

Preparation and Antimicrobial Preservative-Effectiveness Research of β -Cyclodextrin Coating with Ag-TiO₂/ PANI Nanocomposites

Hui Xu, Wen-jia Jing, Chao Liu, Jian Huang

College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of technology, Lanzhou, China, 730050

Email: xuhui@lut.cn, jingwenjia102010@126.com

Abstract: By sol-gel method, using β -cyclodextrin as glazing agent, Ag-TiO₂ nanocomposites were prepared via high-temperature roasting, and β -cyclodextrin used in the experiment can avoid the reunite of Ag-TiO₂ nanocomposites effectively. β -cyclodextrin coating with Ag-TiO₂/ PANI nanocomposites were prepared via in-situ polymerization, the antimicrobial preservative-effectiveness of composites was good.

Keywords: β -cyclodextrin; Ag-TiO₂; Ag-TiO₂/ PANI; antibiosis; corrosion prevention

β -环糊精包覆改性 Ag-TiO₂/ PANI 纳米复合材料的制备与抗菌防腐性能研究

徐 惠, 景文甲, 刘超, 黄剑

兰州理工大学, 石油化工学院, 兰州, 中国, 730050

Email: xuhui@lut.cn, jingwenjia102010@126.com

摘 要: 采用溶胶-凝胶法, 以 β -环糊精作为包覆剂, 通过高温焙烧制备了 Ag-TiO₂ 纳米复合粒子, 所采用的 β -环糊精能有效阻止 Ag-TiO₂ 纳米粒子团聚; 经原位聚合法制得 β -环糊精包覆改性 Ag-TiO₂/ PANI 纳米复合材料, 复合材料具有良好的抗菌防腐性能。

关键词: β -环糊精; Ag-TiO₂; Ag-TiO₂/ PANI; 抗菌; 防腐

1 引言

TiO₂ 以其优良的光学和电子特性、较低的价格、较高的催化性能、化学稳定性和低毒等特性得到了广泛的研究。可通过掺杂金属离子的方法对TiO₂进行改性^[1], 以提高光的活性。Ag本身具有很强的抑菌性能, 因此, 将两者有机结合会使TiO₂的抗菌性能得到极大的提高, 达到了协同抗菌的作用, 但是由于TiO₂表面存在大量的-OH, 故其团聚现象较为严重, 其与高分子材料(如聚苯胺)不能较好的结合, 因此对Ag-TiO₂的表面改性及包覆显得尤为重要。近年来, 许多学者通过不同的改性试剂^[2-4]和表面修饰手段^[5-7]对TiO₂进行了研究。酸掺杂的聚苯胺具有良好的防腐性能, 因此如果能通过改性等手段使TiO₂-Ag在聚苯胺中得到很好的分散, 则有望得到一种新型抗菌防腐功能材料^[8]。

本文以 β -环糊精(β -CD)作为包覆剂, 采用溶胶-

凝胶法制备了 β -环糊精包覆改性、掺杂Ag的纳米TiO₂粉末, 并对其进行了表征, 考察了其分散性; 同时将 β -环糊精包覆改性的Ag-TiO₂粒子负载于PANI上, 得到 β -环糊精包覆改性Ag-TiO₂/ PANI纳米复合材料, 对其抗菌防腐性能进行了研究。

2 实验部分

2.1 主要试剂与仪器

四氯化钛(天津化学试剂三厂); β -环糊精(β -CD, 北京化工厂); 硝酸银(上海试剂一厂); 冰醋酸(上海化学试剂总厂); 所有试剂均为分析纯, 实验用水均为蒸馏水。

Nicolet210 型傅立叶红外光谱仪(美国)、JSM-6701 型 SEM 扫描电镜、D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(CuK α)、SX2-8-10 马弗炉、YX280A 手提式不锈钢蒸汽消毒器、SH-DCB SHP 生化培养箱、JH-DCB 净化工作台。

2.2 β -CD 包覆 Ag-TiO₂ 纳米复合粒子的制备

用溶胶-凝胶法制备 Ag-TiO₂ 复合粉体：将乙醇，冰醋酸，AgNO₃，以及 β -CD 溶解于一定量的蒸馏水中，混合均匀配制成溶液 A，再另取一定量的乙醇，冰醋酸以及钛酸四丁酯配制成溶液 B，在机械搅拌下，将 A 溶液加入到 B 溶液中，混合均匀后于室温下进行陈化，再在低于 50℃ 下进行真空干燥，然后转入马弗炉在一定温度下进行焙烧 4 小时，研磨制得 β -CD 包覆 Ag/TiO₂ 复合粒子。

2.3 β -CD 包覆改性 Ag-TiO₂/ PANI 纳米复合材料的制备

原位聚合制备 β -CD 包覆改性 Ag-TiO₂/ PANI 纳米复合材料：取一定量上述用溶胶凝胶法制备的 Ag-TiO₂ 复合粉末，溶解到蒸馏水中超声波分散 1h，转移到反应烧瓶中，加入经过二次蒸馏的苯胺，机械搅拌，在向其中缓慢滴加 HCl 溶解的过硫酸铵 (APS) 溶液，在一定温度下反应一定时间，离心后，用乙醇、蒸馏水分别洗涤，50℃ 真空干燥，即可得 β -CD 包覆改性 Ag-TiO₂/PANI 纳米复合材料。

2.4 β -CD 包覆改性 Ag-TiO₂/ PANI 纳米复合材料抑菌性能试验

采用抑菌圈法，以金色葡萄球菌为试验用菌对所制样品进行抗菌试验。称取上述复合材料样品 1g，将其压成片状 (R₁×0.8cm) 后，把未完全冷却的固体培养基倒入玻璃平板皿中，待冷却成固体后，将稀释的菌液注入到玻璃平板皿上，涂摊均匀，用镊子将压片样品夹置玻璃平板皿中，放入生化培养箱中 37℃ 下培养 24h。

2.5 β -CD 包覆改性 Ag-TiO₂/ PANI 纳米复合材料防腐性能试验

采用极化曲线法表征涂层的防腐性能。首先将 A₃ 钢片 (规格为 80mm×20mm×2mm) 用锉刀打磨平整，再用 200 号砂纸打磨成镜面，然后分别用乙醇、丙酮洗净晾干，备用。采用刷涂的方法将制好的涂料涂覆于铁片上 (在涂覆前，向制备好的防腐涂料中加入 10%~20% 的乙二胺作为固化剂)，厚度控制在 0.1~0.2 mm。

防腐测试采用三电极体系，涂覆涂料的钢片作为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极作为辅助电极，腐蚀介质是浓度为 3% 的 NaCl 溶液。

3 结果与讨论

3.1 β -CD 包覆 Ag-TiO₂ 纳米复合粉体的 FT-IR、XRD、SEM 分析

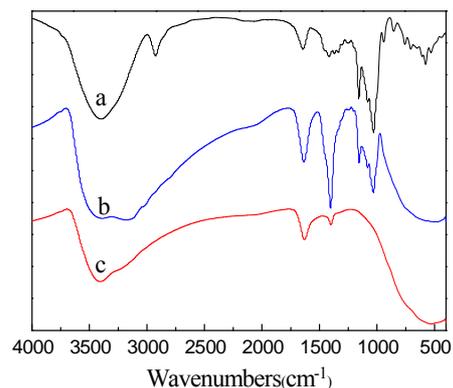


Figure 1. IR spectras of β -CD (a), β -CD / Ag-TiO₂ (b), TiO₂ (c)
图 1. β -CD (a), β -CD / Ag-TiO₂ (b), TiO₂ (c) 的红外光谱图

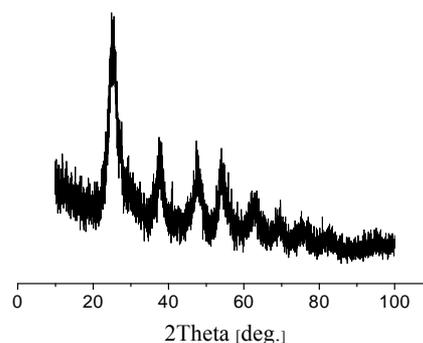


Figure 2. XRD patterns of β -CD/Ag-TiO₂
图 2. β -CD/Ag-TiO₂ 的 XRD 衍射图

图 1 为 β -CD、Ag-TiO₂/ β -CD、TiO₂ 的 FT-IR 光谱图。曲线 a 为 β -CD 的红外光谱图，其中：3397cm⁻¹ 处为 -OH 的伸缩振动特征吸收峰，1644cm⁻¹ 处为 -OH 的面内弯曲振动的特征吸收峰，2925cm⁻¹ 处为 C-H 的伸缩振动特征吸收峰，1080cm⁻¹、1029cm⁻¹ 为 C-O 的伸缩振动的特征吸收峰。曲线 c 为 TiO₂ 的红外光谱图，其中：3409cm⁻¹、1630cm⁻¹ 处分别对应 -OH 的伸缩振动特征吸收峰和面内弯曲振动的特征吸收峰，522cm⁻¹

处为 Ti-O 键的伸缩振动特征吸收峰。曲线 b 为 Ag-TiO₂/β-CD 的红外光谱图，从图中可以看到，-OH 的伸缩振动特征吸收峰和面内弯曲振动特征吸收峰分别蓝移到至 3418cm⁻¹ 处和 1632cm⁻¹ 处，并且吸收峰有一定的拓宽，说明-OH 键得到加强，这可能是由于 β-CD 与 Ag-TiO₂ 形成氢键造成的，在 1029cm⁻¹ 处仍出现了 C-O 的伸缩振动的特征吸收峰，这说明 β-CD 的基本结构仍然存在。以上分析结果表明，β-CD 与 Ag-TiO₂ 之间有相互作用，并且是通过氢键作用结合在一起。

图 2 为制备的 β-CD/Ag-TiO₂ 的 XRD 谱线，在 2θ=25.18°、37.740°、47.60°、48.02°、61.80°、62.96°、75.34°处出现了 TiO₂ 的特征衍射峰，分别对应锐钛矿相的(101)、(004)、(200)、(105)、(213)、(116)、(215)晶面。由 Scherrer 公式 $D=0.89\lambda/\beta\cos\theta$ 计算出不同反应温度下的 TiO₂ 纳米晶粒三个晶面的尺寸分别为：4.56nm、31.22nm、16.04nm。可见利用环糊精改性后制备的 Ag-TiO₂ 其颗粒形状接近长棒状，与制备的 β-CD/Ag-TiO₂ 复合材料的 SEM 照片相比较，也可看到复合后 Ag-TiO₂ 颗粒呈现棒状结构。

图 3 中，a 为溶胶-凝胶法所制备的 Ag-TiO₂ 复合粒子 SEM 图，粒子呈现球状颗粒，直径约为 5-8 nm，由于 TiO₂ 表面存在大量的-OH，故其团聚现象较为严重，负载的 Ag 无法分散均匀。b 为 β-CD 包覆改性的 Ag-TiO₂ SEM 图，通过采用 β-CD 包覆改性后，在环糊精的作用下，Ag-TiO₂ 复合粒子被成功包覆，有效地阻止了因粒子表面能过高造成的颗粒团聚。

3.2 β-CD 包覆改性 Ag-TiO₂/ PANI 纳米复合材料的 FT-IR 分析

图 4 为 PANI (a)、β-CD (b)、Ag-TiO₂/PANI (c) 的 FT-IR 谱图，a 中 HCl 掺杂 PANI 的特征吸收峰为：3436cm⁻¹ 为 N-H 伸缩振动吸收峰，1564cm⁻¹ 为 N=Q=N(醌式)伸缩振动吸收峰，1485cm⁻¹ 为 N-B-N(苯式)伸缩振动吸收峰，1295cm⁻¹ 为 C-N 伸缩振动吸收峰，1141cm⁻¹ 为 C-H(N=Q=N)弯曲振动吸收峰，803cm⁻¹ 为 C-H 弯曲振动吸收峰；对应于 c 中 HCl 掺杂 β-CD 包覆改性 Ag-TiO₂/PANI 的特征吸收峰分别为：3443cm⁻¹，1551cm⁻¹，1469cm⁻¹，1293cm⁻¹，1102cm⁻¹，793cm⁻¹。(a) 与 (c) 的各吸收峰相比，除了 N-H 的伸缩振动吸收峰有一定的蓝移外，其他的均有很大程

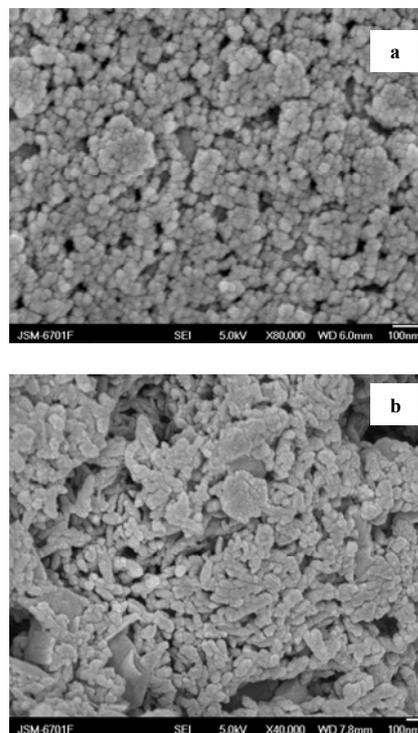


Figure3.SEM image of Ag-TiO₂ (a), β-CD/Ag-TiO₂(b) composites
图3. Ag-TiO₂ 复合粒子(a), β-CD/Ag-TiO₂(b)复合粒子扫描电镜图

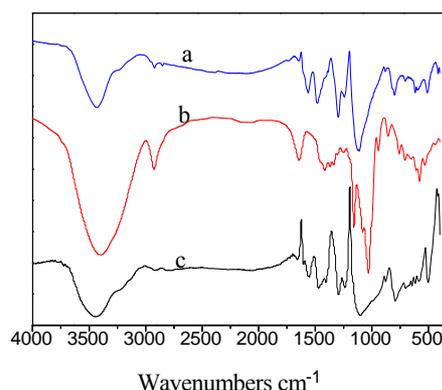


Figure4. IR spectras of PANI (a), β-CD (b), β-cyclodextrin coating with Ag-TiO₂/ PANI (c)
图4.PANI (a), β-CD (b), β-CD 包覆改性Ag-TiO₂/PANI (c) 的FT-IR谱图

度的红移，这可能是苯醌式结构中 π 电子和 N 原子孤对电子向钛原子 3d 空轨道的转移形成共轭体系，π 电子离域增大，使聚苯胺的整个结构骨架的键强降低，共轭体系电子云密度平均化趋势更加强烈，说明 Ag-TiO₂ 纳米粉体经过改性后，在聚苯胺网格体系中

分散性更好；且聚苯胺的特征吸收峰有很大程度的拓宽，这可能是由于聚苯胺与 β -CD /Ag-TiO₂ 复合粒子之间存在一定的相互作用力。

3.3 β -CD 包覆改性 Ag-TiO₂/ PANI 纳米复合材料抗菌性能研究

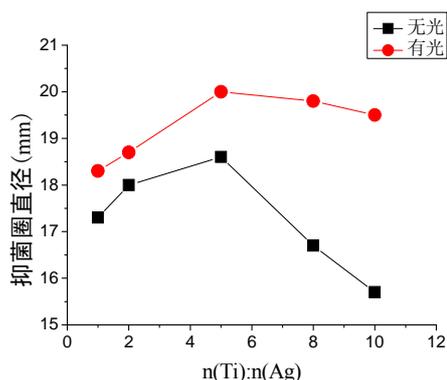


Figure5. Antimicrobial performance trends of β -cyclodextrin coating with Ag-TiO₂/ PANI to golden staphylococcus
图 5. β -CD 包覆改性 Ag-TiO₂/ PANI 对金色葡萄球菌抗菌性能趋势图

由图 5 可知：对金色葡萄球菌， β -CD 包覆改性 Ag-TiO₂/PANI 纳米复合材料在无光照射下有明显的抗菌作用，在普通日光光照条件下的抑菌能力明显大于无光照条件下的抑菌能力；无论有无光照，随着 TiO₂ 含量的增加，抑菌能力先递增，后递减，在 n(Ti): n(Ag) 为 5 时，复合材料的抗菌作用最大。

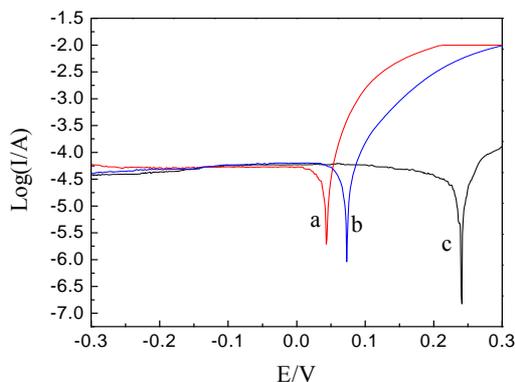


Figure6. Polarization curves of pure steel disc (a), epikote (b), composites- epikote (c)
图 6. 裸钢片 (a)、环氧树脂涂层 (b)、复合材料-环氧树脂涂层 (c) 的极化曲线

3.4 复合材料防腐性能研究

实验选用 n(Ti): n(Ag) 为 5 的复合材料进行防腐试验。

如图 6 所示，裸钢片的腐蚀电位 $E=0.043V$ ，涂覆环氧树脂涂层的钢片的腐蚀电位 $E=0.073V$ ，而涂层复合材料-环氧树脂涂层的钢片的腐蚀电位 $E=0.24V$ 。可见此复合材料有较好的防腐性能。

4 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法，以 β -环糊精为包覆剂，通过高温焙烧制备了 Ag-TiO₂ 纳米复合粒子，该复合粒子分散性良好，所采用的 β -环糊精能有效阻止 Ag-TiO₂ 纳米粒子团聚。

(2) 经原位聚合法制得 β -CD 包覆改性 Ag-TiO₂/ PANI 纳米复合材料，分析说明聚苯胺与 β -CD / Ag-TiO₂ 之间存在一定的作用力；复合材料在有光照下均有较好的抗菌作用，在 n(Ti): n(Ag) 为 5 时，复合材料的抗菌作用最大；防腐试验说明复合材料具有较好的防腐性能。

References (参考文献)

- [1] Xibin Yu, Guihua Wang, Yanqing Luo, etc. Doping Modification and Catalytic Activity of TiO₂ Particles[J]. Journal of Shanghai Normal University(natural science), 2000, 29 (1):75. 余锡宾, 王桂华, 罗衍庆, 等. TiO₂ 微粒的掺杂改性及催化活性[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2000, 29 (1):75.
- [2] Xinchu Niu, Yajie Xu, etc. Synthesis and Crystal Transformation Process of Y doping nanoTiO₂[J]. Applied Chemistry, 2002, 19 (9): 898~901. 牛新书, 许亚杰, 等. Y 掺杂纳米 TiO₂ 的合成及晶型转变过程[J]. 应用化学, 2002, 19 (9): 898~901.
- [3] Xiaoming Zhou, Peixin Zhang, etc. The Hydrothermal Synthesis in terms of Microwave of the TiO₂ Nanometer Powder Mixed with Fe³⁺, CO₂₊, Ni²⁺ [J]. Journal of Shenzhen University (Science & Engineering), 200, 21 (3): 257~261. 周晓明, 张培新, 等. Fe³⁺、CO₂₊、Ni²⁺ 掺杂纳米粉体的微波水热合成研究[J]. 深圳大学学报(理工版), 200, 21 (3): 257~261.
- [4] Yuhong Zhang, Yongxi Xu, etc. Effect of Fe³⁺, Si⁴⁺ Dopant on the Phase Transformation and Thermal Stability of Nanocrystalline TiO₂[J]. Journal of Inorganic chemistry, 2003, 19 (10): 1100~1103. 张玉红, 徐永熙, 等. Fe³⁺、Si⁴⁺ 掺杂 TiO₂ 纳米材料相变和热稳定性研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19 (10): 1100~1103.
- [5] Guoli Dong, Yinben Gao, Songyin Chen. Preparation of NanoTiO₂ I. Influence of Ph [J]. Journal of Fuel Chemical, 1998, 26 (3): 225-229. 董国利, 高荫本, 陈诵英. 纳米级 TiO₂ 粉体的制备研究 I. pH 值的影响[J]. 燃料化学学报, 1998, 26 (3): 225-229.
- [6] Zuwan Wang, Fengbao Zhang, Baolin Xia. Characterization and Photocatalytic Performance of TiO₂ Ultrafine Particles Prepared

with Microemulsion Method[J]. *Fine Chemicals*, 2004, 21 (4) : 254~256.

王祖璇, 张凤宝, 夏宝林. TiO₂ 超细粒子的微乳法制备、表征及性能研究[J]. *精细化工*, 2004, 21 (4) : 254~256.

- [7] Shifan Wang, Jiazhi Gao, Peiyun Liu. Quick Synthesis of TiO₂ Nano-powder by Sol-Gel Method in Aprotic Solvent [J]. *Fine Chemicals*, 2003, 20 (3):137~138.

王世范, 高甲质, 刘培运. 非质子溶剂-凝胶法快速制备纳米 TiO₂ [J]. *精细化工*, 2003, 20 (3):137~138.

- [8] Xinhui Wu. Inorganic Antibacterial Materials and Application [J]. *Journal of Yunnan university*. 2002, 24 (1A): 1-10.

吴兴惠. 无机抗菌材料及应用[J]. *云南大学学报*. 2002, 24 (1A): 1-10.