

季磷阳离子改性蛭石的制备及抗菌性能研究

Preparation and Antibacterial Property of Modified Vermiculite with Quaternary Phosphonium Cations

蔡 祥, 颜文艳, 谢阿贵, 吴 婷, 谭绍早

(暨南大学 化学系, 广州 510632)

CAI Xiang, YAN Wen-yan, XIE A-gui, WU Ting, TAN Shao-zao

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

摘要: 采用离子交换法将不同含量的季磷阳离子十二烷基三丁基溴化磷(D) 交换到钠基蛭石(Na-V) 的层间得到改性蛭石(D-V), 并对其结构和抗菌性能进行了表征。热重分析(TGA) 结果表明 D-V 中 D 的热分解起始温度都大于 240℃, 具有良好的热稳定性。X 射线衍射(XRD) 发现 D-V 的层间距随着 D 含量的增加而增大。扫描电镜观察发现 Na-V 为片状结构, 粒子之间相互缠绕在一起; 而 D-V 的表面则显示出不规则的形状。随着 D-V 中 D 含量的增加, 其抗菌活性逐渐增强, D 含量为 19.7% 的 D-V 样品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度分别为 $720\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 显示出良好的抗菌效果。

关键词: 季磷阳离子; 改性蛭石; 表征; 抗菌活性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2010)07-0038-04

Abstract: Modified vermiculites (D-V) were prepared by introducing different content of quaternary phosphonium cation of Dodecyl tributyl phosphonium bromide (D) into sodium vermiculite (Na-V) through ion-exchange method, and the structure and antibacterial properties were characterized. The results of TGA show that the onset temperatures of the decomposition for D in the D-V are all higher than 240℃, indicating preferable thermal stability. The XRD patterns display that the inter-layer spacings of the D-V increases with the increase of the content of D. The SEM images show that Na-V displays flake shape with the particles adhered and interwinded each other, and the particles of the D-V are formed of irregular shapes. The antibacterial activity of the D-V increases with the increase of the content of D, and D-V containing 19.7% of D shows good antibacterial activity with the Minimal Inhibitory Concentrations against *E. coli* and *S. aureus* of $720\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively.

Key words: quaternary phosphonium cation; modified vermiculite; characterization; antibacterial activity

载银无机抗菌剂具有广谱、长效、耐热、安全等优点, 是目前首选抗菌剂^[1,2]。但由于它存在成本高、易变色、防霉效果差等缺点, 研究者一直在寻找其替代品。其中, 经有机阳离子抗菌剂改性的层状硅酸盐抗菌材料已成为当前研究热点^[3,4]。

蛭石(Vermiculite, 简称为 V) 是一种 2:1 型层状硅酸盐矿物, 具有阳离子交换能力强, 吸附性好等优点^[5]。目前的研究热点主要集中在蛭石的结构、性能或作为添加剂对复合材料性能的影响^[6-8]。季磷盐是新一代高效、广谱、低毒有机阳离子杀菌剂, 具有泡沫低和 pH 适用范围宽等特点^[9], 缺点是不耐热, 直接使用易造成环境污染。将季磷盐插入蛭石中有望制备出

抗菌性能优良、热稳定性好的新型抗菌剂。在此, 作者通过离子交换法将季磷阳离子插层入钠基蛭石中, 使季磷阳离子以分子水平稳定存在于钠基蛭石层间, 从而提高季磷阳离子的热稳定性, 成为一种环保、长效的抗菌材料添加剂。

1 实验

1.1 试剂和菌种

蛭石, 河北省灵寿县矿产品加工厂, 优级, 按文献[6]的方法进行钠化处理得到 Na-V, 并测得 Na-V 的离子交换容量(CEC) 为 $115.6\text{mmol} / 100\text{g}$; 十二烷基

三丁基溴化磷(简称为D), 氰特化工(上海)有限公司; 水解酪蛋白胨肉汤(MH)和营养琼脂培养基由广东环凯微生物有限公司提供; 革兰氏阴性菌大肠杆菌 *E. coli* (ATCC25922) 和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌 *S. aureus* (ATCC6538) 由广东省微生物所提供; 其他药品均为化学纯。

1.2 有机插层蛭石的制备

将Na-V配制成5% (质量分数, 下同) 的悬浮液, 于60℃下搅拌1h, 然后加入0.25, 0.50, 0.75, 1.00和1.25 CEC当量(Na-V)的十二烷基三丁基溴化磷, 并用NaOH溶液调节pH至7, 于60℃下继续搅拌6h后离心, 所得沉淀用50%乙醇水溶液(60℃)洗涤至无Br⁻ (用0.1mol/L AgNO₃溶液检验); 将所得产物65℃真空干燥48h后研磨, 过300目筛, 即得十二烷基三丁基溴化磷改性蛭石(简称为D-V)。为方便描述, 样品记为D-V_{0.25}, D-V_{0.50}, D-V_{0.75}, D-V_{1.00}和D-V_{1.25}。

1.3 Na-VMC的表征

使用美国TA公司的SDT-Q600型热重分析仪进行热重测试, 升温速率10℃/min, 在N₂气氛中进行; 使用日本理学D/max-1200型X射线衍射仪进行样品XRD测试, Cu靶K_α射线, λ=0.15405nm, 扫描速度为1(°)/min, 扫描范围2θ为2~20°; 使用Nicolet 6700型红外光谱仪进行样品红外光谱测试, KBr压片; 使用BROOKHAVEN Zeta电位分析仪测试样品Zeta电位; 使用美国麦克仪器公司全自动比表面积和孔隙度分析仪mMK-TriStar 3000测定样品比表面积; 使用荷兰Philips的TECNA F10型扫描电镜对样品形貌进行分析, 加速电压为100kV。

1.4 最低抑菌浓度(MIC)的测定

称取一定量的D-V抗菌粉末, 用MH肉汤培养液分散, 然后用MH肉汤培养液稀释到不同浓度, 分别加入到含有一定菌量(革兰氏阴性菌大肠杆菌(*E. coli*)和革兰氏阳性菌金黄色葡萄球菌(*S. aureus*))的MH培养液中, 使最终菌液的浓度约为10⁶ colony forming units (cfu)/mL, 37℃振荡培养24h后, 观察结果。以不加细菌的试管作为对照管, 无菌生长的实验管液体透明, 以不长菌管的抗菌剂计量为最小抑菌浓度(Minimal Inhibitory Concentration, MIC)。

2 结果与讨论

2.1 理化性能分析

Na-V和D-V的FTIR谱图如图1所示, 3620cm⁻¹处的宽吸收峰对应于Na-V层间吸附水上一OH的伸缩振动, 1662cm⁻¹处吸收峰对应于Na-V层

间吸附水上一OH的弯曲振动; 1030cm⁻¹和460cm⁻¹附近的宽吸收峰分别对应于Na-V中Si—O的伸缩振动和弯曲振动。在D-V的FTIR谱图中出现了两个新的吸收峰: 2925cm⁻¹和2845cm⁻¹, 这是十二烷基三丁基溴化磷上甲基与亚甲基的反对称和对称伸缩振动引起的吸收峰。

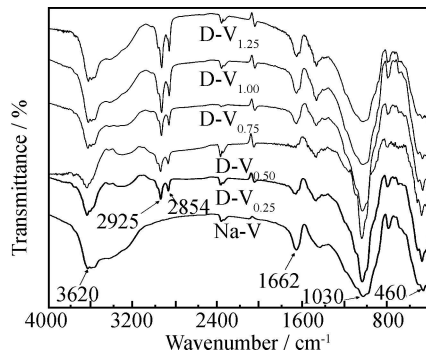


图1 Na-V和D-V的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra of Na-V and D-V

XRD谱图(图2)显示, Na-V的特征衍射峰(001)的d值为1.45nm。d值为1.01nm的衍射峰应为金云母(水金云母)的特征衍射峰, 说明Na-V样品应为蛭石-金云母(水金云母)层间矿物^[10]。随着D的插入, 各个D-V在2.85~3.81nm处出现了新的衍射峰, 其峰型由多峰向单一峰转变, 且Na-V的特征衍射峰(001)逐步消失, 这说明D插入了Na-V层间, 且随着D用量的加大, 层间距也逐渐地增加, 其层间结构也由多样向单一转变, 当D-V中D的含量达到19.7%时, 其层间距达到3.81nm。

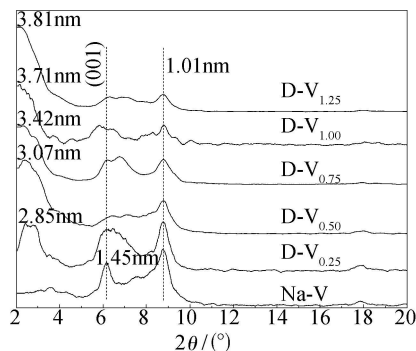


图2 Na-V和D-V的XRD谱图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Na-V and D-V

综合红外和X射线衍射的检测结果, 可以确知十二烷基三丁基溴化磷已经插入蛭石层间。

Na-V和D-V的TGA谱图如图3所示, 所有样品在40~200℃左右范围内的质量损失, 是样品脱去吸附水和层间水所产生的。对比Na-V的TG曲线, 在

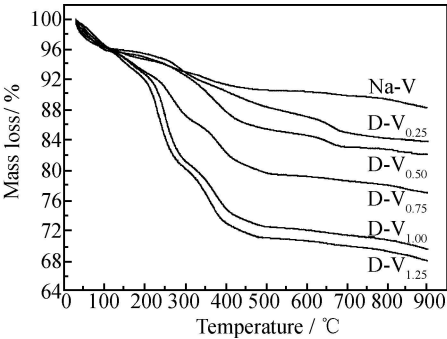


图 3 Na-V 和 D-V 的 TGA 谱图

Fig. 3 TGA curves of Na-V and D-V

D-V 的 TG 曲线中新出现的在 200~ 500℃左右范围内的质量损失是由层间季磷阳离子烧失所产生的^[9]。根据 TGA 计算 D-V 中 D 的含量及起始分解温度如表 1 所示,从表 1 可以看出,随着 D 插层 Na-V 用量的增加,D-V 层间距逐渐扩大,D 的含量也逐渐增大,但

是 D 的添加量进一步增加时,所制备的 D-V 中的 D 含量增加不大。另外,D-V 中 D 的起始分解温度则随着 D 含量的增大逐渐减小,但最低都在 240℃以上,表现出良好的热稳定性。从图 3 还可以看出,当 D 的加入量与 Na-V 离子交换容量的物质的量比分别为 0.25,0.50,0.75 和 1.00 时,层间距变化相当明显;而当物质的量比为 1.25 时,层间距变化很小,说明此时插入 Na-V 层间的 D 接近饱和。

另外,表 1 还给出了 Na-V 和 D-V 的 Zeta 电位数据,从表 1 可以看出,随着 D 插层 Na-V 用量的增加,D-V 的 Zeta 电位逐渐变正,这是因为 Na-V 在水溶液中 Zeta 电位为-48.7mV,带负电荷,当有机阳离子 D 插入 Na-V 层间后,中和了 Na-V 上的负电,并使其向正电荷方向转变。当插入有机阳离子 D 的量达到一定程度后,D-V 的表面电荷发生逆转,由负电荷转为正电荷。

表 1 Na/VMC 和 DTBP/VMC 的结构和性能参数

Table 1 The structure and property parameters for Na/VMC and DTBP/VMC

Sample	D/ % ^[9]	<i>d</i> ₀₀₁ / nm	Onset decomposition	Zeta	Specific surface	MIC/(mg · L ⁻¹)	
			temperatures of D-V/ °C	potentials/ mV	areas/(m ² · g ⁻¹)	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Na-V	—	1.44	—	- 48.7	2.47	> 10000	> 10000
D-V _{0.25}	2.3	2.85	275.3	- 32.4	6.25	2200	1000
D-V _{0.50}	5.1	3.07	268.7	- 13.2	7.97	1600	500
D-V _{0.75}	11.4	3.42	255.1	- 5.71	10.43	900	300
D-V _{1.00}	18.1	3.71	245.0	- 2.6	11.82	750	120
D-V _{1.25}	19.7	3.81	243.9	3.32	12.36	720	100

通过扫描电镜观察了 Na-V 和 D-V_{1.00}的表面形貌,其结果如图 4 所示。发现 Na-V(图 4(a))为片状结构,粒子之间相互缠绕在一起。而插入 D 的 D-V_{1.00}(图 4(b)),其片状结构受到破坏,粒子显示不规则的形状。从其比表面积来看(表 1 所示),插入 D

的 D-V 比表面积逐渐增大,这可能是由于 D 的插入破坏了 Na-V 的片状结构,从而导致 D-V 的比表面积逐渐增大,而且随着 D-V 中 D 的含量增加,其片状结构破坏也就越严重,从而表现出越来越大的比表面积。

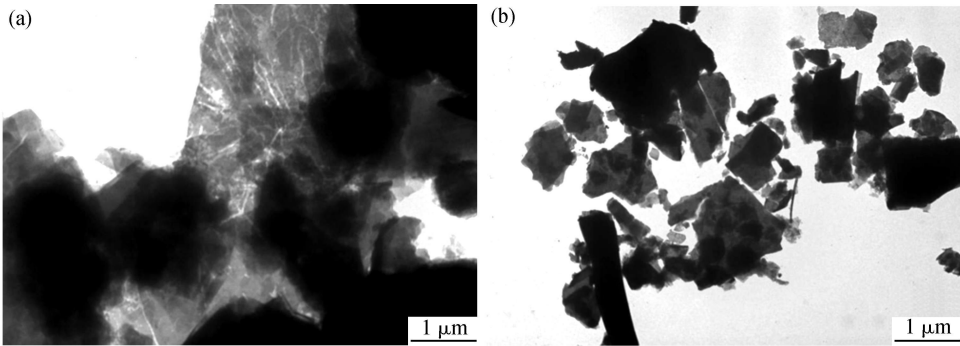


图 4 Na-V(a)和 D-V_{1.00}(b)的 TEM 照片

Fig. 4 SEM images of Na-V(a) and D-V_{1.00}(b)

2.2 抑菌性能分析

Na-V 和 D-V 的抑菌效果如表 1 所示。从表 1 可以看出,Na-V 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的 MIC 均大于

10000mg · L⁻¹,实际为无抗菌效果物质。而 D-V 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 都有抗菌活性,并且随着 D-V 中 D 含量的增加,其 MIC 逐渐减少,抗菌性能逐渐增强。

当 D-V 中 D 的含量达到 18.1% 时,其对 *E. coli* 的最低抑菌浓度为 $750\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而对 *S. aureus* 的最低抑菌浓度则降到为 $120\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,表现出优良的抗菌性能。

从表 1 还可以看出, D-V 对 *S. aureus* 的抗菌效果比对 *E. coli* 的好。这是因为 *E. coli* 是革兰氏阴性菌,而 *S. aureus* 是革兰氏阳性菌,从细胞壁结构来看,革兰氏阳性菌具有比革兰氏阴性菌厚得多的肽聚糖细胞壁,但其结构粗糙,很难阻止小分子扩散,而革兰氏阴性菌比革兰氏阳性菌的细胞壁更复杂,且有一层像筛子一样的荚膜,抗菌活性物质很难越过荚膜^[11]。因此, D-V 对 *S. aureus* 比对 *E. coli* 的抗菌活性更好。

3 结论

(1)通过离子交换法制备了 D-V, 红外和 X 射线衍射检测结果证实制备成功,且 D-V 的层间距随着 D 含量的增加而增大。

(2)D-V 中 D 的热分解起始温度都大于 240℃,具有良好的热稳定性; Na-V 为片状结构,粒子之间相互缠绕在一起;而 D-V 的表面则显示出不规则的形状;随着 D-V 中 D 含量的增加,其 Zeta 电位越来越正,比表面积越来越大。

(3)随着 D-V 中 D 含量的增加,抗菌活性逐渐增强, D-V 中 D 含量为 19.7% 的样品对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的最低抑菌浓度分别为 $720\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,显示出良好的抗菌效果。

参考文献

[1] TAN S Z, DING L C, LIU Y L, et al. Synthesis and antibacterial activity of new layered perovskite compounds, $\text{Ag}_x\text{Na}_{(2-x)}\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18(1): 85– 88.

[2] ZHANG L Z, YU J C, YIP H Y, et al. Ambient light reduction strategy to synthesize silver nanoparticles and silver-coated TiO_2

with enhanced photocatalytic and bactericidal Activities [J]. Langmuir, 2003, 19(24): 10372– 10380.

[3] HERRERA P, BURGHARDT R C, PHILLIPS T D. Adsorption of Salmonella enteritidis by cetylpyridinium-exchanged montmorillonite clays [J]. Veterinary Microbiology, 2000, 74(3): 259– 272.

[4] TAN S Z, ZHANG L L, XIA L Y, et al. Structure and antibacterial activity of new layered perovskite compounds [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(2): 257– 261.

[5] LEBARON P C, WANG Z, PINNAVAIA T J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview [J]. Applied Clay Science, 1999, 15(1– 2): 11– 29.

[6] XU J, LI R K Y, XU Y, et al. Preparation of poly (propylene carbonate)/ organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(4): 881– 888.

[7] TJONG S C, MENG Y Z. Preparation and characterization of melt-compounded polyethylene/vermiculite nanocomposites [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2003, 41(1): 1476– 1484.

[8] DEL R-P-C F J, PONCELET G. Microporous 18Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization [J]. Microporous and Mesoporous Materials 2000, (37): 313– 327.

[9] 谭绍早, 张葵花, 李笃信, 等. 季磷盐改性蒙脱土的制备及性能 [J]. 中南大学学报, 2006, 37(2): 280– 285.

[10] 中国科学院贵阳地球化学研究所. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1978. 280– 284.

[11] 王艳萍, 赵虎山. 化妆品微生物学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002. 24– 27.

基金项目: 国家自然科学基金(20871058, 20676049, 20971028); 省部产学研合作项目(2007B090400105, 2008A010500005)

收稿日期: 2010-01-05; 修订日期: 2010-05-15

作者简介: 蔡祥(1979—), 男, 博士后, 从事抗菌功能材料研究, 联系地址: 暨南大学化学系(510632), E-mail: silverfoxisx@163.com

通讯作者: 谭绍早(1966—), 男, 博士, 研究员, 主要从事杂化材料、高分子合成与改性等方面研究, E-mail: tanshaozao@163.com

(上接第 37 页)

参考文献

[1] 杨尊社, 王珏. 飞机 C/C 复合材料刹车盘的发展[J]. 航空科学技术, 2001, (1): 28– 30

[2] ILAN G, ROBERT C, MORRIS N. Method of Rapidly Densifying a Porous Structure[S]. USA Patent: 5, 348, 774, 1994.

[3] MICHEL HOUDAYER, DANH TRAN-VAN. Process for the Densification of a Porous Structure[S]. USA Patent: 4, 472, 454, 1984.

[4] SAVAGE G. Carbon-Carbon Composites[M]. London: Chapman & Hall, 1993. 213– 215.

[5] THOMAS C R. Essentials of Carbon-Carbon Composites[M]. Great Britain Royalhoety of Chemistry, 1993. 114.

[6] LIEBERMAN M L, PIERSON H O. Composite materials[J]. Carbon, 1974, (12): 233– 241.

[7] SHIM Hong-shig, HURT ROBERT. Carbon crystal structure evolution in combustion by quantitative digital analysis of HRTEM fringe images[A]. 23rd Biennial Conference on Carbon[C]. State College, PA, US: 1997. 438– 439.

[8] AGNES OBERLIN. Review pyrocarbons[J]. Carbon, 2002, 40: 7– 24.

收稿日期: 2009-08-15; 修订日期: 2010-03-25

作者简介: 姜海(1961—), 男, 高级工程师, 硕士, 从事炭/炭复合材料方面研究, 联系地址: 北京 81 信箱 26 分箱(100095), E-mail: jh@baimtec.com