

基于电泳沉积工艺的低黏附抗菌涂层的制备

王瑶芝¹, 于丹凤^{1,2}, 文武², 钱钦³, 吴旭^{1*}

(1. 广州大学 化学化工学院, 广州大学精细化工研究所, 广东 广州 510006; 2. 北京师范大学珠海校区 理工实验平台, 广东 珠海 519087; 3. 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司石油工程技术研究院, 山东 东营 257000)

摘要: 以甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA)、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA)、甲基丙烯酸羟丙酯 (HPMA) 和乙烯基硅油 (Vi-PDMS) 为单体, 合成了乙烯基硅油改性聚丙烯酸酯。将其与六亚甲基二异氰酸酯三聚体 (HDIT) 固化剂共混, 利用电泳沉积工艺, 阳离子树脂带动功能性单体定向移动到阴极表面与羟基反应并沉积, 经过交联固化后, 进一步负载纳米银杀菌剂, 获得了兼具抗菌黏附与杀菌功能的涂层。采用 FTIR、¹HNMR、SEM 对涂层进行了表征, 采用光学接触角测量仪测试了涂层的水接触角和滑动角, 对其抗菌黏附性能及杀菌性能进行了测试。结果表明, 成功合成了兼具低黏附与杀菌功能涂层。涂层表面具有优异的防油污、细菌及猪血黏附的能力, 涂层对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌黏附效果达到 99.9% 以上。即使经过强酸、强碱等极端环境以及摩擦 3000 次后, 涂层表面仍具有优异的防液体黏附效果。

关键词: 抗菌性; 低黏附涂层; 电泳沉积; 聚丙烯酸酯; 乙烯基硅油; 纳米银; 功能材料

中图分类号: TB34; TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 07-1535-07

Preparation of low adhesion antibacterial coating based on electrophoretic deposition

WANG Yaozhi¹, YU Danfeng^{1,2}, WEN Wu², QIAN Qin³, WU Xu^{1*}

(1. Institute of Fine Chemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, Guangdong, China; 2. Instrumentation and Service Center for Science and Technology, Beijing Normal University at Zhuhai, Zhuhai 519087, Guangdong, China; 3. Research Institute of Petroleum Engineering and Technology, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying 257000, Shandong, China)

Abstract: Vinyl silicone oil (Vi-PDMS) modified polyacrylate was prepared from methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA), hydroxypropyl methacrylate (HPMA), and Vi-PDMS, and then blended with hexamethylene diisocyanate trimer (HDIT) curing agent. The mixture, after crosslinking and curing under electrophoretic deposition by which cationic resin drove the functional monomers to move selectively to the cathode surface for reaction with hydroxyl groups and deposition, nanosilver antibacterial agent was further loaded to obtain a coating with both low adhesion and bactericidal functions. The dual functional coating was then characterized and analyzed by FTIR, ¹HNMR, SEM, and the water contact angle and sliding angle of the coating were tested by optical contact angle meter, followed by evaluation on its antibacterial adhesion and bactericidal performance. The results showed that the coating exhibited low adhesion and bactericidal functions with excellent oil, dirt, bacteria and pig blood adhesion resistance. The anti-bacterial adhesion rate of the coating against *E. coli* and *S. aureus* exceeded 99.9%. Even after exposure to extreme conditions such as strong acid, strong alkali, and 3000 cycles of friction, the coating surface still maintained excellent anti-liquid adhesion effect.

Key words: antibacterial property; low adhesion coatings; electrophoretic deposition; polyacrylate; vinyl silicone oil; nanosilver; functional materials

自然界经过数百万年的优化,已发展出一系列有效的防污抗菌策略。如今,功能材料的设计正在如火如荼地进行,迫切需要开发和利用高效稳定、耐久性强、环保且可大规模应用的防污抗菌材料^[1-5]。特别是,自 2019 年以来,抗菌抗病毒涂层的开发已引起了科学界和产业界的广泛关注^[6-7]。

抗菌涂层是一种新型功能性涂层材料,能有效抑制细菌、真菌和病毒等微生物的生长^[8]。目前,抗菌涂层可分为三大类^[1,9]:第一类是防污涂层,包括构建不规则形状表面、构建可润湿表面和构建与细菌电荷相异的表面等^[10],这种涂层能够防止初始蛋白质和细菌的黏附,一旦细菌不可逆附着在涂层表面形成了生物膜,就会导致大量细菌的生长和扩散。LIN 等^[11]开发了一种自分层有机硅基贻贝启发的有机硅基防污涂料,其是由天然酚类衍生物和聚(二甲基硅氧烷)醚酰亚胺合成,制备的涂层底部富集酚羟基,表面富集疏水硅氧烷基团,具有低表面能、显著的抗菌和抗藻附着性,并表现出良好的污垢释放性能。第二类是接触-杀灭涂层,其中含有一定量的杀菌剂,可杀死涂层上(或附近,取决于聚合物链段的长短)的细菌^[9]。第三类是释放杀菌涂层,旨在浸出抗菌成分,杀死黏附和邻近的细菌,然而,由于过量的杀菌剂可能对细胞或人体造成危害,因此需要优化扩散特性以限制细胞毒性和炎症反应^[12]。单一种类的抗菌涂层应用受到限制,将多种策略结合制备的抗菌涂层更能发挥优越的抗菌潜力。此外,实现复杂器件的防液体及细菌黏附面临着涂覆工艺方面的挑战。电泳沉积作为一种涂覆手段,适用于形状结构复杂的五金及医疗器件,可灵活调控电压、电流和电泳时间,得到不同厚度的涂层,能克服喷涂、淋涂、刮涂等施工工艺的弊端^[13-15]。WANG 等^[16]开发了一种基于电泳沉积的简单高效的逐层堆叠组装策略,利用纳米片组装的均匀驱动力,快速生成离子共价有机骨架(COF)膜。这种均匀结构的超薄 COF 膜可以在几分钟内制备完成。制备的 COF 膜具有优异的渗透选择性,其均匀的结构使其具备良好的稳定性和抗压能力。

为了解决在抗菌涂层应用领域中策略单一、抗菌效果不显著和涂覆困难的问题,本研究拟以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)和甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA)为基本单体,乙烯基硅油为低表面能单体,来制备乙烯基硅油改性聚丙烯酸酯。将其与六亚甲基二异氰酸酯三聚体(HDIT)固化剂共混,利用电泳沉积技术,在基材表面上实现简单便捷的涂覆。同时浸泡纳米银,赋予涂层杀菌性能。通过这种综合策略,以期得到具有低黏附性和杀菌功能

的涂层,同时具有优异的附着性、耐磨性和环保性能。此方法简单、有效,可在不同的基材上实现结构的可控涂覆,具有广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

MMA、BA、DMAEMA、乳酸(LA)、无水乙醇、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、十六烷、正己烷,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;二碘甲烷,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;HPMA,分析纯,广州臣威化工有限公司;丙二醇甲醚醋酸酯(PMA),工业级,上海蒂凯姆实业有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;乙烯基硅油(Vi-PDMS,乙烯基的质量分数为 5%),工业级,济南兴飞隆化工有限公司;HDIT 固化剂,工业级,万华化学集团股份有限公司;蒸馏水、磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH=7),自制;纳米银胶体溶液〔粒径为(15±5) nm,质量浓度为 10 mg/L,溶剂为乙醇〕,工业级,江苏先丰纳米材料科技有限公司;泵油、花生油、橄榄油,工业级,阿里巴巴(中国)有限公司;马口铁片、不锈钢圆片,工业级,广州二联仪器设备有限公司;ATCC25922 大肠杆菌、ATCC6538 金黄色葡萄球菌,上海鲁微科技有限公司。

Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪、Bruker 600 MHz 核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司;JSM-7001F 热场发射扫描电子显微镜,日本电子株式会社;JC2000A 光学接触角测量仪,东莞市鼎晟精密仪器有限公司;A20-339 摩擦试验机,苏州创恒检测设备有限公司;ZSD-1270 生化培养箱、ZHJH-1112 无菌实验台,上海森信实验仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 乙烯基硅油改性聚丙烯酸酯的合成

以样品 PAE15 为例,将 MMA、BA、DMAEMA、HPMA、Vi-PDMS 进行共聚,得到丙烯酸酯聚合物。首先,称取 50.00 g PMA 溶剂于三口烧瓶中,依次加入 0.20 g 引发剂 AIBN, 7.50 g Vi-PDMS,混合搅拌,在 100 °C 油浴锅中加热并保温。匀速滴加混合均匀的单体 10.00 g HPMA、5.00 g DMAEMA、13.75 g MMA、13.75 g BA,用时 1.5 h。滴加完后将 0.20 g AIBN 分 2 份加入,每 1 h 加入 1 份,最后继续保温反应 5 h,降至室温,加入 LA 中和至体系 pH 为 7,即得到乙烯基硅油改性聚丙烯酸酯 PAE15,其中,Vi-PDMS 含量(以 MMA、BA、DMAEMA、HPMA 和 Vi-PDMS 的总质量计,下同)为 15.0%。固定其他条件不变,将 Vi-PDMS 含量为 0、5.0%、10.0%、

20.0%制得的乙烯基硅油改性聚丙烯酸酯, 分别命名为 PAE0、PAE5、PAE10、PAE20, 不同样品所用单体含量如表 1 所示。

表 1 不同样品所用单体含量

Table 1 Content of monomers used in different samples

| 样品 | 含量/% | | | | |
|-------|---------|------|------|------|--------|
| | Vi-PDMS | MMA | BA | HPMA | DMAEMA |
| PAE0 | 0 | 35.0 | 35.0 | 20.0 | 10.0 |
| PAE5 | 5.0 | 32.5 | 32.5 | 20.0 | 10.0 |
| PAE10 | 10.0 | 30.0 | 30.0 | 20.0 | 10.0 |
| PAE15 | 15.0 | 27.5 | 27.5 | 20.0 | 10.0 |
| PAE20 | 20.0 | 25.0 | 25.0 | 20.0 | 10.0 |

注: MMA、BA、DMAEMA、HPMA 和 Vi-PDMS 的总质量为 50.00 g。

1.2.2 低黏附涂层的制备

取上述合成好的乙烯基硅油改性聚丙烯酸酯,

加入 HDIT 固化剂 [固化剂与乙烯基硅油改性聚丙烯酸酯的量由异氰酸酯基和羟基的物质的量比确定, 使换算后的 $n(-NCO) : n(-OH) = 1.2 : 1$], 加蒸馏水调整固含量为 13%, 即可得到乙烯基硅油改性聚丙烯酸酯电泳漆。将不锈钢圆片、马口铁片用无水乙醇清洗干净后, 将马口铁片作为阳极, 不锈钢圆片、马口铁片作为阴极, 浸泡在电泳漆中, 设置电泳电压 15 V, 电泳时间 15 s, 打开开关, 电泳后用蒸馏水冲洗基材, 置于 160 °C 下高温固化 1 h, 得到低黏附涂层。

1.2.3 兼具低黏附与杀菌功能涂层的制备

取 10.0 mL 纳米银胶体溶液于烧杯中, 将低黏附涂层放入纳米银胶体溶液中浸泡 1 h, 取出后在 80 °C 电热恒温鼓风干燥箱中烘干, 得到兼具低黏附与杀菌功能涂层, 其制备过程示意图如图 1 所示。

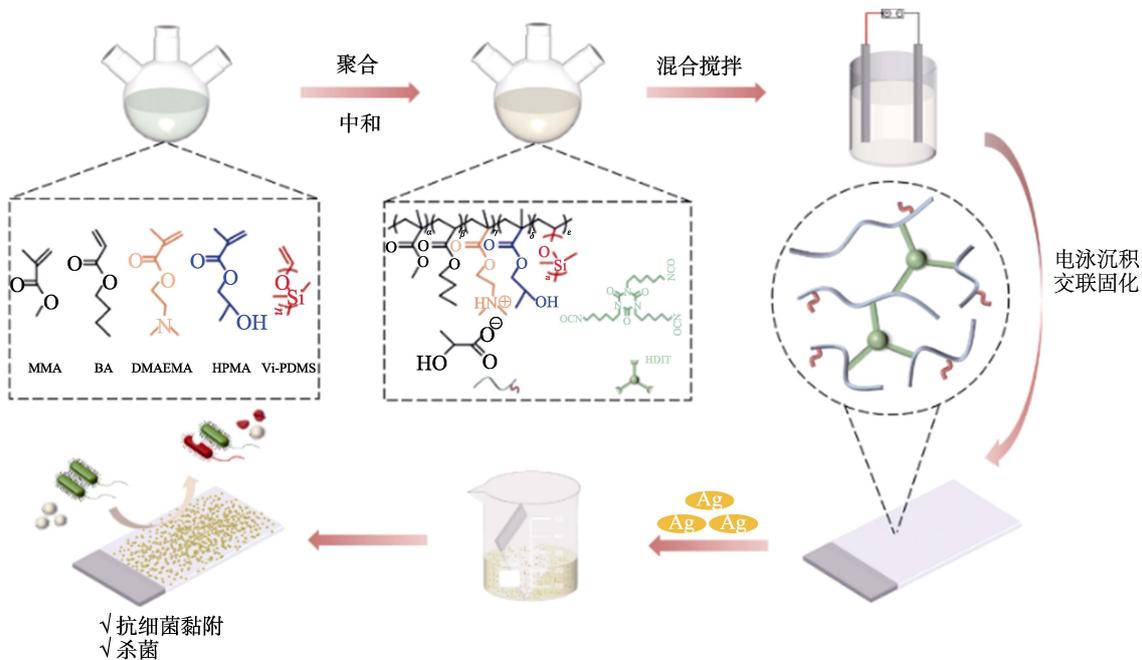


图 1 兼具低黏附与杀菌功能涂层的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of coating with dual functions of low adhesion and antibacterial properties

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测定: 采用傅里叶变换红外光谱仪测定固化交联后的低黏附涂层, 波数范围为 4000~500 cm^{-1} 。¹HNMR 测定: 采用核磁共振波谱仪测定乙烯基硅油改性聚丙烯酸酯结构, 溶剂用氘代丙酮。SEM 测试: 采用热场发射扫描电子显微镜检测低黏附涂层和浸泡纳米银抗菌剂后涂层的表面形貌和表面元素分布情况。水接触角测试: 采用光学接触角测量仪测试低黏附涂层的接触角, 在涂层不同位置分别滴上 5 μL 蒸馏水、十六烷、二碘甲烷、泵油、花生油和橄榄

油, 测试 5 次, 去掉最大值和最小值后取平均值。滑动角测试: 采用光学接触角测量仪测试低黏附涂层的滑动角, 在涂层靠后位置滴上 20 μL 蒸馏水和各种液体, 从小到大设置倾斜角, 直到在摄像头中看到液滴移动, 记录下滑动角。

抗菌黏附性能测试: 选择金黄色葡萄球菌和大肠杆菌作为抗菌活性评价, 菌液浓度为 1×10^8 CFU/mL。首先, 将每个样品和对照铁片切成 1 cm×1 cm 的正方形切片, 放入试管中, 向每个试管中加入 4.5 mL PBS 和 0.5 mL 大肠杆菌或金黄色葡萄球菌菌液。将

试管置于 37 °C 生化培养箱中，转速为 180 r/min，孵育 12 h。随后，用镊子取出试管中的铁片，用 2 mL PBS 轻轻冲洗掉表面的细菌，然后将铁片放入装有 2 mL PBS 的试管中，超声振荡 5 min，在生化培养箱中振荡 0.5 h，取出 100 μL 溶液均匀涂布在培养皿中，放到生化培养箱中培养 12~16 h，按式 (1) 计算抗菌率 (%)，得出抗菌黏附效果：

$$\text{抗菌率} / \% = \frac{\text{空白样菌数} - \text{涂层菌数}}{\text{空白样菌数}} \times 100 \quad (1)$$

杀菌性能测试：采用菌液浓度为 1×10^8 CFU/mL 进行杀菌性能评价。取 100 μL 金黄色葡萄球菌菌液，均匀涂抹在琼脂培养基上，用镊子将 1 cm×1cm 铁片置于培养基中间，盖上盖子。在 37 °C 生化培养箱中培养 16 h，检查铁片底部是否有细菌繁殖，观察抑菌圈的情况。

2 结果与讨论

2.1 乙烯基硅油改性聚丙烯酸酯的结构分析

选择样品 PAE15 的涂层和乳液进行 FTIR 和 ¹HNMR 测试，结果见图 2、3。

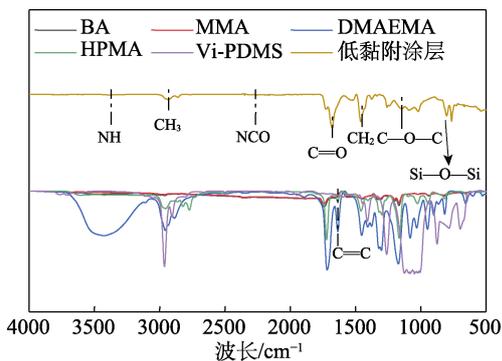


图 2 单体及 PAE15 涂层的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of monomers and PAE15 coating

由图 2 可知，单体的双键均被消耗完全，在 3388 cm⁻¹ 处出现了一NCO 与一OH 反应得到的 N—H 的伸缩振动吸收峰，2265 cm⁻¹ 处没有出现一NCO 的特征吸收峰，说明 HDIT 固化剂中的一NCO 基团在固化过程中被消耗完全。在 1174 cm⁻¹ 处出现了 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰，在 1471 cm⁻¹ 处出现了一CH₂—的伸缩振动吸收峰，在 1732 cm⁻¹ 处出现了 C=O 的伸缩振动吸收峰，在 2966 cm⁻¹ 处出现了一CH₃ 吸收峰。但在 1630 和 3100 cm⁻¹ 处并没有出现 C=C 吸收峰及其连接的一CH₃ 的不对称振动峰，在 799 cm⁻¹ 处出现 Si—O—Si 的弯曲振动吸收峰，说明所有的丙烯酸酯单体已共聚完全。

由图 3 可知，δ 0.08 为乙烯基硅油的 H_i 的化学位移，δ 1.33 为亚甲基 H_a 的化学位移，δ 0.99 为甲

基 H_b 的化学位移，δ 3.60 为 H_c 的化学位移，δ 1.50 为 H_d 的化学位移，δ 4.10 为 H_e 的化学位移，δ 3.40 为 H_f 的化学位移，δ 1.95 为 H_g 的化学位移，δ 3.80 为 H_h 的化学位移，说明合成了乙烯基硅油改性的聚丙烯酸酯。

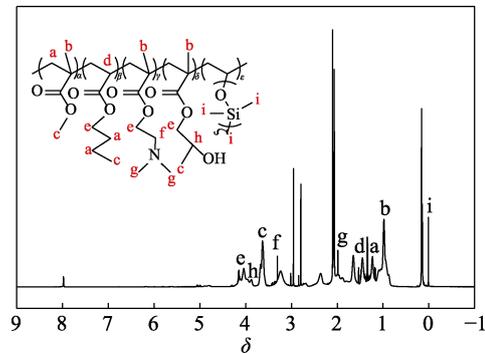


图 3 PAE15 的 ¹HNMR 谱图
Fig. 3 ¹HNMR spectrum of PAE15

2.2 表面形貌分析

对样品 PAE15 涂层浸泡纳米银胶体溶液前后的表面形貌进行了表征，结果见图 4。

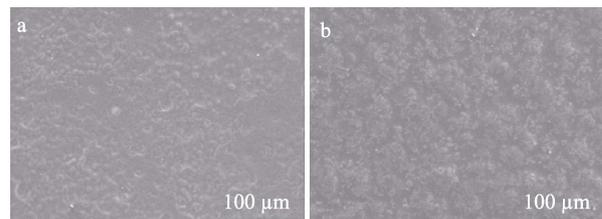


图 4 PAE15 涂层浸泡纳米银胶体溶液前 (a)、后 (b) 的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of PAE15 coating before (a) and after (b) nanosilver colloidal solution immersion

从图 4 可知，经过电泳沉积后，微米级别的突起均匀地分布在涂层表面，可能是由低表面能硅油链段迁移到表面，与其他组分形成微相分离所致，使涂层表面呈现类液态性能。浸泡纳米银胶体溶液后，表面白色团簇存在，银单质分布均匀，说明浸泡纳米银胶体溶液后表面覆盖上一层纳米粒子，有利于纳米银发挥杀菌作用^[17-19]。

2.3 表面润湿性分析

通过测定涂层表面与蒸馏水和其他液体的接触角和滑动角，可以评估涂层的表面润湿性。Vi-PDMS 含量对涂层水接触角和滑动角的影响见图 5。

由图 5 可知，随着 Vi-PDMS 含量的增加，涂层的水接触角变化不明显，而滑动角则有所降低。当 Vi-PDMS 含量为 0 时，水滴不滑落，当 Vi-PDMS 含量提高到 15.0% 后，滑动角的变化不明显。这是因为，随着 Vi-PDMS 含量的增加，在高温固化过程中，Vi-PDMS 链段迁移到涂层表面，形成类液态表

面, 导致涂层表面的自由能降低, 提高了防液体黏附的能力。当表面 Vi-PDMS 密度达到饱和时, 防液体黏附性能的变化不明显。因此, 选择 Vi-PDMS 含量为 15.0% 进行深入研究。

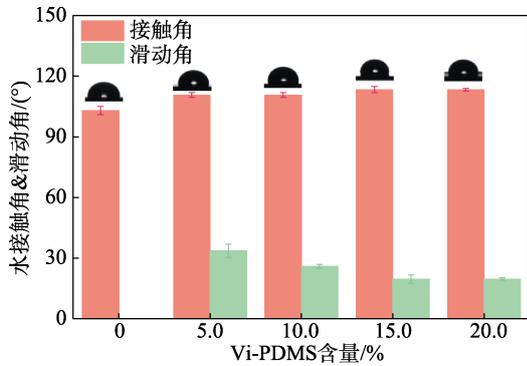


图 5 Vi-PDMS 含量对涂层水接触角和滑动角的影响
Fig. 5 Effect of Vi-PDMS content on water contact angle and sliding angle of coating

选择 Vi-PDMS 含量为 15.0% 的低黏附涂层, 测试不同液体在涂层表面的接触角和滑动角结果如图 6、7 所示。

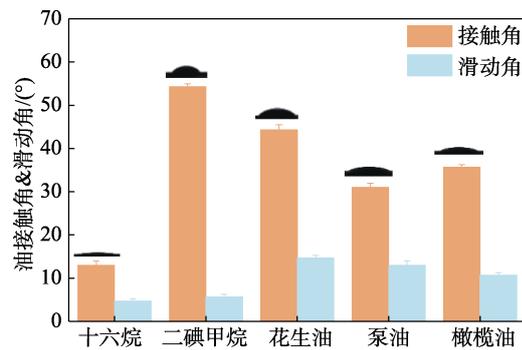


图 6 不同液体在低黏附涂层表面的接触角和滑动角
Fig. 6 Contact angle and sliding angle of different liquids on low-adhesion coating surface

由图 6 可知, 各种液体 (花生油、泵油、橄榄油、十六烷和二碘甲烷) 的滑动角 $\leq 15^\circ$, 表明涂层具有良好的防液体黏附效果。由图 7 可见, 正己烷、墨水、花生油和猪血能迅速从涂层表面滑落, 甚至包括成分复杂的猪血, 表明涂层具有出色的防黏附性能, 在表面自清洁领域具有广泛的应用前景^[20-23]。

2.4 涂层力学性能与表面稳定性评价

为了评价涂层的力学性能, 分别进行硬度测试、基材 90°弯折测试和纱布摩擦涂层测试, 结果如图 8 所示。

使用 6H 的中华牌高级绘图铅笔从右到左划一横, 涂层表面留下黑色印记, 用纸擦去印记后没有划痕, 涂层保持完整, 说明涂层具有优异的机械强度 (图 8a)。为了对涂层表面的稳定性进一步评价,

采用摩擦试验仪进行了耐磨测试, 结果见图 8b。由图 8b 可知, 涂层可承受纱布将近 3000 次摩擦, 虽然涂层有少量磨损, 但不影响涂层表面的润湿性能。此外, 对带有涂层的基材进行 90°弯曲, 并恢复原状, 涂层没有崩裂和脱落, 说明涂层能很好地附着在基材上 (图 8c)。

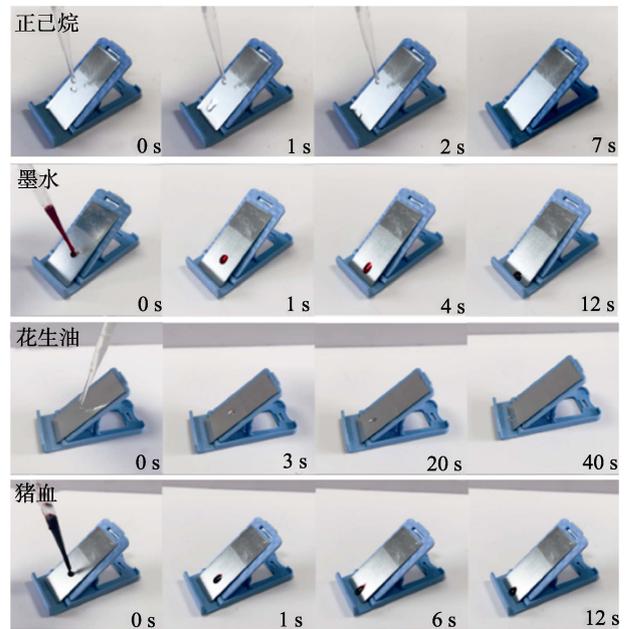
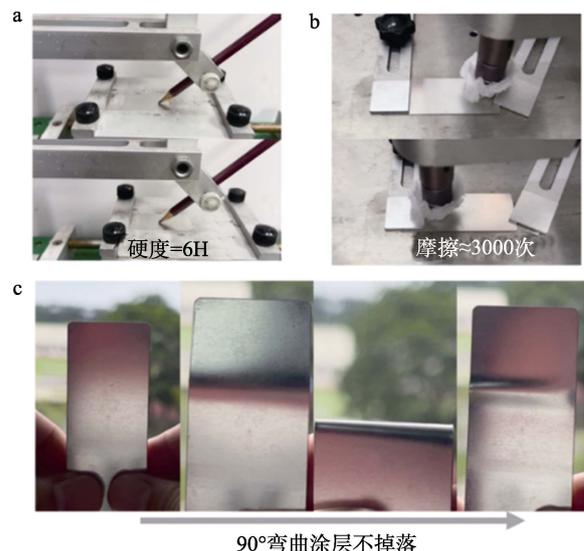


图 7 正己烷、墨水、花生油和猪血从涂层表面滑落照片
Fig. 7 Photos of *n*-hexane, ink, peanut oil and pig blood sliding off coating surface



a—铅笔硬度测试; b—耐摩擦性测试; c—折叠基材测试

图 8 涂层的力学性能

Fig. 8 Mechanical properties of coating

不同摩擦次数下涂层表面水接触角、滑动角和墨水的滑落行为如图 9 所示。由图 9 可知, 随着摩擦次数的增加, 水的接触角略微降低, 滑动角增大。即使经过多次摩擦, 水的接触角仍 $> 100^\circ$, 滑动角保

持在 $\leq 30^\circ$ 。经过 3000 次摩擦后，将涂层置于 30° 的斜面上，水仍能快速滑落。这是因为，在固化剂固化后，涂层具有较高的交联密度，从而提高了涂层的耐久性。

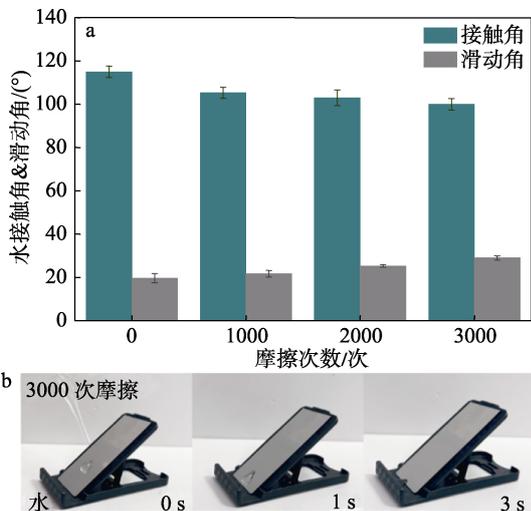


图 9 不同摩擦次数下涂层表面水接触角、滑动角 (a) 及 3000 次摩擦下水的滑落行为 (b)
Fig. 9 Water contact angle, sliding angle (a) and water falling behavior (b) on coating under different friction cycles

图 10 为涂层在酸、碱、盐环境浸泡 24 h 后的水接触角、滑动角及墨水的滑落行为。由图 10 可知，涂层在盐溶液 (pH=7)、碱溶液 (pH=14) 和酸溶液 (pH=1) 中浸泡 24 h 后，涂层表面水接触角平均值仍 $>100^\circ$ ，滑动角变化不明显，维持在约 20° 。将涂层置于 30° 的斜面上，墨水仍然能够快速滑落，表明涂层具有优异的防液体黏附效果，并且对酸碱盐腐蚀性溶液具有较高的抵抗能力。

2.6 抗菌性能分析

经过大肠杆菌和金黄色葡萄球菌菌液浸泡 12 h 后，涂层的抗细菌黏附结果如图 11 所示。

由图 11 可知，在未浸泡纳米银胶体溶液之前，低黏附涂层随着 Vi-PDMS 含量的增加，表现出更好的抗细菌黏附效果。当 Vi-PDMS 含量达到 15.0% 时，抗黏附效果 $>99.9\%$ ，目前，大多数抗菌涂层只能在 4 h 内有抗细菌黏附效果，超过 4 h 后抗细菌黏附效果逐渐减弱^[24-26]。本文制备的涂层形成类液态表面阻止细菌附着，抗细菌黏附效果优异，当涂层中硅油链段密度达到饱和时，防细菌黏附达到最佳效果。防止细菌在基材表面附着是抗菌的关键第一步，一旦细菌突破防线，在基材上进行不可逆附着后，细菌会无限增长。因此，防细菌黏附仅能初步抑制可逆的抑菌附着，关键还需要抗菌剂彻底杀灭细菌。

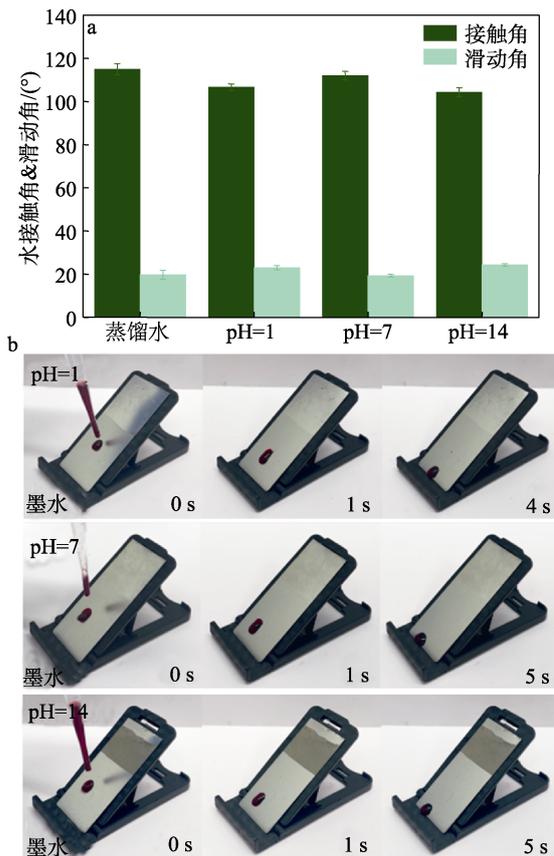


图 10 涂层在酸、碱、盐环境浸泡 24 h 后的水接触角、滑动角 (a) 及墨水的滑落行为 (b)
Fig. 10 Water contact angle, sliding angle (a) and ink falling behavior (b) on coating after immersing in acidic, alkaline, and saline environments for 24 h

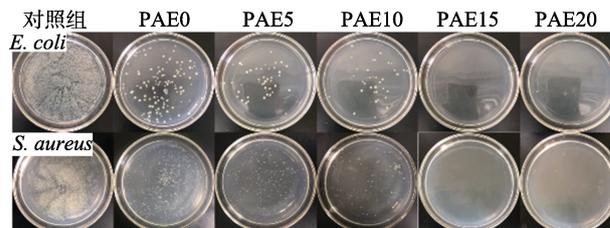
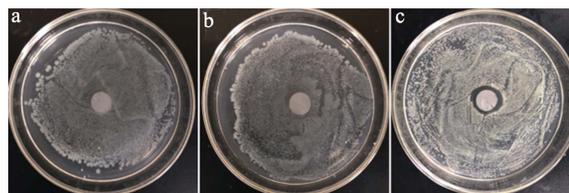


图 11 Vi-PDMS 含量对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗细菌黏附性能的影响
Fig. 11 Effect of Vi-PDMS content on antibacterial adhesion performance of *E. coli* and *S. aureus*

将涂层浸泡于纳米银胶体溶液中，并进行抑菌圈测试，结果如图 12 所示。



a—无涂层；b—PAE15 涂层；c—纳米银胶体浸泡后 PAE15 涂层
图 12 不同涂层对金黄色葡萄球菌抑菌效果
Fig. 12 Bacteriostatic effect of different coatings against *S. aureus*

由图 12 可以发现, 浸泡纳米银胶体溶液的涂层具有明显的抑菌圈; 而未浸泡纳米银胶体溶液的涂层和对照组则没有抑菌圈, 表明经过乙烯基硅油改性的聚丙烯酸酯涂层不仅能抗细菌黏附, 还能释放纳米银进行杀菌^[27]。

3 结论

本文采用自由基聚合法合成了含有不同 Vi-PDMS 含量的聚丙烯酸酯。通过电泳工艺将合成的聚合物沉积到导电基底上, 负载纳米银胶体颗粒, 并通过交联固化形成涂层。制备的涂层具有防液体、抗细菌黏附和杀菌功能, 并具有良好的机械和化学稳定性。此外, 由于采用水性体系, 能够减少有机溶剂的使用, 节约成本, 符合绿色环保的要求。

通过电泳沉积工艺, 此水性聚丙烯酸酯可以均匀且光滑地沉积在不同规格的基材上。随着 Vi-PDMS 含量的增加, 涂层的水接触角增大, 滑动角减小。墨水、花生油、猪血和正己烷等液体能够在涂层表面快速滑落, 表明涂层具有防液体黏附的效果。另外, 细菌接触涂层时难以附着, 因此阻隔细菌在基材上进一步繁殖, 在 12 h 内仍具有 99.9% 以上的抗细菌黏附效果。当添加纳米银抗菌剂时, 涂层形成明显的抑菌圈。因此, 此涂层具有出色的抗细菌黏附和杀菌功能, 在抗菌材料领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] EGGHE T, MORENT R, HOOGENBOOM R, *et al.* Substrate-independent and widely applicable deposition of antibacterial coatings[J]. *Trends Biotechnol*, 2023, 41: 63-76.
- [2] JIN H C, TIAN L M, BING W, *et al.* Bioinspired marine antifouling coatings: Status, prospects, and future[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 124: 100889.
- [3] JI J J, LIU N, TIAN Y, *et al.* Transparent polyurethane coating with synergistically enhanced antibacterial mechanism composed of low surface free energy and biocide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136716.
- [4] BANERJEE I, PANGULE R C, KANE R S. Antifouling coatings: Recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 690-718.
- [5] LIU L T, CHIN A W H, YU P, *et al.* Anti-pathogen stainless steel combating COVID-19[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133783.
- [6] QIU H Y, FENG K, GAPEEVA A, *et al.* Functional polymer materials for modern marine biofouling control[J]. *Progress in Polymer Science*, 2022, 127: 101516.
- [7] HOWELL C, GRINTHAL A, SUNNY S, *et al.* Designing liquid-infused surfaces for medical applications: A review[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: e1802724.
- [8] KIRTHIKA S K, GOEL G, MATTHEWS A, *et al.* Review of the untapped potentials of antimicrobial materials in the construction sector[J]. *Progress in Materials Science*, 2023, 133: 101065.
- [9] HAKTANIYAN M, BRADLEY M. Polymers showing intrinsic antimicrobial activity[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51: 8584-8611.
- [10] LI W L, THIAN E S, WANG M, *et al.* Surface design for antibacterial materials: From fundamentals to advanced strategies[J]. *Advanced Science*, 2021, 8: e2100368.
- [11] LIN Y C, XIE Y F, CHEN F, *et al.* Bioinspired self-stratification fouling release silicone coating with strong adhesion to substrate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137043.
- [12] KIŞLA D, GÖKMEN G G, AKDEMİR E G, *et al.* Recent developments in antimicrobial surface coatings: Various deposition techniques with nanosized particles, their application and environmental concerns[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2023, 135: 144-172.
- [13] BAKHSHANDEH S, AMIN S. Electrophoretic deposition: A versatile tool against biomaterial associated infections[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6: 1128-1148.
- [14] RIVERA L R, COCHIS A, BISER S, *et al.* Antibacterial, pro-angiogenic and pro-osteointegrative zein-bioactive glass/copper based coatings for implantable stainless steel aimed at bone healing [J]. *Bioactive Materials*, 2021, 6: 1479-1490.
- [15] CROES M, BAKHSHANDEH S, VAN HENGEL I A J, *et al.* Antibacterial and immunogenic behavior of silver coatings on additively manufactured porous titanium[J]. *Acta Biomaterialia*, 2018, 81: 315-327.
- [16] WANG R, ZHOU Y S, ZHANG Y, *et al.* Ultrathin covalent organic framework membranes prepared by rapid electrophoretic deposition [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34: e2204894.
- [17] ALIZADEHGIASHI M, NEMR C R, CHEKINI M, *et al.* Multifunctional 3D-printed wound dressings[J]. *ACS Nano*, 2021, 15: 12375-12387.
- [18] GAN D L, XING W S, JIANG L L, *et al.* Plant-inspired adhesive and tough hydrogel based on Ag-lignin nanoparticles-triggered dynamic redox catechol chemistry[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1487.
- [19] TIAN S J, WANG X A, QIN W J, *et al.* Ultra-robust, stretchable electrodes based on superamphiphobic surface for personal exercise monitoring[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 452: 10.
- [20] HUANG J J, YU D F, XU X B, *et al.* Ultra-high flux and efficient oil-water separation via polymer-based electrophoretic deposition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 371: 575-582.
- [21] ZHANG Z Q, YU D F, XU X B, *et al.* Versatile snail-inspired superamphiphobic coatings with repeatable adhesion and recyclability [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 230: 116182.
- [22] YU D F, HUANG J J, ZHANG Z Q, *et al.* Simultaneous realization of superoleophobicity and strong substrate adhesion in water via a unique segment orientation mechanism[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34: e2106908.
- [23] WU X, LIU M H, ZHONG X M, *et al.* Smooth water-based antimud coatings for various substrates[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5: 2605-2613.
- [24] GUI L S, LIN J, L J J, *et al.* Difference and association of antibacterial and bacterial anti-adhesive performances between smart Ag/AgCl/TiO₂ composite surfaces with switchable wettability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134103.
- [25] HU J T, L J J, Z Y Y, *et al.* A new anti-biofilm strategy of enabling arbitrary surfaces of materials and devices with robust bacterial anti-adhesion via a spraying modified microsphere method[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 26039-26052.
- [26] WANG Y, LIU Z L, WEI X C, *et al.* An integrated strategy for achieving oil-in-water separation, removal, and anti-oil/dye/bacteria-fouling[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127493.
- [27] WEI G T (魏国涛), ZHANG Q L (张群利), CUI L L (崔琳琳). Progress in green synthesis of nano-silver by biological method and its antibacterial application[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(1): 13-22.