

## 季磷盐柱撑蒙脱土的制备及表征

刘任富<sup>1</sup>, 梁冠科<sup>1</sup>, 陈茵<sup>1</sup>, 谭绍早<sup>1</sup>, 谢瑜珊<sup>1</sup>, 欧阳友生<sup>2</sup>, 施庆珊<sup>2</sup>

(1. 暨南大学化学系, 广东 广州 510632; 2. 广东省微生物研究所, 广东 广州 510070)

[摘要] 采用离子交换法将不同组份的十烷基三丁基溴化磷交换到蒙脱土的层间得到柱撑蒙脱土. 用热重分析(TGA)、X-射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外光谱法(FTIR)等对其结构进行了表征,并测定其抗菌活性. 研究发现柱撑蒙脱土中季磷盐的热分解起始温度大于210℃,具有较好的热稳定性;季磷盐含量越高,柱撑蒙脱土的层间距越大,抗菌活性越高.

[关键词] 季磷盐; 柱撑蒙脱土; 制备; 表征; 抗菌活性

[中图分类号] TQ047 [文献标识码] A [文章编号] 1000-9965(2009)05-0534-05

## Preparation and characterization of quaternary phosphonium salts pillared montmorillonites

LIU Ren-fu<sup>1</sup>, LIANG Guan-ke<sup>1</sup>, CHEN Yin<sup>1</sup>, TAN Shao-zao<sup>1</sup>, XIE Yu-shan<sup>1</sup>,  
OUYANG You-sheng<sup>2</sup>, SHI Qing-shan<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Guangdong Institute of Microbiology, Guangzhou 510070, China)

[Abstract] Pillared montmorillonites were prepared by introducing different content of decyltributylphosphonium bromide into sodium montmorillonite through ion-exchange method. The structures were studied by thermogravimetric analysis (TGA) methods, X-ray diffraction (XRD) technique and fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Also the antimicrobial activity was studied. The results showed that the onset temperature of the decomposition for quaternary phosphonium salts in pillared montmorillonites were all higher than 210℃, and they were preferable thermal stability. The interlayer spacings of montmorillonites enlarged and the antimicrobial activity improved with the increase of the content of quaternary phosphonium salts in pillared montmorillonites.

[Key words] quaternary phosphonium salt; pillared montmorillonites; preparation; characterization; antimicrobial activity

随着人们对环境微生物的认识水平不断提高,在利用有益微生物为人类造福的同时,也十分警惕

致病微生物的危害. 因此,研究和生产同人类生活密切相关的抗菌材料也成为当今的热门课题. 蒙

[收稿日期] 2008-12-14

[基金项目] 国家自然科学基金项目(20676049, 20871058); 广东省自然科学基金项目(05200555); 省部产学研合作专项资金项目(2007B090400105); 广东省应用微生物开放实验室项目(SWKFP200704); 暨南大学本科生科技创新工程项目(CX08067)

[作者简介] 刘任富(1978-),男,硕士研究生,研究方向:抗菌功能材料

通讯作者:谭绍早,研究员, Tel: 020-85223670, E-mail: tanshaozao@163.com

脱土是典型的2:1型层状硅酸盐,层间具有可交换的水合阳离子,同时具有很强的吸附性能<sup>[1]</sup>,适合作为无机和有机阳离子抗菌剂的载体。无机抗菌剂中银的抗菌性能优良、安全性高、耐热性和耐久性好,是目前应用最广泛的一种抗菌活性物质。然而,在使用过程中,Ag<sup>+</sup>在光照等条件下易被转化成单质银或Ag<sub>2</sub>O,从而导致变色和降低抗菌性能<sup>[2-4]</sup>。有人将铜离子交换至蒙脱土中制备了载铜蒙脱土,发现其对大肠杆菌(*E. coli*) and 金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)均具有较好的抑制作用,但是它本身带有颜色<sup>[5-6]</sup>。Herrera等<sup>[7]</sup>将十六烷基吡啶盐交换到蒙脱土的层间,制成的柱撑蒙脱土对沙门氏菌具有良好的抗菌效果,并且颜色稳定性好,其缺点是耐温性低于200℃。

季磷盐是新一代高效、广谱、低毒杀菌剂,具有泡沫低、黏泥剥离能力强、pH值适用范围宽以及阻燃性高等特点<sup>[8-9]</sup>。Kanazawa<sup>[10]</sup>于1993年报道的带一个长烷基的三丁基磷化合物,当长烷基链碳数为12、14、16、18时,均对*E. coli*及*S. aureus*有高效、快速的杀灭活性。投入量为10 mg/L的季磷盐在0.5 h内能杀灭所有的大肠杆菌。因此,将季磷盐插入蒙脱土层间有望制备出抗菌性能优异、耐热性较好的长效抗菌材料。目前研究的都是主链碳数大于12的季磷盐柱撑蒙脱土,而没有见到有关短链碳数季磷盐柱撑蒙脱土的研究报道。

本实验通过设计,将不同组分的十烷基三丁基溴化磷插层到蒙脱土中制备了季磷盐柱撑蒙脱土。由于季磷盐在硅酸盐之间形成分子级的复合,季磷盐能稳定地存在于硅酸盐层间的微环境中,从而提高长效性、热稳定性,可望成为一种环保、长效的抗菌材料。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

钠基蒙脱土(Na-MMT),浙江宇宏黏土有限公司,阳离子交换容量(CEC)为100 mmol/100 g;十烷基三丁基溴化磷,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,广东环凯微生物有限公司;大肠杆菌(*E. coli*, ATCC25922)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*, ATCC6538),广东省微生物所。

### 1.2 柱撑蒙脱土的制备

将钠基蒙脱土配制成体积分数为5%的悬浮

液,加热至60℃左右,搅拌一定时间后,加入一定量的质量分数为10%十烷基三丁基溴化磷溶液,继续恒温搅拌6 h,将反应物抽滤,得白色沉淀物,用去离子水反复洗涤,过滤、洗涤至无Br<sup>-</sup>(用0.1 mol·L<sup>-1</sup>的AgNO<sub>3</sub>检验),将得到的产品在65℃真空干燥箱中干燥48 h,研磨,过300目筛。分别按季磷盐(QPS)的加入量与蒙脱土的CEC的摩尔比为0.25:1、0.5:1、1:1和1.5:1加料,所对应的柱撑蒙脱土的编号分别为QPS-MMT1、QPS-MMT2、QPS-MMT3、QPS-MMT4。

为了考察季磷盐碳链的长短对柱撑蒙脱土抗菌活性和稳定性的影响,我们制备了以下对比样品:分别将质量分数10%的辛基三丁基溴化磷溶液、己基三丁基溴化磷溶液、四丁基溴化磷、十烷基三甲基溴化磷和十烷基三苯基溴化磷溶液与钠基蒙脱土反应,季磷盐(QPS)的加入量与蒙脱土的CEC的摩尔比为1:1,其制备与上述样品相同,所对应的柱撑蒙脱土的编号分别为QPS-MMT5、QPS-MMT6、QPS-MMT7、QPS-MMT8、QPS-MMT8。

### 1.3 测试与表征

(1) 红外分析 采用PERKIN-ELMER公司的PE-680型红外光谱仪,试样与KBr压片,在波数为400~4 000 cm<sup>-1</sup>分析。

(2) XRD测试分析 采用德国BRUKER/AXS公司的D8. Advance型X射线衍射仪,Cu靶K<sub>α</sub>射线,λ=0.154 18 nm,扫描速度为1°/min,扫描范围2θ为2°~40°。

(3) 热重分析 采用美国TA公司的SDT-Q600型差示扫描量热仪,升温速率10℃/min,在N<sub>2</sub>气氛中进行。

### 1.4 抗菌活性的测定

测试样品对*E. coli*和*S. aureus*的最低抑菌浓度(MIC)。柱撑蒙脱土用MH肉汤对倍系列稀释到不同浓度,分别加入到含有一定菌量的培养液中,使最终菌液的浓度控制在10<sup>6</sup> cfu·mL<sup>-1</sup>,37℃振荡培养24 h,以不长菌管的样品最低浓度计为该柱撑蒙脱土的MIC<sup>[11]</sup>。

### 1.5 季磷盐柱撑蒙脱土的耐水性

先取100 mg季磷盐柱撑蒙脱土分散在100 mL的蒸馏水中,在50℃浸泡24 h后取出,再用去离子水反复洗涤,然后将得到的产品在65℃真空干燥箱中干燥48 h,研磨,过300目筛。测定浸泡后的样品

对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的最低抑菌浓度(MIC).

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

十烷基三丁基溴化磷(QPS)、钠基蒙脱土(Na-MMT)和柱撑蒙脱土(QPS-MMT4)的红外光谱图见图1. 可以看出,钠基蒙脱土在3 600~3 640 cm<sup>-1</sup>处为-OH伸缩振动峰,1 030 cm<sup>-1</sup>附近为Si-O伸缩振动峰,800~400 cm<sup>-1</sup>为硅氧四面体和铝氧八面体的内部震动. 十烷基三丁基溴化在2 935和2 855 cm<sup>-1</sup>处出现C-H伸缩振动峰,1 467 cm<sup>-1</sup>处出现C-H弯曲振动峰. 柱撑蒙脱土除了含有钠基蒙脱土的特征峰外,还在2 927和2 851 cm<sup>-1</sup>处出现C-H伸缩振动峰,1 467 cm<sup>-1</sup>处出现C-H弯曲振动峰,证明C-H键的存在,说明季磷盐已结合进入蒙脱土的层间.

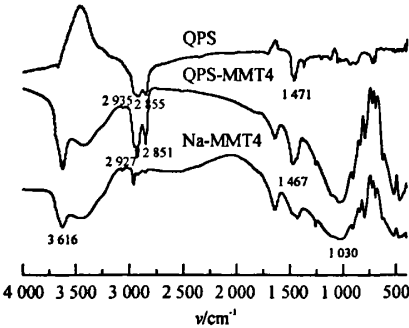


图1 钠基蒙脱土(Na-MMT)和柱撑蒙脱土(QPS-MMT4)的红外谱图

2.2 热重分析

图2为钠基蒙脱土(Na-MMT)和柱撑蒙脱土的热失重图. Na-MMT的失重主要发生在两个区域,一个是在200℃以前,主要是脱去表面吸附水和层间的自由水;一个是在500~700℃之间,主要是硅酸盐晶片中的-OH脱去而失重<sup>[12]</sup>. Na-MMT在200~500℃失重很小,而柱撑蒙脱土在210~450℃有明显的失重,说明柱撑蒙脱土中的季磷盐主要在210~450℃分解. 因此,可以根据柱撑蒙脱土在210~450℃的失重计算出季磷盐的质量分数(表1). 同时,在200℃以前柱撑蒙脱土的失重比钠基蒙脱土的失重少,这是因为层间的水合钠离子部分被季磷盐置换出来. 而且季磷盐的质量分数越高,置换的水合钠离子越多.

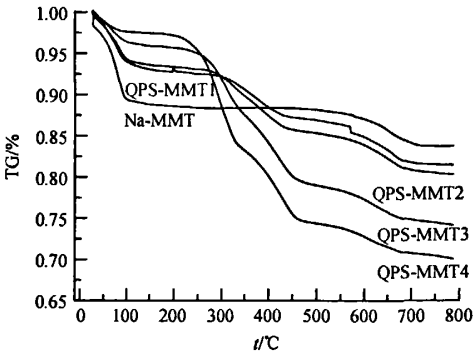


图2 钠基蒙脱土(Na-MMT)和柱撑蒙脱土的热失重图

表1 钠基蒙脱土(Na-MMT)和柱撑蒙脱土(QPS-MMT)的性能

样品	$r(\text{QPS})/r(\text{CEC})$	$w(\text{QPS})/\%$	$d_{001}/\text{nm}$	QPS-MMT/ ℃
Na-MMT	—	—	1.227	—
QPS-MMT1	0.25:1	3.28	1.472	210.6
QPS-MMT2	0.5:1	4.24	1.490	212.2
QPS-MMT3	1:1	9.57	1.621	217.3
QPS-MMT4	1.5:1	21.37	2.295	221.5

2.3 X射线衍射分析

蒙脱土的层间距( $d_{001}$ )是研究蒙脱土柱撑效果和纳米复合材料所属类型的重要参数<sup>[13-14]</sup>. 根据X射线衍射谱图中001面衍射峰出现的位置(即 $2\theta$ 值),根据Bragg方程 $2d\sin\theta=\lambda$ ( $d$ 是片层间的平均距离; $\theta$ 是衍射角; $\lambda$ 是入射X射线波长,为0.1541 nm)可以计算出蒙脱土的层间距( $d_{001}$ )(表1). 图3为钠基蒙脱土(Na-MMT)和柱撑蒙脱土的X射线衍射图. 由图可见,不同质量分数的季磷盐插入蒙脱土后,其衍射峰的位置都向小角度方向移动. 随着反应液中季磷盐质量分数的增加,柱撑蒙脱土中季磷盐的质量分数增加,其层间距增大. 对于季磷盐

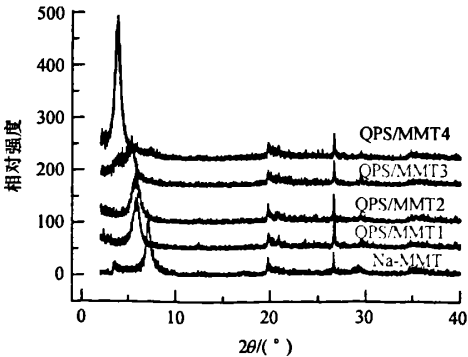


图3 钠基蒙脱土(Na-MMT)和柱撑蒙脱土的XRD谱图

质量分数为 21.37% 的 QPS-MMT4 样品,其层间距由原来的 1.227 nm 增大到 2.295 nm.

#### 2.4 抗菌活性研究

表 2 列出了钠基蒙脱土 (Na-MMT) 和柱撑蒙脱土的抗菌活性,以 MIC 的大小来评价. 可以发现,钠基蒙脱土对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的 MIC 均大于 10 000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,也就是说钠基蒙脱土抗菌效果很差. 4 种柱撑蒙脱土对 *E. coli* 和 *S. aureus* 都表现出一定的抗菌活性,并且随着季磷盐质量分数的增加,柱撑蒙脱土的 MIC 降低,即抗菌活性增强. 对于季磷盐质量分数为 21.37% 的 QPS-MMT4,其对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的 MIC 分别为 800 和 150  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,具有较好的抗菌活性.

表 2 钠基蒙脱土 (Na-MMT) 和柱撑蒙脱土的 MIC

样品	$\rho(\text{MIC})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Na-MMT	>10 000	>10 000
QPS-MMT1	3 000	1 000
QPS-MMT2	2 000	800
QPS-MMT3	1 500	300
QPS-MMT4	800	150

从表 2 还可以看出,柱撑蒙脱土对 *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,虽然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外部荚膜,柱撑蒙脱土更难透过荚膜<sup>[15]</sup>. 因此,柱撑蒙脱土对 *S. aureus* 的抗菌活性更好.

不同结构的短链季磷盐柱撑蒙脱土的抗菌活性及耐水性如表 3 所示. 可以发现:当季磷盐中 3 个链固定为丁基,而另一链分别为辛基、己基和丁基时,所对应的柱撑蒙脱土抗菌活性和耐水性均变差. 这是由于该 3 种季磷盐的抗菌活性比十烷基三丁基溴化磷差,而且随着碳链的变短,季磷盐在蒙脱土层间的结合力变差的缘故. 当另一链固定为十烷基,3 个链为三甲基时,所对应的柱撑蒙脱土抗菌活性和耐水性也适当变差;3 个链为三苯基时,所对应的柱撑蒙脱土抗菌活性变差,但耐水性更好. 这也是由于十烷基三甲基溴化磷和十烷基三苯基溴化磷比十烷基三丁基溴化磷的抗菌活性差,故对应的柱撑蒙

脱土的抗菌活性也差. 十烷基三甲基溴化磷在蒙脱土层间的结合力差,故对应的柱撑蒙脱土的耐水性变差;十烷基三苯基溴化磷在蒙脱土层间的结合力好,故对应的柱撑蒙脱土的耐水性变好.

表 3 不同结构的短链季磷盐柱撑蒙脱土的抗菌活性及耐水性

样品	$\rho(\text{MIC})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			
	开始对 <i>E. coli</i>	浸泡后对 <i>E. coli</i>	开始对 <i>S. aureus</i>	浸泡后对 <i>S. aureus</i>
QPS-MMT3	1 500	1 800	300	380
QPS-MMT5	2 200	3 000	400	600
QPS-MMT6	2 600	3 800	460	800
QPS-MMT7	3 000	5 000	500	1 000
QPS-MMT8	1 600	2 000	330	380
QPS-MMT9	3 500	3 300	600	650

### 3 结论

通过离子交换法制备了季磷盐柱撑蒙脱土,通过研究其结构和性能,得到以下结果:

(1) 柱撑蒙脱土的 FTIR 谱图中含有 C-H 特征峰,说明含碳链的季磷盐已插入到蒙脱土的层间.

(2) 季磷盐插入蒙脱土层间后,其热稳定性明显提高,可以达到 210  $^{\circ}\text{C}$  以上.

(3) 随柱撑蒙脱土中季磷盐质量分数的增加,其层间距扩大,季磷盐质量分为 21.37% 的 QPS-MMT4 样品的层间距达到 2.295 nm.

(4) 柱撑蒙脱土的抗菌活性随季磷盐质量分数的增加逐渐改善,对 *S. aureus* 的抗菌效果比对 *E. coli* 的好. QPS-MMT4 样品对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的 MIC 分别为 800 和 150  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,有望在治理环境微生物污染方面获得应用.

#### [参考文献]

- [1] 张玉龙,李长德. 纳米技术与纳米塑料[M]. 北京:中国轻工业出版社,2002:127-130.
- [2] OYA A, BANSE F, OHASHI F, et al. An antimicrobial and antifungal agent derived from montmorillonite[J]. Appl Clay Sci, 1991, 6(2): 135-142.
- [3] 王黔平,吴卫华. 新型无机抗菌剂的研究现状和展望[J]. 陶瓷,2006,(3):3-7.
- [4] 戴晋明,侯文生,魏丽乔,等. 载银锌 4A 沸石抗菌剂抗变色性能的研究[J]. 无机材料学报,2008,23(5): 1011-1015.

- [5] 叶 瑛,周玉航,夏枚生,等. 新型无机抗菌材料:载铜蒙脱石及其抗菌机理探讨[J]. 无机材料学报, 2003, 18(3): 569-574.
- [6] 马玉龙,郭 彤. 载铜蒙脱石及其杀灭大肠杆菌机制的研究[J]. 药学报, 2007, 42(3): 318-322.
- [7] HERRERE P, BURGHARDT R C, PHILLIPS T D. Adsorption of *Salmonella enteritidis* by cetylpyridinium-exchanged montmorillonite clays[J]. *Veterinary Microbiology*, 2000, 74(3): 259-272.
- [8] 梁泽生. 油田杀菌剂的研制和开发[J]. 精细专用化学品, 2000, 8(21): 3-4.
- [9] 张昌军,宋卫红,孙 霞,等. 新型季磷盐的合成及其杀菌性能研究[J]. 山东科技大学学报:自然科学版, 2006, 25(3): 71-73.
- [10] KANAZAWA A. Polymeric phosphonium salts as a novel class of cationic biocides. V. Synthesis and antibacterial activity of polyesters releasing phosphonium biocides[J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1993, 31: 3003-3011.
- [11] TAN S Z, ZHANG L L, HUANG L H, et al. Study on the heat treating process of silver-carried antibacterial agent[J]. *Journal of the Ceramic of Society of Japan*, 2007, 115(4): 269-271.
- [12] XIE W, GAO Z M, PAN W P, et al. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite[J]. *Chem Mater*, 2001, 13(9): 2979-2990.
- [13] 郭 刚,于 杰,罗 筑,等. 聚合物基纳米复合材料研究进展[J]. 贵州科学, 2002, 20(2): 22-28.
- [14] 孟季茹,梁国正,赵 磊,等. 聚丙烯增韧柱撑研究的最新进展[J]. 塑料科技, 2000(1): 41-49.
- [15] 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.

[责任编辑:黄建军]

(上接第533页)

- [2] 贾海红,韩宝平,马 卫,等. 壳聚糖对4种染料的吸附行为研究[J]. 淮海工学院学报:自然科学版, 2008, 17(3): 48-51.
- [3] 刘夺奎,董振礼,刘 丹.  $\beta$ -环糊精-分散染料包合物的制备及其影响因素[J]. 染料与染色, 2003, 40(6): 331-333.
- [4] 龙家杰,王惠珍,陈 霞.  $\beta$ -环糊精对阳离子染料的包合作用[J]. 纺织学报, 2002, 23(4): 281-283.
- [5] 胡 晖,刘郁杨,范晓东,等. 温度及pH敏感的 $\beta$ -环糊精聚合物微球的合成及药物控制释放研究[J]. 高分子学报, 2005, (3): 357-362.
- [6] 李和平,罗小锋,肖子丹. 壳聚糖微球的制备及其对甲基橙的吸附研究[J]. 印染, 2006, (15): 1-6.
- [7] 易 英,汪玉庭. 壳聚糖-g- $\beta$ -环糊精的制备与表征[J]. 合成化学, 2005, 13(2): 180-182.
- [8] 张学勇,汪玉庭,易 英. 壳聚糖固载化 $\beta$ -环糊精的制备、表征及其性能研究[J]. 武汉大学学报:理学版, 2004, 50(2): 197-200.
- [9] 左演声,梁 伟,陈文哲. 材料现代分析方法[M]. 北京:北京工业大学出版社, 2006: 344.
- [10] 邵旭平,陶精言,张慧中,等. 吸附法测定U308粉末比表面积[J]. 原子能科学技术, 2004, 38(4): 366-369.
- [11] 韦 薇,管春平. 高比表面纳米 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的制备研究[J]. 楚雄师范学院学报, 2007, 22(9): 46-49.
- [12] CRINI G. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer[J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 77(2): 415-426.
- [13] 刘夺奎,董振礼. 环糊精包含客体分子机理的研究[J]. 染料与染色, 2004, 41(3): 155-157.
- [14] OZMEN E Y, SEZGIN M, YILMAZ A, et al. Synthesis of  $\beta$ -cyclodextrin and starch based polymers for sorption of azo dyes from aqueous solutions[J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(3): 526-531.
- [15] 张清峰,姜子涛,占 豪,等. 紫外分光光度法研究 $\beta$ -环糊精与甲基橙的包结行为[J]. 光谱实验室, 2005, 22(5): 1074-1078.
- [16] ZHA F, LI S G, CHANG Y. Preparation and adsorption property of chitosan beads bearing  $\beta$ -cyclodextrin cross-linked by 1,6-hexamethylene diisocyanate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 72(3): 456-461.

[责任编辑:刘蔚媛]