

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.02.004

抗菌防霉抗病毒聚丙烯的制备及性能

龙思宇^{1,2}, 曾舒^{1,2}, 黄晓泉^{1,2}, 杨康^{1,2}, 麻玉龙^{1,2}, 王聚恒^{1,2}, 张怡^{1,2}

(1. 贵州省冶金化工研究所, 贵阳 550014; 2. 贵州省纳米材料工程中心, 贵阳 550014)

摘要: 为提高聚丙烯(PP)材料的抗菌防霉抗病毒性能,以 PP 粉料为原料,选取不同质量分数(0.04%~0.12%)的自制银系抗菌剂(Ag@Ti-SiO₂),采用熔融挤出法,通过双螺杆挤出机和注塑工艺制备抗菌 PP 材料,考察了不同抗菌剂添加量对抗菌 PP 材料光学性能、力学性能、熔融结晶性能、微观形貌、老化性能及抗菌防霉抗病毒性能的影响。结果表明,自制抗菌剂在 PP 内分散良好,无明显大颗粒团聚现象;与未添加抗菌剂的 PP 样品相比,抗菌 PP 的光学性能、熔融结晶性能和韧性均未受到明显影响;当抗菌剂质量分数为 0.1% 时,不但可以在一定程度上增强抗菌 PP 的拉伸强度和抗老化性能,还可使抗菌 PP 具备较优异的抗菌性能和防霉性能,其对大肠杆菌抗菌率高达 99.81%、抗菌性能值达 2.73,防霉等级为 0 级;该材料针对流行性病毒(甲流病毒)方面也表现出较好的抗病毒性能,抗甲流 H1N1 病毒率达 75.2%,抗病毒活性值为 0.4。自制抗菌剂赋予了 PP 材料抗菌、防霉、抗病毒功能,为后续该抗菌 PP 材料在医用医疗、农业、食品包装制品的开发及工业化应用奠定实验基础。

关键词: 抗菌;聚丙烯;抗菌率;防霉;抗病毒率

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)02-0021-06

Preparation and properties of antibacterial, anti-mildew and antiviral polypropylene

LONG Siyu^{1,2}, ZENG Shu^{1,2}, HUANG Xiaoxiao^{1,2}, YANG Kang^{1,2}, MA Yulong^{1,2}, WANG Juheng^{1,2}, ZHANG Yi^{1,2}

(1. Guizhou Institute of Metallurgy and Chemical Industry, Guiyang 550014, China;

2. Guizhou Nanomaterials Engineering Center, Guiyang 550014, China)

Abstract : In order to improve the antibacterial, anti-mildew, and antiviral properties of polypropylene (PP) materials, PP powder and self-made silver-based antibacterial agent (Ag@Ti-SiO₂) with different contents (0.04 wt%–0.12 wt%) were selected as raw materials. The antibacterial PP materials were prepared by melt extrusion method using a twin-screw extruder and injection molding process. The optical performances, mechanical properties, melting and crystalline properties, micro-morphology, aging property, antibacterial, anti-mildew and antiviral properties of the antibacterial PP materials with different addition amounts of antibacterial agent were investigated. The results show that the self-made antibacterial agent is well dispersed in PP and has no obvious agglomeration of large particles. Compared with PP samples without adding the antibacterial agent, the optical performances, melting and crystalline properties, and toughness of the antibacterial PP are not significantly affected. When the addition amount of the antibacterial agent is only 0.1 wt%, it can not only improve the tensile strength and anti-aging performance of the antibacterial PP to a certain extent, but also make the antibacterial PP has excellent antibacterial and anti-mildew properties. The antibacterial rate against Escherichia coli is as high as 99.81%, the antibacterial performance value is 2.73, and the anti-mildew grade is 0, not only that, the material also shows good antiviral performance against epidemic viruses (H1N1), with an antiviral rate of 75.2% and antiviral activity value of 0.4. The self-made antibacterial agent imparts antibacterial, anti-mildew and antiviral functions to PP material, thus laying an experimental foundation for the subsequent development and industrial application of the antibacterial PP material in medical, agricultural and food packaging products.

Keywords : antibacterial ; polypropylene ; antibacterial rate ; anti-mildew ; antiviral rate

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2020]4Y224 号), 贵阳市科技计划项目(筑科合同[2020]37-4 号、筑科合同[2021]43-21 号、筑科合同[2023]6-4 号), 贵州科学院青年基金项目(黔科院 J 字[2024]3 号), 贵州科学院科研发展基金项目(黔科院科专合字[2021]04 号)

通信作者: 张怡, 高级工程师, 主要研究方向为高分子材料改性及应用

收稿日期: 2023-12-06

引用格式: 龙思宇, 曾舒, 黄晓泉, 等. 抗菌防霉抗病毒聚丙烯的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2): 21–26.

LONG Siyu, ZENG Shu, HUANG Xiaoxiao, et al. Preparation and properties of antibacterial, anti-mildew and antiviral polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(2): 21–26.

近年来国内外新冠、甲流等疫情的出现,人类健康及社会发展受到了极大的挑战与威胁,人们更加注重日常生活中的个人防护,抗菌聚丙烯(PP)是一类具有抗菌功能的高分子材料,通常是在PP中引入具有抗菌活性的物质,从而在一定时间内将PP表面的细菌杀死或抑制^[1-5]。抗菌PP凭借其耐热性高、加工性好、可塑性强等优点,应用于各类包装材料、家装、管材、医用防护服及制品等诸多领域^[6-7]。抗菌PP常见的制备方法主要包括涂布法、层压法、熔融共混法等^[8],其中熔融共混法是在熔融过程中,利用分子间的相互作用形成均匀、稳定的混合物再通过注塑得到各种形状的抗菌PP制品的一种方法^[9-12]。该方法是近年来重要的塑料改性材料制备方法之一,可用于制备各种不同性质和功能材料,且具有简单、高效、成本低等特点,在功能PP材料领域的应用越来越广泛^[13-14]。

关于抗菌PP制备与性能的研究已有诸多报道^[7,15-16],Gao等^[7]通过自由基接枝的方法制备了含三氯生(TCS)的抗菌PP复合材料(PP-f),当TCS质量分数达到1.0%时,材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率均超过99%。实验证明,TCS和PP链之间形成共价键结构,其抗菌效果持久且不会浸出。Skvortsova等^[4]制备了一种在医用PP表面的智能自激活抗菌涂层,将三维周期性金属有机骨架结构—1,3,5-苯三羧酸铜(CuBTC)共价固定在PP薄膜表面。实验结果表明,固定化的CuBTC层可以有效地从其内源性供体S-亚硝基谷胱甘肽(GSNO)中释放NO·自由基。局部NO·的生成保证了表面防污性能,有效抑制了细菌对PP的黏附。虽然抗菌PP的研究成果逐渐向低添加量、高抗菌活性领域逐步发展,但抗菌剂的加入通常会大幅度降低制品透过率,增加制品雾度,导致观感不好,在仪器制造、农用薄膜、各种食品包装薄膜等工业化生产领域无法广泛应用。结合工业化生产及成本要求,笔者选取不同质量分数(0.04%~0.12%)的自制抗菌剂与PP粉料、复配添加剂混合,采用熔融挤出法,通过双螺杆挤出机、注塑机制备抗菌PP,着重考察抗菌剂不同添加量对抗菌PP光学、力学、热力学、老化和抗菌防霉抗病毒性能的影响,使制备的抗菌PP材料在一定程度上缩减材料用料成本的同时,保证材料的光学透过性,从而使制备的抗菌PP适用于包装行业工业化开发及应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP粉料:熔体流动速率(MFR)为8 g/10 min,中国石油化工集团有限公司茂名分公司;

银系抗菌剂(Ag@Ti-SiO₂):贵州省纳米材料工程中心;

三[2,4-二叔丁基苯基]亚磷酸酯(抗氧剂168)、四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂1010):工业级,北京极易化工有限公司;

硬脂酸钙:工业级,江山市艺天科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:SHJ-20,南京杰恩特机电有限公司;

注塑机:BT120-III,博创智能装备股份有限公司;

光电雾度仪:SGW-810,上海仪电有限公司;

万能拉伸试验机:WDW-5E,济南全力测试技术有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):EM-30 PLUS,北京欧波同光学技术有限公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:DSC-25,美国TA公司。

1.3 抗菌PP的制备

将自制Ag@Ti-SiO₂抗菌剂与复配添加剂(抗氧剂与硬脂酸钙)及PP粉料按照表1配方高搅混匀,经双螺杆挤出机熔融共混挤出、水冷、拉条、切粒,得到抗菌PP母粒。挤出机设置温度为145,170,180,190,190℃,熔融温度为190℃。选取质量分数分别为0%,0.04%,0.06%,0.08%,0.10%,0.12%制备抗菌PP,分别记作PP-A1,PP-A2,PP-A3,PP-A4,PP-A5,PP-A6。最后,按照不同检测工艺置于注塑机制备试验样条,分别用于抗菌、防霉、抗病毒、光学及力学性能测试。注塑机设置注塑温度200℃;分段注射压力3.8,3.3 MPa,对应注射速度33%,28%;注射时间1.8 s,保压时间35 s,冷却时间18 s。

表1 抗菌PP各组分质量分数

Tab. 1 Mass fraction of antibacterial PP components

Sample	Antibacterial agent	Antioxidant 168	Antioxidant 1010	Calcium stearate	PP powder
PP-A1	0.00	0.1	0.05	0.05	99.80
PP-A2	0.04	0.1	0.05	0.05	99.76
PP-A3	0.06	0.1	0.05	0.05	99.74
PP-A4	0.08	0.1	0.05	0.05	99.72
PP-A5	0.10	0.1	0.05	0.05	99.70
PP-A6	0.12	0.1	0.05	0.05	99.68

1.4 测试与表征

SEM表征:将PP注塑样条经液氮脆断后,对断面喷金120 s,然后利用SEM进行观察。

光学性能按GB/T 2410-2008测试,测试样品为102 mm×102 mm×2 mm板材。

拉伸强度按GB/T 1040.2-2006测试,测试速度为50 mm/min;弯曲弹性模量按GB/T 9341-2008测试,测试速度为50 mm/min;简支梁缺口冲击强度按GB/T 1043.1-2008测试。

DSC分析:测试温度为180℃,升(降)温速率均为20℃/min,以氮气为保护气,底座吹扫速率为240~260 mL/min,测试温度为180℃,气体流速为50 mL/min;测试氧化诱导期时则换成氧气气氛,其他参数不变。

抗菌性能委托广东微生物检测中心按GB/T 31402-2015进行检测,样片尺寸为50 mm×50 mm×2 mm,检测菌种为大肠杆菌。

防霉性能委托广东微生物检测中心按GB/T 24128-2009测试,测试菌种包括黑曲霉、球毛壳霉、宛氏拟青霉、绳状青霉、长枝木霉。霉菌生长情况和防霉等级的评估见表2。

表2 霉菌生长情况及防霉等级评估

Tab. 2 Mould growth and assessment of anti-mildew grade

Anti-mildew grade	Mould growth	Description
0	No growth	Material is resistant to mould corrosion
1	Initial growth	Material is partially resistant or generally not susceptible to mould erosion
2	Apparent growth and spore production	Materials are susceptible to mould erosion

抗病毒性能委托广东微生物检测中心按ISO 21702-2019测定,以抗病毒活性率和抗病毒活性值作为考察指标,样片尺寸为50 mm×50 mm×2 mm,检测病毒为甲流H1N1病毒。

2 结果与讨论

2.1 光学性能分析

图1为不同抗菌剂添加量的抗菌PP的光学性能。从图1可看出,与未添加抗菌剂的PP相比,当抗菌剂质量分数达到0.12%时,抗菌PP的透光率从84.43%下降至81.52%,下降了3.44%,雾度则从78.13%升高至81.67%,提高了4.53%。由于测试样品厚度为2 mm的板材,实际上其光学性能变化较小,并且当抗菌剂质量分数为0.08%时,透光率及雾

度趋势变化有所减缓。这是由于自制银系抗菌剂虽自身不透明,但具有较小粒径,可缩短光线行进路径阻碍、减少光通量损失,其次减小光线散射折射角度、增强前向散射,在一定程度上控制透光率与雾度损失,保证抗菌PP具有较好光学性能。

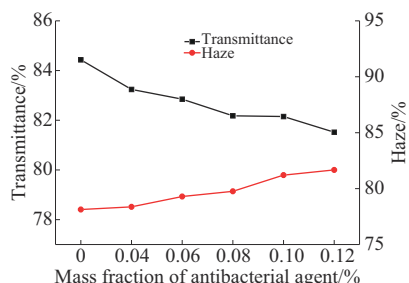


图1 不同抗菌剂添加量的抗菌PP的光学性能

Fig. 1 Optical properties of antibacterial PP with different addition amounts of antibacterial agent

2.2 力学性能分析

将制备的抗菌PP与未添加抗菌剂的空白对照组(PP-A1)进行力学性能比较,结果如图2所示。从图2可以看出,拉伸强度随抗菌剂添加量增大而逐渐增大,从初始23.89 MPa提高至26.71 MPa,增长幅度最高达到11.80%,而断裂伸长率基本持平。这可能是自制抗菌剂表面积大,表面能较高,与PP材料的相容性较高,分子间紧密结合,从而使抗菌PP的拉伸强度有所提升,而断裂伸长率也没有明显降低。

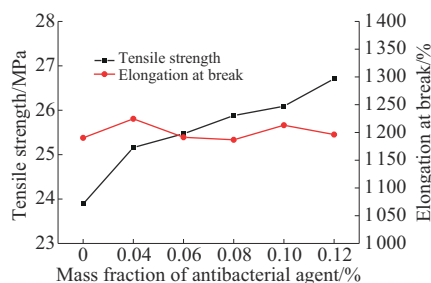


图2 不同抗菌剂添加量的抗菌PP的力学性能

Fig. 2 Mechanical properties of antibacterial PP with different addition amounts of antibacterial agent

2.3 熔融结晶性能分析

图3为不同抗菌剂添加量的抗菌PP的DSC熔融曲线与结晶曲线,表3为由DSC曲线得到的熔融温度和结晶温度数据。由图3和表3可看出,所有试样材料的熔融温度均在149℃附近,结晶起始温度在113℃附近,结晶峰值温度在107℃附近,这说明是否添加抗菌剂以及抗菌剂的添加量对PP材料的熔融结晶性能影响较小。

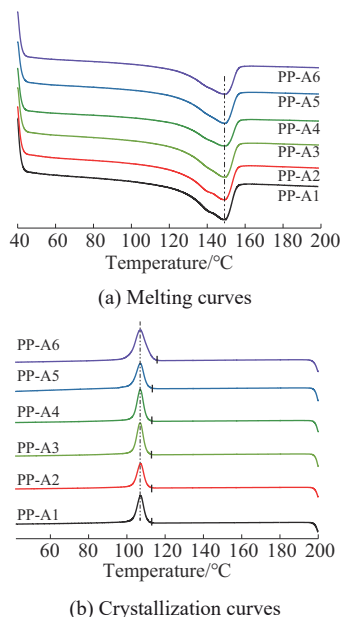


图3 不同抗菌剂添加量的抗菌PP的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of antibacterial PP with different addition amounts of antibacterial agent

表3 不同抗菌剂添加量的抗菌PP的熔融温度和结晶温度

Tab. 3 Melting and crystallization temperature of antibacterial PP with different addition amounts of antibacterial agent

Sports Event	PP-A1	PP-A2	PP-A3	PP-A4	PP-A5	PP-A6
Melting temperature/°C	149.21	149.82	149.06	149.38	149.38	149.07
Initial crystallization temperature/°C	112.73	112.94	112.48	113.49	113.79	114.78
Peak crystallization temperature/°C	107.23	107.13	106.58	107.05	106.91	107.02

2.4 老化性能分析

图4为不同抗菌剂添加量的抗菌PP的氧化诱导期。从图4可以看出,随抗菌剂添加量增大,抗菌PP的氧化诱导期逐渐延长,由初始的5.62 min延长至9.09 min,提高了61.74%,尤其在抗菌剂质量分数为0.1%处,抗菌PP的抗老化性能提升明显,而后提升变缓。这是因为通常情况下,PP树脂造粒过程需

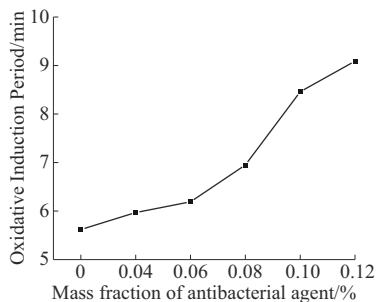


图4 不同抗菌剂添加量的抗菌PP的氧化诱导期

Fig. 4 Oxidation induction period of antibacterial PP with different addition amounts of antibacterial agent

要加入抗氧化剂提高抗老化性能,抗氧化剂的作用主要为清除PP在热或光作用下生成的自由基,阻断自由基在PP内部引发链式反应和降解交联。抗菌剂也有一定的自由基捕获能力,可辅助提高基体树脂的抗老化能力,延长氧化诱导期。

2.5 微观形貌分析

图5为不同抗菌剂添加量的抗菌PP的断面SEM图。从图5可清晰地看出,抗菌剂在PP基体表面呈现高度的分散且融合在基体中,无团聚大颗粒产生,即使逐步增大抗菌剂添加量,也未出现团聚的颗粒,实现抗菌剂在PP基体中均匀分布。这可能是自制抗菌剂的不熔融性充当异相成核位点,对基体树脂结晶具有促进作用,导致抗菌剂与PP粉料之间的间隙较小,在形成良好分布混合的同时减少了材料缺陷。结合各项性能分析可以发现,自制的抗菌剂对抗菌PP的光学性能、熔融结晶性能和韧性影响较小,且同时能提升抗菌PP的拉伸强度和抗老化性能。

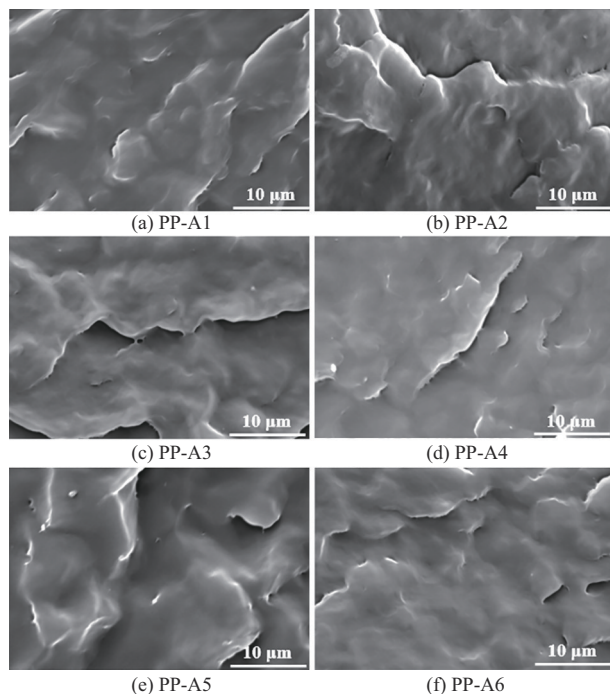


图5 不同抗菌剂添加量的抗菌PP的断面SEM图

Fig. 5 SEM of antibacterial PP fracture section with different addition amounts of antibacterial agent

2.6 抗菌防霉抗病毒性能评价

表4列出不同抗菌剂添加量的抗菌PP的抗菌防霉抗病毒性能。抗菌性能是检测抗菌PP的重要指标,如表4所示,随抗菌剂添加量增大,抗菌PP对大肠杆菌的抗菌率和抗菌性能值逐渐增大,检测结

表4 不同抗菌剂添加量的抗菌PP的抗菌防霉抗病毒性能
Tab. 4 Antibacterial, anti-mildew and antiviral properties of antibacterial PP with different addition amounts of antibacterial agent

Sample	Antibacterial properties		Anti-mildew grade	Antiviral properties	
	Antibacterial rate/%	Antibacterial performance value		Antiviral rate/%	Antiviral activity value
PP-A1	7.69	0.03	2	0	0
PP-A2	71.79	0.58	1	9.6	0.1
PP-A3	81.82	1.23	0	15.1	0.1
PP-A4	90.24	2.06	0	34.8	0.2
PP-A5	99.81	2.73	0	75.2	0.4
PP-A6	99.95	4.33	0	76.9	0.4

果表明,当抗菌剂质量分数为0.08%时,抗菌率大于90%,已具备抗菌作用,而当抗菌剂质量分数为0.1%时,抗菌率高达99.81%,抗菌性能值为2.73,达到强抗菌作用的标准。与大部分银系抗菌剂一样^[13,16-18],银的抗菌作用主要体现在,利用配位能力不饱和的 Ag^+ 与菌体表面的N/O作用,依靠库伦引力牢牢吸附在带有负电荷的细胞壁上,进而穿透细胞壁进入细胞内,与细胞体内的一SH基结合,造成细菌中的蛋白质凝固,阻断腺嘌呤核苷三磷酸(ATP)的生产。 Ag^+ 氧化活化的 H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$ 及活性氧自由基(ROS)破坏细菌的DNA复制和合成酶的活性,使菌体细胞失去增殖与分裂的能力而死亡^[8,17-18]。在抗菌PP防霉性能方面,当抗菌剂质量分数达到0.06%后,其防霉等级均为0级,表明霉菌在含有质量分数0.06%以上抗菌剂的抗菌PP上没有生长,材料可抗霉菌腐蚀。结合抗菌率实验结果及工业化生产,抗菌剂适宜添加的质量分数为0.1%。将抗菌剂应用于抗病毒测试,实验结果表明,PP-A5的抗病毒率可达到75.2%、抗病毒活性值为0.4,说明该材料也具有一定的抗病毒性能。

3 结论

利用熔融共混法将自制抗菌剂与PP树脂共混制得不同抗菌剂添加量的抗菌PP材料,并对其光学、力学、熔融结晶及老化性能和微观形貌、抗菌防霉抗病毒性能进行测试与分析,得到以下结论。

(1)在抗菌剂质量分数为0.1%时,抗菌PP整体性能最好,抗菌剂均匀分布于PP基体中,对光学、熔融结晶和韧性影响较小,并且能提高PP的拉伸强度和抗老化性能。

(2)抗菌性能测试中,抗菌PP表现出较高的抗菌防霉性能,对大肠杆菌抗菌率为99.81%,防霉等级可达0级,且表现出一定的抗病毒性能,抗甲流

H1N1病毒率为75.2%。

(3)制备的抗菌PP材料具有较好的抗菌、防霉、抗病毒功能,为其在后续医用医疗、农业、食品包装制品等方面的开发及工业化应用奠定实验基础,且具有极大开发价值及产业化发展前景。

参考文献

- [1] MEHTA K, KUMAR V, RAI B, et al. Development of cost effective, breathable & biocompatible nanosilver impregnated, acrylic acidgrafted non-woven polypropylene (NWPP) wound dressing material with long lasting antimicrobial efficacy[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(5):1-15.
- [2] ZHANG G, LI Y K, KE Q N, et al. Preparation of Rechargeable antibacterial polypropylene/N-halamine materials based on melt blending and surface segregation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(40):47 531-47 540.
- [3] JIANG S, WANG W, DING Y H, et al. Preparation and characterization of antibacterial microporous membranes fabricated by poly (AMS-co-DMAEMA) grafted polypropylene via melt-stretching method[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29(3):390-394.
- [4] SKVORTSOVA A, KOCIANOVA A, GUSELNIKOVA O, et al. Self-activated antibacterial MOF-based coating on medically relevant polypropylene[J]. Applied Surface Science, 2023, 623. DOI:10.1016/j.apsusc.2023.157048.
- [5] MIKI R, YAMAKI T, UCHIDA M, et al. Hydrogen peroxide-responsive micellar transition from spherical to worm-like in cetyltrimethylammonium bromide/3-fluorophenylboronic acid/fructose system[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 650. DOI:10.1016/j.colsurfa.2022.129418.
- [6] FENG Y. Nanomaterial antibacterial technology in the design of antibacterial fabrics for sports clothing[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2021. DOI:10.1155/2021/1837729.
- [7] GAO Y C, WANG J, LIU X Y, et al. Fabrication of durable and non-leaching triclosan-based antibacterial polypropylene [J]. European Polymer Journal, 2023, 187. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.111892.
- [8] 龙思宇,曾舒,钟安澜,等.抗菌聚丙烯的制备及应用研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(10):186-191.
LONG Siyu, ZENG Shu, ZHONG Anlan, et al. Research progress in preparation and application of antimicrobial polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10):186-191.
- [9] 陈卓,崔科洋,张文宇,等.熔体静电纺丝制备抗菌聚丙烯纤维及其性能研究[J]. 材料导报, 2023, 37(S1):516-521.
CHEN Zhuo, CUI Keyang, ZHANG Wenyu, et al. Fabrication of antibacterial polypropylene fibers by melt electrospinning and its properties[J]. Materials Reports, 2023, 37(S1):516-521.
- [10] LI Q S, HE W H, FAN Z Z, et al. Preparation and Performance of

- ultra-fine polypropylene antibacterial fibers via melt electrospinning[J]. *Polymers*, 2020, 12(3). DOI:10.3390/polym12030606.
- [11] SHIN H, KIM S W, KIM J, et al. Preparation of 3-pentadecylphenol-modified cellulose nanocrystal and its application as a filler to polypropylene nanocomposites having improved antibacterial and mechanical properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 139(13). DOI:10.1002/app.51848.
- [12] VOZNESENSKY E F, TIMOSHINA Y A, KARIMULLIN I I, et al. Plasma methods for preparation of the substrate and fixing the nanoparticles in the obtaining of disposable antibacterial synthetic materials[J]. *Materials Letters*, 2021, 308. DOI: 10.1016/j.matlet.2021.131193.
- [13] 胡定军, 刘朝军, 章浩荣. 聚丙烯单原子铜抗菌纤维的制备及其性能[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(5):51–55.
HU Dingjun, LIU Chaojun, ZHANG Haorong. Preparation and properties of polypropylene/single copper atoms antibacterial fiber [J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(5):51–55.
- [14] 王晶, 谢诗琪, 牛慧. 抗菌聚丙烯的制备及其抗菌性能[J]. *合成树脂及塑料*, 2021, 38(2):1–5.
WANG Jing, XIE Shiqi, NIU Hui. Preparation and antibacterial properties of antibacterial polypropylene[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2021, 38(2):1–5.
- [15] Hasan M T, Gonzalez R, Chipara M, et al. Antibacterial activities of centrifugally spun polyethylene oxide/silver composite nanofibers[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(6):2 327–2 338.
- [16] Mourad R M, Darwesh O M, Abdel-Hakim A. Enhancing physico-mechanical and antibacterial properties of natural rubber using synthesized Ag-SiO₂ nanoparticles[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.063.
- [17] CHEN J, FAN L, YANG C, et al. Facile synthesis of Ag nanoparticles-loaded chitosan antibacterial nanocomposite and its application in polypropylene[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 161:1 286–1 295.
- [18] 姜兴茂, 刘奇, 郭琳. 二氧化硅包覆银铜纳米颗粒的结构及其抗菌性能[J]. *纺织学报*, 2020, 41(11):102–108.
JIANG Xingmao, LIU Qi, GUO Lin. Microstructure and antibacterial properties of silver-copper nanoparticles coated with silica [J]. *Chinese Journal of Textile Science*, 2020, 41(11):102–108.