏光显微镜、扫描电子显微镜、透光率/雾度测定仪等对多孔硅橡胶微球的结构和性能进行表征。结果表明:随着致孔剂用量的增加,多孔硅橡胶微球平均粒径先增大后减小,微球表面孔径分布均匀;随着搅拌速率的提高,多孔硅橡胶微球平均粒径缩小;在搅拌速率 800r/min、PMMA 微球用量 1.5g、溶剂用量 12.5g 条件下,合成的多孔硅橡胶微球的孔径分布均匀且孔洞较深,具有较好的热稳定性,可以提高 PMMA 膜材的雾度。

关键词 聚二甲基硅氧烷,聚甲基丙烯酸甲酯,悬浮聚合,多孔硅橡胶微球

Preparation of porous SR microsphere by suspension polymerization and their structure and property

Wei Anqi Zhu Wei Guo Huiming Jiang Yan Zhang Hongwen

(National Experimental Demonstration Center for Materials Science and Engineering,
School of Materials Science and Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164)

Abstract Using vinyl terminated polydimethylsiloxane (PDMS) as the substrate, polymethyl methacrylate (PMMA) microspheres as the porogen and ethyl acetate as the solvent, the porous silicone rubber (SR) microspheres was prepared by suspension polymerization. The structure and properties of the microspheres were characterized by FT-IR, laser particle size distribution analyzer, TGA, polarized light microscope, SEM, light transmittance and haze tester. The results showed that with increasing the amount of porogen, the particle size of the microspheres first increased and then decreased, and the pore size distribution was uniform. As increasing the stirring rate, the particle size of the microspheres decreased. Under the condition of stirring rate of 800r/min, PMMA microspheres of 1.5g and solvent dosage of 12.5g, the microspheres had uniform pore size distribution and deep pores, which had good thermal stability and can be used to improve the haze of the PMMA film.

Key words polydimethylsiloxane, polymethylmethacrylate, suspension polymerization, porous silicone rubber microsphere

多孔聚合物材料是一种新型的材料体系,不但具有聚合物材料的高交联结构、质轻、优异的机械性能和绝缘性能^[1-6],还具有多孔材料的多孔结构以及比表面积大、表面性质独特等特性^[7-9]。

传统的硅橡胶多孔材料以多孔硅橡胶膜为主^[10]。近年来,多孔硅橡胶微球因具有硅橡胶优良的耐热性、耐寒性、耐候性和电绝缘性能^[11-16]而受到

广泛关注。多孔硅橡胶微球指表面有均一孔洞的微球,与多孔硅橡胶膜材相比,多孔硅橡胶微球的比表面积更大,孔径结构更均一,因此具有更大的承载能力、较快的扩散速度以及特殊的尺寸和界面效应,在催化剂载体、吸附分离材料、色谱柱填料等方面具有更广阔的应用前景^[17-20]。但聚硅氧烷分子存在大量的一Si—O—键,链柔性好,使得多孔硅橡胶微球中

基金项目:常州市科技支撑计划(工业)(CE20170029);江苏省大学生创新创业(201610292036Y);江苏高校品牌专业建设工程资助项目(TAPP);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD);武进区科技局双十百千项目;深圳市基础研究项目(JCYJ20170818114324998)

作者简介:魏安琪(1993-),女,硕士,研究方向为多孔硅橡胶材料。

联系人:姜彦(1972-),女,教授,从事有机硅生物亲和性材料制备与应用研究工作。

的微孔结构会发生收缩。因此,多孔硅橡胶微球制备工艺难度大,制备方法少^[10]。制备多孔硅橡胶微球的主要问题是制备过程中微球粒径难以调控,微孔结构表现性差,如何制备粒径可控、孔径可调的多孔硅橡胶微球是目前研究的热点和难点^[21]。

本研究采用悬浮聚合法制备了具有均匀孔径和规则形态的多孔硅橡胶微球,考察了搅拌速率、致孔剂用量、溶剂用量、基胶黏度对多孔硅橡胶微球粒径的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙烯基封端聚二甲基硅氧烷(PDMS,牌号VS200、VS500、VS5000),工业级,安必亚特特种有机硅(南通)有限公司;XL-1341 含氢硅油(黏度 $50\text{mm}^2/\text{s}$),工业级,安必亚特特种有机硅(南通)有限公司;Karstedt 型 Pt 催化剂(Pt-56),工业级,安必亚特特种有机硅(南通)有限公司;Tween-20,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;Span-80,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球,工业级,综研化学(苏州)有限公司;乙酸乙酯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

循环水式多用真空泵(SHB-III型),巩义市英峪高科技仪器厂;数显集热式磁力搅拌器,金坛市杰瑞尔电器有限公司;数显电热鼓风干燥箱(101A-2型),上海浦东荣丰科学仪器有限公司;数显电动搅拌器(DW-3型),巩义市予华仪器有限责任公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Avatar 370型),美国 Nicolet 公司;尼康偏光显微镜(NIKON 50I THMS600型),上海慧泰仪器制造有限公司;激光粒度分布仪(BT-9300S型),丹东市百特仪器有限公司;热重分析仪(TG, 209F3型),德国耐驰公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LA型),日本电子株式会社;透光率/雾度测定仪(WGT-S型),上海精科有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 硅橡胶微球的合成

将 150g 去离子水、1.98g Tween-20、0.21g Span-80,依次加入 250mL 三口烧瓶中,调整转速为 500r/min,搅拌 20min 使其混合均匀。分别称取 10g PDMS(VS200、VS500、VS5000),含氢硅油和乙酸乙酯(7.5g、10g、12.5g、15g、17.5g、20g),置于烧杯中,超声分散 10min,得到液体硅橡胶体系。随

后分别称取 PMMA 微球(1g、1.25g、1.5g、1.75g、2g、2.25g、2.5g)和 5.5g 乙酸乙酯,混合后加入烧杯,放入超声波洗涤器中振荡 30s,使 PMMA 微球充分溶解,得到致孔剂体系。

将液体硅橡胶体系和致孔剂体系均匀混合,取 0.05g Pt 催化剂加入混合体系并快速搅拌,称取 10g 混合溶液,迅速加入到装有分散体系的三口烧瓶中。在室温条件下,分别将搅拌速率升至 500r/min、750r/min、800r/min、900r/min、1000r/min、1250 r/min,并保持 3min,然后缓慢降低转速至 500r/min,反应 1.5~2h 后升温至 50℃,继续反应 24h 直至完全交联。产物经布氏漏斗抽滤后置于 55℃ 烘箱中干燥,得到硅橡胶微球。

1.2.2 多孔硅橡胶微球的制备

取出部分硅橡胶微球备用,将剩余的硅橡胶微球放入装有 100mL 乙酸乙酯的单口烧瓶中,升温至 50℃,搅拌清洗 24h,将产物用布氏漏斗抽滤,置于 55℃ 烘箱中干燥,得到多孔硅橡胶微球。

1.2.3 改性 PMMA 膜材的制备

在 PMMA 微球中加入质量分数 0%、0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1% 的多孔硅橡胶微球,混合后加入 50g 乙酸乙酯,超声分散 40min;再将 10g PMMA 微球加入到分散液中,搅拌溶解。称取 20g 分散液,均匀涂覆于 2mm 厚模具中,于 50℃ 干燥固化。

1.3 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪分析硅橡胶微球、多孔硅橡胶微球的结构;采用激光粒度分布仪,以乙酸乙酯为分散介质,测试多孔硅橡胶微球的粒径分布,以中位径(D50)作为多孔硅橡胶微球粒径;采用热重分析仪对多孔硅橡胶微球进行热性能分析, N_2 氛围,温度 30~700℃,升温速率 10℃/min;采用偏光显微镜对多孔硅橡胶微球的形貌进行观察;对多孔硅橡胶微球表面进行喷金处理,采用扫描电子显微镜观察微球的表面形貌;采用透光率/雾度测定仪,对加入不同含量多孔硅橡胶微球的 PMMA 膜材进行测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为硅橡胶微球、多孔硅橡胶微球的 FT-IR 谱图。从硅橡胶微球 FT-IR 谱图看出:1090 cm^{-1} 、1626 cm^{-1} 、1730 cm^{-1} 处分别为 Si—O—Si 的伸缩振动峰、C=C 的吸收峰和 PMMA 中 C=O 的吸收

峰。从多孔硅橡胶微球 FT-IR 谱图看出,位于 1730cm^{-1} 处的吸收峰明显消失,这表明在 50°C 条件下,硅橡胶微球用溶剂乙酸乙酯清洗 24h,可将致孔剂 PMMA 微球完全分离。

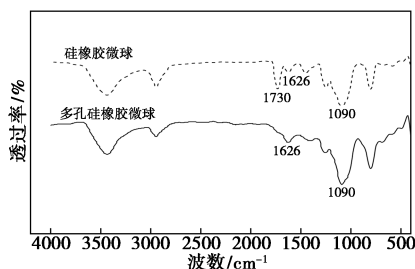


图 1 硅橡胶微球、多孔硅橡胶微球的 FT-IR 谱图

2.2 各因素对多孔硅橡胶微球平均粒径的影响

2.2.1 搅拌速率对多孔硅橡胶微球平均粒径的影响

以 PDMS(VS500)为基胶,在 PMMA 微球用量为 1.5g、溶剂用量为 12.5g 条件下,考察搅拌速率对多孔硅橡胶微球平均粒径的影响(见图 2)。由图可知,随着搅拌速率的提高,多孔硅橡胶微球的平均粒径逐渐减小。搅拌速率为 500r/min 时,多孔硅橡胶微球平均粒径最大,为 $229.31\mu\text{m}$;搅拌速率为 800r/min 时,多孔硅橡胶微球的平均粒径为 $215.23\mu\text{m}$;搅拌速率为 1000r/min 时,多孔硅橡胶微球平均粒径为 $208.07\mu\text{m}$;搅拌速率为 1250r/min 时,多孔硅橡胶微球平均粒径最小,为 $197.54\mu\text{m}$ 。这主要是因为 PDMS 在水中溶解度很差,会产生分层现象^[4]。在剪切力作用下,PDMS 的液体层分散成液滴,随着剪切力的增大,多孔硅橡胶微球平均粒径缩小。综合考虑,适宜的搅拌速率为 800r/min。

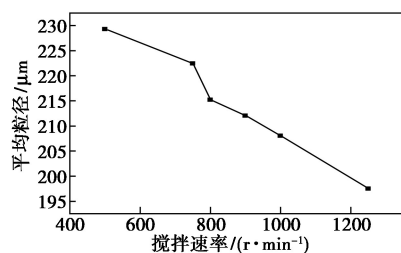


图 2 搅拌速率对多孔硅橡胶微球平均粒径的影响

2.2.2 PMMA 微球用量对多孔硅橡胶微球平均粒径的影响

以 PDMS(VS500)为基胶,在溶剂用量为 12.5g、搅拌速率为 800r/min 条件下,考察 PMMA 微球用量对多孔硅橡胶微球平均粒径的影响(见图 3)。由图看出,随着 PMMA 微球用量的增加,多孔硅橡胶微球的粒径先增大后减小。PMMA 微球用

量小于 1.75g 时,多孔硅橡胶微球的平均粒径随着 PMMA 微球用量的增加而增大。原因是聚合过程中基胶成核后,PMMA 微球颗粒会吸附在聚合物微粒表面,但随着反应的进行,部分 PMMA 微球颗粒会包裹在多孔硅橡胶微球中,从而导致多孔硅橡胶微球平均粒径增大。当 PMMA 微球用量大于 1.75g 时,随着 PMMA 微球用量的增加,多孔硅橡胶微球的平均粒径减小。这是因为分散在硅橡胶液滴表面的 PMMA 微球用量增加时,硅橡胶液滴更加稳定,从而降低了硅橡胶液滴的聚集倾向。从图可知:PMMA 微球用量为 1g 时,多孔硅橡胶微球平均粒径为 $193.52\mu\text{m}$;PMMA 微球用量为 1.5g 时,多孔硅橡胶微球平均粒径为 $218.43\mu\text{m}$;PMMA 微球用量为 1.75 时,多孔硅橡胶微球平均粒径为 $220.51\mu\text{m}$;PMMA 微球用量为 2g 时,多孔硅橡胶微球平均粒径为 $213.19\mu\text{m}$;PMMA 微球用量为 2.5g 时,多孔硅橡胶微球平均粒径为 $198.97\mu\text{m}$ 。综合考虑,PMMA 微球用量以 1.5g 为宜。

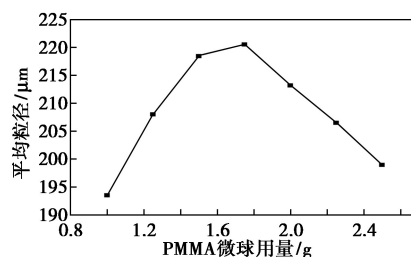


图 3 PMMA 微球用量对多孔硅橡胶微球平均粒径的影响

2.2.3 乙酸乙酯用量对多孔硅橡胶微球平均粒径的影响

以 PDMS(VS500)为基胶,在 PMMA 微球用量为 1.5g、搅拌速率为 800r/min 条件下,考察溶剂乙酸乙酯用量对多孔硅橡胶微球粒径的影响(见图 4)。由图看出,随着乙酸乙酯用量的增加,多孔硅橡胶微球的平均粒径逐渐减小。这是因为乙酸乙酯作为溶剂,可以有效改善基胶的流动性,使混合液更易分散,并可延长液体硅橡胶体系的固化时间,所以随着乙酸乙酯用量的增加,多孔硅橡胶微球平均粒径缩小。由图可知:乙酸乙酯用量为 7.5g 时,多孔硅橡胶微球平均粒径为 $225.31\mu\text{m}$;乙酸乙酯用量为 10g 时,多孔硅橡胶微球平均粒径为 $223.37\mu\text{m}$;乙酸乙酯用量为 12.5g 时,多孔硅橡胶微球平均粒径为 $220.56\mu\text{m}$;乙酸乙酯用量为 17.5g 时,多孔硅橡胶微球平均粒径为 $204.53\mu\text{m}$;乙酸乙酯用量为 20g 时,多孔硅橡胶微球平均粒径为 $188.76\mu\text{m}$ 。综合

考虑,确定乙酸乙酯用量为 12.5g。

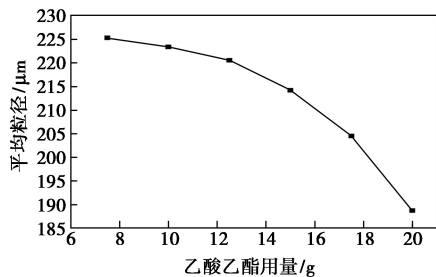


图4 乙酸乙酯用量对多孔硅橡胶微球平均粒径的影响

2.2.4 PDMS 黏度对多孔硅橡胶微球平均粒径的影响

在 PMMA 微球用量为 1.5g、乙酸乙酯用量为 12.5g、搅拌速率为 800r/min 条件下,考察基胶 PDMS 黏度对多孔硅橡胶微球平均粒径的影响(见表1)。由表看出,随着 PDMS 黏度的增加,多孔硅橡胶微球的平均粒径明显增大。因为实验所用 PDMS 黏度相差较大,随着 PDMS 黏度的增大,在分散阶段会因其黏度过大而无法使大液滴进一步分散成小液滴,使得高黏度 PDMS 合成的多孔硅橡胶微球其平均粒径明显增大。

表1 PDMS 黏度对多孔硅橡胶微球平均粒径的影响

PDMS 样品	黏度/ (mPa·S)	多孔硅橡胶微球 平均粒径/μm
VS200	200	197.87
VS500	500	214.26
VS5000	5000	243.40
VS200+VS500(1:1)	367	208.91
VS200+VS500(1:2)	400	211.94
VS200+VS500(2:1)	300	201.54

注:PDMS 比值为质量比。

综合上述分析,得到制备多孔硅橡胶微球的最佳工艺条件:基胶选用 PDMS(VS500),PMMA 微球用量为 1.5g,溶剂乙酸乙酯用量为 12.5g,搅拌速率为 800r/min。

2.3 TG 分析

图5为PMMA微球、硅橡胶微球及多孔硅橡胶微球的TG曲线图。由图可以看出:PMMA微球在250℃左右开始热分解,在375~450℃之间热分解速率最快;未分离出致孔剂的硅橡胶微球在400℃左右开始热分解;分离出致孔剂的多孔硅橡胶微球在375℃开始热分解,在400~650℃之间热分解速率最快,其剩余质量分数为17.2%。微球400℃之前的质量损失,是由于PMMA微球热分解,而

400~650℃之间的质量损失,是由硅橡胶的分解导致。硅橡胶微球的最终残留质量高于多孔硅橡胶微球,是因为PMMA微球热分解后存在残留。根据实验结果可知,溶剂洗涤可以去除硅橡胶微球中的致孔剂,形成多孔结构,且多孔硅橡胶微球热稳定性较好。

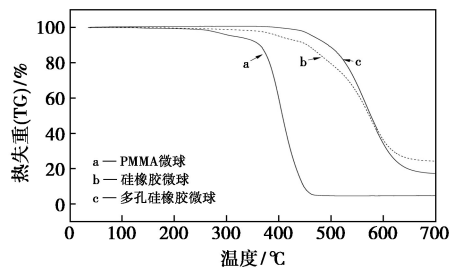


图5 PMMA微球(a)、硅橡胶微球(b)及多孔硅橡胶微球(c)的TG曲线图

2.4 偏光显微镜分析

图6为硅橡胶微球及多孔硅橡胶微球的偏光显微镜图。从图6(a)可以看出,硅橡胶微球表面存在很多PMMA微球颗粒。从图6(b)看出,多孔硅橡胶微球表面有很多凹陷的孔洞,表明溶剂乙酸乙酯可以将硅橡胶微球表面的致孔剂溶解分离。

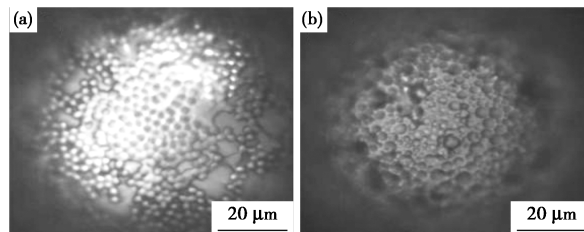


图6 硅橡胶微球(a)及多孔硅橡胶微球(b)的偏光显微镜图

2.5 SEM 分析

图7为放大倍率不同的多孔硅橡胶微球(制备条件:搅拌速率800r/min、PMMA微球用量1.5g、乙酸乙酯溶剂用量12.5g)的SEM图。由图7(a)和图7(b)可以看出,多孔硅橡胶微球表面均匀地分布着密集的孔状结构,因此,以PMMA微球为致孔剂,可以在硅橡胶微球表面形成均匀的多孔结构。由图7(c)、图7(d)以及FT-IR分析结果可知,在交联的同时,致孔剂也会包裹硅橡胶微球,但致孔剂有脱落的可能性,所以致孔剂脱落后,无表面活性的部分会粘附一定量的橡胶,在硅橡胶微球表面形成形状不一的块状物。从图7(e)和图7(f)看出,部分多孔硅橡胶微球为通孔,所形成的微孔形貌不均一。这是因为致孔剂粒径不是单分散的且在后续去除致

孔剂的过程中,部分孔洞被溶剂溶胀也会导致大小不均一。此外,致孔剂会发生部分团聚,导致多孔硅橡胶微球孔洞尺寸不均。

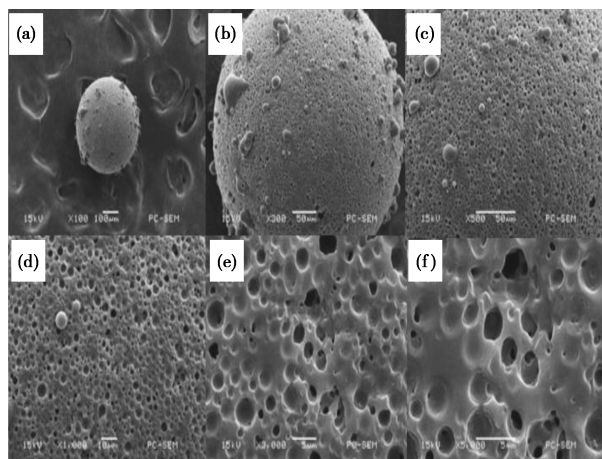


图 7 放大倍率不同的多孔硅橡胶微球 SEM 图
[(a) $\times 100$; (b) $\times 300$; (c) $\times 500$; (d) $\times 1000$;
(e) $\times 3000$; (f) $\times 5000$]

图 8 为不同搅拌速率下制备的多孔硅橡胶微球 SEM 图。由图 8(a) 和图 8(b) 看出,搅拌速率较低时,多孔硅橡胶微球上孔洞较少且分布不均。因为在较低的搅拌速率下,剪切力较小,PMMA 微球易发生沉降,不能与基胶均匀混合,难以分散均匀。由图 8(c) 和图 8(d) 看出,在较高的搅拌速率下,PMMA 微球均匀地分散在基胶中,使得多孔硅橡胶微球表面的孔较多且分布均匀。但是,过高的剪切力会导致多孔硅橡胶微球发生变形。搅拌速率为 800r/min 时,多孔硅橡胶微球的孔洞分布均匀,形状保持稳定。

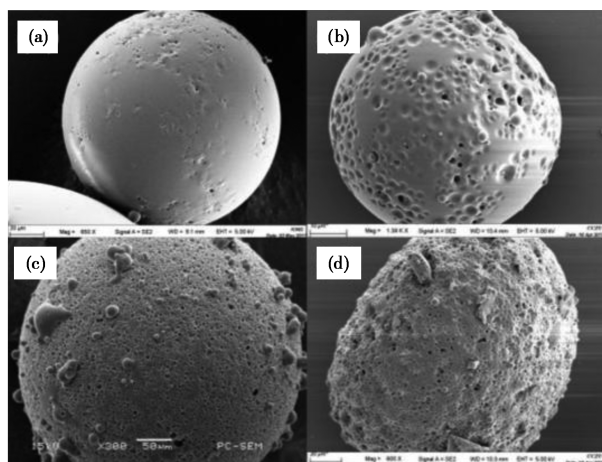


图 8 不同搅拌速率下多孔硅橡胶微球的 SEM 图
[(a) 500r/min; (b) 650r/min; (c) 800r/min; (d) 1000r/min]

2.6 光学性能分析

在 PMMA 微球中添加质量分数 0.2%~1.0%

的多孔硅橡胶微球(采用最佳工艺制备)得到改性 PMMA 膜材,其光学性能见表 2。由表看出,改性 PMMA 膜材的雾度从 2.54% 提高到 95.68%,而透过率仅从 90.21% 下降到 83.79%。说明在 PMMA 膜材中加入多孔硅橡胶微球不仅有利于 PMMA 膜材雾度的提高,同时又能保证材料的高透光率。

表 2 改性 PMMA 膜材光学性能

τ (多孔硅橡胶微球)/ %	PMMA 微球用量/ g	透光率/ %	雾度/ %
0	10	90.21	2.54
0.2	10	88.54	61.40
0.4	10	86.23	89.45
0.6	10	85.47	92.32
0.8	10	84.38	94.51
1.0	10	83.79	95.68

3 结论

利用悬浮聚合法成功制备出表面具有多孔结构的硅橡胶微球。结果表明:多孔硅橡胶微球的粒径随搅拌速率和溶剂用量的增加而减小;增加致孔剂用量有利于增加硅橡胶微球表面孔径的数量及孔径的均匀分布,但致孔剂用量过多会使硅橡胶微球发生变形并且破坏其表面孔洞。制备的多孔硅橡胶微球热稳定性较好,且能提高 PMMA 膜材的雾度并保证材料的高透光率。通过实验确定了最佳工艺条件:搅拌速率 800r/min、PMMA 微球用量 1.5g、乙酸乙酯溶剂用量为 12.5g。在此条件下制备的多孔硅橡胶微球孔洞分布均匀,性能最佳。

参考文献

- [1] Zhao J, Luo G, Wu J, et al. Preparation of microporous silicone rubber membrane with tunable pore size via solvent evaporation-induced phase separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(6): 2040-2046.
- [2] 崔燕南, 李榕龙, 邓伟, 等. 多孔聚合物微球研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(8): 1-4.
- [3] Kuhn P, Forget A, Su D, et al. From microporous regular frameworks to mesoporous materials with ultrahigh surface area: dynamic reorganization of porous polymer networks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(40): 13333-13337.
- [4] Tan L, Tan B. Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(11): 3322.
- [5] 张冬桥, 马文石, 徐迎宾, 等. 聚硅氧烷微球的制备与应用研究

- 进展[J].有机硅材料,2012,26(6):411-415.
- [6] Matsumoto T, Takayama Y, Wada N, et al. Acid-free synthesis of poly-organo-siloxane spherical particles using a W/O emulsion[J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13(7): 1764-1770.
- [7] 郭秋楠, 张昭良, 郭兴林. 生物可降解高分子多孔微球制备与应用的研究进展[J]. 功能材料, 2011, 42(S2): 208-211.
- [8] 何宇, 罗燕群. 悬浮聚合法制备单分散聚硅氧烷微球[J]. 广州化学, 2016, 41(5): 2-5.
- [9] Fortuniak W, Chojnowski J, Slomkowski S, et al. Route to hydrophilic, hydrophobic and functionalized cross-linked polysiloxane microspheres[J]. Polymer, 2013, 54(13): 3156-3165.
- [10] 赵玉增, 马利纳, 郑迪威. 致孔剂对合成聚二乙烯基苯微球的影响[J]. 上海电力学院学报, 2012, 28(6): 572-575.
- [11] Li C, Wang W, Wang X, et al. Fabrication of porous polymer microspheres by tuning amphiphilicity of the polymer and emulsion-solvent evaporation processing[J]. European Polymer Journal, 2015, 68: 409-418.
- [12] 刘妙青. 耐高温多孔聚酰亚胺微球的制备及其热性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- [13] 刘俊, 常梦洁, 宋丹阳, 等. 模板法制备多孔聚二甲基硅氧烷及其吸油性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(5): 234-236.
- [14] Khorasani M T, Mirzadeh H, Kermani Z. Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study[J]. Applied Surface Science, 2005, 242(3): 339-345.
- [15] Davis M E. Ordered porous materials for emerging applications[J]. Nature, 2010, 33(40): 245-245.
- [16] 陆馨, 辛忠. 微米级聚苯乙烯/聚硅氧烷核壳微球的制备, 表征及其作为光散射剂的应用[J]. 化工学报, 2006, 57(4): 959-963.
- [17] 李璐, 文秀芳, 皮丕辉, 等. 多孔聚合物微球的制备及其在化妆品中的应用进展[J]. 日用化学工业, 2006, 36(2): 111-115.
- [18] Kimmins S D, Cameron N R. Functional porous polymers by emulsion templating: recent advances[J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21(2): 211-225.
- [19] Zhang H, Cooper A I. Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials[J]. Soft Matter, 2005, 1(2): 107-113.
- [20] Wood C D, Cooper A I. Synthesis of macroporous polymer beads by suspension polymerization using supercritical carbon dioxide as a pressure-adjustable porogen[J]. Macromolecules, 2001, 34(1): 5-8.
- [21] Qian L, Zhang H. Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-/nano-structured materials[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2011, 86(2): 172-184.

收稿日期: 2018-11-16

修稿日期: 2019-12-08

(上接第101页)

- [3] 宋巍巍. 纳米二氧化钛光催化降解甲醛的相关评价[J]. 生物化工, 2018, 4(6): 75-77, 83.
- [4] 李达, 吴洪邦, 杨可丹, 等. 二氧化钛薄膜自清洁陶瓷的制备及抗菌性能[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 63-68.
- [5] 扈莹莹, 李其轩, 刘昊天, 等. 纳米二氧化钛光催化技术抑菌机制及其在食品包装中的应用[J/OL]. 食品科学: 1-10 [2019-12-29]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20190415.1617.006.html>.
- [6] 樊新民, 洪洋, 汪洋. 胶溶法制备具有自清洁与抗菌性能的TiO₂薄膜[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(2): 310-315.
- [7] 李亚, 丁敏娟, 李蓉, 等. 黏土基二氧化钛水热制备及其光催化性能研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(12): 75-78, 82.
- [8] 张理元, 涂秋梅, 由耀辉, 等. F掺杂TiO₂制备及光降解甲基橙性能研究[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(11): 2408-2416.
- [9] 王毅, 秦连杰, 刘董, 等. Ag掺杂TiO₂纳米薄膜光催化活性研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6): 1482-1485.
- [10] 郑品棋, 熊予莹, 黄志安, 等. 化学沉淀法和溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛及其抑菌性的研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2006(3): 65-69.
- [11] 卢维奇, 赵黎明, 刘弋璐, 等. 钨或钨掺杂TiO₂可见光催化剂及其对甲基橙的降解活性[J]. 稀土, 2006, 27(1): 30-34.
- [12] 陈秋强. 铈掺杂纳米二氧化钛可见光光催化降解性能[J]. 化工进展, 2012, 31(5): 1043-1046.
- [13] 王琳琳. 第十二次全国口腔修复学学术会议论文汇编[C]. 长春: 第十二次全国口腔修复学学术会议, 2018.
- [14] 廖全斌, 刘明国, 童开发, 等. 3-二茂铁基-2-丁烯酸稀土配合物的合成及抑菌活性研究[J]. 化学研究与应用, 2002, 14(3): 255-257.
- [15] 王佳敏, 韩桃娟, 邓汝温, 等. 含钨漱口剂治疗牙龈炎和牙周炎120例疗效观察[J]. 第四军医大学学报, 1990, 11(1): 68.
- [16] 邓汝温, 张仲生. 稀土药物和药性性质[J]. 稀土, 1987(3): 36-37.
- [17] 闫磊, 卢怡, 陆林杰, 等. 氮掺杂纳米二氧化钛对3种常见病菌抑菌效果的研究[J]. 中华老年口腔医学杂志, 2017, 15(6): 332-337.
- [18] 惠泊宁, 李维敏, 章海霞, 等. 均匀实验设计-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定N36铝合金中微量钠元素含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 61-64.
- [19] 张忠明, 王强, 曹磊, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定不同产地桔梗无机元素及其主成分分析[J]. 甘肃农业大学学报, 2018, 53(5): 191-196.

收稿日期: 2019-09-02

修稿日期: 2019-12-30