

# Preparation and Antibacterial Activity of Modified Palygorskite with Quaternary Phosphonium Cations

Guang-jian Dai, Xiang Cai, Xue-mei Li, Shao-zao Tan

Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou, China

Email: shaozao@tom.com

**Abstract:** Modified palygorskite (DTP-PA) were prepared by introducing different content of quaternary phosphonium cation of Dodecyl triphenyl phosphonium bromide (DTP) into sodium palygorskite (Na-PA) through ion-exchange method, and the structure and performance were characterized. The results of TGA show that the onset temperatures of the decomposition for DTP in the DTP-PA are all higher than 220°C, indicating preferable thermal stability. The SEM images show that Na-PA displays a lath-like or fibrous structure, DTP-PA is irregular shape, and the specific surface area of the DTP-PA decreased. The antibacterial activity of the DTP-PA increases with the increase of the content of DTP. DTP-PA-5 containing 18.8 % of DTP shows good antibacterial activity with the Minimal Inhibitory Concentrations (MIC) against *E. coli* and *S. aureus* of 600 mg·L<sup>-1</sup> and 100 mg·L<sup>-1</sup>, respectively. DTP-PAs display excellent long-acting antibacterial activity.

**Keywords:** quaternary phosphonium cation; palygorskite; modification; long-acting antibacterial.

## 季磷阳离子改性凹凸棒石的制备及抗菌活性\*

代光剑, 蔡祥, 李雪梅, 谭绍早

暨南大学化学系, 广州, 中国, 510632

Email: shaozao@tom.com

**摘要:** 采用离子交换法将不同量的十二烷基三苯基溴化磷 (DTP) 负载到钠化凹凸棒石 (Na-PA) 上, 得到季磷阳离子改性凹凸棒石 (DTP-PA), 并对其结构和性能进行了表征。热重分析 (TGA) 结果表明 DTP-PA 中 DTP 的热分解起始温度都大于 220 °C, 具有较好的热稳定性。扫描电镜显示 Na-PA 为棒状结构, 负载 DTP 的 DTP-PA 显示不规则形态, 比表面积减小。随着 DTP-PA 中 DTP 含量的增加, 其 zeta 电位增加、抗菌活性逐渐增强。DTP 含量为 18.8 wt% 的 DTP-PA-5 对 *E.coli* 和 *S.aureus* 的最低抑菌浓度分别为 600 mg·L<sup>-1</sup> 和 100 mg·L<sup>-1</sup>, 显示出良好的抗菌活性。

**关键词:** 季磷阳离子; 凹凸棒石; 改性; 长效抗菌

## 1 引言

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<sup>[1-2]</sup>。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硅酸盐类抗菌材料已

成为当前研究热点<sup>[3-4]</sup>。

凹凸棒石 (Palygorskite, 简称为PA), 理想结构式为 (Mg, Al)<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, 在矿物学分类上隶属于硅酸盐类, 层状硅酸盐亚类, 凹凸棒土-海泡石族, 凹凸棒土海泡石亚族粘土矿物。由于成本低, 比表面积大 (可高达约 120-180 m<sup>2</sup>/g)<sup>[5]</sup>, 被广泛用于去除水中有机物的吸附剂<sup>[6-8]</sup>。

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值适用范围宽等特点<sup>[9]</sup>, 缺点是不耐热, 直接使用易造成环境污染。如利用凹凸棒石比表

\* 基金项目: 国家自然科学基金项目 (20676049, 20871058, 20971028); 省部产学研合作专项资金 (2007B090400105, 2008A010500005); 暨南大学科研培育与创新基金; 暨南大学本科科技创新工程项目 (cx10075, cx10076)。

面积大, 吸附能力强的特点, 将季磷盐负载在凹凸棒石中, 有望制备出不污染环境、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负载在凹凸棒石上, 使季磷阳离子稳定存在于凹凸棒石内, 从而提高季磷阳离子的热稳定性, 减少季磷阳离子对环境的污染, 成为一种环保、长效的抗菌材料添加剂。

## 2 实验

### 2.1 原料

凹凸棒石, 河北省灵寿县矿产品加工厂, 优级, 按文献<sup>[10]</sup>的方法进行钠化处理得到Na-PA, 并测得Na-PA的离子交换容量(CEC)为0.86 mmol/g; 十二烷基三苯基溴化磷(Dodecyl triphenyl phosphonium bromide, 简称为DTP), 氟特化工(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; 其它药品均为化学纯。

### 2.2 方法

#### 2.2.1 制备

将Na-PA配制成5 wt%的悬浮液, 于60 °C下搅拌1 h, 然后加入0.25, 0.50, 0.75, 1.00和1.25 CEC当量(Na-PA)的DTP, 并用NaOH溶液调节pH至7, 于60 °C下继续搅拌6 h后离心, 所得沉淀用50 wt%乙醇水溶液(60 °C)洗涤至无Br<sup>-</sup>(用0.1 mol/L AgNO<sub>3</sub>溶液检验); 将所得产物65 °C真空干燥48 h后研磨, 过300目筛, 即得DTP改性PA(简称为DTP-PA)。为方便描述, 样品记为DTP-PA-1, DTP-PA-2, DTP-PA-3, DTP-PA-4和DTP-PA-5。

#### 2.2.2 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 °C/min, 在N<sub>2</sub>气氛中进行; 使用荷兰Philips的TECNAI-10型扫描电镜对样品形貌进行分析, 加速电压为100 kV; 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。

#### 2.2.3 最低抑菌浓度(MIC)的测定

称取一定量的DTP-PA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10<sup>6</sup> colony forming units (cfu)/mL, 37 °C振荡培养24 h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)。

## 3 结果和讨论

### 3.1 热重分析

图1为Na-PA和DTP-PAs的TGA图。可以看出, Na-PA和DTP-PAs在40-200 °C左右范围内的质量损失, 是脱去吸附水和层间水所产生的。对比Na-PA的TG曲线, 在DTP-PAs的TG曲线中新出现的在200-500 °C左右范围内的质量损失是由有机相烧失所产生的<sup>[11]</sup>。根据TGA计算DTP-PAs中DTP的含量及起始分解温度如表1所示, 随着反应物DTP用量的增加, DTP-PAs中DTP的含量也逐渐增大, 其增速则逐渐变慢, 并逐渐达到饱和和吸附浓度。另外, DTP-PAs中DTP的起始分解温度则随着DTP含量的增大逐渐减小, 但都在220 °C以上, 表现出良好的热稳定性。

### 3.2 TEM

扫描电镜显示Na-PA(图2a)为棒状结构。负载DTP的DTP-PA-5(图2b)显示不规则形态。从其比表面积来看(表1所示), 负载DTP的DTP-PAs比表面积逐渐减少, 这可能是由于DTP的负载使得DTP-PAs之间的排斥力减小, 从而使其团聚变为不规则形态, 比表面积减小。

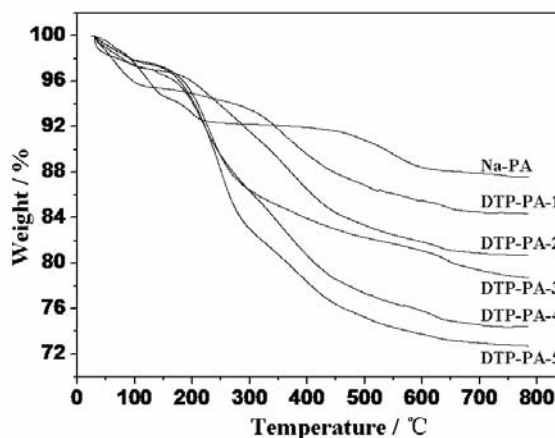


Figure 1. TGA curves of Na-PA and DTP-Pas

图 1. Na-PA 和 DTP-PAs 的 TGA 图

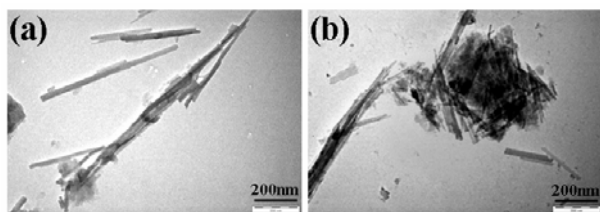


Figure 2. SEM images of Na-PA (a) and DTP-PA-5 (b)

图 2. Na-PA (a)和 DTP-PA-5 (b)的 TEM 照片

### 3.3 抗菌活性

从表 1 可以看出, Na-PA 对 *E.coli* 和 *S.aureus* 的 MIC 均大于  $10000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 没有抗菌活性。而 DTP-PAs 对 *E.coli* 和 *S.aureus* 都有抗菌活性, 并且随着 DTP-PAs 中 DTP 含量的增加, 其 MIC 逐渐减少, 抗菌活性逐渐增强。当 DTP-PAs 中 DTP 的含量达到 18.8 wt% 时, 其对 *E.coli* 的最低抑菌浓度为  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 对 *S.aureus* 的最低抑菌浓度则降为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 表现出良好的抗菌活性。

从表 1 还可以看出, DTP-PAs 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, 且有一层筛子状荚膜, 抗菌活性物质很难越过荚膜<sup>[12]</sup>。

### 4 结论

(1) DTP-PAs 中 DTP 的热分解起始温度都大于  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , 具有良好的热稳定性; Na-PA 为棒状结构, 负载 DTP 的 DTP-Pas 显示不规则形态, 比表面积减小。

(2) 随着 DTP-PAs 中 DTP 含量的增加, 抗菌活性逐渐增强, 含 DTP 量为 18.8 wt% 的 DTP-PA-5 对 *E.coli* 和 *S.aureus* 的最低抑菌浓度分别为  $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 显示出良好的抗菌活性。

Table 1. The structure and property parameters for Na-PA and DTP-PAs

表 1. Na-PA 和 DTP-PAs 的结构和性能参数

Samples	Contents of D/wt%	Onset decomposition temperatures of D-V/ $^\circ\text{C}$	Specific surface areas ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	MIC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	
				<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Na-PA	—	—	94.8	>10000	>10000
DTP-PA-1	8.1	274.8	78.1	2500	1500
DTP-PA-2	11.9	249.3	59.1	1800	700
DTP-PA-3	13.1	231.7	44.3	1200	450
DTP-PA-4	16.9	224.4	38.7	800	150
DTP-PA-5	18.8	221.6	34.9	600	100

### References (参考文献)

- [1] ShangLin Gao, Edith Mäder, Rosemarie Plonka. Nanocomposite coatings for healing surface defects of glass fibers and improving interfacial adhesion[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(14): 2892-2901.
- [2] Burgentzlé D, Duchet J, Gérard J F, et al. Solvent-based nanocomposite coatings: I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 278(1): 26-39.
- [3] Marks J G, Fowler J F, Sherertz E F, et al. Prevention of poison ivy and poison oak allergic contact dermatitis by quaternium-18 bentonite[J]. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 1995, 33(2 Pt 1): 212-216.
- [4] Manef Chtourou, Mohamed Hédi Frikha, Mahmoud Trabelsi. Modified smectitic Tunisian clays used in the formulation of high performance lubricating greases[J]. *Applied Clay Science*, 2006, 32(3/4): 210-216.
- [5] Alvarez A, 1984. Sepiolite: properties and uses. In: Singer A, Galan E. (Eds.), *Palygorskite-Sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses*. Elsevier, Amsterdam, pp. 253 - 287.
- [6] Lei Z Q, Wen S X.. Synthesis and decoloration capacity of well-defined and PMMA-grafted palygorskite nanocomposites[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(8): 2845 - 2849.
- [7] Fan Q H, Shao D D, Hu J, et al. Comparison of  $\text{Ni}^{2+}$  sorption to bare and ACT-graft attapulgites: Effect of pH, temperature and foreign ions[J]. *Surface Science*, 2008, 602(3): 778 - 785.
- [8] Ailian Xue, Shouyong Zhou, Yijiang Zhao, et al. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 48(4): 638-640.
- [9] Lucilene Betega de Paiva, Ana Rita Morales, Francisco R. Valenzuela Díaz. Organoclays: Properties, preparation and applications[J]. *Applied Clay Science*, 2008, 42(1-2): 8-24.
- [10] 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.
- [11] Shaozao Tan, Wenshi Ma, Yingliang Liu. Preparation and Antibacterial Property of Modified Montmorillonite as Novel Composite Antibacterial Agent[J]. *Journal of South China University of Technology*, 2006, 34(8): 94-99.
- [12] 谭绍早, 马文石, 刘应亮. 新型改性蒙脱土复合抗菌剂的制备及抗菌性能[J]. *华南理工大学学报*, 2006, 34(8): 94-99.
- [12] Yoon K Y, Byeon J H, Park C W, Hwang J. Antimicrobial effect of silver particles on bacterial contamination of activated carbon fibers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(4): 1251-1255.