



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103212720 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201310112842. 1

(22) 申请日 2013. 04. 02

(73) 专利权人 环保化工科技有限公司

地址 中国香港新界葵涌永业街 14-20 号华
荣工业大厦十一楼 A

(72) 发明人 张骅 李学恩 郭振华 郭艳华

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

B22F 9/24(2006. 01)

G23C 18/44(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102532553 A, 2012. 07. 04,

CN 102532553 A, 2012. 07. 04,

CN 1698954 A, 2005. 11. 23,

CN 101710497 A, 2010. 05. 19,

CN 102950282 A, 2013. 03. 06,

WO 2008013198 A1, 2008. 01. 31,

KR 20080035315 A, 2008. 04. 23,

审查员 黄川

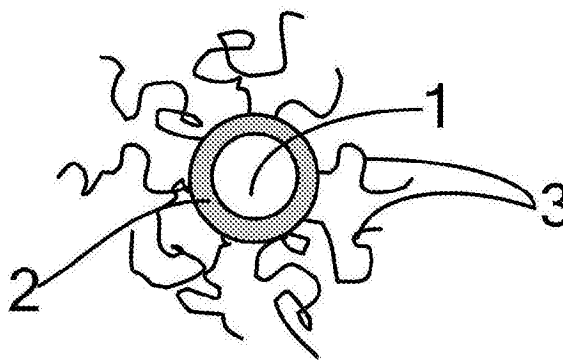
权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

一种纳米银分散液及其制备方法, 以及一种
纳米银抑菌涂层的制备方法

(57) 摘要

本发明实施例公开了一种纳米银分散液的制
备方法, 包括: 在纯水或去离子水中加入增稠剂
和分散剂, 再将可溶性银盐溶解于上述所得溶液
中, 得到银盐溶液; 在搅拌下, 向所得银盐溶液
中先加入银的络合剂再加入还原剂或直接加入银
的络合还原剂, 在室温~ 90℃条件下反应至少 12 小
时, 使银盐溶液中的银离子还原成金属银, 得到纳
米银分散液, 所述银的络合剂和银的络合还原剂
可以和纳米银粒子表面形成化学键合, 并保留具
有交联作用的官能团。本发明相应提供了该方法
制得的纳米银分散液。本发明制备方法工艺简单,
制得的纳米银分散液稳定性好, 纳米银颗粒均匀,
应用方便, 纳米银与底材的结合力强。另, 本发明
还提供了一种纳米银抑菌涂层的制备方法。



1. 一种纳米银分散液的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

在纯水或去离子水中加入增稠剂和分散剂,得到混合溶液,再将可溶性银盐溶解于上述所得混合溶液中,得到金属银质量浓度为 0.01%~5%的银盐溶液;

在搅拌下,向所得银盐溶液中先加入银的络合剂再加入还原剂或直接加入银的络合还原剂,在室温~90℃条件下反应至少 12 小时,使所述银盐溶液中的银离子还原成金属银,得到纳米银分散液;

所述银的络合剂为将一种或多种银的络合剂前体采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,或者所述银的络合剂为将一种或多种所述银的络合剂前体与一种或多种掺杂剂混合后采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,所述银的络合剂前体选自 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三异丙基氧基硅烷、3-哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]正丁胺、N-[3-(三乙氧基硅基)丙基]正丁胺、N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和 N-(正丁基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷;

所述银的络合还原剂为将一种或多种银的络合还原剂前体采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,或者为将一种或多种银的络合还原剂前体与一种或多种掺杂剂混合后采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,所述银的络合还原剂前体选自 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷和 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷;

所述银的络合剂和银的络合还原剂可以和所得纳米银分散液中的纳米银粒子表面形成化学键合,并保留具有交联作用的官能团。

2. 如权利要求 1 所述的纳米银分散液的制备方法,其特征在于,在加入所述银的络合剂或银的络合还原剂之前,还包括在所述银盐溶液中加入颗粒粒径为 1~200nm 的种子纳米粒子,并将所述种子纳米粒子采用超声波震荡、胶体磨或分散机均匀分散在所述银盐溶液中。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的纳米银分散液的制备方法,其特征在于,其中,所述银的络合剂与所述可溶性银盐的摩尔比为 2~8:1,所述银的络合还原剂与所述可溶性银盐的摩尔比为 2~8:1。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的纳米银分散液的制备方法,其特征在于,所述可溶性银盐为硝酸银或柠檬酸银。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的纳米银分散液的制备方法,其特征在于,所述掺杂剂选自硅酸四乙酯,硅酸四甲酯,甲基三甲氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,乙基三甲氧基硅烷,乙基三甲乙氧基硅烷,正丁基三甲氧基硅烷,正丁基三乙氧基硅烷,正辛基三乙氧基硅烷,月桂基三乙氧基硅烷,甲基三乙酰氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,甲基三丁酮肟基硅烷,四丁酮肟基硅烷,二苯基二甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,巯丙基三甲氧基硅烷,3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷,3-(甲基丙烯酰氧)丙基三乙氧基硅烷, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷, γ -缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷,2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷,三乙氧基-1H,1H,2H,2H-十三氟-N-辛基硅烷,十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷和 4-甲基(全氟己基乙基)丙基三甲氧基硅烷。

6. 如权利要求 1 或 2 所述方法制备得到的纳米银分散液。

7. 如权利要求 3 所述方法制备得到的纳米银分散液。

8. 如权利要求 4 所述方法制备得到的纳米银分散液。

9. 如权利要求 5 所述方法制备得到的纳米银分散液。

10. 一种纳米银抑菌涂层的制备方法,其特征在在于,包括:

在纯水或去离子水中加入增稠剂和分散剂,得到混合溶液,再将可溶性银盐溶解于所得混合溶液中,得到金属银质量浓度为 0.01%~5%的银盐溶液;

在搅拌下,向所述银盐溶液中先加入银的络合剂再加入还原剂或直接加入银的络合还原剂,在室温~90℃条件下反应至少 12 小时,使所述银盐溶液中的银离子还原成金属银,得到纳米银分散液;所述银的络合剂和银的络合还原剂可以和所得纳米银分散液中的纳米银粒子表面形成化学键合,并保留具有交联作用的官能团;

所述银的络合剂为将一种或多种银的络合剂前体采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,或者所述银的络合剂为将一种或多种所述银的络合剂前体与一种或多种掺杂剂混合后采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,所述银的络合剂前体选自 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三异丙基氧基硅烷、3-哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]正丁胺、N-[3-(三乙氧基硅基)丙基]正丁胺、N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和 N-(正丁基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷;

所述银的络合还原剂为将一种或多种银的络合还原剂前体采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,或者为将一种或多种银的络合还原剂前体与一种或多种掺杂剂混合后采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,所述银的络合还原剂前体选自 N-(2-氨基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷和 N-(2-氨基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷;

将底材浸泡于所述纳米银分散液中 1~2 小时后取出,烘干或将所述纳米银分散液直接均匀涂布在底材上,烘干,得到纳米银抑菌涂层。

一种纳米银分散液及其制备方法,以及一种纳米银抑菌涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料领域,尤其涉及一种纳米银分散液及其制备方法,以及一种纳米银抑菌涂层的制备方法。

背景技术

[0002] 纳米银作为一种能够有效杀菌及抑菌的物质,其制备、工艺、功效和性能的研究开发,在各类科技期刊和各国专利中已经有很多报道。大部分报道的制备纳米银的工艺,是沿用传统的方法,即将含有银氨离子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ 的溶液,用醛、酮、肼、硼氢化钠等还原剂进行还原,并在原位自沉积为纳米尺寸的银颗粒。

[0003] 中国专利 200810070592 公开了“一种纳米银抗菌溶液及其制备方法”,其特征是在含有 $0.01 \sim 0.1 \text{mol} / \text{L}$ 的纳米金属银粒子及羟甲基壳聚糖的去离子水溶液中,加入 2 倍银离子摩尔浓度的水合肼还原剂,搅拌反应即可得到含有纳米金属银粒子和羟甲基壳聚糖的纳米银抗菌溶液,制得的纳米金属银粒子的粒径为 $3 \sim 80 \text{nm}$ 。

[0004] 上述这些制备纳米银的传统工艺,普遍存在下列问题:(1)难以控制纳米银粒子尺寸及其平均分布;(2)在较高浓度时,无法避免纳米银颗粒团聚,从而缩短可存放时间;(3)在工业或民用的应用中,当纳米银涂布于底材(例如纺织物,金属,陶瓷等)时,由于其本身和底材并没有亲和力,需要添加额外的交联剂,这些交联剂会部分或全部覆盖银的表面,降低银在表面的浓度,影响纳米银的抗菌杀菌效果。

[0005] 由传统方法制得的银颗粒的粒径通常在几个纳米到几百纳米,这些银粒子具有很大的比表面积,在存放过程中容易自发地聚集成较大的颗粒。为了减缓这种自聚,通常会在纳米银分散液中添加一些稳定剂,例如增加溶液粘度的物质,或者是表面活性剂或特种高分子聚合物;前者可以减缓颗粒移动的速度,降低颗粒之间碰撞自聚的机会;后者能够吸附于纳米银颗粒的表面,使颗粒表面易于润湿,并增加表面的带电电荷,使得颗粒之间因同性静电相斥而难以胶结。而这些额外添加的试剂,无论是通过物理混合,还是和纳米银形成络合物的方法,通常只有单一的稳定纳米分散液的功能,不能解决在应用时,纳米银本身和底材没有结合力的问题。

发明内容

[0006] 为了克服以上现有技术的缺陷,本发明实施例提供一种纳米银分散液及其制备方法,该制备方法工艺简单,制备得到的纳米银分散液稳定性好,纳米银颗粒均匀,应用方便,纳米银与底材的结合力强,本发明实施例还提供一种纳米银抑菌涂层的制备方法。

[0007] 本发明实施例提供了一种纳米银分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 在纯水或去离子水中加入增稠剂和分散剂,得到混合溶液,再将可溶性银盐溶解于上述所得混合溶液中,得到金属银质量浓度为 $0.01\% \sim 5\%$ 的银盐溶液;

[0009] 在搅拌下,向所得银盐溶液中先加入银的络合剂再加入还原剂或直接加入银的络

合还原剂,在室温~90℃条件下反应至少12小时,使所述银盐溶液中的银离子还原成金属银,得到纳米银分散液;

[0010] 所述银的络合剂和银的络合还原剂可以和所得纳米银分散液中的纳米银粒子表面形成化学键合,并保留具有交联作用的官能团。

[0011] 优选地,在加入所述银的络合剂或银的络合还原剂之前,还包括在所述银盐溶液中加入颗粒粒径为1~200nm的种子纳米粒子,并将所述种子纳米粒子采用超声波震荡、胶体磨或分散机均匀分散在所述银盐溶液中。

[0012] 优选地,种子纳米粒子在溶液体系中的质量浓度为0.01~10%。

[0013] 所述种子纳米粒子可以为具有不同的粒径、形貌和化学组成的粒子。所述种子纳米粒子可以是但不限于是以下化合物的任何一种,或者任何两种或以上的混合物:纳米氧化物(如二氧化硅,二氧化钛,氧化锌,二氧化锆),纳米硫化物(如硫化镉,硫化锌),纳米碳酸盐(如碳酸钙),纳米硅酸盐(如 Polyhedral Oligometric silsesquioxanes),纳米磷酸盐,纳米磁性材料(如铁纳米粒子, $\text{Cr}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , LiMn_2O_4),合金纳米粒子(如 Fe-Co/Fe-Ni/Co-Ni/Fe-Co-Ni),过渡金属(Fe, Co, Ni)-类金属(B, P)纳米粒子,纳米金属粒子。

[0014] 加入种子纳米粒子作为种子后,银离子在还原成金属银的过程中将沉积在种子纳米粒子的表面,从而形成具有核壳结构的纳米银颗粒,其中,“核”是种子纳米粒子,“壳”是金属银,由此制备纳米银分散液,不仅可以通过添加不同粒径或形貌的种子纳米粒子,较容易地调控最终纳米银的粒子尺寸和形状,还可以通过改变种子纳米粒子的化学组成来调节纳米银粒子的某些理化性能,例如增强硬度、赋予纳米银以一定的磁性、改进纳米银的亲水或疏水性等;并且,具有这样结构的纳米银,其原料成本较之100%纯银纳米颗粒大大地降低。

[0015] 优选地,包含种子纳米粒子的纳米银颗粒的粒径为5~200nm。

[0016] 优选地,银的络合剂与可溶性银盐的摩尔比为2~8:1,银的络合还原剂与可溶性银盐的摩尔比为2~8:1。

[0017] 优选地,所述可溶性银盐为硝酸银或柠檬酸银。

[0018] 优选地,所述银的络合剂为将一种或多种银的络合剂前体采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,所述银的络合剂前体选自3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三异丙基氧基硅烷、3-哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]正丁胺、N-[3-(三乙氧基硅基)丙基]正丁胺、N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和N-(正丁基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0019] 优选地,所述银的络合剂为将一种或多种银的络合剂前体与一种或多种掺杂剂混合后采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,所述银的络合剂前体选自3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三异丙基氧基硅烷、3-哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]正丁胺、N-[3-(三乙氧基硅基)丙基]正丁胺、N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和N-(正丁基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷;所述掺杂剂选自硅酸四乙酯,硅酸四甲酯,甲基三甲氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,乙基三甲氧基硅烷,乙基三甲乙氧基硅烷,正丁基三甲氧基硅烷,正丁基三乙氧基硅烷,正辛基三乙氧基硅烷,月桂基三乙氧基硅烷,甲基三乙酰氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,甲基三丁酮肟

基硅烷, 四丁酮肟基硅烷, 二苯基二甲氧基硅烷, 苯基三甲氧基硅烷, 巯丙基三甲氧基硅烷, 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷, 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三乙氧基硅烷, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷, γ -缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷, 2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷, 三乙氧基-1H, 1H, 2H, 2H-十三氟-N-辛基硅烷, 十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷和 4-甲基(全氟己基乙基)丙基三甲氧基硅烷。

[0020] 所述掺杂剂起到增强银的络合剂的交联性能、改善其亲水或疏水性能等作用。

[0021] 具体地, 所述溶胶-凝胶法制备银的络合剂的方法为: 在搅拌下, 将化学计量过量一倍的蒸馏水滴加到银的络合剂前驱体或银的络合剂前体与掺杂剂形成的混合物中, 引导水解反应的发生, 蒸馏水全部加完后继续搅拌 3~60min, 得到澄清溶液, 即得到银的络合剂。也可以用酸, 如硝酸、硫酸、盐酸、醋酸等, 调节蒸馏水的 pH 值为 1~5, 以促进水解反应的进行; 此外, 还可以添加醇类溶剂以增强银的络合剂前体或者掺杂剂在水中的溶解度。

[0022] 本发明对所述还原剂不作特殊限定, 现有常规使用的还原剂均可。可以为含醛基化合物(甲醛、葡萄糖、甲酸或甲酸酯)、肼类化合物(苯肼、水合肼、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷或 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷)、硼氢化钠、氢化锂铝、果糖、苯酚和苯胺中的一种或多种。

[0023] 优选地, 所述银的络合还原剂为将一种或多种银的络合还原剂前体采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物, 所述银的络合还原剂前体选自 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷和 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷。

[0024] 优选地, 所述银的络合还原剂为将一种或多种所述银的络合还原剂前体与一种或多种掺杂剂混合后采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物, 所述银的络合还原剂前驱体选自 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷和 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷; 所述掺杂剂选自硅酸四乙酯, 硅酸四甲酯, 甲基三甲氧基硅烷, 甲基三乙氧基硅烷, 乙基三甲氧基硅烷, 乙基三甲乙氧基硅烷, 正丁基三甲氧基硅烷, 正丁基三乙氧基硅烷, 正辛基三乙氧基硅烷, 月桂基三乙氧基硅烷, 甲基三乙酰氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 甲基三丁酮肟基硅烷, 四丁酮肟基硅烷, 二苯基二甲氧基硅烷, 苯基三甲氧基硅烷, 巯丙基三甲氧基硅烷, 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷, 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三乙氧基硅烷, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷, γ -缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷, 2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷, 三乙氧基-1H, 1H, 2H, 2H-十三氟-N-辛基硅烷, 十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷和 4-甲基(全氟己基乙基)丙基三甲氧基硅烷。

[0025] 所述掺杂剂起到增强银的络合还原剂的交联性能、改善其亲水或疏水性能等作用。

[0026] 具体地, 所述溶胶-凝胶法制备银的络合还原剂的方法为: 在搅拌下, 将化学计量过量一倍的蒸馏水滴加到银的络合还原剂前驱体或银的络合还原剂前驱体与掺杂剂形成的混合物中, 致使水解反应发生, 蒸馏水全部加完后继续搅拌 3~60min, 得到澄清溶液, 即得到银的络合还原剂。也可以用酸, 如硝酸、硫酸、盐酸、醋酸等, 调节蒸馏水的 pH 值为 1~5, 以促进水解反应的进行; 此外, 还可以添加醇类溶剂以增强银的络合还原剂前体或者掺杂剂在水中的溶解度。

[0027] 上述银的络合剂或银的络合还原剂能够和银离子 (Ag^+) 形成络合物, 并在银离子还原成金属银后, 和银的表面形成牢固的化学键合, 使金属银表面带有带电的官能团, 使其

在溶液中因位阻及静电相斥的原理而互相排斥,从而可以防止纳米银颗粒在储存过程中胶结成较大的粒子,成为热力学稳定的分散体系;另一方面,这些络合剂或络合还原剂官能团还有交联作用,在应用时,能够将纳米银颗粒牢固地结合在不同底材上,而无需另外添加交联剂。

[0028] 如果先添加银的络合剂,再添加还原剂,则银离子会先和络合剂反应并转化成银的络合物离子,银的络合物离子再与还原剂进行还原反应还原成金属银,并自沉积(未添加种子纳米粒子)或者沉积在种子纳米粒子上(添加种子纳米粒子)。如果直接添加的是银的络合还原剂,则银离子会首先和该试剂形成银的络合物离子,然后由该络合还原剂将银的络合物离子,还原成金属银,并自沉积(未添加种子纳米粒子)或者沉积在种子纳米粒子上(添加种子纳米粒子)。上述所有反应可以在室温~90℃下进行至少12小时,为使反应完全,最长则需要14天。

[0029] 助剂的加入能使银盐溶液或者银盐和种子纳米粒子的混合物处于高度分散稳定的状态,从而使后续制备得到的纳米银分散液的稳定性更高,更好地防止纳米银颗粒发生自聚现象。

[0030] 所述增稠剂可以为羟乙基纤维素,聚乙烯醇或者聚丙烯酸钠。优选为羟乙基纤维素。

[0031] 所述分散剂可以为产品型号分别为BYK380N, SP762,或者RB-1181的分散剂。优选为BYK380N。

[0032] 优选地,在混合溶液中,增稠剂和分散剂的质量浓度分别均为0.01~1.5%。

[0033] 第二方面,本发明提供了一种由上述制备方法制备得到的纳米银分散液。该纳米银分散液可应用于金属、玻璃、纤维、塑料等底材上,进行抗菌杀菌。

[0034] 第三方面,本发明还提供了一种纳米银抑菌涂层的制备方法,包括:

[0035] 在纯水或去离子水中加入增稠剂和分散剂,得到混合溶液,再将可溶性银盐溶解于所得混合溶液中,得到金属银质量浓度为0.01%~5%的银盐溶液;

[0036] 在搅拌下,向所述银盐溶液中先加入银的络合剂再加入还原剂或直接加入银的络合还原剂,在室温~90℃条件下反应至少12小时,使所述银盐溶液中的银离子还原成金属银,得到纳米银分散液,所述银的络合剂和银的络合还原剂可以和所得纳米银分散液中的纳米银粒子表面形成化学键合,并保留具有交联作用的官能团;

[0037] 将所述底材浸泡于所述纳米银分散液中1~2小时后取出,烘干或将所述纳米银分散液直接均匀涂布在所述底材上,烘干,得到纳米银抑菌涂层。

[0038] 优选地,所述可溶性银盐为硝酸银或柠檬酸银。

[0039] 优选地,所述银的络合剂为将一种或多种银的络合剂前驱体采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,所述银的络合剂前驱体选自3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三异丙基氧基硅烷、3-哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]正丁胺、N-[3-(三乙氧基硅基)丙基]正丁胺、N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和N-(正丁基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷。

[0040] 优选地,所述银的络合剂为将一种或多种银的络合剂前体与一种或多种掺杂剂混合后采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,所述银的络合剂前体选自3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三异丙基氧基硅烷、3-哌嗪基丙基甲

基二甲氧基硅烷、N-[3-(三甲氧基硅基)丙基]正丁胺、N-[3-(三乙氧基硅基)丙基]正丁胺、N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和N-(正丁基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷;所述掺杂剂选自硅酸四乙酯,硅酸四甲酯,甲基三甲氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,乙基三甲氧基硅烷,乙基三甲乙氧基硅烷,正丁基三甲氧基硅烷,正丁基三乙氧基硅烷,正辛基三乙氧基硅烷,月桂基三乙氧基硅烷,甲基三乙酰氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,甲基三丁酮肟基硅烷,四丁酮肟基硅烷,二苯基二甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,巯丙基三甲氧基硅烷,3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷,3-(甲基丙烯酰氧)丙基三乙氧基硅烷, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷, γ -缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷,2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷,三乙氧基-1H,1H,2H,2H-十三氟-N-辛基硅烷,十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷和4-甲基(全氟己基乙基)丙基三甲氧基硅烷。

[0041] 所述掺杂剂起到增强银的络合剂的交联性能、改善其亲水或疏水性能等作用。

[0042] 具体地,所述溶胶-凝胶法制备银的络合剂的方法为:在搅拌下,将化学计量过量一倍的蒸馏水滴加到银的络合剂前驱体或银的络合剂前体与掺杂剂形成的混合物中,引导水解反应的发生,蒸馏水全部加完后继续搅拌3~60min,得到澄清溶液,即得到银的络合剂。也可以用酸,如硝酸、硫酸、盐酸、醋酸等,调节蒸馏水的pH值为1~5,以促进水解反应的进行;此外,还可以添加醇类溶剂以增强银的络合剂前体或者掺杂剂在水中的溶解度。

[0043] 本发明对所述还原剂不作特殊限定,现有常规使用的还原剂均可。可以为含醛基化合物(甲醛、葡萄糖、甲酸或甲酸酯)、肼类化合物(苯肼、水合肼、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷或N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷)、硼氢化钠、氢化锂铝、果糖、苯酚和苯胺中的一种或多种。

[0044] 优选地,所述银的络合还原剂为将一种或多种银的络合还原剂前体采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,所述银的络合还原剂前体选自N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷和N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷。

[0045] 优选地,所述银的络合还原剂为将一种或多种所述银的络合还原剂前体与一种或多种掺杂剂混合后采用溶胶-凝胶的方法制备得到的水解产物,所述银的络合还原剂前体选自N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷和N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷;所述掺杂剂选自硅酸四乙酯,硅酸四甲酯,甲基三甲氧基硅烷,甲基三乙氧基硅烷,乙基三甲氧基硅烷,乙基三甲乙氧基硅烷,正丁基三甲氧基硅烷,正丁基三乙氧基硅烷,正辛基三乙氧基硅烷,月桂基三乙氧基硅烷,甲基三乙酰氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,甲基三丁酮肟基硅烷,四丁酮肟基硅烷,二苯基二甲氧基硅烷,苯基三甲氧基硅烷,巯丙基三甲氧基硅烷,3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷,3-(甲基丙烯酰氧)丙基三乙氧基硅烷, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷, γ -缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷,2-(3,4-环氧环己烷基)乙基三乙氧基硅烷,三乙氧基-1H,1H,2H,2H-十三氟-N-辛基硅烷,十二氟庚基丙基三甲氧基硅烷和4-甲基(全氟己基乙基)丙基三甲氧基硅烷。

[0046] 所述掺杂剂起到增强银的络合还原剂的交联性能、改善其亲水或疏水性能等作用。

[0047] 具体地,所述溶胶-凝胶法制备银的络合还原剂的方法为:在搅拌下,将化学计量过量一倍的蒸馏水滴加到银的络合还原剂前驱体或银的络合还原剂前驱体与掺杂剂形成的混合物中,致使水解反应发生,蒸馏水全部加完后继续搅拌3~60min,得到澄清溶液,即

得到银的络合还原剂。也可以用酸,如硝酸、硫酸、盐酸、醋酸等,调节蒸馏水的 pH 值为 1 ~ 5,以促进水解反应的进行;此外,还可以添加醇类溶剂以增强银的络合还原剂前体或者掺杂剂在水中的溶解度。

[0048] 所述增稠剂可以为羟乙基纤维素,聚乙烯醇或者聚丙烯酸钠。优选为羟乙基纤维素。

[0049] 所述分散剂可以为产品型号分别为 BYK380N, SP762, 或者 RB-1181 的分散剂。优选为 BYK380N。

[0050] 所述涂布的具体方式包括喷涂、旋涂和刷涂。

[0051] 根据实际需要,可以将纳米银分散液与添加剂混合后,再均匀涂布在所述底材上,烘干,得到纳米银抑菌涂层。其中,添加剂的加入量可根据实际需要确定,本发明不作特殊限定。所述添加剂可以是纳米涂料。所述纳米涂料可从市场直接购得,例如商品号为 RamChem HC26 的纳米涂料。

[0052] 所述底材包括各种金属,金属氧化物,玻璃,陶瓷,高聚物,天然纤维及其纺织品,如棉、麻、丝,以及合成纤维及其纺织品等。

[0053] 由于各种底材的性质存在差异,因此浸泡温度、时间、以及添加剂的种类、添加量均可根据实际情况选定,本发明不作特殊限制。

[0054] 本发明提供的纳米银抑菌涂层的制备方法,络合剂或络合还原剂通过络合反应与纳米银粒子表面形成化学键合,且络合剂或络合还原剂具有交联作用的官能团能与底材间发生化学键合作用,从而使纳米银紧密结合在底材上。

[0055] 本发明第三方面提供的纳米银抑菌涂层的制备方法,制得的纳米银抑菌涂层在底材表面分布均匀,纳米银与底材的结合力强。

[0056] 实施本发明实施例,具有如下有益效果:

[0057] (1) 本发明方法制备得到的纳米银分散液稳定性好,纳米银颗粒均匀,应用方便,能牢固地结合在不同底材上,无需另外添加交联剂;

[0058] (2) 本发明制备方法通过添加种子纳米粒子,能较好地控制纳米银颗粒的尺寸和形状,还能降低纳米银分散液的制备成本;还能根据需要,通过改变种子纳米粒子的化学组成来调节纳米银粒子的某些理化性能,例如增强硬度、赋予纳米银一定的磁性、改进纳米银的亲水或疏水性等;

[0059] (3) 本发明提供的纳米银分散液的制备方法,工艺简单,易操作;

[0060] (4) 本发明提供的纳米银抑菌涂层的制备方法,制得的纳米银抑菌涂层在底材表面分布均匀,纳米银与底材的结合力强。

附图说明

[0061] 图 1 是本发明实施例三提供的纳米银分散液中纳米银颗粒的示意图。

具体实施方式

[0062] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他

实施例,都属于本发明保护的范围。

[0063] 实施例一

[0064] 一种纳米银分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0065] (1)将 1.185 克质量浓度为 3% 的羟乙基纤维素水溶液与 19 克蒸馏水混合均匀,再加入 0.095 克的分散剂(牌号:BYK380N,先稀释成质量浓度为 50% 的水溶液);

[0066] (2)往上述溶液中加入 1 克硝酸银,搅拌直至固体硝酸银全部溶解,得到硝酸银溶液;

[0067] (3)在搅拌下,往 1.621 克氨丙基三甲氧基硅烷中滴加 0.489 克蒸馏水,获得总量为 2.11 克的水解产物;

[0068] (4)在高速搅拌下,将上述所得 2.11 克的氨丙基三甲氧基硅烷水解产物逐滴滴加到硝酸银溶液中,滴加完成后,继续搅拌 3 分钟;

[0069] (5)在搅拌下,向上述溶液中逐滴滴加 1.591 克质量浓度为 40% 的葡萄糖溶液,滴加完成后,停止搅拌,将混合液置入 60℃ 的烘箱中继续反应 4-5 天,最终得到稳定的纳米银分散液;期间,混合液先无色变为黄色,最后慢慢转化成咖啡色。

[0070] 本实施例所制备得到的纳米银分散液,其中纳米银的含量为 5%,纳米银颗粒为自沉积得到的纯银颗粒。

[0071] 实施例二

[0072] 一种纳米银分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0073] (1)将 1.0 克质量浓度为 3% 的羟乙基纤维素水溶液与 19.998 克蒸馏水混合均匀,再加入 0.08 克的分散剂(牌号:BYK380N,先稀释成质量浓度为 50% 的水溶液);

[0074] (2)往上述溶液中加入 0.002 克硝酸银,搅拌直至固体硝酸银全部溶解,得到硝酸银溶液;

[0075] (3)在搅拌下,往 1.621 克氨丙基三甲氧基硅烷中滴加 0.489 克蒸馏水,获得总量为 2.11 克的水解产物;

[0076] (4)在高速搅拌下,将 0.004 克上述所得的氨丙基三甲氧基硅烷水解产物逐滴滴加到硝酸银溶液中,滴加完成后,继续搅拌 3 分钟;

[0077] (5)在搅拌下,向上述溶液中逐滴滴加 0.013 克质量浓度为 10% 的葡萄糖溶液,滴加完成后,停止搅拌,将混合液置入 60℃ 的烘箱中继续反应 4-5 天,最终得到稳定的纳米银分散液;期间,混合液先无色变为黄色,最后慢慢转化成咖啡色。

[0078] 本实施例所制备得到的纳米银分散液,其中纳米银的含量为 0.01%,纳米银颗粒为自沉积得到的纯银颗粒。

[0079] 实施例三

[0080] 一种纳米银分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0081] (1)将 1.185 克质量浓度为 3% 的羟乙基纤维素水溶液与 19 克蒸馏水混合均匀,再加入 0.095 克的分散剂(牌号:BYK380N,先稀释成质量浓度为 50% 的水溶液);

[0082] (2)往上述溶液中加入 1 克硝酸银,搅拌直至固体硝酸银全部溶解,得到硝酸银溶液;

[0083] (3)向所得硝酸银溶液中加入 0.02 克纳米二氧化硅粒子(牌号:DegussaA200),并用超声波将混合溶液震荡分散 30 分钟,直到所有的纳米二氧化硅粒子均匀分散在溶液中,

此时,溶液的外观呈现为半透明状液体;

[0084] (4) 在搅拌下,往 1.621 克氨丙基三甲氧基硅烷中滴加 0.489 克蒸馏水,获得总量为 2.11 克的水解产物;

[0085] (5) 在高速搅拌下,将 2.11 克上述所得的氨丙基三甲氧基硅烷水解产物逐滴滴加到步骤(3)所得混合溶液中,滴加完成后,继续搅拌 3 分钟;

[0086] (6) 在搅拌下,向上述溶液中逐滴滴加 1.591 克质量浓度为 40% 的葡萄糖溶液,滴加完成后,停止搅拌,将混合液置入 60℃ 的烘箱中继续反应 4-5 天,最终得到稳定的纳米银分散液;期间,混合液先无色变为黄色,最后慢慢转化成咖啡色。

[0087] 本实施例所制备得到的纳米银分散液,其中纳米银的含量为 5%,纳米银颗粒为具有核壳结构的银颗粒,其结构示意图如图 1 所示,图中,1 为“核”,即种子纳米颗粒,2 为“壳”,即金属银,3 为氨丙基三甲氧基硅烷络合剂基团。本实施例中,“核”纳米二氧化硅粒子,“壳”为金属银,从图中还可以看出,金属银表面附着有大量的氨丙基三甲氧基硅烷络合剂基团,该官能团能使各纳米银颗粒带相同电荷,并且增加位阻效应,从而使纳米银颗粒之间相互排斥力增大,不易发生自聚,此外,该官能团还能与不同底材发生交联作用,而使纳米银颗粒牢固结合在底材上。

[0088] 实施例四

[0089] 一种纳米银分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0090] (1) 将 1.248 克质量浓度为 3% 的羟乙基纤维素水溶液与 19 克蒸馏水混合均匀,再加入 0.998 克的分散剂(牌号:BYK380N,先稀释成质量浓度为 50% 的水溶液);

[0091] (2) 往上述溶液中加入 1 克硝酸银,搅拌直至固体硝酸银全部溶解,得到硝酸银溶液;

[0092] (3) 向所得硝酸银溶液中加入 0.02 克纳米二氧化硅粒子(牌号:DegussaA200),并用超声波将混合溶液震荡分散 30 分钟,直到所有的纳米二氧化硅粒子均匀分散在溶液中,此时,溶液的外观呈现为半透明状液体;

[0093] (4) 在搅拌下,往 2.7315 克 3- 哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷中滴加 0.636 克蒸馏水,获得总量为 3.36 克的水解产物;

[0094] (5) 在高速搅拌下,将 3.36 克上述所得的 3- 哌嗪基丙基甲基二甲氧基硅烷水解产物逐滴滴加到步骤(3)所得混合溶液中,滴加完成后,继续搅拌 3 分钟;

[0095] (6) 在搅拌下,向上述溶液中逐滴滴加 1.591 克质量浓度为 40% 的葡萄糖溶液,滴加完成后,停止搅拌,将混合液置入 60℃ 的烘箱中继续反应 4-5 天,最终得到稳定的纳米银分散液;期间,混合液先无色变为黄色,溶液的外观最终呈现咖啡色。

[0096] 实施例五

[0097] 一种纳米银分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0098] (1) 将 1.121 克质量浓度为 3% 的羟乙基纤维素水溶液与 19 克蒸馏水混合均匀,再加入 0.089 克的分散剂(牌号:BYK380N,先稀释成质量浓度为 50% 的水溶液);

[0099] (2) 往上述溶液中加入 1 克硝酸银,搅拌直至固体硝酸银全部溶解,得到硝酸银溶液;

[0100] (3) 在搅拌下,往 1.926 克 N-(2- 氨乙基)-3- 氨丙基三甲氧基硅烷中滴加 0.504 克蒸馏水,获得总量为 2.43 克的水解产物;

[0101] (4) 在高速搅拌下,将上述所得的 2.43 克 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷水解产物逐滴滴加到硝酸银溶液中,滴加完成后,停止搅拌,将混合液置入 60℃的烘箱中继续反应 4-5 天,最终得到稳定的纳米银分散液;期间,混合液先无色变为黄色,最后慢慢转化成暗红色。

[0102] 本实施例所制备得到的纳米银分散液,其中纳米银的含量为 5%,纳米银颗粒为自沉积得到的纯银颗粒。

[0103] 实施例六

[0104] 一种纳米银分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0105] (1)将 1 克质量浓度为 3%的羟乙基纤维素水溶液与 19 克蒸馏水混合均匀,再加入 0.08 克的分散剂(牌号:BYK380N,先稀释成质量浓度为 50%的水溶液);

[0106] (2)往上述溶液中加入 0.002 克硝酸银,搅拌直至固体硝酸银全部溶解,得到硝酸银溶液;

[0107] (3)在搅拌下,往 1.926 克 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷中滴加 0.504 克蒸馏水,获得总量为 2.43 克的水解产物;

[0108] (4)在高速搅拌下,将 0.005 克上述所得的 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷水解产物逐滴滴加到硝酸银溶液中,滴加完成后,停止搅拌,将混合液置入 60℃的烘箱中继续反应 4-5 天,最终得到稳定的纳米银分散液;期间,混合液先无色变为黄色,最后慢慢转化成暗红色。

[0109] 本实施例所制备得到的纳米银分散液,其中纳米银的含量为 0.01%,纳米银颗粒为自沉积得到的纯银颗粒。

[0110] 实施例七

[0111] 一种纳米银分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0112] (1)将 1.185 克质量浓度为 3%的羟乙基纤维素水溶液与 19 克蒸馏水混合均匀,再加入 0.095 克的分散剂(牌号:BYK380N,先稀释成质量浓度为 50%的水溶液);

[0113] (2)往上述溶液中加入 1 克硝酸银,搅拌直至固体硝酸银全部溶解,得到硝酸银溶液;

[0114] (3)向所得硝酸银溶液中加入 0.02 克纳米二氧化硅粒子(牌号:DegussaA200),并用超声波将混合溶液震荡分散 30 分钟,直到所有的纳米二氧化硅粒子均匀分散在溶液中,此时,溶液的外观呈现为半透明状液体;

[0115] (4)在搅拌下,往 1.926 克 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷中滴加 0.504 克蒸馏水,获得总量为 2.43 克的水解产物;

[0116] (5)在高速搅拌下,将上述所得的 2.43 克 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷水解产物逐滴滴加到硝酸银溶液中,混合溶液立即变成黑褐色,滴加完成后,停止搅拌,将混合液置入 60℃的烘箱中继续反应 4-5 天,最终得到稳定的纳米银分散液。

[0117] 本实施例所制备得到的纳米银分散液,其中纳米银的含量为 5%,纳米银颗粒为具有核壳结构的银颗粒,其中,“核”为种子纳米颗粒,即纳米二氧化硅粒子,“壳”为金属银,金属银表面还带有具有交联作用的 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷络合还原剂基团。

[0118] 实施例八

[0119] 一种纳米银分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0120] (1)将 1.0 克质量浓度为 3% 的羟乙基纤维素水溶液与 19.998 克蒸馏水混合均匀,再加入 0.08 克的分散剂(牌号:BYK380N,先稀释成质量浓度为 50% 的水溶液);

[0121] (2)往上述溶液中加入 0.002 克硝酸银,搅拌直至固体硝酸银全部溶解,得到硝酸银溶液;

[0122] (3)向所得硝酸银溶液中加入 0.003 克纳米二氧化硅粒子(牌号:DegussaA200),并用超声波将混合溶液震荡分散 30 分钟,直到所有的纳米二氧化硅粒子均匀分散在溶液中,此时,溶液的外观呈现为半透明状液体;

[0123] (4)在搅拌下,往 1.926 克 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷中滴加 0.504 克蒸馏水,获得总量为 2.43 克的水解产物;

[0124] (5)在高速搅拌下,将 0.005 克上述所得的 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷水解产物逐滴滴加到硝酸银溶液中,混合溶液立即变成黑褐色,滴加完成后,停止搅拌,将混合液置入 60℃ 的烘箱中继续反应 4-5 天,最终得到稳定的纳米银分散液。

[0125] 本实施例所制备得到的纳米银分散液,其中纳米银的含量为 0.01%。

[0126] 对比例一

[0127] 一种传统的纳米银分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0128] (1)将 1.614 克质量浓度为 3% 的羟乙基纤维素水溶液与 19 克蒸馏水混合均匀,再加入 0.129 克的分散剂(牌号:BYK380N,先稀释成质量浓度为 50% 的水溶液);

[0129] (2)往上述溶液中加入 1 克硝酸银,搅拌直至固体硝酸银全部溶解,得到硝酸银溶液;

[0130] (3)向所得硝酸银溶液中加入 0.02 克纳米二氧化硅粒子(牌号:DegussaA200),并用超声波将混合溶液震荡分散 30 分钟,直到所有的纳米二氧化硅粒子均匀分散在溶液中,此时,溶液的外观呈现为半透明状液体;

[0131] (4)在搅拌下,将 1.65 克 25%~28% 的氨水逐滴滴加到步骤(3)所得混合溶液中,待溶液从模糊棕色变为透明时,立即停加氨水;

[0132] (5)向上述溶液中添加 10.606 克质量浓度为 1% 的甲醛,滴加完成后,停止搅拌,将混合液置入 60℃ 的烘箱中继续反应 4-5 天,得到纳米银分散液,溶液中明显地可目测到悬浮着的黑色小颗粒。

[0133] 对比例二

[0134] 一种传统的纳米银分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0135] (1)将 1.156 克质量浓度为 3% 的羟乙基纤维素水溶液与 19 克蒸馏水混合均匀,再加入 0.092 克的分散剂(牌号:BYK380N,先稀释成质量浓度为 50% 的水溶液);

[0136] (2)往上述溶液中加入 1 克硝酸银,搅拌直至固体硝酸银全部溶解,得到硝酸银溶液;

[0137] (3)向所得硝酸银溶液中加入 0.02 克纳米二氧化硅粒子(牌号:DegussaA200),并用超声波将混合溶液震荡分散 30 分钟,直到所有的纳米二氧化硅粒子均匀分散在溶液中,此时,溶液的外观呈现为半透明状液体;

[0138] (4)在搅拌下,将 1.65 克 25%~28% 的氨水逐滴滴加到步骤(3)所得混合溶液中,待溶液从模糊棕色变为透明时,立即停加氨水;

[0139] (5)向上述溶液中添加 1.591 克质量浓度为 40% 的葡萄糖溶液,滴加完成后,停止

搅拌,将混合液置入 60℃的烘箱中继续反应 4-5 天,得到纳米银分散液,溶液中明显地可目测到悬浮着的黑色小颗粒。

[0140] 将上述实施例 1~7 以及对比例 1 和 2 制备的分散液,经储存不同的时间后,用含有“羟乙基纤维素”(浓度为 0.14%)和“分散剂”(浓度为 0.188%)的水溶液,稀释 20~1,000 倍后,分别用马尔文粒径仪(型号:Malvern Zeta Sizer ZS90)进行粒径及其分布的分析;用紫外-可见光分光光度计(型号:UV-1800Shimadzu UV Spectrophotometer)进行体系吸光峰值及吸光度的测定。其分析测定结果如表 1 所示。需指出的是,样品不同的稀释倍数取决于在样品分析时,能够达到最佳的分析灵敏度。

[0141] 表 1

[0142]

样品	稀释倍数	储存时间	粒径及分布 (number PSD)	UV-VIS 峰值 (nm)/吸光度
实施例 1	100	1 天	70.33 nm/99.9%, 1087 nm/0.1%	404.5 nm/0.120A
		6 天	82.67 nm/99.6%, 1130 nm/0.4%	404.5 nm/0.457A
		11 天	53.81nm/99.9%, 743.2 nm/0.1%	404.5 nm/0.623A
		15 天	106.50nm/98.3%, 932.9 nm/1.7%	404.5 nm/0.628A
		1 天	60.91nm/99.9%,	425.2 nm/0.026A

[0143]

实施例 2	20		887.9 nm/0.1%	
		4 天	100.3 nm/99.1%, 1033 nm/0.9%	/
		8 天	94.30nm/98.8%, 688.8 nm/1.2%	420.5 nm/0.018A
		12 天	91.45nm/95.2%, 387.8 nm/4.8%	420.5 nm/0.026A
实施例 3	100	1 天	348.50nm/92.2%, 1976nm/7.2%, 5116 nm/0.6%	404.5 nm/0.176A
		3 天	38.56 nm/ 100%	404.5 nm/0.354A
		6 天	14.69 nm/100%	404.5 nm/ 0.439A
		19 天	37.56 nm/100%	404.5 nm/ 0.547A
实施例 4	100	1 天	109.1 nm/98.8%, 1009 nm/1.2%	410 nm/ 0.045A
实施例 5	100	1 天	24.19 nm/ 100%	419.0 nm/ 0.2770A
		5 天	40.96nm/99.9%, 432.0 nm/0.1%	424.5 nm/ 0.396A
		12 天	41.68 nm/100%	420.5 nm/ 0.208A
		18 天	11.55 nm/ 100%	419.0 nm/0.273A
实施例 6	20	1 天	46.51nm/99.9%, 505.5 nm /0.1%	422.5 nm/ 0.048A
		4 天	26.04 nm/ 100%	421.0 nm/ 0.132A
		12 天	20.14 nm/100%	422.0 nm/ 0.304A
		19 天	7.982 nm/100%	422.5 nm/ 0.340A
		1 天	79.90nm/99.4%, 775.6 nm/0.6%	414.0 nm/ 0.064A

[0144]

实施例 7	100	6 天	62.55nm/99.8%, 637.3 nm/0.2%	426.0 nm/0.227A
		12 天	76.47nm/99.4%, 701.6 nm/0.6%	428.5 nm/0.150A
		20 天	70.12nm/99.6%, 504.2 nm/0.4%	428.0 nm/0.043A
实施例 8	20	6 天	49.24 nm/99.9%, 640 nm/0.1%	434.5 nm/0.069A
		10 天	46.60nm/99.8%, 240.4 nm/0.2%	434.5 nm/ 0.129A
		19 天	23.99 nm/ 100%	434.0 nm/0.193A
		36 天	41.55 nm/100%	434.0 nm/0.196A
对比例 1	100	1 天	107.10nm/5.4%, 1093 nm/ 94.6%	436.5 nm/ 0.001A
对比例 2	100	1 天	929.80 nm/ 100%	449.7 nm/ 0.043A

[0145] 从表 1 粒径及分布的分析数据可以看出,用实施例 1~8 的方法制备的纳米银分散液,如果起始溶液中没有加入种子纳米粒子,初始的纳米银粒子的直径大部分(>95%) 在 20~70nm 之间,极少量(<0.5%) 的粒子尺寸在 400~1250nm 之间;随着储存时间的增长,银粒子的尺寸和分布有一些波动,但总体变化不大;如果起始溶液中加入了种子纳米粒子,最终纳米银粒子的直径在 40~100nm 之间,还有极少量(<1.5%) 的粒子尺寸在 500~1,000nm,并且有两支样品(实施例 3 和 8),终溶液中只有几十纳米尺寸的纳米银粒子,而完全不含有几百纳米大小的颗粒,证明本发明方法制备的纳米银分散液中的纳米银尺寸较小,且分布均匀。

[0146] 用对比例 1~2 的方法制备的纳米银分散液,起始溶液中大部分(>94%) 的银粒子直径接近或超过 1 微米,目测可以明显地见到黑色颗粒悬浮于溶液中。由此可见,用传统的方法,很难制得纳米级的银分散液。

[0147] 表 1 中 UV-Vis 吸光度的分析数据和分散液中纳米银粒子的浓度相关。吸光度数值越大,则纳米银粒子的浓度越高。

[0148] 从表 1 中可以看出,用实施例 1~8 的方法制备纳米银分散液,在储存了 6 天以上,吸光度数值开始趋于稳定,说明还原反应基本完成,并且纳米银粒子在分散液中比较稳定。而对比例 1 和 2 的吸光度数据非常低,说明溶液中并未存在大量的纳米级粒子。

[0149] 效果实施例 1

[0150] 将实施例四制备的纳米银分散液应用于抛光不锈钢和玻璃表面,以增强其表面的杀菌抗菌能力。即一种纳米银抑菌涂层的制备方法:

[0151] (1) 取 0.3 克实施例四制备的纳米银分散液与 3 克市售的纳米涂料(商品名: RamChem HC26) 及 0.032 克分散剂(牌号:BYK380N) 混合均匀,得混合液;

[0152] (2) 取 25×75 毫米²大小的玻璃底材和 64x100 毫米²大小的抛光不锈钢底材, 分别用旋涂法将上述混合液均匀地涂布在玻璃底材和抛光不锈钢底材表面,并于 150℃ 下固化 30 分钟,即得附着于玻璃底材和抛光不锈钢底材表面的纳米银抑菌涂层。其中,旋涂法工艺,是先将(1)制备的混合液涂满底材,然后开启旋转涂布机,先以 500rpm 的速度,维持 6 秒钟,然后再加速到 1000rpm 的速度,维持 20 秒钟即可。

[0153] 分析检测:

[0154] 1、用线性耐磨试验机(型号:Pallo DH48J)对纳米银抑菌涂层进行耐磨试验,然后比较耐磨前后涂层中银的含量变化。耐磨参数:磨头:#0000 钢丝棉;负载分别 175 克;速度 26rpm;10 个来回。

[0155] 2、用能量散射光谱仪(EDS)在 10kv 与 20kv 加速电压下分析耐磨试验前后不锈钢底材表面的银含量;在 20kv 与 30kv 加速电压下分析耐磨试验前后玻璃表面的银含量;结果分别如表 2 和表 3 所示:

[0156] 表 2 耐磨前后抛光不锈钢底材表面的银含量分析结果

[0157]

样品		C	O	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Ag	总量
耐磨前	10kV	19.99	53.51	11.57	/	/	/	/	/	14.92	100
	20kV	13.76	28.35	13.25	/	4.57	/	14.13	/	25.93	100
耐磨后	10kV	30.28	52.93	15.66	0.23	/	/	0.24	/	0.65	100
	20kV	22.75	26.48	18.9	0.95	6.83	0.72	21.22	0.91	1.23	100

[0158] 表 3 耐磨前后玻璃底材表面的银含量分析结果

[0159]

样品		C	O	Na	Mg	Si	Cl	Ca	Ti	Ag	总量
耐磨前	20kV	7.76	36.88	/	/	15.02	0.63	/	0.53	39.18	100
	30kV	7.77	28.46	/	/	17.39	0.76	1.64	/	43.97	100
耐磨后	20kV	15.1	47.76	/	/	13.86	0.45	/	0.36	22.47	100
	30kV	9.98	41.54	/	/	15.26	0.63	/	0.51	32.08	100

[0160] 由表 2 可见,不锈钢底材耐磨后,其表面的银含量有大幅降低,说明这种涂层在抛光不锈钢表面的附着力不佳;另一方面,比较表 3 的数据,玻璃表面的银含量在耐磨后仍保留 >50%,代表纳米银涂层与底材有较强的结合力。

[0161] 效果实施例 2

[0162] 将实施例七制备的纳米银分散液应用于经阳极氧化处理后的铝片,以增强其表面的杀菌抗菌能力。即一种纳米银抑菌涂层的制备方法:

[0163] (1) 取铝片进行阳极氧化处理:先进行除油脱蜡,化学抛光和除黑膜等前处理;前处理完毕后,将铝工件浸泡在质量浓度为 20% 的 H_2SO_4 中进行阳极氧化 30 分钟,期间控制电压为 12V;最后用镍溶液进行封孔;

[0164] (2) 取 3mL 实施例七制备的纳米银分散液,用含有羟乙基纤维素和分散剂的质量浓度分别为 0.14%、0.188% 的水溶液,将上述纳米银分散液稀释至 100mL;

[0165] (3) 将阳极氧化后的铝片浸泡在 70℃ 的步骤(2) 所得经稀释的纳米银溶液中,60 分钟后取出,然后在 90℃ 用镍溶液封孔 15 分钟,再用去离子水清洗表面,热风吹干,即得附着于铝片表面的纳米银抑菌涂层 A。

[0166] 具有纳米银抑菌涂层的片材外观:有较多黑色斑点痕迹。

[0167] 效果实施例 3

[0168] 将实施例七制备的纳米银分散液应用于经阳极氧化处理后的铝片,以增强其表面的杀菌抗菌能力。即一种纳米银抑菌涂层的制备方法:

[0169] (1) 取铝片进行阳极氧化处理:先进行除油脱蜡,化学抛光和除黑膜等前处理;前处理完毕后,将铝工件浸泡在质量浓度为 20% 的 H_2SO_4 中进行阳极氧化 30 分钟,期间控制电压为 12V;最后用镍溶液进行封孔;

[0170] (2) 取 3mL 实施例七制备的纳米银分散液,用含有羟乙基纤维素和分散剂的质量浓度分别为 0.14%、0.188% 的水溶液,将上述纳米银分散液稀释至 100mL;

[0171] (3) 将阳极氧化后的铝片在 90℃ 用镍溶液预封孔 2 分钟,用去离子水清洗表面后,浸泡在 70℃ 的步骤(2) 所得经稀释的纳米银溶液中,60 分钟后,在同样条件下再次进行镍封孔 15 分钟,完成后用去离子水清洗表面,热风吹干,即得附着于铝片表面的纳米银抑菌涂层 B。

[0172] 具有纳米银抑菌涂层的片材外观:比较均一,黄色。

[0173] 分析检测:用能量散射光谱仪(EDS)在 20kv 与 30kv 加速电压下分析效果实施例 2 和 3 所得具有纳米银涂层的铝片样品 A 和 B 表面银的含量,结果如表 4 所示:

[0174] 表 4 铝片样品 A 和 B 表面的银含量分析结果

[0175]

样品		C	O	Mg	Al	Si	S	Ni	Ag	总量
A	20kV	6.62	47.91	0.51	36.77	1.79	3.81	0.81	1.47	100
	30kV	8.27	40.45	0.48	41.36	1.34	4.76	0.93	1.05	100
B	20kV	7.75	52.82	0.4	33.62	/	3.98	0.98	0.47	100
	30kV	6.3	42.44	0.54	42.02	0.17	5.73	1.58	0.87	100

[0176] 由表 4 的结果可见,用效果实施例 3 的方法涂布的纳米银涂层,其外观较为均匀,但表面纳米银的含量较效果实施例 2 样品稍低。

[0177] 效果实施例 4

[0178] 将实施例七制备的纳米银分散液应用于玻璃表面,以增强其表面的杀菌抗菌能力。即一种纳米银抑菌涂层的制备方法:

[0179] (1) 取 10mL 实施例七制备的纳米银分散液与 10mL 市售的纳米涂料(商品名: RamChem HC26)混合均匀,得混合液;

[0180] (2) 取 25×75mm 大小的玻璃底材,用旋涂法将上述混合液均匀地涂布在玻璃底材表面,并于 150℃ 下固化 30 分钟,即得附着于玻璃表面的纳米银抑菌涂层。其中,旋涂法工艺,是先将(1)制备的混合液涂满底材,然后开启旋转涂布机,先以 500rpm 的速度,维持 6 秒钟,然后再加速到 1000rpm 的速度,维持 20 秒钟即可。纳米银抑菌涂层厚度约为 5 微米。

[0181] 分析检测:

[0182] 1、用线性耐磨试验机(型号:Pa110 DH48J)对纳米银抑菌涂层进行耐磨试验,然后比较耐磨前后涂层中银的含量变化。耐磨参数:磨头:型号为#0000 钢丝棉;负载 75g;速度 26rpm;10 个来回。

[0183] 2、用能量散射光谱仪(EDS)在 10kv 与 20kv 加速电压下分析耐磨试验前后玻璃表面的银含量,结果如表 5 所示:

[0184] 表 5 耐磨前后玻璃表面的银含量分析结果

[0185]

样品	元素	C	O	Na	Mg	Si	Ca	Ag	总量
耐磨前	10kV	40.01	49.38	/	/	8.66	/	1.95	100
	20kV	31.05	33.3	2.4	0.58	19.21	/	13.47	100
耐磨后	10kV	23.11	58.34	6.21	1.04	10.89	0.41	/	100
	20kV	27.88	33.66	3.35	1.12	24.03	2.23	7.71	100

[0186] 由表 5 可见,耐磨测试后,玻璃表面的银含量仍保留 >50%,代表纳米银与玻璃底材有较强的结合力。

[0187] 效果实施例 5

[0188] 将实施例七制备的纳米银分散液应用于聚氨酯泡沫材料,以增强其表面的杀菌抗菌能力。即一种纳米银抑菌涂层的制备方法:

[0189] 取 10mL 实施例七制备的纳米银分散液,用 90mL 蒸馏水稀释后,喷涂在聚氨酯泡沫材料上,然后在 150℃ 固化 30 分钟,即得附着于聚氨酯泡沫材料表面的纳米银抑菌涂层。

[0190] 效果实施例 6

[0191] 将实施例七制备的纳米银分散液应用于聚氨酯泡沫材料,以增强其表面的杀菌抗菌能力。即一种纳米银抑菌涂层的制备方法:

[0192] 取 10mL 实施例七制备的纳米银分散液,和 10mL 市售的纳米涂料(商品名: RamChem HC26)混合均匀后,喷涂在聚氨酯泡沫材料上,然后在 150℃ 固化 30 分钟,即得附着于聚氨酯泡沫材料表面的纳米银抑菌涂层。

[0193] 分析检测:

[0194] 用能量散射光谱仪(EDS)在 10kv 与 20kv 加速电压下分析效果实施例 5 和 6 的聚氨酯泡沫材料表面的银含量,结果如表 6 所示:

[0195] 表 6 聚氨酯泡沫材料表面的银含量分析结果

样品	元素	C	O	Si	Ag	总量
效果实施 例 5	10kV	71.18	24.07	3.13	1.62	100
	20kV	55.04	37.54	4.36	3.06	100
效果实施 例 6	10kV	54.84	33.01	3.28	8.87	100
	20kV	73.38	23.34	1.47	1.81	100

[0197] 由表 6 结果显示,和市售的纳米涂料混合的纳米银,在聚氨酯泡沫材料上含量较多,可能是与涂层较厚有关。

[0198] 将效果实施例 6 的涂有纳米银抑菌涂层的聚氨酯泡沫材料,切成 10X10mm 的小粒,将该材料粘附在线性耐磨试验机(型号:Pa11o DH48J)的磨头上,然后在光滑的玻璃面上进行耐磨试验;实验结束后,取下磨头上的聚氨酯泡沫材料,用能量散射光谱仪(EDS)在 10kv 与 20kv 加速电压下分析并比较耐磨前后涂层中银的含量变化。耐磨参数:磨头:#0000 钢丝棉;负载 75g;速度 26rpm;10 个来回。结果如表 7 所示:

[0199] 表 7 耐磨前后聚氨酯泡沫材料表面的银含量分析结果

样品	元素	C	O	Si	Ag	总量
耐磨前	10kV	57.08	34.67	5.89	2.36	100
	20kV	42.62	23.65	12.22	21.51	100
耐磨后	10kV	39.23	57.83	2.89	0.05	100
	20kV	37.9	36.71	14.67	10.72	100

[0201] 由表 7 可见,耐磨测试后,聚氨酯泡沫材料表面的银含量仍保留 >50%,代表纳米银与聚氨酯泡沫材料底材有较强的结合力。

[0202] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

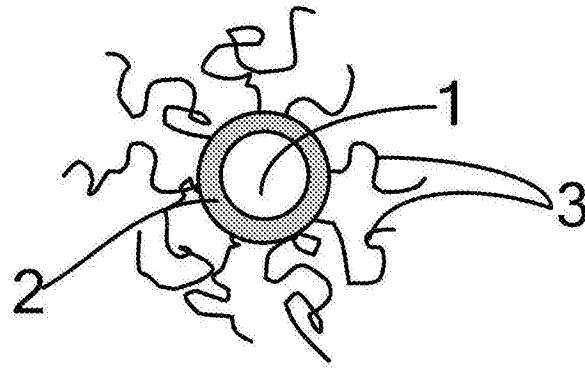


图 1