

酸掺杂聚苯胺复合材料的制备及其 pH 敏感性研究

齐琦, 王洪芬, 陈守刚

(中国海洋大学, 山东 青岛 266100)

摘要: **目的** 探索不同掺杂酸对聚苯胺包覆载药 TiO_2 纳米管 (TNTs) 复合材料的 pH 敏感性释药行为的影响。**方法** 通过化学氧化聚合法分别制备掺杂 CA、L-Glu 和 LABSA 的聚苯胺包覆载药 TiO_2 纳米管复合材料 (PANI@TNTs-BIT)。采用 XRD、FT-IR、TEM 及 TGA 测试确定产物结构、形貌及体系载药量, 用 UV-vis 法测定 BIT 药物在特征吸收波长下的吸光度, 并得出吸光度与浓度间的函数关系式, 以揭示复合材料的药物释放量与环境 pH 之间的关系。**结果** 锐钛矿型 TNTs 作为防污剂 BIT 的纳米容器, 药物负载高达 23% (质量分数)。用 PANI 包覆后, TNTs-BIT 的载药率降为 9.8%, 结合 TEM 图, 说明形成了较厚的 PANI 包覆层。酸掺杂后的 PANI@TNTs-BIT 复合材料具有明显的 pH 敏感性, 当环境 pH 由 8.5 逐渐下降至 5.8 时, 掺杂 L-Glu 和 LABSA 的 PANI@TNTs-BIT 中 BIT 的释放量呈快速增长趋势, 尤其是掺杂 LABSA 的材料, 不但具有优异的 pH 响应性释药行为, 而且明显缓解了 BIT 前期“爆释”问题, 表现出了高效防污性能。**结论** 锐钛矿型 TNTs 可对所负载的 BIT 药物起到缓/控释作用, 而且利用掺杂 L-Glu 和 LABSA 的 PANI 对 TNTs-BIT 进行包覆后, 可实现载药体系及时对环境 pH 的变化作出响应, 从而起到智能调控药物释放量并达到防污的目的。

关键词: TiO_2 纳米管; 聚苯胺; 酸掺杂; pH 敏感性; 药物释放

中图分类号: TG172.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)04-0267-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.04.027

Preparation and pH Sensitivity of Polyaniline Composites Doped with Different Acids

QI Qi, WANG Hong-fen, CHEN Shou-gang

(Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

ABSTRACT: In this paper, the effect of acids doping on the pH sensitivity of polyaniline-coating drug-loaded TiO_2 nanotubes (PANI@TNTs-BIT) was explored. The PANI@TNTs-BIT composites were prepared by chemical oxidation polymerization, with

收稿日期: 2020-05-05; 修订日期: 2020-06-08

Received: 2020-05-05; Revised: 2020-06-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51972290, U1806223); 山东省自然科学基金 (ZR2017MD016)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51972290, U1806223); the Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2017MD016)

作者简介: 齐琦 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为聚苯胺 pH 敏感性。

Biography: QI Qi (1993—), Female, Master, Research focus: pH sensitivity of polyaniline.

通讯作者: 陈守刚 (1974—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为腐蚀与防护。邮箱: sgchen@ouc.edu.cn

Corresponding author: CHEN Shou-gang (1974—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: corrosion and Protection. E-mail: sgchen@ouc.edu.cn

引文格式: 齐琦, 王洪芬, 陈守刚. 酸掺杂聚苯胺复合材料的制备及其 pH 敏感性研究[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 267-274.

QI Qi, WANG Hong-fen, CHEN Shou-gang. Preparation and pH sensitivity of polyaniline composites doped with different acids[J]. Surface technology, 2021, 50(4): 267-274.

CA, L-Glu, and LABSA as doping acids, respectively. The structures and morphologies were characterized by XRD, TEM and FT-IR. At the same time, the drug loading of the composites was determined by TGA test. The absorbance of BIT drug at 225 nm wavelength was measured by the UV-vis method, and the functional formula between its absorbance and concentration was deduced, which was used to reveal the drug release amount of the composites in different pH environments. The results showed that anatase TNTs can act as nano-containers of BIT, and the drug loading rate reaches up to 23%. After being wrapped with PANI coating, the drug loading rate of BIT decreases to 9.8%, which indirectly reflects a thick PANI coating on TNTs-BIT, and this is further confirmed by TEM images. Furthermore, the acid-doped PANI@TNTs-BIT composites showed an excellent pH sensitivity. As the pH of environment decreases (from 8.5 to 5.8), the release amount of BIT from PANI@TNTs-BIT doped with L-Glu and LABSA shows a rapid growth trend. Especially, the composite doped with LABSA not only shows excellent pH-responsive drug release behavior, but also obviously alleviates the “burst release” problem, showing an excellent antifouling property. It concludes that anatase TNTs can alleviate / control the release of the loaded BIT drugs, and after coating TNTs-BIT with PANI doped with L-Glu and LABSA, the drug loading system can respond to the change of environmental pH in time, so as to intelligently control the drug release and achieve the purpose of antifouling.

KEY WORDS: Titanium dioxide nanotubes; polyaniline; acid doping; pH sensitivity; drug release

海洋生物污损防护对于海洋设施的长效利用具有重大意义。研究发现,设施表面由细菌、真菌等微生物形成“微生物膜”是生物污损形成的先决条件,其后期发展会导致设施发生严重腐蚀,因此抑制前期“微生物膜”的形成非常必要^[1-2]。涂覆防污涂料是防治海洋设施表面生物结垢最常用的手段,目前最常用的是将氧化亚铜、纳米银等杀菌剂添加到涂料中^[3-5],虽是低毒性的杀菌剂,但长期使用会影响生态系统的平衡。高效无毒、安全绿色的有机小分子防污剂引起了研究者的注意。1,2-苯并异噻唑啉-2(3H)-酮(BIT)是已经商用的新型有机抗菌防污剂,具有高效、低毒、降解性好等优点^[6]。若是防污剂在涂层中直接暴露,会导致药物“爆释”现象^[7]。研究人员发现,利用介孔硅球、多孔二氧化锆、铁氧化物纳米粒子等微/纳米容器包埋药物,利用其自身的孔壁阻挡作用,可减缓药物释放。但由于海洋应用环境恶劣,容器极易遭到破坏,导致药物泄露,甚至涂层失效^[8]。因此,探寻化学稳定性及力学性能优异的微/纳米容器迫在眉睫。此外,随着防污材料应用需求的不断提高,仅依靠容器的物理阻挡作用缓解防污剂“爆释”具有很大的局限性^[9-11],研发能根据实际的污损情况进行靶向释药的智能刺激响应性防污体系是非常必要的。以往研究表明,当海洋设施表面形成“微生物膜”时,其界面微环境的 pH 值会降低,因此可以利用这种特定的微环境变化来实现药物的智能释放^[12]。

TiO₂ 纳米管(TNTs)是两端开口的中空结构,具有大的表面积及高的长径比,在作为载药容器方面的优势逐渐显现^[13]。而且,锐钛矿型 TNTs 具有稳定的化学性能,作为填料可增强涂层的耐候性和力学性能^[14]。酸掺杂后的聚苯胺(PANI)具有可逆的质子化-去质子化效应,是一种潜在的 pH 响应性材料。其掺杂机理为:掺杂过程中 PANI 主链上的电子数保持不变,质子化发生在 PANI 醌式结构(N=Q=N),

醌环变为苯环,使 PANI 主链上有带正电,掺杂酸必须提供对阴离子扩散到主链,才能保持电平衡。质子酸的强弱及阴离子空间构造,都会影响 PANI 链上的电子云密度,呈现出 PANI 链空间构象的差异,进而导致 PANI 膜的微观结构也发生变化^[15-16]。因此,可利用这种酸掺杂特性,构建一种智能 pH 敏感性材料。

为了更好地解决防污剂“爆释”以及靶向释放问题,本文基于 TNTs 和 PANI 的优异性能,制备了 pH 敏感性酸掺杂 PANI 包覆 TNTs 载药的复合材料,分析了不同掺杂酸对 PANI 分子链状态及 PANI 包覆厚度的影响,并对不同掺杂酸复合材料的 pH 敏感性药物释放能力差异作了对比,通过复合材料释放药物的抑菌效果评估了其防污能力。对能够精确地感知设施表面 pH 值的改变并快速作出响应的智能控释体系的构建,以及不同掺杂酸复合材料在实际防污中的应用,意义重大。

1 实验

1.1 主要原料

实验的主要原材料有:苯胺单体(ANI)、直链烷基苯磺酸(LABSA)、L-谷氨酸(L-Glu)、柠檬酸(CA)、实验室碱-水热法自制的 TNTs^[17]、过硫酸铵(APS)。用磷酸氢二钠(Na₂HPO₄)、磷酸二氢钠(NaH₂PO₄)和浓磷酸(H₃PO₄)按一定比例配制了不同 pH(5.8、6.8、7.8、8.5)的 PBS 缓冲液。

1.2 载药 TNTs 的制备

首先配制 5%(质量分数)的防污剂异噻唑啉酮(BIT)乙醇溶液,而后将 3 g 的锐钛矿型 TNTs 粉末分散于其中,磁力搅拌(79-2H,常州国华有限公司)1 h 后,将体系在负压条件下(-5 kPa)持续搅拌 3 h。重复上述操作 3 次后,以 5000 r/min 的转速离心

(TG16-WS, 湘仪离心机仪器有限公司) 10 min, 洗涤、干燥后, 得到载药 TNTs 淡黄色粉末(TNTs-BIT)。

1.3 酸掺杂 PANI 复合材料的制备(PANI@TNTs-BIT)

利用化学氧化聚合法在 TNTs-BIT 上制备 PANI 膜(PANI@TNTs-BIT), 具体操作步骤如下: 在 0 °C、N₂ 气氛下, 将 0.2 g 的 TNTs-BIT 黄色粉末均匀分散在 0.01 mol/L 的酸性(LABSA、L-Glu、CA)水溶液中, 而后缓慢加入 100 μL ANI, 同时加入 APS 引发聚合反应。控制掺杂酸: ANI: APS 的摩尔比为 1:1:1, 同时制备未进行酸掺杂的对比样品。反应完成后, 将产物的悬浮液于冰箱中放置 12 h, 以保证反应体系中的 ANI 聚合完全。

1.4 表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD/X'PerPro, PANalytical)分析 TNTs 粉末的晶型结构。利用热重分析仪(TGA/DSC2, Mettler)记录产物的 TGA 曲线。采用 KBr 压片法, 在傅里叶变换红外光谱仪上(FT-IR/ATR-Nicolet IS50, USA)获得材料的 FT-IR 光谱图。用透射电子显微镜(TEMJEM-2100F, JEOL)观察产物的微观结构。通过紫外可见分光光度计(UV-vis/U3900H, Hitachi Ltd)测定 BIT 的最大吸收波长($\lambda_{\max}=225$ nm)。利用标准曲线法证实吸光度与 BIT 水溶液浓度之间符合线性关系 $y=0.12186x+0.02036$, 其中, x 代表 BIT 水溶液质量浓度 (mg/L), y 代表吸光度。细菌菌落生长情况通过全自动菌落计数仪(HICC-B, 杭州万深检测科技有限公司)观察。

1.5 pH 敏感性测定

模拟海水环境, 测定所制备的复合材料在不同 pH 介质中释放的 BIT 吸光度, 并计算释放量。具体操作步骤如下: 1) 准备 15 cm 左右长的透析袋(MD448000)置于 EDTA 清洗液中备用; 2) 去离子水洗涤后, 分别加入 5 mL 不同 pH 的 PBS 缓冲液与等质量的复合材料, 悬浮均匀后, 用夹子加好, 放入盛有 40 mL 对应各自 pH 的 PBS 缓冲液的锥形瓶中, 在 35 °C、120 r/min 的条件下于摇床中振荡; 3) 定期从锥形瓶中取 3 mL BIT 透析液, 并补加相同体积的新鲜 PBS 缓冲液; 4) 用 UV-vis 测定待测液体的吸光度(225 nm)。根据式(1)和(2)计算不同酸掺杂 PANI@TNTs-BIT 复合材料中 BIT 的累积释放量^[18-19], 并绘制 BIT 的累积释放曲线。

$$M_i = C_i \times 40 + \sum_{j=1}^{i-1} (C_j \times 3) \quad (1)$$

$$M_a = M_i / 40 \quad (2)$$

式中: M_i 为第 i 次测量时反应体系中 BIT 的总量($i=1,2,3,\dots$), mg; C_i 为第 i 次测量的体系中 BIT

的质量浓度, mg/mL; $\sum_{j=1}^{i-1} (C_j \times 3)$ 为每次测试时提取 3 mL 透析液中 BIT 的总质量。

1.6 细菌培养

首先实验所需针头、镊子、试管、液/固体培养基等都需在 121 °C 的灭菌锅(GI54DWS, ZEALWAY, CHINA)中灭菌 30 min。大肠杆菌(*E. coli*)培养步骤: 1) 冻存的菌种融化后, 取 50 μL 加入到 50 mL 的液体培养基中(5 g/L 的氯化钠溶液+5 g/L 的酵母提取物+10 g/L 的蛋白胨), 置于摇床(PYX011, 金坛区金城海澜仪器制造厂)活化细菌 24 h, 转速为 120 r/min; 2) 在灭菌后的 10 mL 的离心管中, 加入 7 mL 现配的液体培养基、20 μL 活化好的细菌与 10 μL 样品, 放入摇床培养细菌 24 h; 3) 取 100 μL 培养好的细菌, 用 NaCl 溶液梯度稀释至 10⁴ 倍, 将固体培养基(36 g/L 营养琼脂)倒入平板上(10~12 mL), 凝固后, 在上面滴加 20 μL 稀释后的细菌, 用玻璃刮刀刮涂均匀, 放入恒温恒湿箱中培养 20 h。

金黄色葡萄球菌(*S. au*)和铜绿假单胞菌(*P. ae*)的培养步骤同上。

2 结果与讨论

2.1 TNTs 晶型的确定

为保证所用 TNTs 为锐钛矿晶型, 对 TNTs 粉末进行了 XRD 测试分析。如图 1 所示, 锐钛矿型 TiO₂ 的(101)、(004)和(200)晶面对应于谱图上 25.3°、37.8°和 48.0°的特征衍射峰, 其他峰与标准卡片 JCPDS21-1272 的衍射峰一一对应, 从而表明所用 TNTs 为锐钛矿晶型。

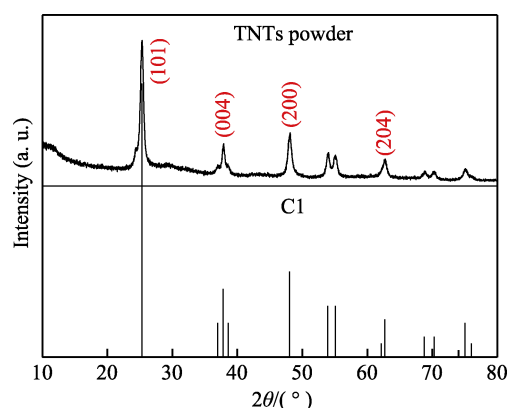


图 1 TNTs 粉末的 XRD 衍射图谱
Fig.1 XRD pattern of TNTs powder

2.2 TGA 分析

为了确定 TNTs 的载药能力, 并衡量 PANI 对 TNTs-BIT 的包覆效果, 对 TNTs-BIT 和未掺杂酸的

PANI@TNTs-BIT进行了TGA测定,结果如图2所示。可以看到,纯BIT在200℃左右开始分解,250℃时的质量损失率几乎达到100%,此时BIT已经完全分解,这说明BIT的热分解范围为200~250℃。TNTs-BIT的TGA曲线在100℃左右轻微下降,这是由于样品中未除尽的水和乙醇杂质挥发造成的质量损失。另外,在200~250℃范围内,TNTs上负载的BIT分解完全,样品的质量损失约为23%,表明TNTs上负载大量的BIT药物。对于PANI@TNTs-BIT复合材料而言,其TGA曲线表明,在200~250℃范围内,BIT分解造成的质量损失在9.8%左右;在320℃时,PANI链开始分解,由于PANI是无定型的高聚物,所以分解曲线缓慢下降^[20];当温度升高到520℃左右时,分解完全,其造成的质量损失在47%左右,这在一定程度上表明PANI包覆层较厚。

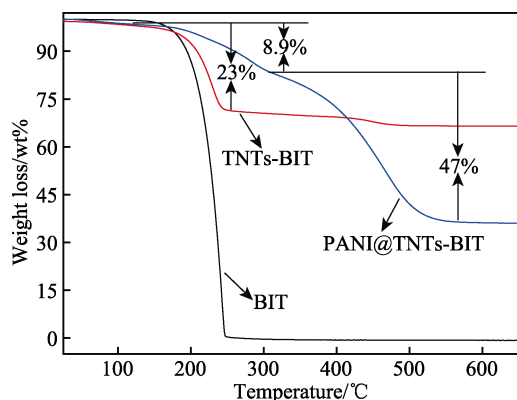


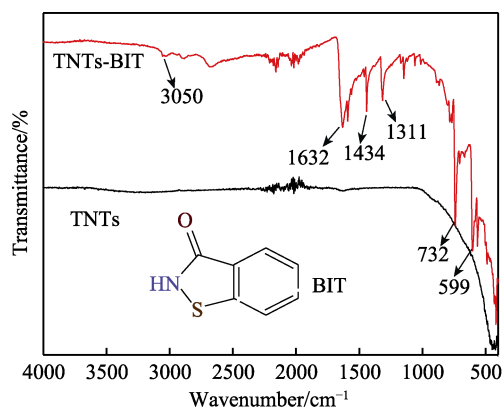
图2 不同产物的TGA曲线
Fig.2 TGA curves of different products

2.3 FT-IR 分析

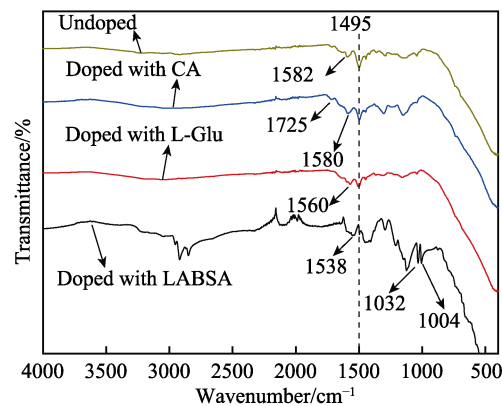
实验过程中所制不同产物的FT-IR谱图见图3。从图3a可以看出,TNTs负载BIT前后产物的FT-IR谱图对比明显。纯TNTs的FT-IR谱图中,仅在450 cm⁻¹处出现了Ti—O键的伸缩振动吸收峰。负载BIT的TNTs-BIT的FT-IR谱图上,732、1632、599 cm⁻¹处分别对应BIT上苯环1,2-二取代苯吸收峰、酰胺官能团的特征吸收峰及C—S键伸缩振动吸收峰,3050 cm⁻¹处较弱的宽峰为N—H键倍频吸收峰。这些吸收峰的存在表明在TNTs上已成功负载BIT药物。

从图3b可以看出,未掺杂的PANI@TNTs-BIT复合材料的谱图中,1378 cm⁻¹和1303 cm⁻¹为芳香胺Ar—H中的C—N的伸缩振动吸收峰,1147 cm⁻¹出现了苯环面内外弯曲振动吸收峰,而在1582 cm⁻¹和1495 cm⁻¹处观察到了PANI的醌式(N=Q=N)和苯式(N—Q—N)的特征振动吸收^[21],两峰强度比接近3:1,说明未掺杂的PANI处于本征态,其苯醌比为3:1。总体来看,与未掺杂的PANI相比,掺杂酸所制得的PANI中,N=Q=N结构的特征吸收峰

均发生红移(向低波处移动了2~44 cm⁻¹),且峰形变宽,吸收峰强度也相对地减弱,而N—Q—N特征峰的位置则基本不变。这说明掺杂主要发生在N=Q=N结构的N原子上,芳环上的电子云密度会因为掺杂酸的引入而降低,进一步引起振频下降,峰变宽^[22]。从吸收峰强度来看,掺杂CA的PANI中苯醌比变化不大,而掺杂L-Glu和LABSA的ANI中苯醌比则发生了明显变化。掺杂L-Glu的PANI的苯醌比变小,而掺杂LABSA的PANI的苯醌比变大。这在一定程度上说明掺杂CA并未明显改变PANI分子链的化学状态,而掺杂L-Glu和LABSA的PANI的分子链化学状态则发生明显改变^[23-24],这些都会直接造成PANI分子链构象的变化,进而影响到膜结构,并造成不同pH环境下膜层通透性的差异^[25-26]。



a 负载BIT前后的TNTs



b 不同酸掺杂PANI@TNTs-BIT复合材料

图3 不同产物的FT-IR谱图

Fig.3 FT-IR spectra of different products: a) TNTs before/after loading BIT; b) PANI@TNTs-BIT doped with different acids

2.4 产物微观结构分析

不同反应阶段制得的产物TEM图见图4。可以看出,TNTs呈现长约100 nm、外径约10 nm、内径约7 nm的空心管状,其两端的开口结构及高长径比有利于BIT的负载和缓释。负载BIT后,从图4b中可以看出,纳米管状结构变得模糊不清,且管壁也变得粗糙,与图4a中TNTs光滑清晰的管壁结构对比

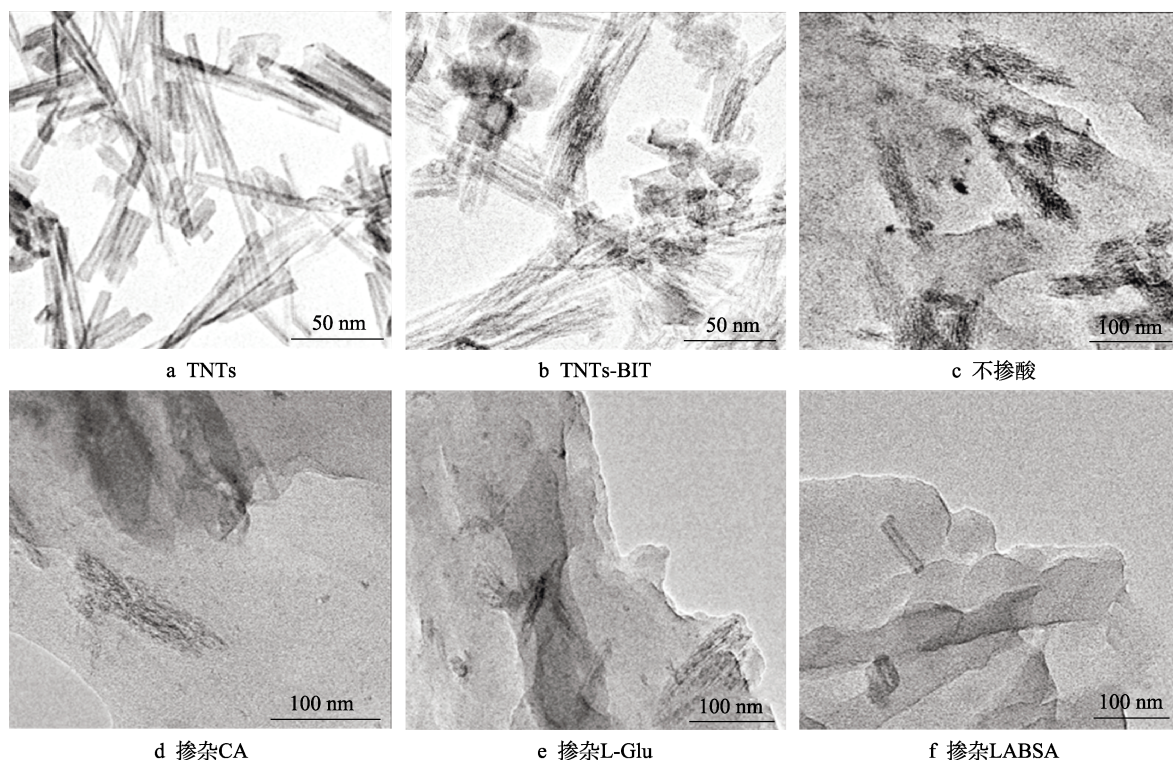


图 4 产物的 TEM 图

Fig.4 TEM images: a) TNTs; b) TNTs-BIT; c) PANI@TNTs-BIT without acid doping; d) doped with CA; e) doped with L-Glu; f) doped with LABSA

明显。说明负载的 BIT 药物部分吸附在 TNTs 管壁上, 另一部分包埋于 TNTs 管腔中。利用不同酸掺杂制备的 PANI 膜层包覆的 TNTs-BIT 复合材料的微观结构如图 4d—f 所示。可以看出, 不掺杂的 PANI 包覆层 (图 4c) 厚度约为 100 nm, TNTs-BIT 团聚程度较为严重; 掺杂 CA 的 PANI 层厚约 50 nm, 部分 TNTs-BIT 出现团聚; 掺杂 L-Glu 的 PANI 层厚度不均, 为 5~40 nm; 掺杂 LABSA 的 PANI 层厚 80 nm, TNTs-BIT 分散程度较高。结合 FT-IR 分析结果可以认为, 这是由于掺杂质子酸的强弱以及对阴离子构造差异, 使得 PANI 分子链空间构象不同, 并最终导致 PANI 膜层的微观结构出现差异。

2.5 pH 敏感性能

2.5.1 TNTs 的缓/控释性能

TNTs-BIT 浸渍于不同 pH 介质中的 BIT 累积释放量曲线如图 5 所示。可以看出, 在同一 pH 的介质中, 不同时间内 BIT 的累积释放量呈匀速增长趋势。浸渍 3 h 时, BIT 的累积释放量在 25% 左右; 浸渍到 24 h 时, 接近 35%; 当浸渍时间增加到 72 h 时, BIT 的累积释放量达到 45% 以上。另外, 在相同时间内, 不同 pH 的介质中, TNTs-BIT 的 BIT 累积释放量变化不大。这说明 TNTs 本身可在一定程度上对药物起到缓/控释作用, 但其并不具备 pH 响应性释药性能。

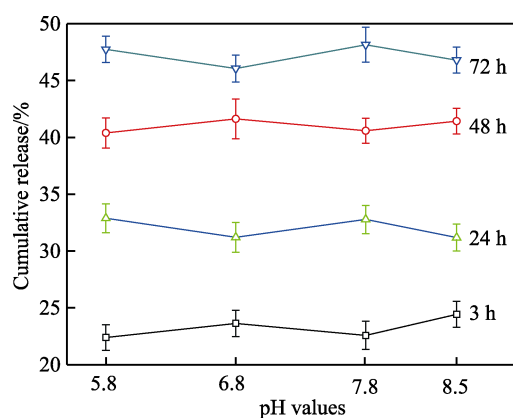


图 5 TNTs-BIT 中 BIT 的累积释放曲线

Fig.5 Cumulative release curves of BIT from TNTs-BIT

2.5.2 酸掺杂 PANI@TNTs-BIT 复合材料的 pH 敏感性能

不同酸掺杂 PANI@TNTs-BIT 复合材料的 BIT 累积释放曲线如图 6 所示。可以看出, 在不同 pH 下, 各复合材料中 BIT 的累计释放曲线均随着时间的延长而呈现不同程度的上升趋势, 说明 BIT 在持续不断地释放, 但释放速度不同。在 pH=5.8 的介质中, 当释放进行到 336 h 时, 掺杂 LABSA 的 PANI@TNTs-BIT 中, BIT 的释放量为 20.61%, 而掺杂了 L-Glu 和 CA 的 PANI@TNTs-BIT 中, BIT 的累积释放量分别为 42.55% 和 38.74%, 是掺杂 LABSA 的 PANI@TNTs-BIT 释放量的 2 倍。其中掺杂 L-Glu 的 PANI@TNTs-

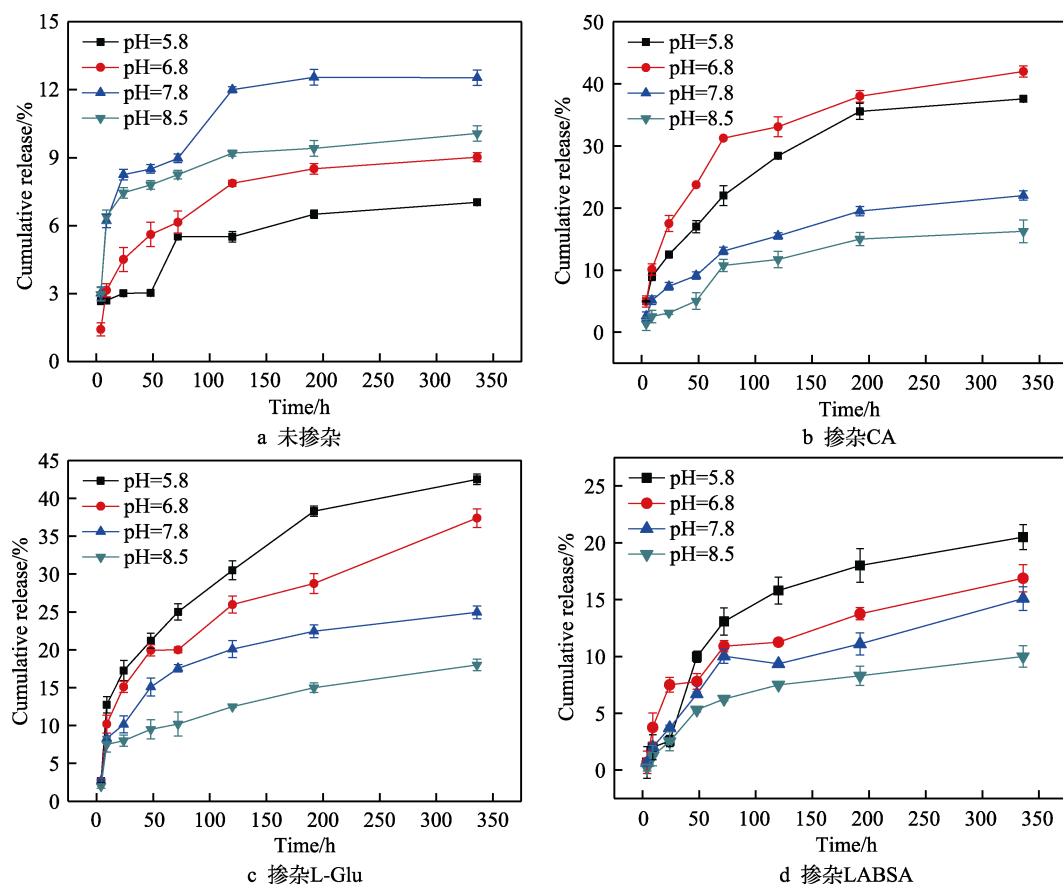


图6 未掺杂及不同酸掺杂 PANI@TNTs-BIT 复合材料中 BIT 的累积释放曲线

Fig.6 Cumulative release curves of BIT from PANI@TNTs-BIT composites doped with different acids: a) undoped; b) doped with CA; c) doped with L-Glu; d) doped with LABSA

BIT 在 3~48 h 内, 累积释放曲线呈直线上升趋势, 说明在此时间段内存在轻微的 BIT “爆释” 问题。

相较于单纯的载药体系 TNTs-BIT (图 6a), 酸掺杂 PANI 包覆的 TNTs-BIT 复合材料具有明显的 pH 敏感性。由于未掺杂的 PANI@TNTs-BIT 复合材料中没有可以提供质子的酸来完成 PANI 分子链质子化与去质子化的可逆过程, 因而出现了在 pH=5.8 时 BIT 的释放量少, 而中性和碱性环境下释放多的现象, 所以该体系不能满足海洋生物防污的应用要求。对于掺杂 CA 的 PANI@TNTs-BIT 复合材料而言, 在相同时间内, 其 BIT 的累计释放量虽然随着 pH 的降低而增加, 但当 pH 低于 6.8 后, 其累计释放量反而降低, 同样也不能很好地满足海洋生物防污的要求。当分别利用 L-Glu 和 LABSA 对 PANI 进行酸掺杂后, 制得的 PANI@TNTs-BIT 复合材料均表现出了 BIT 累计释放量随着 pH 的降低而增加的趋势, 二者唯一的差别是掺杂 L-Glu 的 PANI@TNTs-BIT 中 BIT 累计释放量高于同期浸渍的掺杂 LABSA 的 PANI@TNTs-BIT 中 BIT 累计释放量。当“微生物膜”产生时, 海洋设施表面微环境的 pH 会下降。据此可认为, 掺杂 L-Glu 和 LABSA 的 PANI 包覆层可作为 TNTs-BIT 的 pH 控制开关来实现 BIT 的灵活释放, 从而达到 pH 响应性智能防污的目的。

2.5.3 pH 敏感性防污性能

为进一步评估酸掺杂 PANI@TNTs-BIT 复合材料释放 BIT 的防污效果, 采用 pH 敏感性强、BIT 累计释放量相对少的掺杂 LABSA 的 PANI@TNTs-BIT 作为研究对象, 使用其在不同 pH 的介质中浸渍 72 h 后的 BIT 释放液来对 *E. coli*、*P. ae* 和 *S. au* 进行防污实验, 结果如图 7 所示。可以看出, 随着浸渍介质 pH 值的升高, BIT 释放液的杀菌率逐渐降低, 平板菌落生长情况 (图 7c) 更直观地反映出这种关系。在 pH=5.8 的介质中, BIT 释放液对上述 3 种细菌的杀菌率均为 100%; 当介质 pH 上升至 6.8 时, BIT 释放液对 *P. ae* 的杀菌率降为 80.45%, 而对于 *E. coli* 和 *S. au* 依然保持 100% 的杀菌率; 当介质 pH 继续上升至 7.8 时, BIT 释放液对 *E. coli*、*S. au* 和 *P. ae* 的杀菌率分别为 88.98%、87.97% 和 52.73%; 而当介质 pH 上升到 8.5 时, BIT 释放液对 *S. au*、*E. coli* 和 *P. ae* 等 3 种细菌的杀菌率分别降低至 64.57%、66.92% 和 35.45%。因此可以确定, 在酸性介质中, 体系在 72 h 内释放的 BIT 浓度高于中性和碱性介质中释放的 BIT 浓度 (这与图 7 的 BIT 累积释放曲线结果一致), 且具有很好的杀菌效果, 可以有效地抑制“微生物膜”的形成。

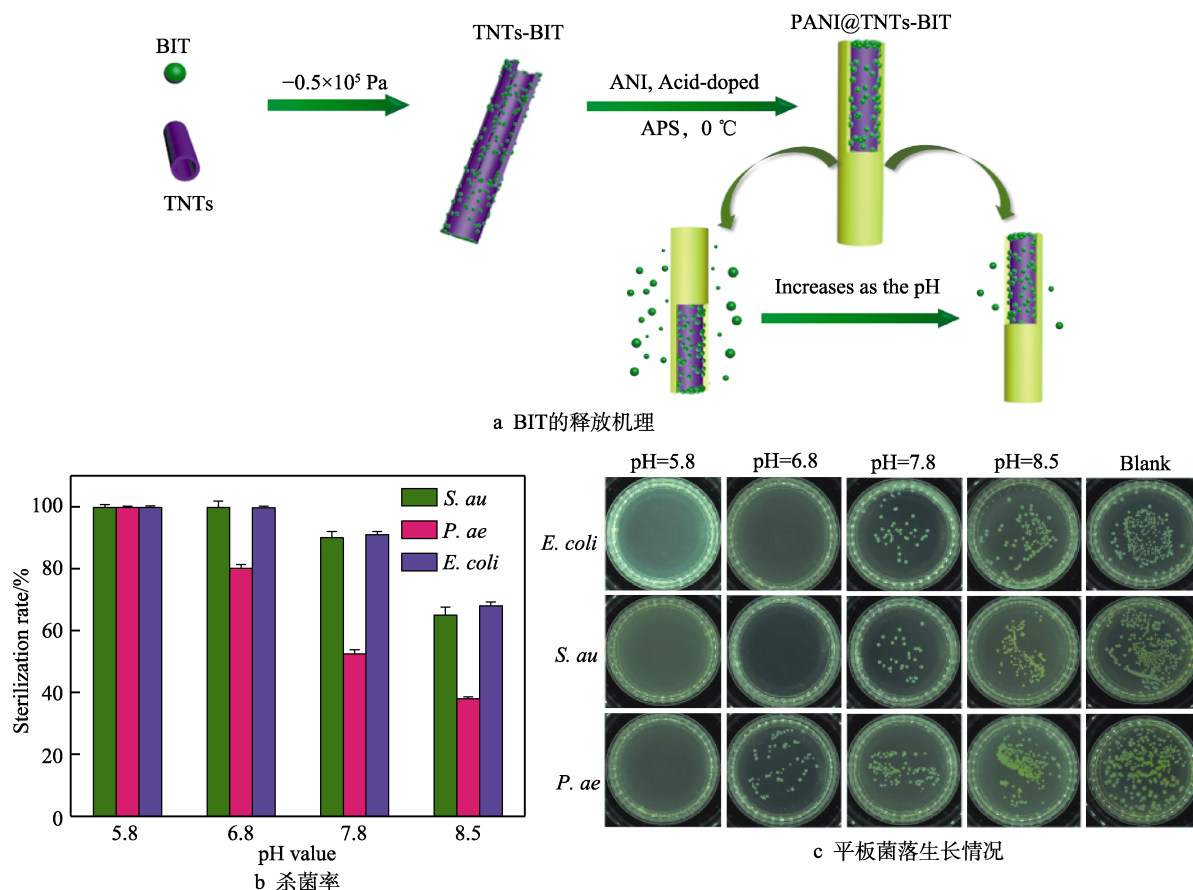


图 7 BIT 的释放机理和掺杂 LABSA 的 PANI@TNTs-BIT 复合材料中 BIT 释放液对不同细菌的杀菌率结果和平板菌落生长情况

Fig.7 (a)Mechanism flow of releasing BIT from PANI@TNTs-BIT composite material;(b) and (c) sterilization rates of BIT released from PANI @TNTs-BIT composites dropped with LABSA against different bacteria, and the growth of plate colonies

3 结论

1) 通过负压浸渍法制备了载药 TNTs, 并利用化学氧化聚合成功制备 PANI 膜层并包覆 TNTs-BIT, 制得了具有“核壳”结构的 PANI@TNTs-BIT 复合材料。

2) 掺杂不同酸的 PANI 具有不同的分子链空间构象, 导致形成厚度不同的 PANI 包覆层。

3) 掺杂 L-Glu 和 LABSA 的 PANI@TNTs-BIT 复合材料具有优良的 pH 敏感性释药行为, 可实现 BIT 释放量随着 pH 的降低而迅速增加并高效杀菌的目标, 为进一步研究海洋防污材料的缓/控释和长效智能防污应用奠定了基础。

参考文献:

- [1] MURPHY E B, WUDL F. The world of smart healable materials[J]. Progress in polymer science, 2010, 35(1-2): 223-251.
- [2] 张永兴, 陈守刚, 李航, 等. 氮化硅掺杂环氧树脂复合涂层的制备及耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2018,

47(1): 100-108.

ZHANG Yong-xing, CHEN Shou-gang, LI Hang, et al. Preparation of silicon nitride doped epoxy-based composite coatings and their corrosion resistance[J]. Surface technology, 2018, 47(1): 100-108.

- [3] YANG Zhao-qing, MA Cheng-cheng, WANG Wei, et al. Fabrication of Cu_2O -Ag nanocomposites with enhanced durability and bactericidal activity[J]. Journal of colloid and interface science, 2019, 557: 156-167.
- [4] MA Cheng-cheng, YANG Zhao-qing, WANG Wei, et al. Fabrication of Ag- Cu_2O /PANI nanocomposites for visible-light photocatalysis triggering super antibacterial activity [J]. Journal of materials chemistry C, 2020, 8: 2888-898.
- [5] FENG Hui-meng, WANG Wei, ZHANG Mu-tian, et al. 2D titanium carbide-based nanocomposites for photocatalytic bacteriostatic applications[J]. Applied catalysis B: Environmental, 2020, 266: 118609.
- [6] ZHENG Yue, TSUJI G, OPOKU-TEMENG C, et al. Inhibition of *P. aeruginosa* c-di-GMP phosphodiesterase RocR and swarming motility by a benzoisothiazolinone derivative[J]. Chem sci, 2016, 7(9): 6238-6244.
- [7] SONAWANE S H, BHANVASE B A, JAMALI A A, et al. Improved active anticorrosion coatings using layer-by-

- layer assembled ZnO nanocontainers with benzotriazole [J]. Chemical engineering journal, 2012, 189-190: 464-472.
- [8] 刘雪辉. 基于纳米容器自修复防腐涂层的制备及其性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
LIU Xue-hui. Synthesis and characteration of anti-corrosion self-healing coatings based on nanocontainers[D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [9] WANG Yi, ZHANG Dun. Layered double hydroxides as a nanocontainer for encapsulating marine natural product antifoulant: Intercalation and tunable controlled release of cinnamate[J]. Materials research bulletin, 2015, 63: 205-210.
- [10] OLAJIRE A A. Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures[J]. Journal of molecular liquids, 2018, 269: 572-606.
- [11] MAIA F, SILVA A P, FERNANDES S, et al. Incorporation of biocides in nanocapsules for protective coatings used in maritime applications[J]. Chemical engineering journal, 2015, 270: 150-157.
- [12] HAO Xiang-ping, WANG Wen-hui, YANG Zhao-qing, et al. pH responsive antifouling and antibacterial multilayer films with self-healing performance[J]. Chemical engineering journal, 2019, 356: 130-141.
- [13] LI Hui-rong, CUI Qiang, FENG Bo, et al. Antibacterial activity of TiO₂ nanotubes: Influence of crystal phase, morphology and Ag deposition[J]. Applied surface science, 2013, 284(11): 179-183.
- [14] 韩晓霞, 王莹莹, 刘向明, 等. TiO₂/PVB-PANI/PVB 双层涂层对不锈钢的防腐机理研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 250-257.
HAN Xiao-xia, WANG Ying-ying, LIU Xiang-ming, et al. Corrosion protection of TiO₂/PVB-PANI/PVB Hybrid coating on stainless steel[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 250-257.
- [15] 张春霞. 不同酸掺杂聚苯胺膜的制备及其性能研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2014.
ZHANG Chun-xia. The preparation of different acid doped polyaniline film and its performance study[D]. Xi'an: Xidian University, 2014.
- [16] 王治安. 还原态与掺杂聚苯胺的制备及其防腐蚀性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
WANG Zhi-an. Preparation of reduced state and doped polyaniline and its anti-corrosion properties[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [17] WEI Lu-yao, WANG Hong-fen, WANG Zhi-qi, et al. Preparation and long-term antibacterial activity of TiO₂ nanotubes loaded with Ag nanoparticles and Ag ions[J]. RSC advances, 2015, 5(91): 74347-74352.
- [18] LI Xiao-rui, DU Peng-cheng, LIU Peng. Novel biocompatible pH-stimuli responsive superparamagnetic hybrid hollow microspheres as tumor-specific drug delivery system[J]. Colloids & surfaces B biointerfaces, 2014, 122: 99-106.
- [19] WANG Wen-hui, HAO Xiang-ping, CHEN Shou-gang, et al. pH-responsive Capsaicin@chitosan nanocapsules for antibiofouling in marine applications[J]. Polymer, 2018, 158: 223-230.
- [20] ATES M, YILDIRIM M, KUZGUN O, et al. The synthesis of rGO, rGO/RuO₂ and rGO/RuO₂/PVK nanocomposites, and their supercapacitors[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 787: 851-864.
- [21] ZHANG K, ZHANG L L, ZHAO X S, et al. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes[J]. Chemistry of materials, 2010, 22(4): 1392-1401.
- [22] 王彦宗. 导电聚苯胺-二氧化锡纳米复合材料合成及表征研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2007.
WANG Yan-zong. Study on synthesis and characterization of polyaniline-tin dioxide nanocomposite materials[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2007.
- [23] ZHU Xin-yun, WANG Cai-qi. In situ graft of polyaniline on hollow mesoporous silica nanospheres for pH-operated drug release[J]. Acta polymerica sinica, 2016(7): 837-842.
- [24] 杨显. 功能酸掺杂聚苯胺材料的制备及性能研究[D]. 开封: 河南大学, 2014.
YANG Xian. Research on preparation and properties of polyaniline materials doped with functional acid[D]. Kaifeng: Henan University, 2014.
- [25] MANIGANDAN S, MAJUMDER S, GANGULY S, et al. Formation of nano-rod and nano-particles of polyaniline using Langmuir-Blodgett technique[J]. Materials letters, 2008, 62(17-18): 2758-2761.
- [26] XU Gui-heng, XU Dong-dong, ZHANG Jia-nan, et al. Controlled fabrication of PANI/CNF hybrid films: Molecular interaction induced various micromorphologies and electrochemical properties[J]. Journal of colloid and interface science, 2013, 411: 204-212.