

表面功能化

杀菌性纳米杂化氟硅树脂的合成及成膜形貌

葛萍, 安秋凤, 谷江东, 卢攀, 黄良仙

(陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

摘要: **目的** 合成一种具有拒水、拒油与抗菌一体的防护材料。**方法** 在酸催化下, 将全氟己基乙基三甲氧基硅烷 (FTMS) 与有机硅杀菌剂——(三甲氧基硅丙基)十八烷基二甲基氯化铵 (TMSPQ) 及正硅酸乙酯 (TEOS) 进行水解, 次序共聚, 制得一种兼具良好拒水、拒油和杀菌性能的长链氟烷基/季铵基共改性的氟硅树脂 (QFS)。用 FT-IR、TEM、AFM、XPS 等仪器表征研究了 QFS 的结构、成膜形貌和性能。**结果** 新合成的 QFS 为典型的无机-有机纳米杂化树脂, 且在透明状 QFS 体系中存在大量球状、纳米组分且平均粒径约为 164.2 nm。受此球状结构及长链氟烷基的影响, QFS 在基材表面呈现出一种凹凸不平、微观结构相对粗糙的形貌, 同时在 AFM 扫描范围为 $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$ 内 QFS 膜表面的均方粗糙度 R_a 达 1.273 nm, 且从 FESEM 可看出 QFS 涂膜微观表面由微纳米结构组成。在 QFS 合成时, 当 FTMS 的加入量为 25% 时, QFS 涂膜的水接触角 (θ_{WCA}) 可达 145.0° , 滚动角最小为 12° , 耐油性最高为 79 次。通过抑菌圈试验, QFS 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均有良好的杀菌抑菌效果, 其抑菌圈大小分别可达到 18.1 mm 和 15.8 mm。同时, 分别通过一锅共聚和次序共聚法合成 QFS, 最后从涂膜的水接触角、膜的厚度、平均粒径和粒径范围等综合考虑, 选择次序共聚法合成。**结论** 含有低表面能长链氟烷基和杀菌性季铵基的 QFS 制备的涂膜可从拒水、拒油和抗菌 3 个方面对基材起到良好的防护作用。

关键词: 氟硅树脂; 杀菌性; 季铵盐; 纳米粒; 杂化涂层

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)08-0418-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.08.038



扫码查看文章讲解

Synthesis, Morphology and Antibacterial Properties of Bactericidal Nano-hybrid Fluorosilicone Resin

GE Ping, AN Qiu-feng, GU Jiang-dong, LU Pan, HUANG Liang-xian

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Light Chemical Industry, Shaanxi Provincial, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: In recent years, with the deterioration of the environment and the breeding and spread of highly pathogenic bacteria and viruses, how to inhibit bacteria and kill bacteria has become a topic of great concern. The antibacterial and

收稿日期: 2021-07-11; 修订日期: 2021-12-29

Received: 2021-07-11; Revised: 2021-12-29

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2020ZDLGY13-11); 国家科技部重点研发计划项目 (2017YFB0307700)

Fund: Shaanxi Province Key R&D Program Project (2020ZDLGY13-11); National Ministry of Science and Technology Key R&D Program Project (2017YFB0307700)

作者简介: 葛萍 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为功能性氟硅树脂的合成与应用。

Biography: GE Ping (1993-), Female, Postgraduate, Research focus: synthesis and application of functional fluorosilicone resin.

通讯作者: 安秋凤 (1965—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为功能性有机氟/硅材料的合成、应用及其基础理论。

Corresponding author: AN Qiu-feng (1965-), Female, Doctor, Professor, Research focus: synthesis, application and basic theoretical research of functional organic fluorine/silicon materials.

引文格式: 葛萍, 安秋凤, 谷江东, 等. 杀菌性纳米杂化氟硅树脂的合成及成膜形貌[J]. 表面技术, 2022, 51(8): 418-426.

GE Ping, AN Qiu-feng, GU Jiang-dong, et al. Synthesis, Morphology and Antibacterial Properties of Bactericidal Nano-hybrid Fluorosilicone Resin[J]. Surface Technology, 2022, 51(8): 418-426.

bactericidal properties of silicone quaternary ammonium salt have the advantages of broad spectrum, low toxicity, high efficiency, and resistance to pH changes. After the positively charged long carbon chain quaternary ammonium group is adsorbed on the surface of negatively charged bacteria, it can be It restrains the activity of bacteria, inhibits the respiratory function of bacteria, penetrates the cell membrane and enters the bacterial cells, destroys the metabolism of intracellular enzymes and makes them die, thereby achieving the antibacterial and bactericidal effect; long-chain fluorocarbon groups can increase the water repellency of the resin. Oil repellent performance, and make it difficult for bacteria, viruses or bacteria-carrying microorganisms to adhere to the surface of the substrate after the resin treatment, and then easy to fall off and remove. Purpose to synthesize a protective material with integrated water repellent, oil repellent and antibacterial. In the presence of acid catalysis, the hydrolytic copolymerization of perfluorohexyl ethyl trimethoxysilane (FTMS) with organosilicon fungicide, (trimethoxysilylpropyl)octadecyldimethyl ammonium chloride (TMSPQ) and ethyl orthosilicate (TEOS) undergoes hydrolysis and sequential copolymerization, a long chain fluoroalkyl/quaternary ammonium commodified fluorosilicone resin (QFS) with good water-repellent, oil-repellent and bactericidal properties has been prepared. The chemical structure, film morphology and performance of QFS were characterized by FT-IR, TEM, AFM, XPS and other instruments. The experiment results show that the newly synthesized QFS is a typical inorganic-organic nano hybrid resin. There are a large number of spherical and nano components in the transparent QFS system, and the average particle size is about 164.2 nm. Because of the influence of the spherical structure and the long chain fluoroalkyl group, the surface of QFS is uneven and the microstructure is relatively rough. At the same time, the mean square roughness (Ra) of the QFS film surface in the AFM scanning range of $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$ reaches 1.273 nm; and FESEM can see that the microscopic surface of QFS coating film is composed of micron-nano structure, When the amount of FTMS added is 25%, the water contact angle (θ_{WCA}) of the coating film can reach 145° , the minimum rolling angle is 12° , and the oil pen resistance can reach 79 times; In addition, the inhibition zone experiment indicates that QFS showed good bactericidal and antibacterial properties for staphylococcus aureus and escherichia coli. Thus, the inhibition zone of QFS reached 18.1 mm for staphylococcus aureus and 15.8 mm for escherichia coli, respectively; At the same time, QFS was synthesized by one-pot copolymerization and sequential copolymerization respectively, and finally, the sequential copolymerization method was selected from the comprehensive consideration of the water contact angle of the coating film, the thickness of the film, the average particle size and the particle size range. The coating film prepared by QFS containing low surface energy long-chain fluorocarbon groups and bactericidal quaternary ammonium groups can protect the substrate from three directions: water repellency, oil repellency and antibacterial.

KEY WORDS: fluorosilicone resin; bactericide; quaternary ammonium salt; nano particle; hybrid coating

近年来,随着环境恶化及高致病细菌、病毒的滋生蔓延,如何抑菌杀菌成为颇受关注的一个课题^[1]。有机硅季铵盐^[2-3]的抑菌杀菌性具有广谱、低毒、高效、不易受 pH 值变化等优点,因而常被用于手术器械与公共卫生设施的消毒、酒精洗手液的配制、内衣与床上用品的功能整理以及抗菌防腐涂层的构筑等。有机硅季铵盐的杀菌机理^[4]普遍被认为:带正电荷的长碳链季铵基被吸附到带负电荷细菌表面后,可束缚细菌活动,抑制细菌的呼吸功能,并穿透细胞膜进入细菌的细胞内,破坏细胞内酶的代谢使其死亡,从而达到抑菌杀菌效果^[5-7]。显然,有机硅分子中携带的季铵基越多,正电荷越密集,其杀菌抑菌效果越显著^[8-10]。

将三官能杀菌性季铵化硅烷与多官能烷氧基硅烷水解共缩聚,可制备杀菌性纳米杂化硅树脂并同时增加树脂涂膜的硬度^[11-13],如若在其结构中继续引入长链氟烷基,则可增加树脂的拒水、拒油性能,并使细菌、病毒或带菌微生物等不易附着在树脂处理后的

基材表面,进而易于脱落、除去^[14-16]。鉴于此,本研究将有机硅杀菌剂——长碳链季铵基硅烷与纳米源物质——正硅酸乙酯及拒水、拒油性的全氟己基乙基三甲氧基硅烷 (FTMS) 在溶液中进行水解共缩聚,合成了一种新型杀菌性纳米杂化氟硅树脂 (QFS)。在 FT-IR、XRD、XPS 等对其进行结构表征基础上,还用 AFM、TEM 等仪器对 QFS 的成膜形貌和应用性能进行了系统研究,得出 QFS 涂膜可以通过拒水、拒油和抗菌 3 个方面对基材起到一定的保护作用。

1 试验

1.1 材料

全氟己基乙基三甲氧基硅烷 (FTMS), 工业品, 常州灵达化学品有限公司; 正硅酸乙酯 (TEOS), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 有机硅杀菌剂, 主组分为(三甲氧基硅丙基)十八烷基二甲基氯化铵 (TMSPQ, 结构见图 1), 美国 Dow Corning 公司,

其余测试用 5% 的 QFS 制样。

透射电镜 (TEM) 观察。取溶剂型 QFS, 用乙醇稀释至固含量约为 0.1%, 滴至铜网表面, 常温表干后再经 2% 磷钨酸进行染色, 然后用美国 Talos-F200X 型透射电镜进行观测、拍照。

QFS 成膜性及形貌观察。取负载于玻璃表面的 QFS 试样, 抽真空喷金, 用美国 FEI 公司 Verios-460 场发射扫描电镜 (FESEM) 进行观察、拍照。

树脂膜表面的微观精细形貌。用 SPI-3800N/SPA-400 型原子力探针扫描电镜 (AFM, 日本精工公司) 进行观测, 测试温度约为 20 °C, 空气相对湿度为 42%, 操作方式为接触式。

QFS 膜表面的元素组成 (XPS)。以负载于玻璃表面的 QFS 涂膜作测试样, 用 AXISSUPRA 光电子能谱仪 (Kratos Analytical Ltd, UK) 对树脂膜表面的化学组成进行分析表征。其中, X 射线源采用单色 AlK α 射线, 入射角为 30°, 分析室真空度 $\leq 10^{-8}$ Pa, 结合能偏差通过样品表面 C 1s 峰 (284.80 eV) 予以校正。

QFS 膜的透光率 T 。以负载于玻璃表面的 QFS 涂膜作测试样, 用 Cary-5000 型紫外-可见分光光度计进行测试, 空白玻璃为参比。

滚动角测试。为了深入确定涂膜的润湿性, 记录 10 μ L 水滴从涂膜表面顺利滚落时的水平角度即为滚动角^[17]。角度越小它的润湿性越差, 涂层的非黏附性越好, 这意味着它对细菌黏附有很强的抵抗力^[18], 从而起到了抗菌作用。

耐油性笔测试。耐油性笔测试即在负载 QFS 涂膜的玻璃中间位置取相隔若干厘米的两点, 在两点间用油性笔画直线, 并用无尘布对该直线重复擦拭直至笔迹无法擦净, 记下次数为 N , 则耐油性笔次数为 $N-1$ ^[19]。耐油性笔的次数越多, 表明该表面的耐油性越好。水在 QFS 膜表面的接触角参照文献[20]方法测定。

抑菌杀菌性能评价。参照文献[10]的方法用抑菌圈试验进行评价, 具体操作为: 用乙醇将 QFS 及参比样稀释至质量浓度为 0.1 g/mL, 然后用移液枪分别移取 0.1 mL 滴在直径约为 6.0 mm 的滤纸片上, 在室温(25 \pm 2) °C 下挥发溶剂 30 min, 然后以大肠杆菌(革兰氏阴性菌)和金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性菌)为测试菌种进行试验, 用游标卡尺测量 QFS 及其参比在室温培养 24 h 后抑菌圈大小。抑菌圈直径越大, 表明其抑菌杀菌效果越好。

2 结果及分析

2.1 QFS 结构 FT-IR 表征

FT-IR 谱作为一种有效表征手段, 可提供聚合物分子结构和官能团的信息^[10,16]。从图 4 中 QFS 及参

比 FS 的 FT-IR 谱可见, 发生在 2 927、2 856 cm^{-1} ($s, \nu_{\text{C-H}}$) 两处的中强峰, 应归属于 QFS 结构中大量键入的长链季铵基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$) 中甲基和亚甲基的 C—H 键伸缩振动, 而 1 070、1 155 cm^{-1} ($s, \nu_{\text{Si-O}}$) 处的宽强峰, 则为 QFS 骨架结构中大量 Si—O 键所产生^[10,12,21]。据文献报道^[10], 季铵基的 FT-IR 谱一般出现在 1 470 cm^{-1} 附近且为中低强度峰, 据此判断 1 472 cm^{-1} ($m, \delta_{\text{C-N}}$) 处较矮的峰应为 QFS 中十八烷基二甲基季铵基所产生。另从文献[20]可知, QFS 分子中来自 FTMS 的大量 C—F 键(归属于 R_f 链段中 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_3$) 发生在 1 117、950 cm^{-1} ($s, \nu_{\text{C-F}}$) 处; 而 3 381 cm^{-1} 处归属于 Si—OH 很弱的小峰包, 表明经烘干等预处理后的 QFS 结构中残留的硅羟基很少, 说明纳米组分上的大部分 Si—OH 已发生了脱水缩聚。经过 FS 和 QFS 的 FT-IR 对比分析, 证明 QFS 体系中成功地引入有效杀菌抑菌组分长链季铵基。

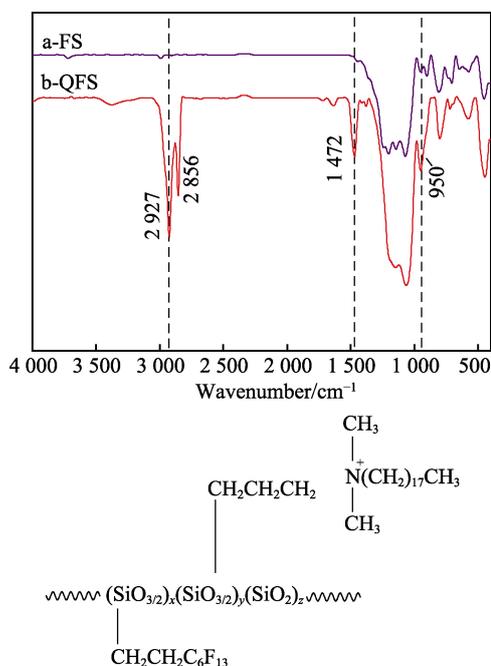


图 4 QFS、FS 的红外光谱及 QFS 的结构片段

Fig.4 QFS, FT-IR spectra of FS and structural fragments of QFS

2.2 QFS 的粒径分布、XRD 与 TEM 观察

QFS 树脂作为一种长链季铵基与氟烷基共改性的纳米杂化树脂, 其分子内所含的纳米粒大小对该溶剂型树脂的外观和室温贮存稳定性有影响, 并对成膜过程的纳米粗糙结构有贡献。基于此, 用纳米粒度仪、TEM 等仪器对溶剂型 QFS 中纳米组分的粒径、形态进行测定。

由图 5 可见, 新合成的溶剂型 QFS, 其外观虽为透明状 (图 5a), 但在其体系内确实存在大量分布相对均匀、呈球状结构的纳米粒, 纳米粒的粒径 (数均

数值)主要集中在110~200 nm,平均粒径约为164.2 nm,见图5b。而由图5c可知,QFS在 2θ 约为 22° 处出现明显的无机-有机杂化共聚物所特有的弥散峰^[18],表明QFS中的纳米粒为无定型结构。

图6为0.1%QFS且经磷钨酸染色所获得的TEM图。由图6可知,在放大倍数为 8×10^3 、观察标尺为 $2\ \mu\text{m}$ 以及放大倍数为 7.2×10^4 、观察标尺为20 nm的条件下, Si元素在QFS体系内呈均匀分布。但来自季铵基的N元素和来自全氟己基的F元素,在放大

倍数为 8×10^3 、观察标尺为 $2\ \mu\text{m}$ 的透射条件下,两元素在QFS体系内呈相对均匀分布,但在放大倍数为7.2万倍、观察标尺为200 nm的透射条件下,可见N元素的分布密度相对较低、局部分布较稀疏等情况,而氟元素则局部出现分布密度相对较大的团聚现象,说明QFS在合成过程中受氟烷基拒水拒油作用的影响,部分氟硅烷发生了自聚且缩聚在一起形成了胶束。从而可以佐证QFS涂膜具有良好的拒水、拒油性能。

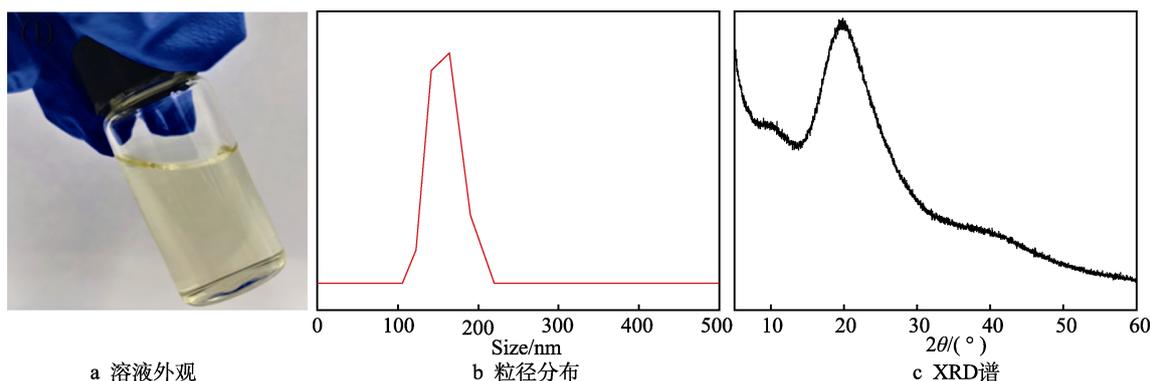


图5 纳米杂化QFS的表征

Fig.5 Characterization of QFS solution: a) appearance; b) particle size distribution; c) XRD

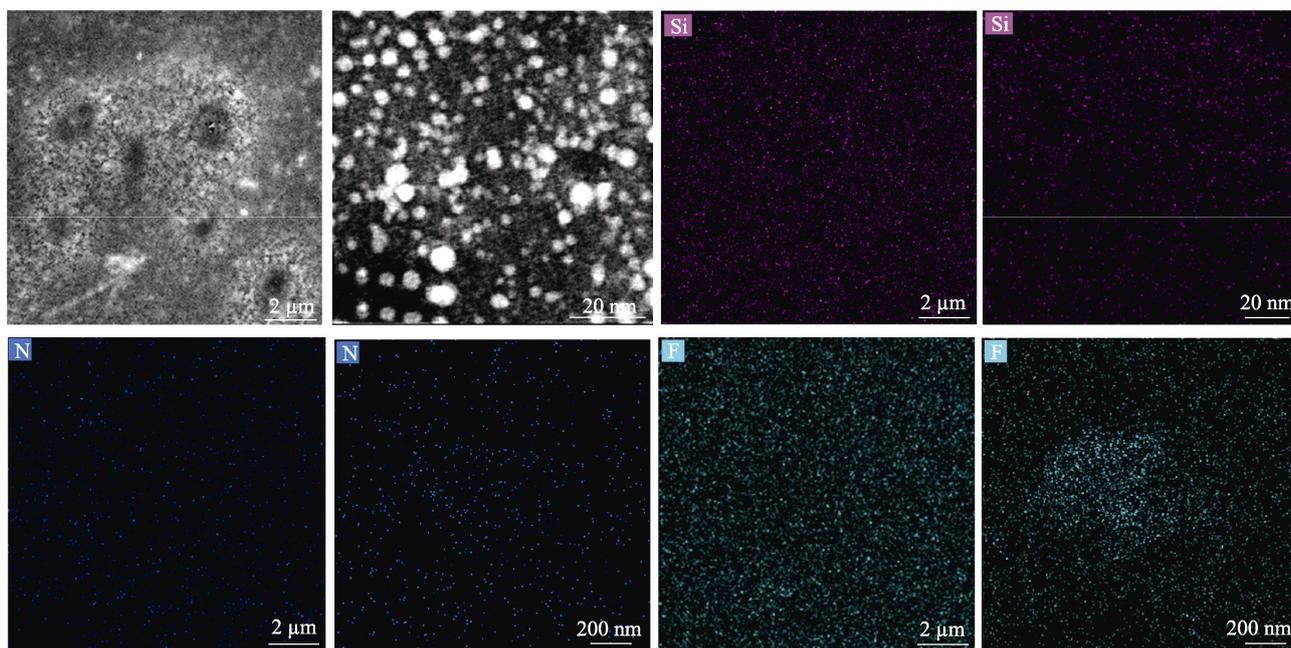


图6 QFS的TEM与元素分布

Fig.6 TEM and element distribution of QFS

2.3 QFS的成膜形貌与XPS表征

2.3.1 AFM、FESEM形貌

结构决定形貌^[10,14],而形貌和化学组成又可影响成膜物质的表面与应用性能^[10,14,22-25],进而揭示成膜机理。考虑到纳微米粗糙结构是构筑拒水、拒油界面的必要条件^[10,14,23],且形貌特征又可为QFS抗菌防腐

机制及性能给出启示,因而用AFM、FESEM等对QFS的成膜性及形貌进行了观察、表征。

聚硅氧烷具有良好的成膜性,可与基体表面定向排列成膜。从图7c负载在玻璃表面QFS的FESEM形貌可见,涂膜微观上有大量纳微米粗糙结构存在,即使宏观上看似透明、平滑的QFS涂膜(见图7a), $10\ \mu\text{m}$ 下可看到有大量凸起的颗粒粗糙结构,在 $2\ \mu\text{m}$

下可以看到在纳米级凸起颗粒上分布着很多相对均匀的纳米粒,正是这些微纳米粒的嵌入,增加了 QFS 涂膜的纳米级粗糙,是造成涂膜良好拒水性、滚动角的主要原因^[14,26]。显然 QFS 膜表面粗糙不平的微观结构对该膜拒水拒油性有贡献(图 7b, $\theta_{WCA}=145^\circ$),进而使亲水性细菌、病毒或带菌微生物不易附着并易于脱落。

QFS 涂膜在扫描范围为 $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$ 、观察尺度为 $10\ \text{nm}$ 的条件下,膜表面的均方粗糙度 Ra 可达 $1.273\ \text{nm}$,最大凸高达 $6.230\ \text{nm}$,如图 8 所示。可

见膜表面形貌由颜色深的连续相和高低不同、大小不一的尖峰构成。涂膜中的尖峰应归属于低表面能的长链氟烷基链段,在固化过程中表现出良好的趋表性,且趋表程度在空气中各不相同。由图 8 可知,颜色为深棕黄色的连续相应归属于聚硅氧烷链段;亮度越大、颜色越浅的为氟链段,说明其距玻璃基质的距离越远。图中大小各异的尖峰和峰包,不仅有效地提高了 QFS 涂膜的粗糙度,还降低了玻璃基质的表面能,充分满足了形成超疏水涂膜的 2 个必要条件。

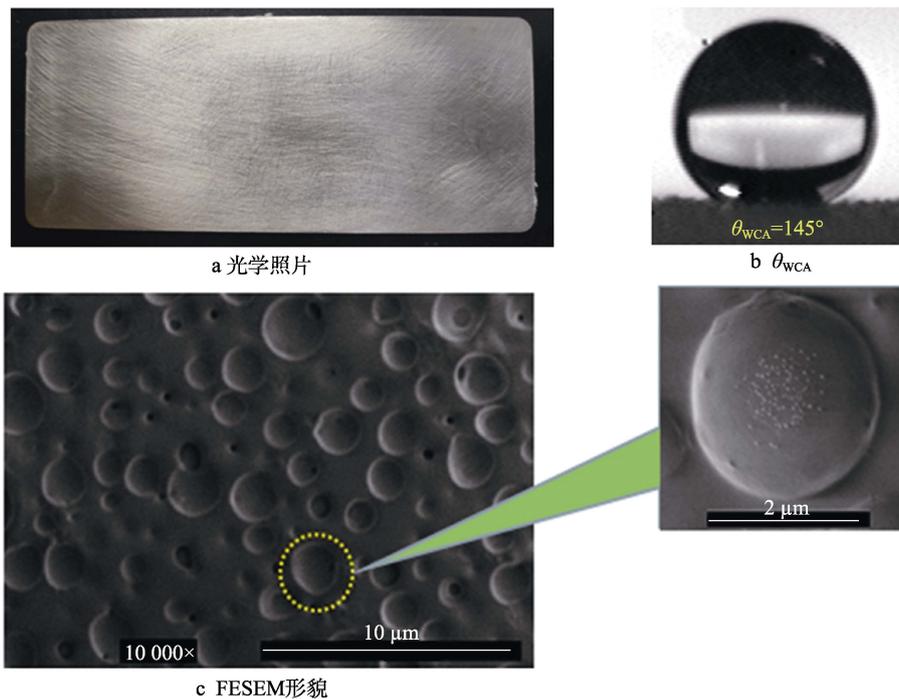


图 7 QFS 涂层膜

Fig.7 QFS coating film: a) optical photo; b) WCA; c) FESEM topography

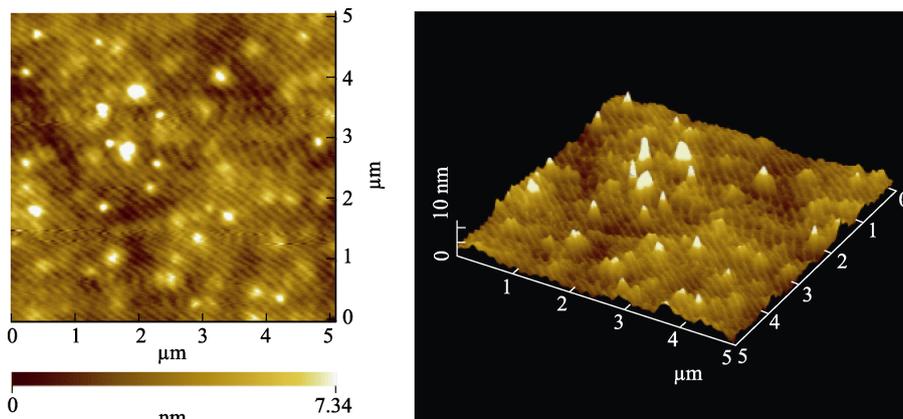


图 8 QFS 涂层膜 AFM 图

Fig.8 AFM diagram of QFS coating film

2.3.2 QFS 膜的 XPS 表征

QFS 涂膜的 XPS 见图 9。从图 9a 的 XPS 宽谱可发现, Si、C、N、O、F 等元素的结合能分别发生在 102.10 、 284.80 、 401.89 、 530.09 、 $687.90\ \text{eV}$ 处。由

图 9b 中的 QFS 高分辨 C 1s 谱可见,发生在 BE $284.80\ \text{eV}$ 处的 C 1s 峰应由 C—Si、C—C 和 C—H 键产生,而在 BE $291.53\ \text{eV}$ 和 $293.83\ \text{eV}$ 处的 XPS 峰应分别由 —CF₂—、—CF₃ 中的 C—F 键产生^[27]。另与文献比较

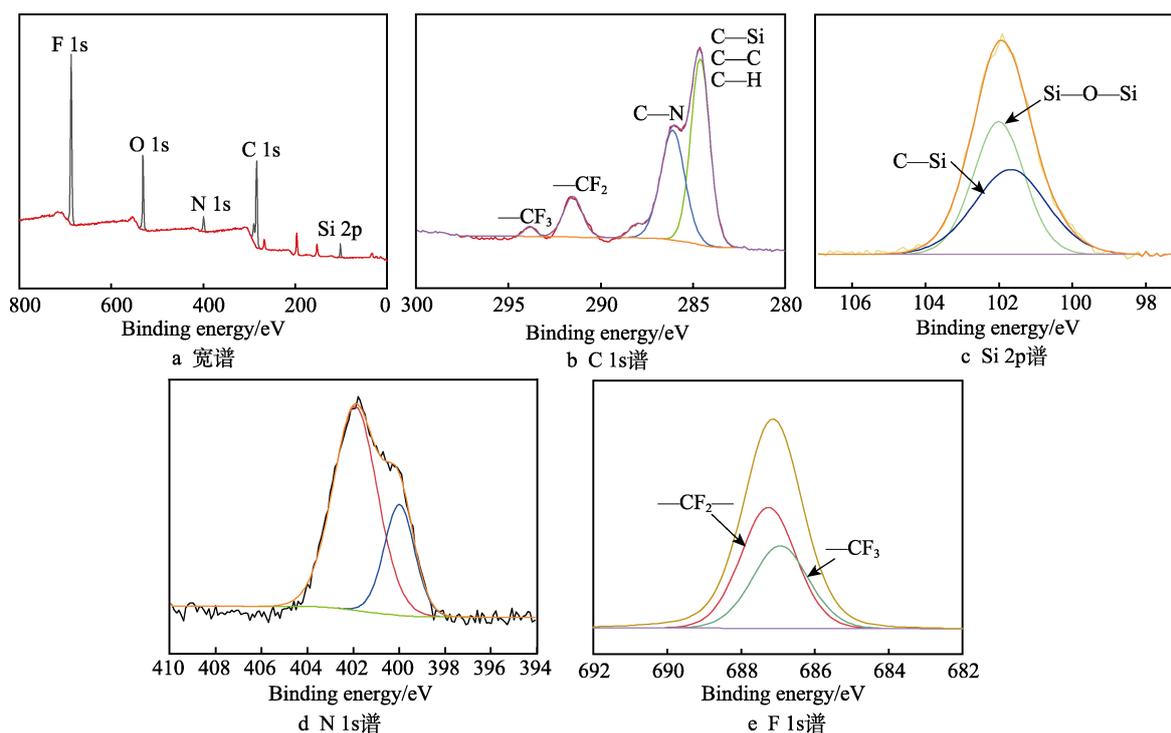


图9 QFS的XPS表征

Fig.9 XPS characterization of QFS: a) the broad; b) C 1s; c) Si 2p; d) N 1s; e) F 1s

可知^[10,26], QFS 结构中归属于聚硅氧烷骨架 Si—O 的高分辨 Si 2p 峰发生在结合能 102.10 eV 附近, 而伯、仲氨基的 N 1s 峰一般出现在 BE 399.36 eV 处, 季铵基的 N 1s 峰则发生在 BE 401.09 eV 附近^[10,27]。故比较可知, QFS 出现在 BE 401.89 eV 处的 N 1s 峰(图 9d) 应与其结构中的长链季铵基产生。综上表征结果可见, 在 QFS 结构中确实存在有杀菌性长碳链季铵基和拒水拒油性氟烷基。

为了解元素在膜内元素分布情况, 分别测试了入射角为 30°、60°和 90°时 QFS 涂膜的 XPS 谱图。入射角由 30°到 90°即为由表及里探测各层面中 C、O、Si、F 和 N 等元素的含量。由表 1 可知, 当入射角为

90°时, F 原子数分数为 18.35%, C 原子数分数为 42.70%; 当入射角为 30°时, F 原子数分数增至 36.91%, C 原子数分数为 44.42%。表明在形成 QFS 膜固化过程中, 氟碳链段有很强的趋表性, 因此大量富集于涂膜表层, 从而有很强的拒水、拒油性能。

2.4 QFS 膜的亲疏水性、耐油性、抗菌性能

成膜性是聚硅氧烷类树脂所特有的性能之一^[18,28], 且当其覆盖在基材表面后, 它不仅会引起基材微观形貌发生改变, 还可导致基材表面与应用发生显著变化^[10-11,28]。

合成试验中, 鉴于次序共聚所制得的 QFS 膜表面其透光率并不理想, 又将 TMSPQ、FTMS 与 TEOS 一锅共聚水解缩聚 10 h (产物记作 QFS¹) 以便致密的氟烷基能够覆盖在玻璃基材表面。从表 2 中次序共聚 (QFS) 和一锅共聚 (QFS¹) 等制备的树脂性能测试结果可见, 受体系内纳微米粗糙组分影响, 拒水、拒油性长链氟烷基以及杀菌性长链季铵基定向排列方式的影响——疏水基趋向涂膜与空气的界面、

表 1 QFS 涂膜内元素分布

Tab.1 Element distribution in QFS coating film

Take-off angle/(°)	Element content/at. %				
	C 1s	O 1s	Si 2p	F 1s	N 1s
30	44.42	5.98	7.76	36.91	4.93
60	41.37	9.39	13.56	28.52	7.16
90	42.70	10.41	21.61	18.35	6.93

表 2 QFS 涂膜表面的湿润性与透光率等测试

Tab.2 QFS coating surface wettability and light transmittance test

Samples	Properties of QFS coatings			Particle size of solvent-based QFS/nm	
	WCA/(°)	T/%	Film thickness/m	The average particle size	Particle size range
QFS ¹ (One pot copolymerization)	119.6	93.0	27.8	182.3	100-250
QFS (Sequential copolymerization)	145.0	88.2	28.5	164.2	110-200

阳离子季铵基结合在基材表面, 因而经 QFS 和 QFS¹ 处理后的玻璃表面其 WCA 已达 145.0°和 119.6°(玻璃基质), 而参比——空白玻璃表面 θ_{WCA} 仅为 31°。另外, 在厚度约为 27.8 μm 的条件下, 涂膜的透光率(玻璃基质)分别为 88.2%和 93.0%, 表明 QFS 膜相比 QFS¹ 略差。经对比可知树脂的合成方法对该树脂涂膜的表面拒水、拒油性、透光率影响较大, 从稳定性等综合因素考虑次序共聚所制得的 QFS 更佳。

探讨加入不同量的 FTMS 对 QFS 涂膜的耐油性笔性和滚动角的影响, 如图 10 所示。当加入 25%的 FTMS 时, QFS 涂膜水的滚动角最小, 耐油性笔的次数最多。主要是长碳链氟的低表面能使其有良好的趋表性, 以及 QFS 体系中形成的大量微纳米粒子, 使其涂膜表面形成凹凸不平的粗糙结构, 与图 8 和图 7c 的测试结果相互佐证, 因而 QFS 涂膜具有良好的拒水、拒油性能, 且滚动角较小(12.0°)、耐油性笔的次数增加(最高可达 79 次), 为涂膜的抗菌性提供良好的环境。但随着 FTMS 加入过量时, 其滚动角和耐油性笔的性能有所下降, 因过量的 FTMS 会发生自聚导致大量纳米粒子团聚, 不能均匀分散。

图 11 和表 3 为 QFS 与前体 TMSPQ 及参比 FS

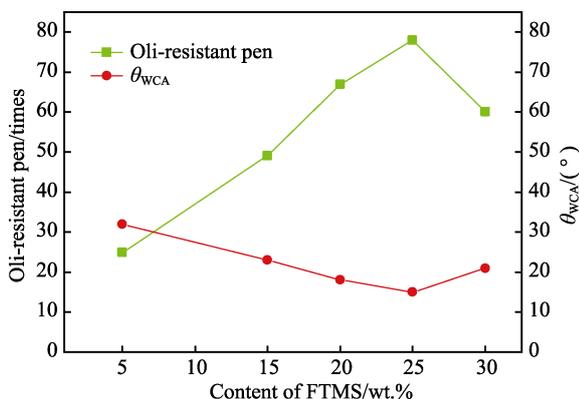
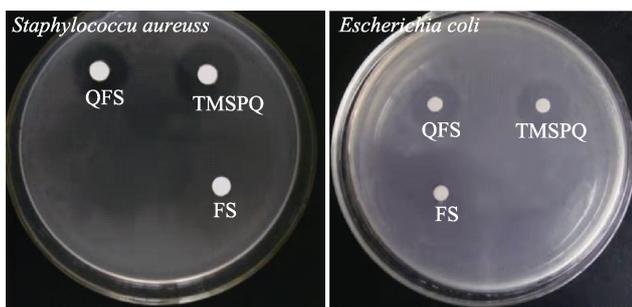


图 10 FTMS 含量对 QFS 涂膜滚动角与耐油性笔的影响

Fig.10 The content of FTMS is compared with that of the QFS coating film rolling angle and the oil-resistant pen



a 金黄色葡萄球菌

b 大肠杆菌

图 11 QFS 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈试验
Fig.11 Inhibition zone experiment of QFS on *Staphylococcus aureus* (a) and *Escherichia coli* (b)

表 3 QFS 及其前体 TMSPQ、参比 FS 的抑菌圈测试结果

Tab.3 Inhibition zone results of QFS and TMSPQ and FS

Samples	Inhibition zone diameter/mm	
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
TMSPQ	16.3	20.5
QFS	15.8	18.1
FS	6.0	6.1

的杀菌抑菌效果。从图 11 可见, 载有 QFS 和 TMSPQ (载药量约 10.0 mg) 的滤纸片(粒径为 6.0 mm) 周围均出现了明显的抑菌圈, 其中 QFS 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈直径分别达到了 18.1 mm 和 15.8 mm, 其抑菌圈略小于前体 TMSPQ, 显然这与 QFS 是杀菌性 TMSPQ 的水解共缩聚物(杀菌组分含量略低)、而 TMSPQ 为纯有机硅杀菌剂有关; 而参比 FS 不含杀菌组分, 故无明显抑菌圈。证明 TMSPQ 引入到 QFS 体系中, 杀菌性能依然存在。

3 结论

1) 将 FTMS、TMSPQ 与 TEOS 在酸催化下次序共聚, 合成淡黄色透明状具有杀菌性纳米杂化的氟硅树脂 QFS。

2) QFS 的粒径分布、XRD 与 TEM 观察表明, QFS 呈典型无机-有机杂化共聚物所特有的无定型结构, 其粒径为 110~200 nm, 平均粒径约为 164.2 nm。

3) 经 FESEM、AFM 的微观表面观察, QFS 涂膜表面是由微纳米粒子形成的粗糙结构, 从而使涂膜表面水的接触角可达到 145.0°, 最小滚动角为 12.0°, 耐油性笔的次数最高可达 79 次。

4) TMSPQ 的引入, QFS 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有良好的杀菌抑菌作用, 其菌圈直径分别达到 18.1 mm 和 15.8 mm。

参考文献:

[1] SOLTANI M, RAVINE T J, DAVIS J H Jr. Novel Boronium Salt Exhibits Substantial Antibacterial Activity when Compared to a Commercial Quaternary Ammonium Disinfectant[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2021, 36: 127808.

[2] XU Yue, GAO Hang, SHEN Yan, et al. Application of Gemini Quaternary Ammonium with Ester Groups in Cationic P(St-co-BA) Nanolatex and Study on Its Antibacterial Properties[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 80: 417-424.

[3] BELKHIR K, LACROIX M, JAMSHIDIAN M, et al. Evaluation of Antibacterial Activity of Branched Quaternary Ammonium Grafted Green Polymers[J]. *Food Pac-*

- kaging and Shelf Life, 2017, 12: 28-41.
- [4] ZHANG Yi, LI Yi-fan, LI Jie-hua, et al. Synthesis and Antibacterial Characterization of Waterborne Polyurethanes with Gemini Quaternary Ammonium Salt[J]. Science Bulletin, 2015, 60(12): 1114-1121.
- [5] ZHANG Chun-qiao, JIANG Ya-jie, JU Hong-bin, et al. "Organic Counterion" Modified Quaternary Ammonium Salt: Impact on Antibacterial Activity & Application Properties[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 241: 638-645.
- [6] WU Kuo-hui, WANG J C, HUANG J Y, et al. Preparation and Antibacterial Effects of Ag/AgCl-Doped Quaternary Ammonium-Modified Silicate Hybrid Antibacterial Material[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 98: 177-184.
- [7] YE Xiao-li, QIN Xiao-ming, YAN Xue-ru, et al. Π - π Conjugations Improve the Long-Term Antibacterial Properties of Graphene Oxide/Quaternary Ammonium Salt Nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 873-881.
- [8] LI Ming, LIU Xiao-hong, LIU Ning, et al. Effect of Surface Wettability on the Antibacterial Activity of Nanocellulose-Based Material with Quaternary Ammonium Groups[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 554: 122-128.
- [9] ZHANG Shu-min, LI Rong, HUANG Dan, et al. Antibacterial Modification of PET with Quaternary Ammonium Salt and Silver Particles via Electron-Beam Irradiation[J]. Materials Science and Engineering: C, 2018, 85: 123-129.
- [10] 赵洁. 功能性聚(倍半)硅氧烷及其杂化聚合物的合成与应用基础研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.
- ZHAO Jie. Basic Research on Synthesis and Application of Functional (Silsequioxane) Polysiloxanes and the Hybrid Polymers[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2015.
- [11] ZHU Xiao-tao, ZHANG Zhao-zhu, XU Xiang-hui, et al. Facile Fabrication of a Superamphiphobic Surface on the Copper Substrate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 367(1): 443-449.
- [12] 安秋风, 潘家炎, 赵洁. 端羧基聚醚聚硅氧烷的制备及其构建超分子的膜形貌与应用性能研究[J]. 高分子学报, 2016(6): 822-830.
- AN Qiu-feng, PAN Jia-yan, ZHAO Jie. Preparation of Carboxyl-Terminated Modified Polyether Polysiloxane and Its Supramolecular Construction, Film Morphology and Application Performance[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(6): 822-830.
- [13] MA Lin, CHEN Yu, DING Yong, et al. High-Performance Antibacterial Film via Synergistic Effect between Uniformly Dispersed TiO₂ Nanoparticles and Multifunctional Quaternary Ammonium Cationic Ligand[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 157: 106322.
- [14] XUE Chao-hua, TIAN Qian-qian, JIA Shun-tian, et al. The Fabrication of Mechanically Durable and Stretchable Superhydrophobic PDMS/SiO₂ Composite Film[J]. RSC Advances, 2020, 10(33): 19466-19473.
- [15] AN Qiu-feng, PAN Jia-yan, ZHANG Bei, et al. Synthesis of a Dodecylphenylsiloxane Oligomer Resin/Silica Nanocomposite and Its Application to Cotton Fabrics[J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(7): 1069-1077.
- [16] 蔡安江, 闫雪蕊, 叶向东. 自清洁、防雾聚氨酯-SiO₂ 复合超亲水透明涂层的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2020, 37(1): 191-197.
- CAI An-jiang, YAN Xue-rui, YE Xiang-dong. Preparation and Characterization of Polyurethane-SiO₂ Composite Super-Hydrophilic Transparent Coating with Self-Cleaning and Anti-Fog[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(1): 191-197.
- [17] CHEN Hao, GONG Ming-de, ZHAO Ding-xuan, et al. Body Attitude Control Strategy Based on Road Level for Heavy Rescue Vehicles[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, 2021, 235(5): 1351-1363.
- [18] YAO Jia-ling, WANG Meng, BAI Ya-nan. Automobile Active Tilt Based on Active Suspension with H_∞ Robust Control[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, 2021, 235(5): 1320-1329.
- [19] 乔变莉. 触摸屏用纳米杂化氟硅树脂的制备与涂层性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2017.
- QIAO Bian-li. Preparation of Nano-Hybrid Fluorosilicone Resin for Touch Screen and Study on Coating Performance[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2017.
- [20] AN Qiu-feng, XU Wei, HAO Li-fen, et al. Fabrication of Superhydrophobic Fabric Coating Using Microphase-Separated Dodecafluoroheptyl-Containing Polyacrylate and Nanosilica[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(5): 3050-3056.
- [21] AN Qiu-feng, LYU Zhu-jun, SHANGGUAN Wen-chao, et al. The Synthesis and Morphology of a Perfluoroalkyl Oligosiloxane@SiO₂ Resin and Its Performance in Anti-Fingerprint Coating[J]. Coatings, 2018, 8(3): 100.
- [22] KRISHNAN S, WEINMAN C J, OBER C K. Advances in Polymers for Anti-Biofouling Surfaces[J]. Journal of Materials Chemistry, 2008, 18(29): 3405-3413.
- [23] 吕竹筠. 纳米杂化氟硅共聚物的合成及疏水透明涂层的构筑[D]. 西安: 陕西科技大学, 2019.
- LYU Zhu-jun. Preparation and Property of Nano-Hybrid Perfluoroalkyl Siloxane Polymer and Its Transparent Superhydrophobic Coating[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2019.
- [24] CHU Zhen-ming, JIAO Wei-cheng, HUANG Yi-fan, et al. Smart Superhydrophobic Films with Self-Sensing and Anti-Icing Properties Based on Silica Nanoparticles and Graphene[J]. Advanced Materials Interfaces, 2020, 7(15): 2000492.