

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.01.002

TiO₂/Ag抗菌剂的表面改性研究

戴佰林, 苏伟

(湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 为提高载银纳米二氧化钛抗菌粉体在亲油性高分子材料中的分散性, 采用硅烷偶联剂 KH570、顺丁烯二酸酐、磷酸三辛酯、对羟基苯甲酸丁酯对载银二氧化钛粉体进行了表面改性。利用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电子显微镜 (SEM) 等对改性前后的抗菌粉体的形貌和成分进行了表征, 并利用大肠杆菌和霉菌对改性后的粉体进行了抑菌率测试。结果表明: 载银二氧化钛粉体呈球状分布, 单质 Ag 附载到了 TiO₂ 表面。在反应温度为 30℃ 时, 经添加质量分数为 3% 的硅烷偶联剂 KH570 进行改性后的载银纳米二氧化钛抗菌粉体全部分布于石蜡中或界面上, 水相澄清, 亲油性改性效果最好, 且改性后粉体的抗菌性能基本不变。

关键词: 载银纳米二氧化钛; 改性剂; 湿法改性

中图分类号: TG146.23

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)01-0006-05

Surface Modification of TiO₂/Ag Antimicrobial Agent

Dai Bailin, Su Wei

(Key Laboratory of Green Packaging and Biological Nanotechnology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to enhance the dispersion of silver doped nano-TiO₂ antibacterial powder in Pro-oily polymer, silane coupling agent (KH570), maleic anhydride, trioctyl phosphate and butyl p-hydroxybenzoate were used to modify the surface of silver doped nano-TiO₂. By means of X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectrum (XPS) and scanning electronic microscope (SEM), the morphology and composition of antibacterial powder were characterized, and the antibacterial property of powder was tested with escherichia coli and fungi. The results indicate that: silver doped nano-TiO₂ powder presents spherical distribution and elemental Ag attaches to the TiO₂ surface. The silver doped nano-TiO₂ powder modified by 3% silane coupling agent (KH570) at 30℃ distributes in paraffin and the interface, which shows excellent Lipophilic property, and antibacterial property of the modified powder is basically unchanged.

Keywords: silver doped nano-TiO₂; modifier; wet modification.

0 引言

在日常生活中, 细菌、真菌、病毒等有害微生物无处不在。微生物的传播与蔓延已经严重危害到了人类的健康, 因而对抗菌材料的研究与开发刻不

容缓。随着绿色化学概念的提出, 含棉成分高的织物在日常生活中的应用越来越广泛。而含棉成分高的织物在和人体密切接触的情况下很容易产生微生物。人类的汗液被衣服和被子吸收后, 细菌可快速在这种湿润的环境中生长和繁殖。因此, 研究并开

收稿日期: 2012-10-27

作者简介: 戴佰林 (1989-), 男, 湖南益阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为纳米材料,

E-mail: 419962640@qq.com

发具有抗菌性能的纯棉织物具有重要的现实及社会意义^[1]。

抗菌剂能有效控制微生物生长以及由它们所产生的异味和对身体有害的物质的形成。采用有机抗菌剂对纱线和纺织品进行处理,可以阻止细菌生长,提高被处理织物的卫生值。但是,大多数有机抗菌化学材料的热稳定性能比较差,且不适合化纤熔纺时添加,因而需开发有益的新型抗菌剂。

银基抗菌剂^[2]具有较高的热稳定性能,且特别适合聚酰胺和聚酯等高温合成聚合物的熔体混合。但由于聚酰胺和聚酯是疏水性材料,而无机粉体与高分子材料的相容性较差,加工过程中会进一步增加其团聚现象,因此,必须对载银 TiO₂ 进行表面改性^[3-4],才能提高其在聚酰胺和聚酯基体中的分散性能。

本文拟对载银 TiO₂ 粉体进行表征,包括其粒径分析、透射电镜分析和成分分析;并采用硅烷偶联剂 KH570、顺丁烯二酸酐、磷酸三辛酯、对羟基苯甲酸丁酯等改性剂对载银 TiO₂ 进行改性^[5-6],以获得最佳改性效果的改性剂和较佳的改性配比;同时,对改性后的抗菌剂的抗菌性能进行测试,以验证所提改性试验的有效性,为其在有机抗菌化学材料中的应用提供一定的理论依据,提高其在聚酰胺和聚酯基体中的分散性能。

1 试验

1.1 试验材料与仪器

本研究中的主要试验材料与试剂包括:载银二氧化钛(银的质量分数为3%),湖南多喜爱家纺股份有限公司;大肠杆菌、霉菌,广州市微生物研究所;乙醇,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;硅烷偶联剂 KH570,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;顺丁烯二酸酐,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;磷酸三辛酯,分析纯,天津市光复精细化工研究所;对羟基苯甲酸丁酯,分析纯,湖南汇虹试剂有限公司。

主要的试验仪器有:集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S型,巩义市予华仪器有限责任公司;扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),EVO 18型,德国卡尔蔡司公司;X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS),PHI5000 VersaProbe型,日本ULVAC-PHI公司;X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD),D8 ADVANCED型,德国BRUKER公司。

1.2 载银二氧化钛抗菌粉体的湿法改性

准确称取 2.0 g 载银二氧化钛抗菌粉体,置于 100

mL 圆底烧瓶中,并加入 10 mL 乙醇,然后放入 30 °C 的恒温槽中,用恒温加热磁力搅拌器搅拌。待搅拌液稳定后,把按一定比例调配好的改性剂放入圆底烧瓶中,并在搅拌冷凝回流状态下反应 1 h,然后在高温干燥箱中于 100 °C 温度下烘干,烘干后研磨密封备用^[7-9]。按表 1 所示改性分组制备改性样品。

表 1 改性分组

Table 1 The grouping of modifiers

组别	改性试剂在载银二氧化钛粉体中的质量分数 / %			
	KH570	顺丁烯二酸酐	磷酸三辛酯	对羟基苯甲酸丁酯
1	1.0	1.0	1.0	1.0
2	1.5	1.5	1.5	1.5
3	2.0	2.0	2.0	2.0
4	2.5	2.5	2.5	2.5
5	3.0	3.0	3.0	3.0
6	3.5	3.5	3.5	3.5
7	4.0	4.0	4.0	4.0

1.3 改性前后粉体的表征与测试

1.3.1 改性前

1) 透射电镜分析。将 TiO₂/Ag 粉体超声分散到无水乙醇中后,用透射电子显微镜观察其粒径和形貌特征。

2) 成分分析。利用 X 射线衍射仪对纳米 TiO₂/Ag 粉体的结构和成分进行分析。对纳米 TiO₂/Ag 粉体的各元素组成用光电子能谱仪进行表征,其 X 射线激光源为 Al, K 辐射 ($h\nu=1486.6$ eV)。

1.3.2 改性后

1) 亲油性表征。对于改性后的粉体,仅进行亲油性的性能表征试验,即将粉体置于装有各 5 mL 体积的石蜡和水的试管中,用力震荡,然后观察抗菌粉体中各组分在油水分层时的分布情况。

2) 抑菌率测试。对于改性后的粉体,利用大肠杆菌和霉菌进行抑菌率测试。按照《GB/T 21510—2008 纳米无机材料抗菌性能检测方法》培养基配方配置液体培养基和平板用固体培养基。加入 $1 \times 10^8 \sim 5 \times 10^8$ CFU/mL 的菌液 1 mL 和纳米 TiO₂/Ag 粉体到液体培养基中,并且保证总体积为 100 mL,纳米 TiO₂/Ag 的质量浓度为 1, 4, 7, 10 mg/L,然后在恒温摇床中将混合液振荡摇匀。

恒温摇床振荡 18 h 后,从锥形瓶中取出样液,并稀释 $10^4 \sim 10^5$ 倍。取 0.2 mL 稀释液以琼脂倾注法接种于平皿中,于 37 °C 下培养 24 h,采用菌落计数法确定样液中的活菌含量,并同步进行空白(不加抗菌剂)对照样的活菌培养试验。

其中,抑菌率采用下式计算:

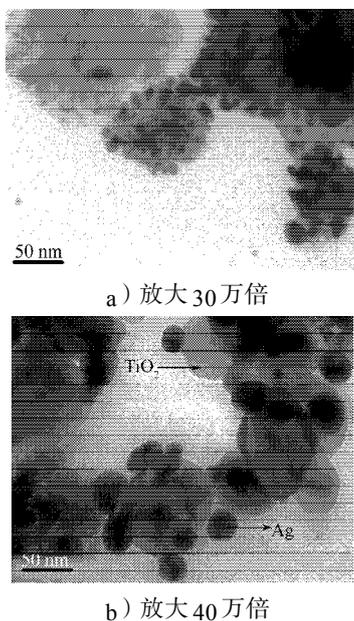
抑菌率 = $1 - (\text{抗菌试样的菌落数} / \text{对照样品的菌落数})$ 。

2 结果与讨论

2.1 改性前载银二氧化钛抗菌粉体的表征

2.1.1 形貌分析

图1为改性前TiO₂/Ag复合材料的SEM图片。



a) 放大30万倍

b) 放大40万倍

图1 纳米TiO₂/Ag的SEM照片

Fig. 1 SEM images of nano-TiO₂/Ag

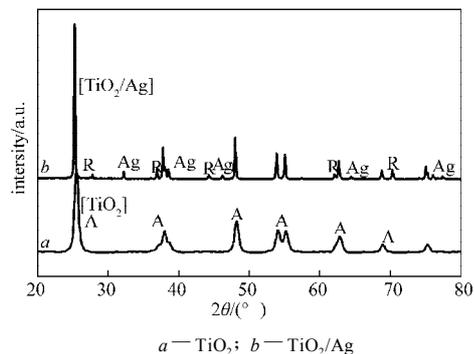
从图1中可清楚地看出纳米TiO₂和Ag的形貌与粒径分布情况。由于TiO₂表面羟基的存在有利于其作为吸附剂及各种贵金属的载体，且有利于银沉积在其上面。纳米银的密度比纳米TiO₂大，因此，图1中较小的深颜色颗粒是粒径为20 nm左右的Ag纳米粒子，较大的球状颗粒为纳米TiO₂，其平均粒径为50 nm，Ag纳米粒子吸附在TiO₂颗粒周围，并没有被完全包裹，有利于发挥TiO₂的紫外屏蔽能力。

图1表明，TiO₂/Ag纳米粒子分散均匀，没有出现团聚现象，这是因为聚乙二醇为非电解质，其分子式为HOCH₂(CH₂OCH₂)_nCH₂OH，其中含有大量C—O、C—H、H—O极性键，能以氢键吸附于TiO₂表面，从而增强体系的空间位阻作用，防止TiO₂团聚。

2.1.2 XRD分析

图2为TiO₂和w(银)=3%的TiO₂/Ag的XRD图谱，图中A代表锐钛矿，R代表金红石。由TiO₂的XRD图谱可看出，其在25°、37°、48°、55°、56°、63°、69°有明显锐钛矿型吸收峰；由TiO₂/Ag的XRD图谱可发现，除TiO₂的特征吸收峰外，同时出现了Ag的2θ为38.1°(110)、44.3°(200)、64.4°(220)、77.4°(330)的特征吸收峰，从而证明了单质Ag附于TiO₂表面。TiO₂的特征吸收峰很强，而Ag的相对较弱。由于Ag的沉积，TiO₂/Ag中TiO₂出现了金红石结构。b曲线中，单

质Ag附载于TiO₂表面导致TiO₂的粒径增大，因此TiO₂/Ag峰形尖锐，同时其位置发生微弱偏移。



a—TiO₂; b—TiO₂/Ag

图2 TiO₂和TiO₂/Ag的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of TiO₂ and TiO₂/Ag

2.1.3 XPS分析

X射线光电子能谱常用来表征纳米复合材料的元素构成，以及元素相应的化合价态，图3为TiO₂/Ag的XPS图谱，图4为Ag3d的放大XPS图谱。

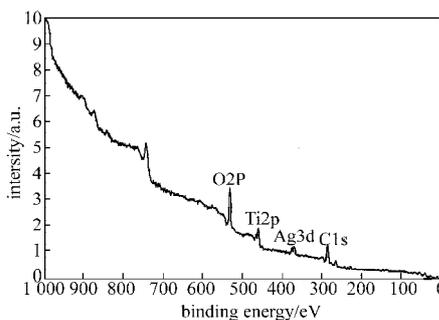


图3 TiO₂/Ag的XPS全谱

Fig. 3 XPS full spectrum of TiO₂/Ag

由图3可看出，Ti2p的结合能在458.2~458.8 eV，Ag3d的结合能在368.0~368.8 eV。XPS图谱中表征出Ti、O、Ag和C元素，其中C是由于仪器本身造成的。Ag、Ag₂O和AgO由于Ag3d5/2产生的结合能分别是368.2、367.8、367.4 eV。

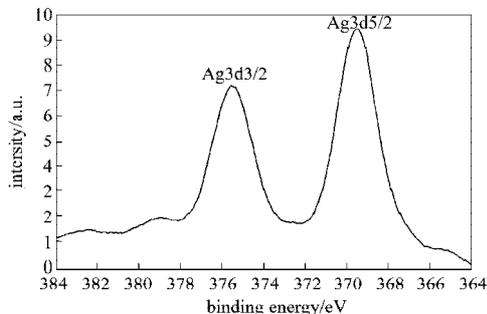


图4 Ag3d的放大XPS图谱

Fig. 4 Amplifying XPS spectra of Ag3d

根据图4所示Ag3d放大的XPS图谱分析可知，图中Ag3d5/2和Ag3d3/2的结合能值分别为369.2 eV和375.7 eV，没有出现Ag₂O(367.8 eV)或者AgO(367.4

eV) 的特征吸收峰, 这一结果说明 TiO_2/Ag 中的 Ag 元素以单质 Ag 的形式存在, 而非 Ag_2O 或 AgO 。

2.2 改性后载银二氧化钛抗菌粉体的表征

2.2.1 抗菌粉体在石蜡/水体系中的分布

为了更直观地分析改性剂对抗菌粉体的改性效

果, 将 0.02 g 改性后的载银二氧化钛粉体置于装有石蜡和水体积各半的试管中, 振荡后观察抗菌粉体在油水分层时的分布状况, 同时以未改性粉体做空白对照试验, 所得结果见表 2。

表 2 不同改性剂在石蜡/水体系中的分布

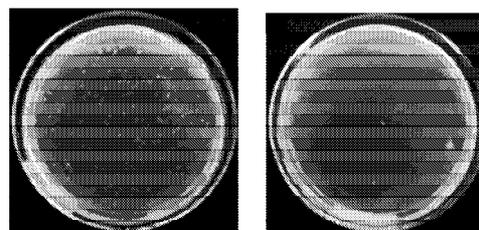
Table 2 The distribution of different modifiers in paraffin / water system

改性试剂	改性试剂在载银二氧化钛粉体中的质量分数 / %							
	0	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
硅烷偶联剂	全部进入水相	接近一半进入水相	小部分进入水相	小部分进入水相	极小部分进入水相	全部分配于石蜡中或界面上	全部分配于石蜡中或界面上	全部分配于石蜡中或界面上
顺丁烯二酸酐	大部分进入水相	大部分进入水相	接近一半进入水相	小部分进入水相	小部分进入水相	极小部分进入水相	极小部分进入水相	极小部分进入水相
对羟基苯甲酸丁酯	大部分进入水相	大部分进入水相	接近一半进入水相	小部分进入水相	小部分进入水相	小部分进入水相	小部分进入水相	小部分进入水相
磷酸三辛酯	大部分进入水相	大部分进入水相	大部分进入水相	大部分进入水相	接近一半进入水相	接近一半进入水相	接近一半进入水相	接近一半进入水相

表 2 所示结果表明, 未改性粉体全部进入水相, 而经含不同质量分数的各类改性试剂改性后的粉体, 其在石蜡/水体系中的分布情况各不相同, 各改性后粉体随改性剂添加质量分数的加大进入水相的比例越小, 越容易分布于石蜡中或界面上。其中, 硅烷偶联剂的变化情况最为显著。经含质量分数为 3% 的硅烷偶联剂改性后的粉体, 可全部分布于石蜡中或石蜡/水的界面上, 水相澄清; 而经含质量分数为 3% 的顺丁烯二酸酐、磷酸三辛酯、对羟基苯甲酸丁酯改性处理的粉体均有部分进入水相。由此可见, 所选用的 4 种改性剂的改性效果为: 硅烷偶联剂 > 顺丁烯二酸酐 > 对羟基苯甲酸丁酯 > 磷酸三辛酯。硅烷偶联剂改性效果较好的原因是硅烷偶联剂一端为亲油的非极性烷基, 另一端为亲水的极性含氧基团, TiO_2/Ag 的表面有大量亲水的极性羟基; 硅烷偶联剂一端亲水的含氧基团水解与 TiO_2/Ag 表面的羟基脱水生成共价键, 则 TiO_2/Ag 的表面被硅烷偶联剂另一端亲油的烷基包围, 从而使 TiO_2/Ag 具有亲油性; 而液体石蜡是油性非极性液体, 水是极性液体, 根据相似相容原理, 改性后的 TiO_2/Ag 能分散在石蜡液体中而不溶于水。

2.2.2 抗菌性能测定

图 5 是添加银的质量浓度为 10 mg/L 的纳米 TiO_2/Ag 胶体对大肠杆菌的抑菌效果对照图, 图 a 是未添加纳米 TiO_2/Ag 胶体的菌液涂平板培养 24 h 后的照片, 其中的白点为大肠杆菌菌落; 图 b 是加入载银 TiO_2/Ag 抗菌剂后的菌液涂平板培养 24 h 后的照片。



a) 空白对照 b) 10 mg/L TiO_2/Ag

图 5 TiO_2/Ag 对大肠杆菌抑菌效果对照图

Fig. 5 The contrast charts of TiO_2/Ag antibacterial rate to escherichia coli

对比图 5 中的 2 个图, 可发现, TiO_2/Ag 对大肠杆菌有很强的抑菌效果。

图 6 是不同浓度纳米 TiO_2/Ag 胶体对大肠杆菌和霉菌的抑菌率比较。

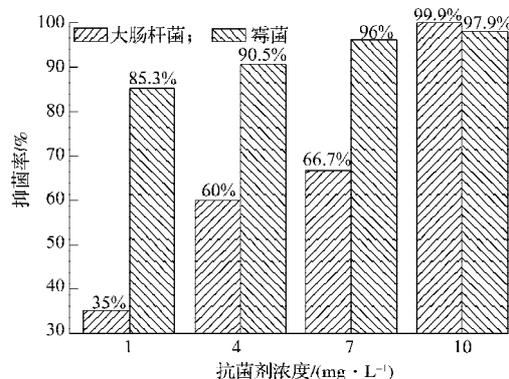


图 6 不同浓度 TiO_2/Ag 对大肠杆菌和霉菌的抑菌率

Fig. 6 The antibacterial rate of different concentrations of TiO_2/Ag to escherichia coli and mould

由图 6 可看出, 质量浓度为 10 mg/L 的纳米 TiO_2/Ag 胶体对大肠杆菌的抑菌率达 99.9%, 但是随着其浓度

的降低, 抑菌率明显减弱; 质量浓度为 10 mg/L 纳米 TiO_2/Ag 胶体对霉菌的抑菌率达 97.9%, 但随着其质量浓度的降低, 其抑菌率减少得不如大肠杆菌的快。这一结果表明: 改性后的纳米 TiO_2/Ag 粉体对大肠杆菌和霉菌均有一定的抑制效果, 但在其添加浓度较低的情况下, 其对霉菌的抑制效果较对大肠杆菌的明显, 当质量浓度上升为 10 mg/L 时, 其对大肠杆菌的抑制效果优于对霉菌的。

3 结论

1) 载银二氧化钛粉体在电镜下呈球状分布, 单质 Ag 吸附在 TiO_2 颗粒的周围, 并没有被完全包覆, 有利于发挥 TiO_2 的紫外屏蔽功能。

2) X 射线衍射分析证明了单质 Ag 附载到了 TiO_2 表面, 导致了 TiO_2 的粒径增大, 因此 TiO_2/Ag 峰形尖锐, 同时其位置发生了微弱的偏移。由于 Ag 的沉积, TiO_2/Ag 中 TiO_2 出现了金红石结构。

3) 在温度为 30 °C 的条件下, 采用改性剂硅烷偶联剂 KH570、顺丁烯二酸酐、磷酸三辛酯、对羟基苯甲酸丁酯对载银二氧化钛进行改性, 添加质量分数为 3% 的改性剂时, 各改性剂均对抗菌粉体起到了较好的改性效果, 改性效果依序为硅烷偶联剂 > 顺丁烯二酸酐 > 对羟基苯甲酸丁酯 > 磷酸三辛酯。且采用添加质量分数为 3% 的硅烷偶联剂为改性剂时, 粉体可全部分布于石蜡中或石蜡 / 水的界面上, 水相澄清。故对载银二氧化钛进行改性时, 宜采用添加质量分数为 3% 的硅烷偶联剂 KH570 为改性剂。

4) 改性后粉体的抑菌率测试试验结果表明, 改性后的纳米 TiO_2/Ag 粉体对大肠杆菌和霉菌均有一定的抑制效果, 但较低的添加浓度下, 其对霉菌的抑制效果较对大肠杆菌的明显; 当质量浓度上升为 10 mg/L 时, 其对大肠杆菌的抑制效果优于对霉菌的抗菌效果。

参考文献:

[1] 李 杨, 杨国平, 钱金祚. 天然生物抗菌剂研究概况[J]. 中国民族民间医药, 2011, 20(21): 34-36.
Li Yang, Yang Guoping, Qian Jinfu. Reviews of Research on

Natural Biological[J]. Chinese Journal of Ethnomedicine and Ethnopharmacy, 2011, 20(21): 34-36.

[2] 袁 鹏, 何宏平. 银系无机抗菌剂的研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2002(10): 5-9.

Yuan Peng, He Hongping. Advances of Ag-Type Inorganic Anti Bacterial Agents Research[J]. Industrial Minerals & Processing, 2002(10): 5-9.

[3] 张 莹, 彭 兵, 柴立元, 等. 载银纳米二氧化钛的分散及对 PVC 清漆的改性[J]. 涂料工业, 2011(1): 24-28.

Zhang Ying, Peng Bing, Chai Liyuan, et al. Dispersion of Silver Doped Nano- TiO_2 and Its Modification on PVC Varnish[J]. Coatings Industry, 2011(1): 24-28.

[4] 史建新, 徐 惠, 张艳君, 等. 纳米 TiO_2 的分散及表面改性的研究综述[J]. 印染助剂, 2007, 24(1): 5-9.

Shi Jianxin, Xu Hui, Zhang Yanjun, et al. Dispersion and Surface Modification of Nanometer TiO_2 [J]. Textile Auxiliaries, 2007, 24(1): 5-9.

[5] 徐 惠, 孙 涛. 硅烷偶联剂对纳米 TiO_2 表面改性的研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(4): 1-4.

Xu Hui, Sun Tao. Surface Modification of Nanosized TiO_2 with Silane Coupling Agent[J]. Paint & Coatings Industry, 2008, 38(4): 1-4.

[6] 李国辉, 李春忠, 吕志敏. 纳米氧化钛颗粒表面处理及表征[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(6): 639-641.

Li Guohui, Li Chunzhong, Lü Zhimin. Characterization and Modification of Nanosized TiO_2 Particles[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2000, 26(6): 639-641.

[7] Cheng Qilin, Li Chunzhong, Vladimir Pavlinek, et al. Surface-Modified Antibacterial TiO_2/Ag^+ Nanoparticles: Preparation and Properties[J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 4154-4160.

[8] Rene J Nussbaumer, Walter Cased, Theo Tervoort, et al. Synthesis and Characterization of Surface Modified Ruffle Nanoparticles and Transparent Polymer Composites Thereof [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2002, 4: 319-323.

[9] 伍小波, 高凌燕, 陈 明. 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 先驱体及其晶型演化研究[J]. 包装学报, 2012, 4(3): 6-10.

Wu Xiaobo, Gao Lingyan, Chen Ming. Nanoscale TiO_2 Precursors Preparation via Sol-Gel Method and Their Crystal Phase Evolution[J]. Packaging Journal, 2012, 4(3): 6-10.

(责任编辑: 廖友媛)