

医用 PVC 表面 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 膜的制备及光催化抗菌性能研究

林华香, 周塘华, 林倩影, 吕盈盈, 王绪绪

(福州大学 光催化研究所, 福州 350002)

摘要: **目的** 提高医用 PVC 表面的抗菌性能。**方法** 采用 sol-gel 法制备 ZnO 溶胶, 以 P25 (商品 TiO_2) 悬浮液为掺杂组分, 制备了不同 TiO_2 质量分数 (20%、40%、60%、80%) 的 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 复合悬浮液, 通过提拉法将 ZnO、 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 、 TiO_2 悬浮液均匀地涂覆在医用 PVC 材料表面。采用 XRD、SEM 等技术考察了复合膜的结构和性能。采用平板菌落计数法测定了不同膜材料对大肠杆菌的光催化杀菌性能和抗细菌粘附性能。**结果** 当 TiO_2 质量分数为 20% 时, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 薄膜的光催化活性高于 ZnO; 当 TiO_2 质量分数为 40%、60%、80% 时, 样品的光催化活性相差不大且都低于 ZnO。对 ZnO 膜和 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 复合膜的细菌抗粘附性和光催化杀菌性的测试结果表明, ZnO 膜和不同 TiO_2 质量分数的 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 复合膜都具有一定的抗粘附性和光催化灭菌性。在抗粘附方面, TiO_2 质量分数为 20% 的 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 复合膜的性能最好, 对大肠杆菌的粘附率仅为 2.6%, 优于 ZnO 膜和 TiO_2 膜。在光催化灭菌性方面, 在波长为 365 nm 的紫外光照下, 样品对大肠杆菌杀灭能力高低顺序为 $\text{TiO}_2 \approx 20\% \text{TiO}_2\text{-ZnO} > 80\% \text{TiO}_2\text{-ZnO} > \text{ZnO}$ 。**结论** 涂覆 ZnO 溶胶和 TiO_2 悬浮液混合溶胶可以明显提高医用 PVC 表面的抗细菌粘附性能和光催化灭菌活性, 而且当 TiO_2 质量分数为 20% 时, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 具备最好的抗菌性能。

关键词: ZnO; TiO_2 ; PVC; 光催化; 细菌粘附; 抗菌

中图分类号: TQ028.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)04-0046-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.009

Preparation and Photocatalytic Antibacterial Properties of $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ Coating of Medical-grade PVC Materials

LIN Hua-xiang, ZHOU Tang-hua, LIN Qian-ying, LYU Ying-ying, WANG Xu-xu

(Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

ABSTRACT: The work aims to improve antibacterial properties of medical grade PVC surface. ZnO sol was prepared in sol-gel method, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ composite suspension of different TiO_2 mass fraction (20%, 40%, 60% and 80%) was prepared with P25 (commodity TiO_2) suspension as doping constituent. ZnO, $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ and TiO_2 suspensions were coated on medical-grade PVC materials uniformly in pulling method. Structure and properties of the composite film were characterized by virtue of XRD and SEM techniques. The photocatalytic antimicrobial activity and bacterial adhesion resistance of different coating

收稿日期: 2016-10-20; 修订日期: 2016-12-10

Received: 2016-10-20; Revised: 2016-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1305242); 福建省教育厅项目 (JK150002)

Fund: Supported by the NSFC(U1305242); the Project of Education Office of Fujian Province (JK15002)

作者简介: 林华香 (1976—), 女, 副教授, 主要研究方向为光催化材料。

Biography: LIN Hua-xiang(1976—), Female, Associate professor, Research focus: photocatalytic material.

通讯作者: 王绪绪 (1955—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为光催化。

Corresponding author: WANG Xu-xu(1955—), Male, Doctor, Professor, Research focus: photocatalytic material.

materials to *Escherichia coli* were determined in the method of plate culture count. Photocatalytic activity of the TiO_2 -ZnO film doped with 20 wt% TiO_2 was better than that of ZnO; photocatalytic activity of the samples doped with 40 wt%, 60 wt% and 80 wt% TiO_2 was close and lower than that of the pure ZnO. ZnO as well as TiO_2 -ZnO composite films doped with different mass fractions of TiO_2 exhibited certain bacterial adhesion resistance and antimicrobial activity. Among these samples, the sample doped with 20 wt% TiO_2 exhibited best bacterial adhesion resistance. The adherent mass fraction of *Escherichia coli* was only 2.6%, superior to that of ZnO and TiO_2 films. Under UV irradiation with wave length of 365 nm, rank of antimicrobial activity among the samples was $\text{TiO}_2 \approx 20 \text{ wt\% TiO}_2 > 80 \text{ wt\% TiO}_2 > \text{ZnO}$. The bacterial adhesion resistance and photocatalytic antimicrobial activity of medical-grade PVC materials can be enhanced by dip coating with ZnO sol and TiO_2 suspension. Besides, TiO_2 -ZnO doped with 20 wt% TiO_2 has the best antimicrobial activity.

KEY WORDS: ZnO; TiO_2 ; PVC; photocatalysis; bacteria adherancy; antimicrobial

随着高分子科学的迅猛发展, 高分子生物材料已广泛地应用于生物医疗系统, 但由此而引发的相关感染 (BRT) 成为一个不可忽视的重大问题^[1]。其中, PVC 气管导管引起的呼吸机相关感染是一个典型的例子。PVC 气管导管主要应用于手术后病人的呼吸, 由于长时间置于人体内, 极易在其表面粘附细菌并形成生物膜, 由此引发呼吸机相关肺炎^[1-3]。

为了有效降低临床上气管导管导致细菌感染这一问题的发生, 国内外专家学者进行了大量的研究, 提出了诸多解决方法。比如改变 PVC 气管导管的表面物理性质或在其表面涂抹抗菌药物等。这些方法在一定程度上能够降低细菌的粘附和生物膜的形成, 但也存在一些缺点, 如表面性质的改变只能在短时间内具有抗菌效果, 而抗菌药易使细菌产生耐药性等^[4-8]。

近年来, 将无机氧化物抗菌剂应用于生物材料的表面修饰成为研究的热点。与一般的抗菌材料不同, 无机抗菌剂具有以下一些优点: 氧化物 (如 TiO_2) 具有很好的光催化抗菌活性; 无毒性且具有很好的生物相容性; 高物理化学稳定性和持续的抗菌性。许多金属氧化物如 TiO_2 、ZnO、MgO、 Al_2O_3 、CuO 和 CeO_2 已被证实具有抗菌性能^[9-11], 在这些氧化物中, TiO_2 和 ZnO 由于具有良好的光催化抗菌活性而备受关注^[11-15]。关于 TiO_2 的光催化抗菌机制, 一般认为主要和它们的光催化活性有关。紫外光照使 TiO_2 产生电子空穴对, 其中, 电子被空气中的氧或水溶液中的溶解氧捕获生成 $\text{O}_2\cdot$, 而光生空穴则被 H_2O 捕获生成 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$, 生成的 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 会直接破坏细菌的细胞膜导致细菌死亡^[12,16]。与 TiO_2 不同的是, ZnO 被证实不仅在光照下具有光催化抗菌效果, 而且在黑暗条件下也能够有效抑制细菌生长, 同时比其他氧化物具有更明显的抑菌效果^[17]。基于以上原因, 本研究拟采用 ZnO 复合 TiO_2 光催化剂的方法对 PVC 材料表面进行修饰, 利用 ZnO 和 TiO_2 的抗菌性能和光催化活性来抑制 PVC 表面细菌粘附、滋生和生物膜的形成。

1 试验

1.1 ZnO 溶胶和 TiO_2 -ZnO 悬浮液的制备

量取 0.075 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液, 于 65 °C 下强烈搅拌 1 h, 在其中慢慢滴加氨水至 pH 值为 8, 再恒温搅拌 2 h, 得到 ZnO 溶胶。

称取 0.6 g P25 TiO_2 粉末, 加至 100 mL 甲醇溶剂中剧烈搅拌 2 h, 至溶液呈均匀的白色悬浆状。将 TiO_2 悬浮液与 0.075 mol/L 的 ZnO 溶胶按 TiO_2 掺杂量 (全文掺杂量均为质量分数) 为 20%、40%、60%、80% 混合, 并搅拌 2 h, 得到均匀的白色 TiO_2 -ZnO 悬浮液。

1.2 TiO_2 -ZnO 膜的制备和表征

1.2.1 TiO_2 -ZnO 膜的制备

将清洗干净的玻璃或 PVC 浸渍在不同配比的 TiO_2 -ZnO 悬浮液中, 以 600 mm/h 的速度提拉, 在 80 °C 烘箱中晾干, 再放入 120 °C 烘箱中干燥 2 h, 制得不同的 ZnO- TiO_2 膜复合材料。

1.2.2 TiO_2 -ZnO/PVC 膜的表征

用 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定膜的晶相, Cu K α 射线, 电压 40 kV, 电流 20 mA。膜的表面形貌采用扫描电镜技术表征, 所用仪器为 Philips XL30 ESEM 系统。

TiO_2 -ZnO 膜的抗菌性通过细菌的抗粘附性和光催化杀菌性能来表征。

抗粘附性测试: 将 5 cm×1.5 cm 膜样品置于无菌平皿中, 吸取 0.5 mL (菌落数为 10^8 cfu/mL) 的大肠杆菌菌液于样片上, 然后在 37 °C 恒温箱培养 18 h, 取出样片, 用无菌 PBS (磷酸盐缓冲液, pH=7.2~7.4) 冲洗 9 次, 除去假粘附细菌, 接着将样片放入无菌试管中, 加 10 mL 生理盐水, 超声洗脱 5 min, 最后取 0.1 mL 涂布于琼脂平板上培养 18 h。用菌落平板计数法计取菌落数目, 计算细菌粘附率 (膜片上细菌粘附

数/PVC 片上细菌粘附数 $\times 100\%$ ，以 PVC 片上的细菌粘附数为 100% 为参比)。

光催化杀菌实验：将 $5\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$ 膜样片置于无菌平皿中，然后吸取 0.5 mL (菌落数为 10^8 cfu/mL) 的大肠杆菌菌液于样片上，接着开启紫外灯 (Philips 8 W 荧光紫外灯管，主波长 365 nm)，从正上方照射 150 min 。照射完毕后，用 4.5 mL 生理盐水冲洗膜片，最后取 0.1 mL 涂布于琼脂平板上培养 18 h 。用菌落平板计数法计取菌落数目。空白 PVC 样片按同样条件作对照实验，抗菌性能通过计算细菌存活率 (菌落数/初始时刻菌落数 $\times 100\%$) 来衡量。

2 结果及分析

2.1 $\text{TiO}_2\text{-ZnO/PVC}$ 的结构和形貌

图 1 为掺杂不同 TiO_2 量的 $\text{TiO}_2\text{-ZnO/PVC}$ 膜的 XRD 图。从图中可以看出，在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后， ZnO/PVC 膜表面主要是纤锌矿结构。掺入 TiO_2 后， ZnO 的特征峰减弱，在此过程中除了出现 TiO_2 的衍射峰外，没有出现新物种的衍射峰，说明 TiO_2 掺杂并未产生新的化合物。

图 2 为 $\text{TiO}_2\text{-ZnO/PVC}$ 膜随着 TiO_2 掺入量的增

加，其表面形貌的变化情况。从图 2 可以看出， ZnO/PVC 膜表面较为光滑致密且平整，由颗粒较小的 ZnO 粒子组成。加入 TiO_2 后 (图 2b—2f)，膜表面的粗糙度明显增大，随着 TiO_2 掺入量的增多，表面的粒子也越来越大。这可能是由于 TiO_2 颗粒比 ZnO 溶胶的粒子大很多，很大程度上改变了 $\text{TiO}_2\text{-ZnO/PVC}$ 膜的表面结构。 ZnO 溶胶和 TiO_2 悬浮液的粒度分布图 (图 3) 表明， TiO_2 悬浮液的最可几粒度分布在 $150\sim 200\text{ nm}$ ，而 ZnO 溶胶的最可几粒度分布为 $50\sim 70\text{ nm}$ 。所以，当 TiO_2 含量逐渐增大的时

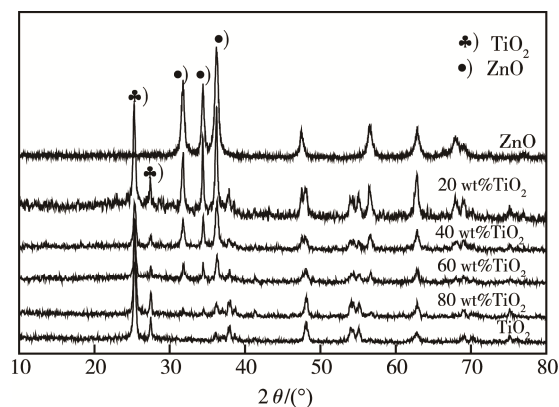


图 1 ZnO 、 TiO_2 以及 $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ 样品的 XRD 谱图
Fig.1 XRD spectra of ZnO , TiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ sample

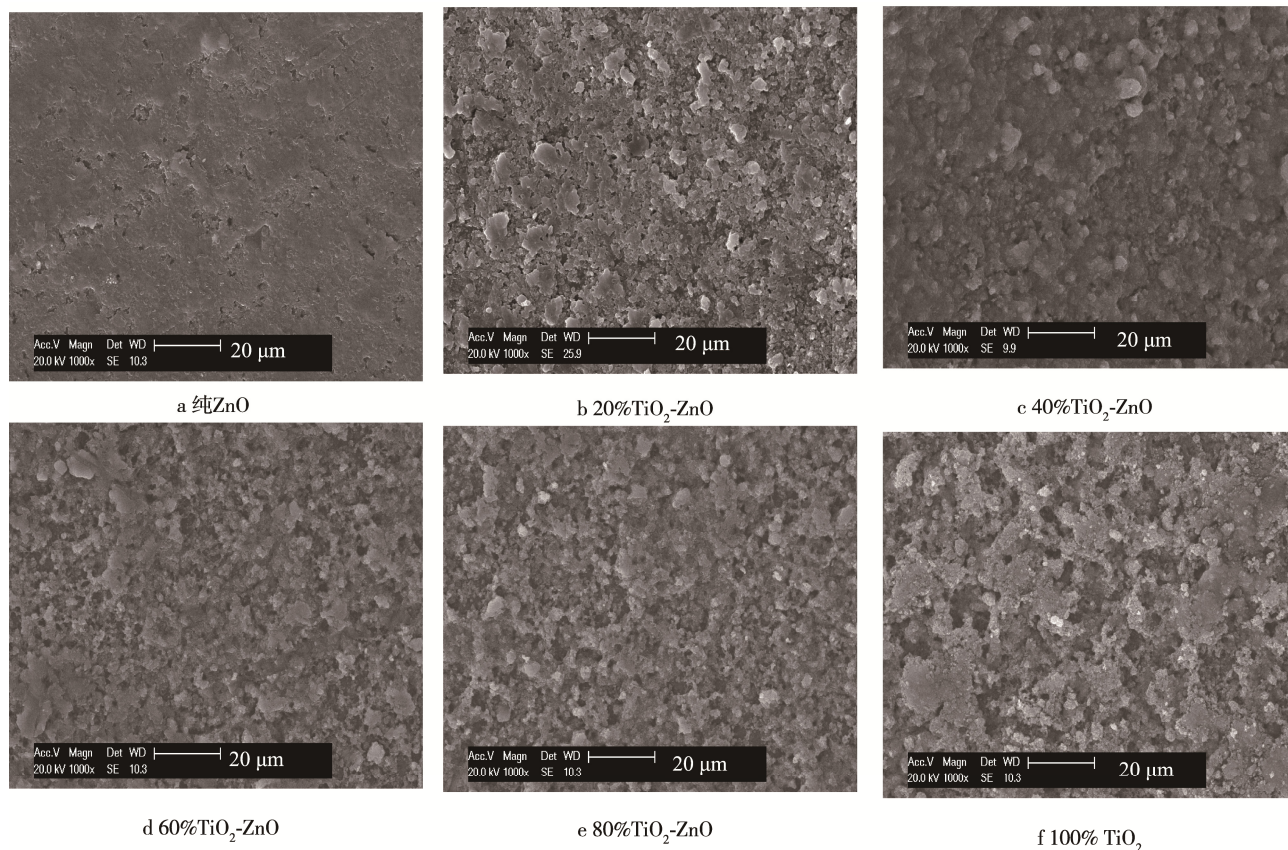
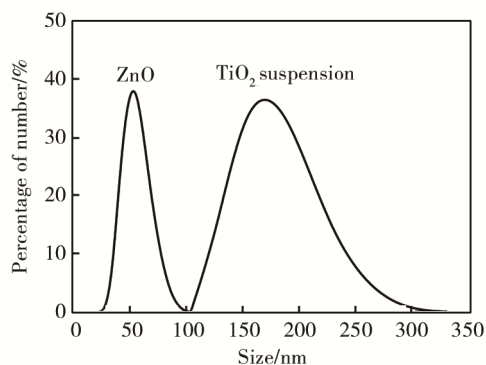


图 2 $\text{TiO}_2\text{-ZnO/PVC}$ 的 SEM 照片。
Fig.2 SEM images of $\text{TiO}_2\text{-ZnO/PVC}$

图 3 ZnO 和 TiO_2 的粒径分布图Fig.3 Size distribution of ZnO and TiO_2 suspension.

候, 大颗粒的 TiO_2 逐渐分布在 PVC 表面, 使 PVC 的表面形貌变得越来越粗糙, 颗粒也越来越大。

2.2 TiO_2 -ZnO/PVC 的抗菌性

生物材料的抗菌性能按抗菌机理主要可分为杀菌型抗菌和抗粘附型抗菌两种。因此, 对于生物抗菌材料的改性要从杀菌性能和抗粘附性能两方面研究, 以降低细菌感染率。在以前的研究中, 我们曾报道 TiO_2 /PVC 的光催化活性与光催化灭菌性能具有一致性^[12]。因此, 我们选取了光催化活性较高的 100% TiO_2 、20% TiO_2 -ZnO、100%ZnO 和光催化活性相对较低的 80% TiO_2 -ZnO 四种膜材料为研究对象, 分别考察了它们在紫外光照 150 min 后表面的细菌存活率。

从图 4 可看出, 在 365 nm 紫外光照 150 min 后, 空白 PVC 片上的细菌存活率为 92.1%, 镀膜片上大肠杆菌的存活率均明显低于空白 PVC 基底。其中, ZnO 片上的细菌存活率为 84.2%, 而 TiO_2 和 20% TiO_2 -ZnO 膜片的光催化灭菌效果比较明显, 大肠杆菌存活率均在 50% 左右, 说明 TiO_2 催化剂在光照条件下对大肠杆菌具有较强的灭活性, 掺杂少量 TiO_2 即可高效地杀灭细菌。样品对大肠杆菌杀灭能力为: $\text{TiO}_2 \approx 20\% \text{TiO}_2\text{-ZnO} > \text{ZnO} > \text{PVC}$ 。

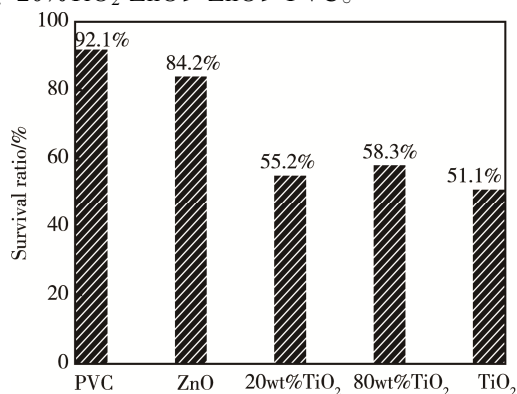


图 4 紫外光照 150 min 后表面细菌的存活率

Fig.4 Survival ratio of bacterial on PVC, ZnO/PVC, TiO_2 /PVC and TiO_2 -ZnO/PVC after UV irradiation for 150 min.

图 5 为 ZnO- TiO_2 /PVC 复合材料在黑暗条件下对细菌的抗粘附性能对比图。从图中可以看出, 与空白 PVC 片相比, 所有镀膜样品都表现出一定的抗粘附性能。其中, 20% TiO_2 -ZnO 的样品对大肠杆菌粘附率最低, 仅为 2.6%, 100%ZnO 和 80% TiO_2 -ZnO 样品对大肠杆菌粘附率分别为 8.3% 和 11%, 而纯 TiO_2 片上的细菌粘附率为 38.0%, 说明 ZnO 的存在有利于对大肠杆菌的抗粘附。

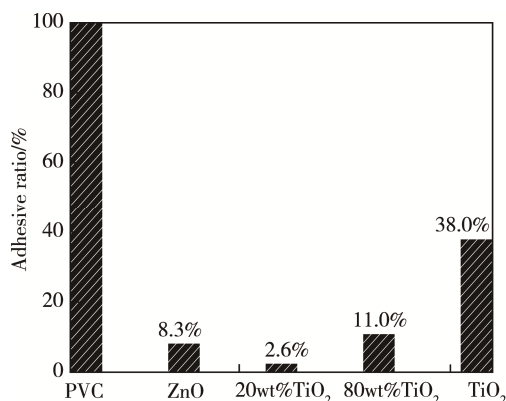


图 5 黑暗条件下样品表面大肠杆菌粘附率

Fig.5 Bacteria adherent ratio on PVC, ZnO/PVC, TiO_2 /PVC and TiO_2 -ZnO/PVC under dark condition

上述结果表明, 医用 PVC 材料未改性前, 大肠杆菌在其表面均有大量的粘附, 在 PVC 表面制备 TiO_2 -ZnO 薄膜不仅可以有效地降低细菌的粘附量, 而且在光照条件下有良好的灭菌性能。在 TiO_2 -ZnO 复合膜的抗菌性能中, ZnO 主要起着抗细菌粘附的作用, 使材料表面细菌数量大大减少, 降低细菌生物被膜的形成; 而 TiO_2 主要起着光催化灭菌的作用, 杀灭粘附在材料表面的细菌。两种氧化物的复合效应使 PVC 表面具有良好的光催化杀灭细菌及抗细菌粘附性能。在不同 TiO_2 掺杂比例的催化剂中, 当 TiO_2 掺杂量为 20% 时, 抗菌效果最明显。

关于影响 TiO_2 和 ZnO 半导体光催化抗细菌粘附和灭菌的原因, 有文献认为, 材料表面粗糙度和亲水性是影响材料表面细菌粘附的主要因素^[18,19]。在我们的实验中, 20% TiO_2 -ZnO/PVC 表面粗糙度明显高于 ZnO/PVC 表面 (图 2), 但细菌在 20% TiO_2 -ZnO/PVC 表面的粘附率 (2.6%) 却低于 ZnO/PVC (8.2%), 说明在 TiO_2 -ZnO/PVC 表面, 粗糙度不是影响 PVC 抗细菌粘附性能的主要因素。另外, ZnO/PVC 表面对水的接触角为 85° , 而 20% TiO_2 -ZnO/PVC 表面对水的接触角为 80.9° , 两者的亲水性差别不大, 也不足以解释 ZnO/PVC 表面和 20% TiO_2 -ZnO/PVC 对细菌粘附率的差别。同时, 在光照条件下, 20% TiO_2 -ZnO/PVC 对细菌的灭菌效果明显高于 100%ZnO 和 80% TiO_2 -ZnO。这些结果说明, TiO_2 和 ZnO 复合后可能具有特定的物理或化学性质, 使它们不仅在黑暗条件下具

有最好的抗细菌粘附性能,而且在光照条件下也具有较强的灭菌性能。

3 结论

将 ZnO 和 TiO₂ 涂覆在 PVC 表面可以明显提高 PVC 的抗细菌粘附和光催化灭菌性能,且 TiO₂ 掺杂量的增加对这两种性能有不同程度的影响。其中,光催化灭菌能力高低顺序为 TiO₂≈20%TiO₂-ZnO>ZnO,细菌抗粘附能力高低顺序为 20%TiO₂-ZnO>ZnO>TiO₂。同时具有良好的光催化灭菌及抗菌粘附性能的为 20%TiO₂-ZnO。

参考文献:

- [1] LAKSHMI S, PRADEEP S S, KUMAR J A. Bacterial Adhesion onto Azidated Poly (Vinyl Chloride) Surfaces[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, 61(1): 26—32.
- [2] VERGIDS P, PATEL R. Novel Approaches to the Diagnosis, Prevention and Treatment of Medical Device associated Infection[J]. *Infectious Disease Clinics of North America*, 2012, 26(1): 173—186.
- [3] JONES D S, MCGOVERN J G, WOOLFSON D A. Role of Physiological Conditions in the Oropharynx on the Adherence of Respiratory Bacterial Isolates to Endotracheal Tube Poly (Vinyl Chloride)[J]. *Biomaterials*, 1997, 18(6): 503—510.
- [4] DESAI N P, HOSSAINY S F A, HUBBI J A. Surface-immobilized Polyethylene Oxide for Bacterial Repellence[J]. *Biomaterials*, 1992, 13(7): 417—420.
- [5] PARK K D, KIM Y S, HUN D K. Bacterial Adhesion on PEG Modified Polyurethane Surfaces[J]. *Biomaterials*, 1998, 19(7—9): 851—859.
- [6] ZDANOWSKI Z, KOUL B, HALLBERG E. Influence of Heparin Coating on in Vitro Bacterial Adherence to Poly (Vinyl Chloride) Segments[J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 1997, 8(11): 825—832.
- [7] BALAZS D J, TRIANDAFILLU K, CHEVOLOT Y. Surface Modification of PVC Endotracheal Tubes by Oxygen Glow Discharge to Reduce Bacterial Adhesion[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2003, 35(3): 301—309.
- [8] TRIANDAFILLU K, BALAZS D J, ARONSSON B D. Adhesion of Pseudomonas Aeruginosa Strains to Untreated and Oxygen-plasma Treated Poly (Vinyl Chloride) (PVC) from Endotracheal Intubation Devices[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(8): 1507—1518.
- [9] RAGHUPATHI K R, KODALI R T, MANNA A C. Size-dependent Bacterial Growth Inhibition and Mechanism of Antibacterial Activity of Zinc Oxide Nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2011, 27: 4020—4028.
- [10] THILL A, ZEYONS O, SPALLA O, et al. Cytotoxicity of CeO₂ Nanoparticles for Escherichia Coli. Physico-Chemical Insight of the Cytotoxicity Mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(19): 6151—6156.
- [11] LI Y, ZHANG W, NIU J F, et al. Mechanism of Photogenerated Reactive Oxygen Species and Correlation with the Antibacterial Properties of Engineered Metal-Oxide Nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(6): 5164—5173.
- [12] LIN H X, XU Z T, WANG X X, et al. Photocatalytic and Antibacterial Properties of Medical-Grade PVC Material Coated with TiO₂ Film[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2008, 87(2): 425—431.
- [13] LIN H X, DENG W H, ZHOU T H, et al. Iodine-modified Nanocrystalline Titania for Photo-catalytic Antibacterial Application under Visible Light Illumination[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 176: 36—43.
- [14] TAM K H, DJURISIC A B, CHAN C M N, et al. Antibacterial Activity of ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method[J]. *Thin Solid Film*, 2008, 516(18): 6167—6174.
- [15] LIU S W, LI C, YU J G. Improved Visible-light Photocatalytic Activity of Porous Carbon Self-doped ZnO Nanosheet-assembled Flowers[J]. *Crysteng Comm*, 2011, 13(7): 2533—2541.
- [16] HO W, YU J C, LEE S. Photocatalytic Activity and Photo-induced Hydrophilicity of Mesoporous TiO₂ Thin Films Coated on Aluminum Substrate[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2007, 73: 135—143.
- [17] TAM K H, DJURISIC A B, CHAN C M N. Antibacterial Activity of ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method[J]. *Thin Solid Film*, 2008, 516: 6167—6174.
- [18] AN Y H, FRIEDMAN R J. Concise Review of Mechanisms of Bacterial Adhesion to Biomaterial Surfaces[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 1998, 43(3): 338.
- [19] FRANCOIS P, VAUDAUX P, NURIDN N, et al. Physical and Biological Effects of a Surface Coating Procedure on Polyurethane Catheters[J]. *Biomaterials*, 1996, 17: 667—678.