

聚六亚甲基胍盐酸盐功能化中空纳米二氧化硅制备新型抗菌剂的研究

Novel antibacterial agent prepared by poly
(hexamethylene guanidine hydrochloride)
functionalized hollow nano-silica

张孜文,张康民,杨建军,吴庆云,吴明元,张建安,刘久逸
(安徽大学 化学化工学院 安徽省绿色高分子重点实验室,合肥 230601)
ZHANG Zi-wen,ZHANG Kang-min,YANG Jian-jun,WU Qing-yun,
WU Ming-yuan,ZHANG Jian-an,LIU Jiu-yi
(Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials of Anhui
Province,School of Chemistry and Chemical Engineering,
Anhui University,Hefei 230601, China)

摘要: 提出一种新型抗菌材料聚六亚甲基胍盐酸盐(PHMG)接枝的中空纳米二氧化硅(HSN-PHMG)的简便合成方法,PHMG的接枝提高了HSN的水分散性和抗菌性。用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)表征纳米二氧化硅的中空结构;傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)和热失重分析(TGA)表征PHMG的成功接枝,HSN-PHMG中PHMG的质量分数约为9.5%;抗菌测试以大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)为测试菌种。结果表明:HSN-PHMG对*E. coli*和*S. aureus*的最小抑菌浓度(MIC)均为32 mg/L;当HSN-PHMG的浓度为64 mg/L时可以在2 h内完全杀死*E. coli*。

关键词: 聚六亚甲基胍盐酸盐;中空纳米二氧化硅;接枝;抗菌

doi: 10. 11868/j. issn. 1001-4381. 2019. 000015

中图分类号: TQ131. 2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)03-0040-07

Abstract: A simple synthetic method of poly(hexamethylene guanidine hydrochloride) grafted hollow nano-silica (HSN-PHMG), a novel antibacterial material, was proposed. The water dispersibility and antibacterial property of HSN grafting of PHMG were improved. The hollow structure of nano-silica was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and thermogravimetric analysis were used to characterize the successful grafting of PHMG and the mass fraction of PHMG is about 9.5% in HSN-PHMG. Antibacterial test using *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) as test strains and the results show that the minimum inhibitory concentration (MIC) of HSN-PHMG on *E. coli* and *S. aureus* are all 32 mg/L; *E. coli* can be completely killed within 2 h when the concentration of HSN-PHMG is 64 mg/L.

Key words: poly(hexamethylene guanidine hydrochloride); hollow nano-silica; graft; antibacterial

感染控制在各个领域都具有极其重要的意义。因此,能够有效抑制微生物生长且细胞毒性低的抗菌材料引起了广泛的研究兴趣。抗菌药物,例如三氯生、季铵盐、壳聚糖、N-卤胺、金属离子、活性氧和聚胍等^[1-7],在生物医学、食品包装和卫生等领域的灭菌得到广泛应用。其中胍盐聚合物由胍盐和二元胺熔融缩聚而成,如聚六亚甲基胍盐酸盐(PHMG),它们具有

高效广谱的抗菌活性,且对于哺乳动物细胞毒性很低^[3,8-9]。然而,由于胍盐聚合物良好的水溶性,很难将其回收,结果会导致二次污染;而如果将这种水溶性好的胍盐聚合物抗菌剂用作工业产品的添加剂,则最终产品的抗菌长效性不足。因此,开发具有优异抗菌性能和长效抗菌的胍盐聚合物复合材料是迫切需要的。

中空纳米二氧化硅(HSN)作为一种新的功能材料,比表面积大、低密度、稳定性高、无毒无害、无污染,且原料来源广泛,被广泛应用于填充、催化、光电、涂料和载药等领域^[10-12],同时也是一种良好的抗菌剂载体^[13-17]。近年来本课题组在简易大量合成 HSN 方面做了很多工作,发现采用细乳液法可以一步制得具有良好中空结构的 HSN,且该方法操作简单、成本低、产率高、易于改性、可大量合成,具有很高的性价比。目前关于 PHMG 与二氧化硅复合材料的研究主要集中在介孔二氧化硅与 PHMG 通过离子键作用结合并用于水处理中金属离子的吸附^[18-19],而关于 PHMG 通过环氧基键合在中空二氧化硅表面并用于抗菌的研究鲜有报道。

本研究通过盐酸胍与己二胺的熔融缩聚制得 PHMG^[9],然后采用细乳法一步合成 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)改性的 HSN 即表面环氧基化的中空纳米二氧化硅(Epoxy-HSN),利用氨基与环氧基的开环反应将 PHMG 接枝到 HSN 表面,制得抗菌剂 HSN-PHMG。以革兰氏阴性菌大肠杆菌(*E. coli*)和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)作为测试菌种,通过最小抑菌浓度实验与生物杀灭动力学实验定性评价 HSN-PHMG 复合材料的抗菌活性。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

盐酸胍(GHC, AR), γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560, 98%),甲基硅油(AR),以上试剂购自上海麦克林生化有限公司;己二胺(HMDA, AR),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, AR),以上试剂购自上海阿拉丁工业公司;盐酸(35%),正硅酸四乙酯(TEOS, AR),三乙醇胺(TEOA, AR),以上试剂购自上海国药集团化学试剂有限公司;Mueller-Hinton 肉汤(AR)购自广东环凯微生物科技有限公司;大肠杆菌(*E. coli*, ATCC25922)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*, ATCC29213)购自中国科学院微生物研究所。

1.2 合成

1.2.1 PHMG 的制备

采用两步聚合的方法制备 PHMG^[9],取 0.11 mol 的 HMDA 和 0.1 mol 的 GHC 加入三口烧瓶中,混合物在搅拌条件下 120 °C 反应 2 h,然后升温至 160 °C 反应 5 h,反应过程中释放的氨气用 0.1 mol/L 的盐酸水溶液吸收,反应结束后,微黄色的黏性液体在冷却后凝固,然后在 80 °C 的真空烘箱中放置 1 d,除去残留

氨气。

1.2.2 Epoxy-HSN 的制备

采用细乳液法合成 KH560 改性 HSN,将 0.3 g 的 CTAB 加入 100 g 去离子水中搅拌均匀作为水相,将 13.112 g 的 TEOS,1.31 g 的 KH560,1.458 g 甲基硅油混合超声 10 min 作为油相,在搅拌条件下将油相缓慢加入水相中,继续搅拌 20 min 后冰水浴下使用均质乳化机均质乳化 5 min,加入 0.348 g 的 TEOA,室温下机械搅拌 24 h 后得到 KH560 改性的 HSN 即表面环氧基化的中空二氧化硅(Epoxy-HSN),用去离子水离心洗涤 4 遍后烘干备用。

通过 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定法测定 Epoxy-HSN 中环氧基的含量。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与环氧基反应后生成的 OH^- 用标准 HCl 滴定,结果表明 Epoxy-HSN 中环氧基的含量为 135 $\mu\text{mol/g}$ 。

1.2.3 HSN-PHMG 的制备

称取 0.2 g 的 Epoxy-HSN 超声分散于 80 mL 去离子水中,称取 0.5 g 的 PHMG 溶于 20 mL 的去离子水中,将 PHMG 的水溶液加入 Epoxy-HSN 分散液中,室温下磁力搅拌 24 h,得到 HSN-PHMG,用去离子水离心洗涤 5 遍(除去过量的 PHMG)后烘干备用。

1.3 HSN-PHMG 的表征

利用 REGULUS8230 超高分辨扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-2100 高分辨透射电子显微镜(TEM)观察样品形貌;VERTEX80 傅里叶红外变换光谱仪(FTIR)表征样品结构,分辨率为 4 cm^{-1} ,测试范围为 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$;ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品进行元素分析;PerkinElmer 热重分析仪(TGA),在 N_2 气氛,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $50\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内对样品进行热重分析。

1.4 抗菌测试

1.4.1 MIC 测试

采用营养肉汤稀释法测定 HSN-PHMG 的最小抑菌浓度(MIC),向含有不同 HSN-PHMG 浓度的液体培养基中接种测试菌种,在摇床中($240\text{ r}/\text{min}$, $37\text{ }^\circ\text{C}$)培养 24 h,肉眼观察是否有细菌生长,以空白液体培养基作为对照。测试菌种为革兰氏阴性菌:大肠杆菌(*E. coli*, ATCC25922);革兰氏阳性菌:金黄色葡萄球菌(*S. aureus*, ATCC29213)。

1.4.2 生物杀灭动力学实验

将细菌在 Mueller-Hinton 肉汤中过夜培养,然后再用新鲜 Mueller-Hinton 肉汤稀释 100 倍, $37\text{ }^\circ\text{C}$ 培养至 $\text{OD}_{600} = 0.3$ 。以不同浓度 HSN-PHMG ($64, 128\text{ mg/L}$)在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $250\text{ r}/\text{min}$ 条件下对细菌进行处理。每隔一段时间进行菌落计数。测试菌种为革兰氏

阴性菌代表:大肠杆菌(*E. coli*, ATCC25922)。

2 结果与讨论

2.1 HSN-PHMG 的制备与表征

2.1.1 Epoxy-HSN 与 HSN-PHMG 水分散性分析

通过 HMDA 与 GHC 熔融缩聚合成 PHMG, 细乳液法合成 Epoxy-HSN, 在水体系中进行环氧基的室温开环反应。图 1 为 HSN-PHMG 的合成示意图。如图 1 所示, PHMG 中的氨基与 Epoxy-HSN 表面的环氧基反应生成羟基并通过 C—N 键接枝到 HSN 表面。图 2 为

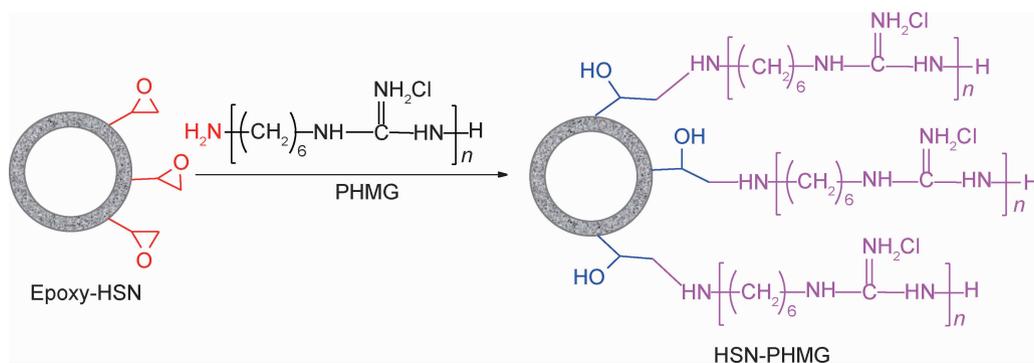


图 1 HSN-PHMG 的合成示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the HSN-PHMG synthesis

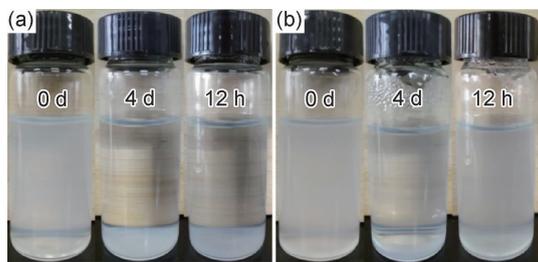


图 2 超声分散后 Epoxy-HSN (a) 与 HSN-PHMG (b) 分散液静置 4 d 以及重新分散后静置 12 h 的图片(浓度为 0.5 mg/mL)

Fig. 2 Pictures of Epoxy-HSN (a) and HSN-PHMG (b) dispersion after ultrasonic dispersion for 4 d and after re-dispersion for 12 h (at the concentration of 0.5 mg/mL)

2.1.2 Epoxy-HSN 与 HSN-PHMG 形貌分析

图 3 为 Epoxy-HSN 与 HSN-PHMG 的 SEM 和 TEM 图。从图 3(a-1), (a-2) 中可以看出 Epoxy-HSN 具有很好的中空结构, 壳层厚度在 15 nm 左右, 粒径在 60 nm 与 400 nm 之间, 平均粒径在 200 nm 左右, 且有少量的微球发生了破碎。将 Epoxy-HSN 水分散液与 PHMG 水溶液在室温下反应 24 h 后得到 HSN-PHMG, 从图 3 可以看出 HSN-PHMG 的形貌与 Epoxy-HSN 的形貌基本一致, 表明 PHMG 的接枝对 HSN 的形貌并没有影响。

Epoxy-HSN 与 HSN-PHMG 的水分散性对比图。由图 2 可知, HSN-PHMG 的水分散性明显优于 Epoxy-HSN, 经超声分散的 Epoxy-HSN 与 HSN-PHMG 水分散液静置 4 d 后, Epoxy-HSN 水分散液全部沉降, 而 HSN-PHMG 水分散液只有部分沉降; 将它们重新超声分散后静置 12 h, Epoxy-HSN 水分散液全部沉降, 说明 Epoxy-HSN 粒子之间已经团聚在了一起, 而 HSN-PHMG 水分散液基本无沉降, 这说明 PHMG 成功接枝到了 HSN 表面, 分散在水中后 PHMG 发生电离在 HSN 的表面生成大量阳离子, 使得 HSN 粒子之间产生静电排斥力, 从而避免了 HSN 的团聚沉降。

2.1.3 红外光谱分析

图 4 为 PHMG, HSN, Epoxy-HSN 和 HSN-PHMG 的红外谱图。图 4 中 a 曲线在 3350 (ν_{NH}), 3170 (ν_{NH}), 1650 ($\nu_{\text{C=N}}$) cm^{-1} 和 1630 (δ_{NH_2}) cm^{-1} 的出峰位置与其他学者提供的数据一致^[9], 证明 PHMG 的成功合成; 1080 cm^{-1} 处为二氧化硅结构中典型的 Si—O—Si 的伸缩振动峰^[18]; 图 4 中 c 曲线在 2926 cm^{-1} 与 2850 cm^{-1} 处出现了亚甲基中 C—H 的伸缩振动峰, 说明 KH560 与 TEOS 共水解生成了二氧化硅; 如图 4 中 d 曲线在 1650 cm^{-1} 处出现了脒基中 C=N 的伸缩振动峰, 1354 cm^{-1} 处出现了 C—N 的伸缩振动峰, 说明 PHMG 成功接枝到二氧化硅表面。

2.1.4 Epoxy-HSN 与 HSN-PHMG 的 XPS 分析

图 5 为 Epoxy-HSN 和 HSN-PHMG 的全范围 XPS 光谱和 C1s 光谱。Epoxy-HSN 的 C1s 谱(图 5 (a-2)) 可以拟合出 4 条曲线, 分别对应环氧基中的 C—O—C (287.6 eV)、环氧基开环后的 C—OH (286.2)^[19]、C—H (284.8 eV) 以及醚键中 C—O—C (286.9 eV); HSN-PHMG 的全范围 XPS 光谱(图 5 (b-1)) 中出现了 N 与 Cl 元素的峰, HSN-PHMG 的 C1s 谱(图 5 (b-2)) 可以拟合出 5 条曲线, 288.85 eV 为脒基中的 C(N⁺)N、其余的分别对应醚键 C—O—C

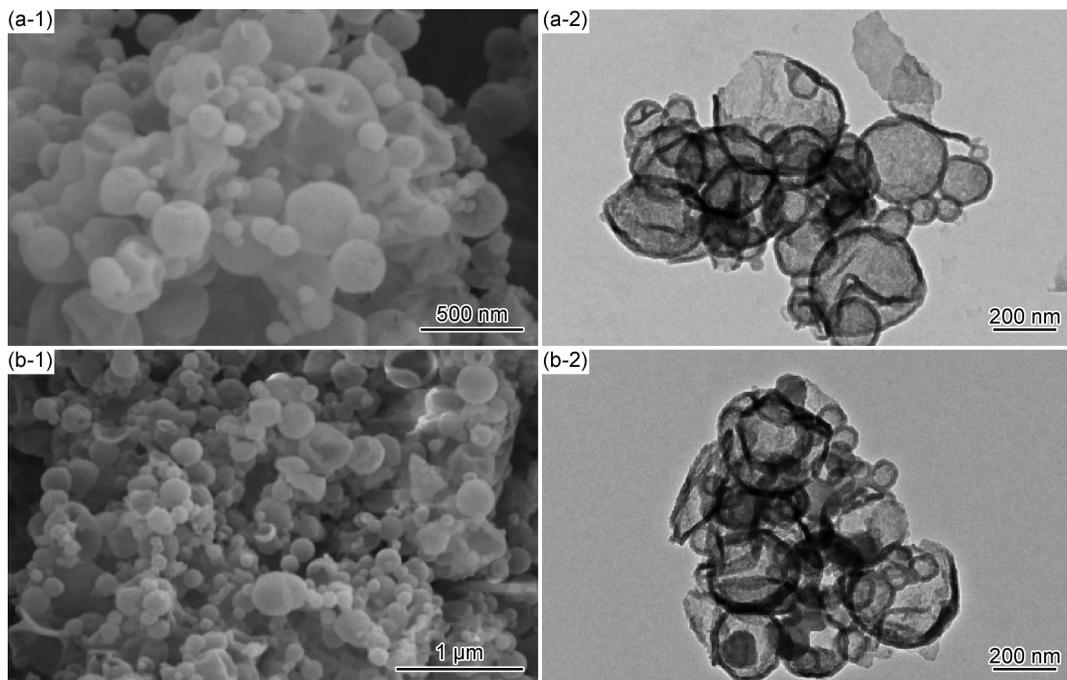


图 3 Epoxy-HSN (a)和 HSN-PHMG(b)的 SEM(1)和 TEM(2)图

Fig. 3 SEM (1) and TEM (2) images of Epoxy-HSN (a) and HSN-PHMG (b)

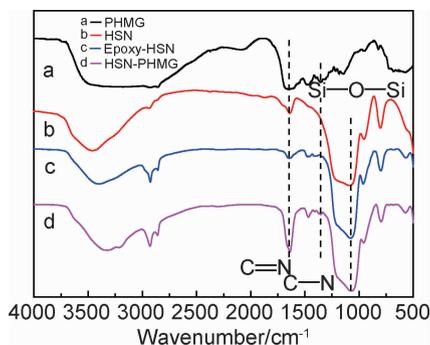


图 4 PHMG, HSN, Epoxy-HSN 和 HSN-PHMG 的红外谱图

Fig. 4 FTIR spectra of the PHMG, HSN, Epoxy-HSN and HSN-PHMG

(286.9 eV)、环氧基开环后的 C—OH (286.2 eV)、C—N (286.0 eV) 以及 C—H (284.8 eV), 经 PHMG 接枝后环氧基消失, 出现了 C—N 键, 其中的 C—N 键包含 PHMG 中未反应完的 C—NH₂ 以及氨基与环氧开环反应生成的 C—N 键, 这些都能证明 PHMG 的成功接枝。

2.1.5 Epoxy-HSN 与 HSN-PHMG 的 TGA 分析

通过 TGA 估算 HSN-PHMG 中 PHMG 的含量。图 6 为 Epoxy-HSN 与 HSN-PHMG 的热失重曲线。在 0~100 °C 的失重为样品中水分的蒸发; Epoxy-HSN 中水与二氧化硅骨架质量分数分别为 3.91% 与 72.6%; HSN-PHMG 中水与二氧化硅骨架质量分数分别为 3.79% 与 65.5%。按照下述公式计算 HSN-

PHMG 中 PHMG 的质量分数:

$$\omega_{\text{PHMG}} = 1 - K\omega_2' - \omega_2' - \omega_1' \quad (1)$$

$$K = (1 - \omega_1 - \omega_2) / \omega_2 \quad (2)$$

式中: ω_1 和 ω_1' 分别为 Epoxy-HSN 与 HSN-PHMG 中水的质量分数; ω_2 与 ω_2' 分别为 Epoxy-HSN 与 HSN-PHMG 中二氧化硅骨架的质量分数; K 为 Epoxy-HSN 中除去水与二氧化硅骨架以外的质量占二氧化硅骨架的质量分数; ω_{PHMG} 为 HSN-PHMG 中 PHMG 的质量分数; 最终估算结果 HSN-PHMG 中 PHMG 的质量分数约为 9.5%。

2.2 HSN-PHMG 对细菌生长的抑制作用

采用营养肉汤稀释法测定 HSN-PHMG 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 MIC^[20]。表 1 为 Epoxy-HSN, PHMG 和 HSN-PHMG 对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 MIC。由表 1 可以看出, Epoxy-HSN 对于测试细菌的生长影响很小, 相关文献报道纳米二氧化硅对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最小抑菌浓度一般为 1~10 mg/mL^[21]; 相反 PHMG 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 MIC 均为 4 mg/L, PHMG 可以很好地抑制细菌生长; 而两者的结合产物 HSN-PHMG 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 MIC 均为 32 mg/L, 相对于未接枝 PHMG 的 HSN, 接枝后的 HSN 抗菌性能得到了极大的提升。根据 TGA 数据分析结果: HSN-PHMG 中 PHMG 的质量分数约为 9.5%, 表明 PHMG 与 HSN 之间存在着协同抗菌作用, 在这里

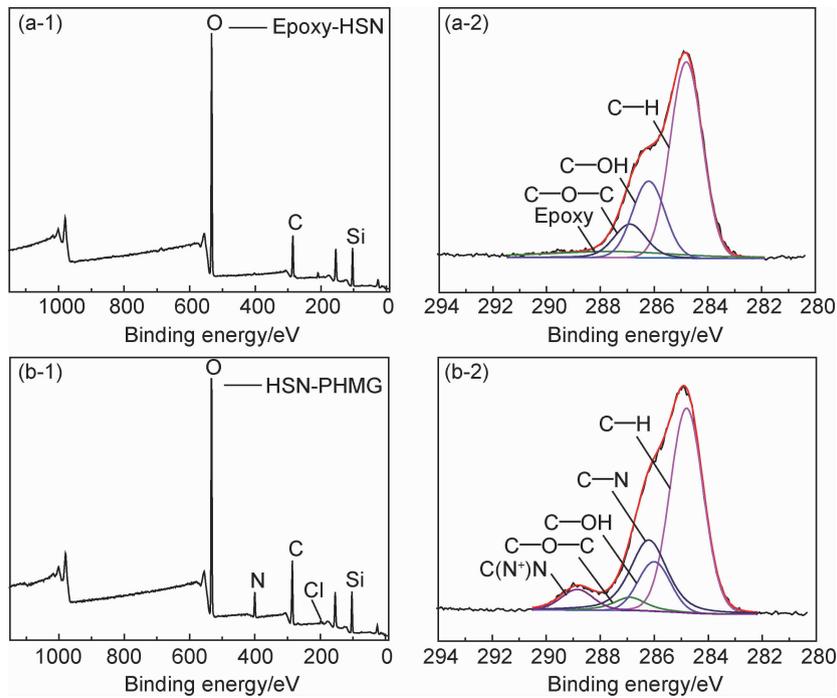


图5 Epoxy-HSN (a)和 HSN-PHMG (b)的全范围XPS光谱(1)和C1s光谱(2)

Fig. 5 Full range XPS spectra (1) and C1s spectra (2) of Epoxy-HSN (a) and HSN-PHMG (b)

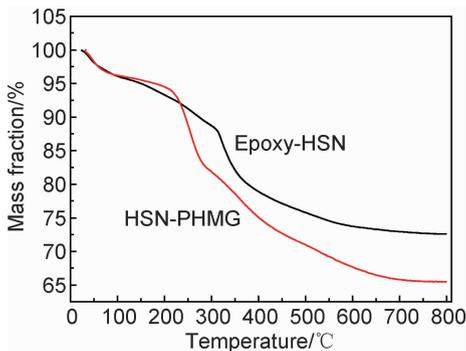


图6 Epoxy-HSN与 HSN-PHMG的热重曲线

Fig. 6 TG curves of Epoxy-HSN and HSN-PHMG

PHMG的接枝起着双重作用,一方面是PHMG本身的高效抗菌,另一方面是PHMG的接枝使得HSN的水分散性提高,而纳米二氧化硅在水中的有效分散影响着其抗菌性能^[22],即经过PHMG的接枝后HSN水分散液自身的抗菌性也会有所提高。

表1 Epoxy-HSN, PHMG和 HSN-PHMG对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的MIC

Table 1 MIC of Epoxy-HSN, PHMG and HSN-PHMG on *E. coli* and *S. aureus*

Sample	MIC/(mg · L ⁻¹)	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Epoxy-HSN	>128	>128
PHMG	4	4
HSN-PHMG	32	32

2.3 HSN-PHMG的抗菌活性

采用生物杀灭动力学实验进一步研究 HSN-PHMG 对于大肠杆菌的抗菌活性,其反映了 HSN-PHMG 对细菌的杀灭率。图7为大肠杆菌的活力与在不同浓度 HSN-PHMG 下孵育的孵育时间的函数关系,图8为大肠杆菌悬浮液接触不同浓度 HSN-PHMG 不同时间后的细菌菌落图。由图7和图8可看出, HSN-PHMG 有着高效的杀菌能力:在浓度为MIC的2倍时,大肠杆菌在2h内被全部杀死;如果浓度为MIC的4倍,则时间减少到1h。PHMG通过破坏细菌膜快速杀灭细菌;胍盐聚合物利用胍基阳离子与带负电细菌之间的静电吸引附着于细菌表面后会抑制细菌生长,诱导细菌膜塌陷,细菌细胞内成分泄露,

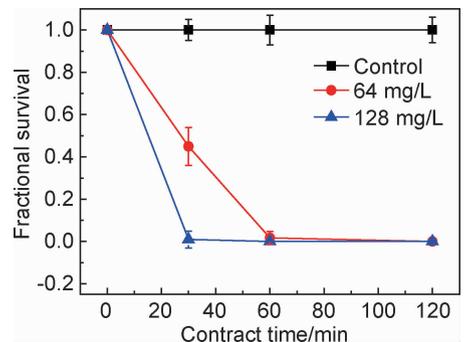


图7 不同浓度 HSN-PHMG 对大肠杆菌的抗菌动力学实验图
Fig. 7 Antibacterial kinetics of different concentrations of HSN-PHMG on *E. coli*

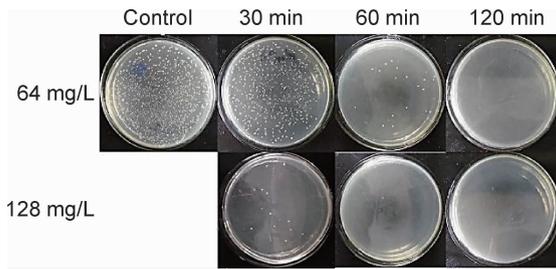


图 8 大肠杆菌悬浮液接触不同浓度 HSN-PHMG 不同时间的细菌菌落图

Fig. 8 Bacterial colonies of *E. coli* suspensions exposed to different concentrations of HSN-PHMG at different time

最终死亡^[23]。当 PHMG 接枝到 HSN 上后便赋予了 HSN 这种高效抗菌的能力。

3 结论

(1) 通过细乳液法合成 Epoxy-HSN, 经 PHMG 的接枝后制得新型抗菌剂 HSN-PHMG。SEM 与 TEM 表征了 Epoxy-HSN 的中空结构, PHMG 的接枝对其形貌基本无影响; FTIR 与 XPS 表征了 PHMG 的成功接枝; 根据 TGA 估算 HSN-PHMG 中 PHMG 的质量分数约为 9.5%。

(2) HSN-PHMG 表现出良好的水分散性和优异的抗菌性能; MIC 实验结果表明 HSN-PHMG 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的 MIC 均为 32 mg/L, HSN-PHMG 可以很好地抑制细菌的生长, 且 PHMG 与 HSN 之间存在着协同抗菌作用; 此外, 时间杀灭曲线显示 HSN-PHMG 具有优异的杀菌能力, HSN-PHMG 在浓度为 64 mg/L 时可以在 2 h 内完全杀死大肠杆菌。作为一种新型抗菌剂, HSN-PHMG 具有抗菌活性强、制备成本低、制备简便等优点, 在医疗保健、环境工程等领域有着广阔的应用前景。

参考文献

[1] GUPTA A, LANDIS R F, LI C H, et al. Engineered polymer nanoparticles with unprecedented antimicrobial efficacy and therapeutic indices against multidrug-resistant bacteria and biofilms [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(38): 12137-12143.

[2] DU S, WANG Y Y, ZHANG C X, et al. Self-antibacterial UV-curable waterborne polyurethane with pendant amine and modified by guanidinoacetic acid [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(1): 215-229.

[3] SAHRARO M, YEGANEH H, SORAYYA M. Guanidine hydrochloride embedded polyurethanes as antimicrobial and absorptive wound dressing membranes with promising cytocompatibility [J]. *Materials Science & Engineering: C*, 2016, 59(3):

1025-1037.

[4] XU D Q, SU Y L, ZHAO L L, et al. Antibacterial and antifouling properties of a polyurethane surface modified with perfluoroalkyl and silver nanoparticles [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part: A*, 2017, 105(2): 531-538.

[5] LUO C, LIU W J, LUO B H, et al. Antibacterial activity and cytocompatibility of chitooligosaccharide-modified polyurethane membrane *via* polydopamine adhesive layer [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 156(1): 235-243.

[6] TARUSHA L, PAOLETTI S, TRAVAN A, et al. Alginate membranes loaded with hyaluronic acid and silver nanoparticles to foster tissue healing and to control bacterial contamination of non-healing wounds [J]. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 2018, 29(3): 22-36

[7] 李平, 董阿力德, 孙梓嘉, 等. N-卤胺类高分子与纳米抗菌材料的制备及应用 [J]. *化学进展*, 2017, 29(增刊 2): 318-328.

LI P, DONG A L D E T, SUN Z J, et al. Synthesis and applications of antibacterial N-halamine polymers and nanomaterials [J]. *Progress IN Chemistry*, 2017, 29(Suppl 2): 318-328.

[8] MATTHEIS C, WANG H, MEISTER C, et al. Effect of guanidinylation on the properties of poly(2-aminoethylmethacrylate)-based antibacterial materials [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2013, 13(2): 242-255.

[9] WEI D F, MA Q X, GUAN Y, et al. Structural characterization and antibacterial activity of oligoguanidine (polyhexamethylene guanidine hydrochloride) [J]. *Materials Science & Engineering: C*, 2009, 29(6): 1776-1780.

[10] YAN F H, ZHANG X B, LIU F, et al. Adjusting the properties of silicone rubber filled with nanosilica by changing the surface organic groups of nanosilica [J]. *Composites: Part B*, 2015, 75(1): 47-52.

[11] CHIU H Y, GOSS D, HADDICK L, et al. Clickable multifunctional large-Pore mesoporous silica nanoparticles as nanocarriers [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(3): 644-654.

[12] FOURMENTIN A, GALY J, CHARLOT A, et al. Bioinspired silica-containing polyurethane-acrylate films: towards superhydrophobicity with tunable water adhesion [J]. *Polymer*, 2018, 155(1): 1-12.

[13] 李炳坤, 王超丽, 陈鹏, 等. 载银介孔纳米二氧化硅复合抗菌材料的制备及其性能研究 [J]. *南开大学学报(自然科学版)*, 2018, 51(2): 31-38.

LI B K, WANG C L, CHEN P, et al. The synthesis and characterization of silver nanoparticle-loaded mesoporous silica material and its antibacterial performance [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis*, 2018, 51(2): 31-38.

[14] 黄连根, 郑玉琴. 树枝状介孔二氧化硅的制备及其负载纳米银的抗菌性 [J]. *材料工程*, 2018, 46(10): 135-141.

HUANG L G, ZHENG Y Y. Preparation of dendritic mesoporous silica and its antibacterial properties of loaded nano Ag [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(10): 135-141.

[15] 林家洪, 宋天龙, 刘永龙, 等. 改性二氧化硅/纳米银微粒的制备及其抗菌性能分析 [J]. *工业微生物*, 2018, 48(5): 19-22.

LIN J H, SONG T L, LIU Y L, et al. Preparation of modified

- silica/silver nanoparticles and its antibacterial properties[J]. *Industrial Microbiology*, 2018, 48(5): 19-22.
- [16] PALLA-RUBIO B, ARAUJO-GOMES N, FERNANDEZ-GUTIERREZ M, et al. Synthesis and characterization of silica-chitosan hybrid materials as antibacterial coatings for titanium implants[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 203(1):331-341.
- [17] WANG Y F, YIN M L, LIN X H, et al. Tailored synthesis of polymer-brush-grafted mesoporous silicas with N-halamine and quaternary ammonium groups for antimicrobial applications[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533(1):604-611.
- [18] HOANG L H, HANH P V, PHU N D, et al. Synthesis and characterization of $MnWO_4$ nanoparticles encapsulated in mesoporous silica SBA-15 by fast microwave-assisted method [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, 77(1):122-125.
- [19] 李德亮,王军,常志显,等. 二氧化硅表面的 GPTMS 修饰[J]. *化学进展*, 2008, 20(增刊 2): 1115-1121.
LI D L, WANG J, CHANG Z X, et al. The surface modification of silica with GPTMS[J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20 (Suppl 2): 1115-1121.
- [20] PANT B, PARK M, JANG R S, et al. Synthesis, characterization, and antibacterial performance of Ag-modified graphene oxide reinforced electrospun polyurethane nanofibers[J]. *Carbon Letters*, 2017, 23(1): 17-21.
- [21] 邵佳,孙世旭. 一种 Ag/SiO₂ 无机抗菌材料的制备[J]. *应用化工*, 2018, 47(7): 1409-1411.
TAI J, SUN S X. Preparation of Ag/SiO₂ inorganic antibacterial materials[J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(7): 1409-1411.
- [22] 郭辉,孙琼,钱俊青. 二氧化硅纳米粒杀菌性能试验[J]. *浙江工业大学学报*, 2013, 41(6): 610-613.
GUO H, SUN Q, QIAN J Q. The sterilization experiment of nano-SiO₂ [J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2013, 41(6): 610-613.
- [23] LI P, SUN S Y, DONG A, et al. Developing of a novel antibacterial agent by functionalization of graphene oxide with guanidine polymer with enhanced antibacterial activity[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 355(1):446-452.
-
- 基金项目:**安徽省 2017 年度科技计划重点项目(1704a0902018);安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2016A792)
- 收稿日期:**2019-01-09;**修订日期:**2019-08-22
- 通讯作者:**杨建军(1968—),男,教授,博士生导师,研究方向:水基高分子材料,联系地址:安徽省合肥市经济开发区九龙路 111 号安徽大学化学化工学院(230601),E-mail: andayjj@163.com

(本文责编:杨 雪)