

# 吡啶硫酮锌/蒙脱土的制备及其抗菌性能研究

王云斌, 杨晋涛, 费正东, 陈枫, 钟明强

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014)

**摘要:** 以载锌蒙脱土为前驱体, 在蒙脱土的层间, 引入吡啶硫酮阴离子, 原位制备了新型的吡啶硫酮锌/蒙脱土(ZPT/MMT)抗菌材料. 采用XRD、FT-IR、TG、DSC和UV-Vis DRS对材料的插层结构、耐光、耐热性能进行分析, 结果表明, 蒙脱土层间的吡啶硫酮阴离子以吡啶硫酮锌的形式存在, 致使层间距 $d_{001}$ 值由1.29 nm增至1.85 nm, 并且ZPT/MMT具有较好的耐光性和耐热性(热分解温度高于240℃). 抗菌试验结果表明, ZPT/MMT对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有较好的抗菌活性.

**关键词:** 吡啶硫酮阴离子; 蒙脱土; 插层; 抗菌活性

**中图分类号:** TB34

**文献标识码:** A

## Preparation and Antibacterial Performance of Zinc Pyrithione/Montmorillonite

WANG Yun-Bin, YANG Jin-Tao, FEI Zheng-Dong, CHEN Feng, ZHONG Ming-Qiang

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** A novel antibacterial composite, zinc pyrithione/montmorillonite (ZPT/MMT) was *in situ* prepared by introducing pyrithione anion into the galleries of zinc-exchanged montmorillonite. The results of XRD, FT-IR, TG, DSC and UV-Vis DRS show that pyrithione anion exists in the form of zinc pyrithione, resulting in an increase of basal spacing of montmorillonite ( $d_{001}$  value) from 1.29 nm to 1.85 nm, and the ZPT/MMT has a favorable light and thermal stability (the decomposition temperature is above 240℃). Antibacterial assays indicate that ZPT/MMT has an excellent antibacterial activity against Gram-negative *Escherichia coli* and Gram-positive *Staphylococcus aureus*.

**Key words:** pyrithione anion; montmorillonite; intercalation; antibacterial activity

近年来, 非典、禽流感以及最近爆发的甲型H1N1流感, 对人类的健康构成了极大威胁. 要有效防止微生物的滋生、繁殖、蔓延和传播, 除了环境消毒和一般的传染病预防措施外, 使用抗菌材料是最简单、安全有效的方法. 吡啶硫酮锌是2-吡啶硫醇-1-氧化物的锌的络合物, 简称ZPT, 是国内外公认的高效、安全去屑止痒剂和广谱杀菌剂<sup>[1]</sup>. ZPT作为去屑止痒添加剂和杀菌防霉剂, 不仅是各类护发品中的重要活性组分<sup>[2-3]</sup>, 还是涂料、塑料、橡胶等材料中的优良抗菌防霉剂<sup>[4-5]</sup>, 在国内外都有着巨大的潜在市场. ZPT虽然有众多优点, 但是存在光降解变色的缺点限制了其应用<sup>[6]</sup>.

蒙脱土属于2:1型的层状硅酸盐, 因其突出的阳离子交换能力和良好的吸附性能而适合于无机和有

机抗菌剂的载体<sup>[7]</sup>. 近年来, 以蒙脱土为载体, 在蒙脱土层间引入抗菌组分, 制备高效安全、缓释性抗菌材料的研究已受到人们的广泛关注<sup>[8-10]</sup>.

为了将蒙脱土固有的优越性和ZPT的抗菌高效性相结合, 本工作以载锌蒙脱土为前驱体, 在二甲基亚砷溶剂中, 将吡啶硫酮阴离子引入蒙脱土的层间, 使其与层间的锌离子原位生成ZPT, 从而提高ZPT的耐光性、耐热性以及抗菌的持久性, 拓宽ZPT和蒙脱土的应用领域.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

钠基蒙脱土(Na/MMT), 杭州临安华特化工有限

公司,阳离子交换容量为 90mmol/100g;吡啶硫酮钠(SPT)水溶液,含量 40wt%,杭州万景材料有限公司;二甲基亚砜(DMSO),无锡海硕生物有限公司;硝酸锌( $\text{ZnNO}_3$ ),上海美兴化工有限公司;大肠杆菌(*E. coli*, ATCC25922)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*, ATCC6538),浙江工业大学生环学院微生物实验室提供;营养琼脂培养基,杭州微生物试剂有限公司。

1.2 载锌蒙脱土的制备

将 10g 钠基蒙脱土通过搅拌分散在 95g 蒸馏水中,再加入 5g 含 20wt% 的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液,在 65℃ 下恒温搅拌 3h 后,抽滤,再用蒸馏水反复洗涤、抽滤,直至滤液中无  $\text{Zn}^{2+}$  检出(用 0.1mol/L 的  $\text{Na}_2\text{S}$  检验),然后在 65℃ 的真空烘箱中干燥 48h,研磨,过筛( $\sim 74\mu\text{m}$ ),即得载锌蒙脱土( $\text{Zn/MMT}$ )。

1.3 吡啶硫酮锌/蒙脱土的制备

称取一定量的 40wt% 吡啶硫酮钠溶液和二甲基亚砜溶剂,用 1mol/L 的盐酸调节溶液的 pH,配成 pH 为 4,吡啶硫酮钠为 4wt%,水约为 8wt% 的溶液 100g,再将 10g  $\text{Zn/MMT}$  通过搅拌分散在上述配置的溶液中,在 65℃ 下恒温搅拌 3h 后,抽滤,滤饼先用二甲基亚砜洗涤,除去物理吸附在蒙脱土表面的吡啶硫酮锌和吡啶硫酮钠,再用无水乙醇洗涤 3 次,然后在 65℃ 的真空烘箱中干燥 48h,研磨,过筛( $\sim 74\mu\text{m}$ ),即得吡啶硫酮锌/蒙脱土( $\text{ZPT/MMT}$ )。

1.4 结构表征

XRD 分析采用美国热电公司 SCINTAG X' TRA 型 X 射线衍射仪, Cu 靶,  $\text{K}\alpha$  射线,  $\lambda = 0.154056\text{nm}$ ,管流 40mA,管压 45kV,步长 0.04°,扫描速度 4.0°/min,扫描范围  $2\theta$  为 1.5°~40°; FT-IR 分析采用德国布鲁克 Vector22 型傅立叶变换红外光谱仪测试(KBr 压片),扫描范围 400~4000 $\text{cm}^{-1}$ ; TG 分析采用美国 PerkinElmer 公司的 Diamond 型热重分析仪,  $\text{N}_2$  气氛,升温速率 20℃/min,气流量 50mL/min; DSC 分析采用美国 TA 公司的 Q100 型差示扫描量热仪,  $\text{N}_2$  气氛,升温速率 10℃/min,气流量 50mL/min; 光稳定性分析采用 GQS-102 型白度仪,测试在 300W 高压汞灯(与样品的距离为 30cm)下照射不同时间后的试样; UV-Vis DRS 分析采用日本 Shimadzu UV-2550 型紫外-可见分光光度计测定样品的 UV-Vis 漫反射光谱,纯  $\text{BaSO}_4$  粉末为参考标准样。

1.5 抗菌性能测试

抑菌圈试验参照文献[11]进行。将 20mL 灭菌的营养琼脂倒入培养皿中(已灭菌),固化 10min 后,将菌悬液(0.2mL,浓度约为  $1 \times 10^6\text{cfu/mL}$ )均匀涂布于琼脂平板上,再把试样制成圆形片剂( $\phi 9\text{mm} \times 1\text{mm}$ ),置于平板中央,然后将培养皿置于 37℃ 的恒温培养箱中培养 24h。用游标卡尺测量试样周围抑菌

圈的大小。以抑菌圈直径的平均值作为材料抗菌性能的评价依据。

最低抑菌浓度(MIC)测试参照文献[12]进行。取 2mL 的 *E. coli* 或 *S. aureus* 菌液加到含 18mL 营养肉汤的三角烧瓶中(菌液浓度约为  $1 \times 10^6\text{cfu/mL}$ ),再加入试样,使其在肉汤中的悬浮浓度达到一定值(如 0.1g/L 和 0.4g/L),37℃ 振荡培养 24h,未见细菌生长的最低抗菌剂浓度为 MIC。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

在 XRD 谱图中,根据蒙脱土(001)面峰的衍射角,用 Bragg 方程  $\lambda = 2d\sin\theta$  可算出蒙脱土的层间距  $d_{001}$  值。由图 1 可见, Na/MMT 的  $d_{001}$  值为 1.29nm,交换  $\text{Zn}^{2+}$  后,增加到 1.49nm,由于  $\text{Zn}^{2+}$  的半径(0.074nm)小于  $\text{Na}^+$  的半径(0.095nm),  $\text{Zn}^{2+}$  主要以水合阳离子的形式进入 MMT 的层间<sup>[13]</sup>;当  $\text{Zn/MMT}$  经不含 SPT 的 DMSO 溶液作用后,  $d_{001}$  值从 1.49nm 降低为 1.40nm,这可能和水合锌离子的部分脱水有关,而经含 SPT 的 DMSO 溶液作用后,  $d_{001}$  值从 1.49nm 增大到 1.85nm,说明蒙脱土层间距的增大是由吡啶硫酮阴离子引起的。

由 ZPT/MMT 的 XRD 图谱可知,经 SPT 改性后,底面衍射  $d_{001}$  峰的位置朝低角度( $d_{001}$  面面间距增大)方向位移,而非底面衍射峰无明显变化,说明 MMT 层间距增加,但基本结构层保持不变。由于 MMT 层板厚度为 0.96nm<sup>[14]</sup>,层间距减去层板厚度得到的通道高度为 0.89nm。从 ZPT 的分子尺寸来看<sup>[15]</sup>,其长轴、短轴方向的尺寸分别为 1.37、1.01nm,而厚度为 0.84nm,这与层板间的通道高度(0.89nm)很接近,从而推测吡啶硫酮阴离子与层间的  $\text{Zn}^{2+}$  生成了 ZPT 分子,且以平行于层板、呈单分子层的方式排列在 MMT 层间。

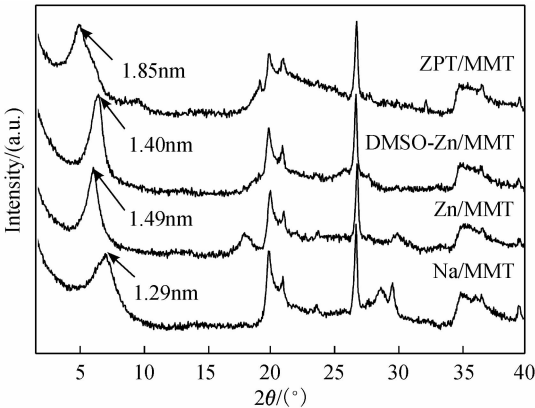


图1 Na/MMT 和改性蒙脱土的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of Na/MMT and modified montmorillonites

2.2 FT-IR 分析

在红外谱图 2 中, Na/MMT 和改性蒙脱土的共同特征是:在 3623 和 3440 $\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{—OH}$  伸缩振动峰, 1036 $\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{Si—O}$  伸缩振动峰, 800 ~ 400 $\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{Al—O}$  和  $\text{Si—O}$  弯曲振动峰. ZPT/MMT 的红外谱图中除了上述共同特征峰外, 还在 3103 和 3074 $\text{cm}^{-1}$  处出现吡啶环上的  $\text{=C—H}$  伸缩振动峰, 1400 ~ 1600 $\text{cm}^{-1}$  处出现吡啶环骨架伸缩振动峰, 700 ~ 850 $\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{=C—H}$  变形振动峰, 这些特征峰与 ZPT 的特征峰一一对应. 此外, DMSO-Zn/MMT 与 Zn/MMT 的红外谱图基本一致, 说明 DMSO 不会影响表征结果. 结合 XRD 分析, 可说明吡啶硫酮阴离子已插层到蒙脱土层间, 并与层间的  $\text{Zn}^{2+}$  发生了络合反应, 生成 ZPT.

2.3 热分析

图 3 是 Na/MMT 和改性蒙脱土的热失重曲线, 由图可见, Na/MMT 在 140 $^{\circ}\text{C}$  以前失重较大, 而 Zn/MMT 在 170 $^{\circ}\text{C}$  以前失重较大, 这是由于  $\text{Zn}^{2+}$  的半径小于  $\text{Na}^{+}$ , 其与水结合力要比  $\text{Na}^{+}$  强, 因此需要更高的温度才能脱去层间的结合水. 经吡啶硫酮阴离子插层后的蒙脱土, 这部分失重量很小, 原因是层间的水合锌离子与 SPT 反应, 生成 ZPT, 并失去层间水. Na/MMT 和 Zn/MMT 在 200 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$  内失重很小, 而 ZPT/MMT 在 220 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$  有明显的失重, 说明蒙脱土层间的 ZPT 主要在此温度范围内分解, 由 ZPT/MMT 的失重曲线可求得蒙脱土中 ZPT 的负载量约为 12wt%.

Na/MMT、ZPT 和改性蒙脱土的 DSC 曲线如图 4 所示. Na/MMT 和 Zn/MMT 在 180 $^{\circ}\text{C}$  以后未出现吸热峰, 说明层间的结合水已基本脱去; ZPT 在 251 $^{\circ}\text{C}$  时出现最大吸热峰, 而 ZPT/MMT 在 256 $^{\circ}\text{C}$  时出现最大吸热峰, 说明反应生成的 ZPT 在蒙脱土层间具有较好的热稳定性.

2.4 耐光性能研究

图 5 是 ZPT 和 ZPT/MMT 在不同紫外光照时间

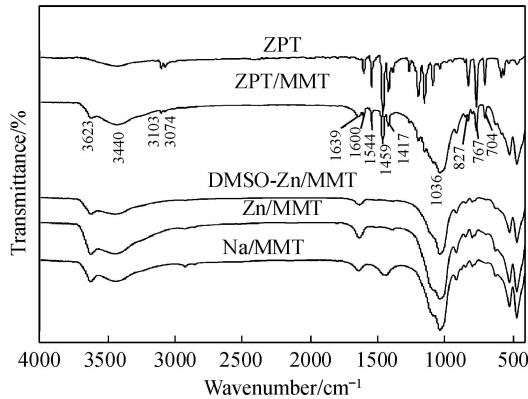


图 2 Na/MMT、ZPT 和改性蒙脱土的红外谱图  
Fig. 2 FT-IR spectra of Na/MMT, ZPT and modified montmorillonites

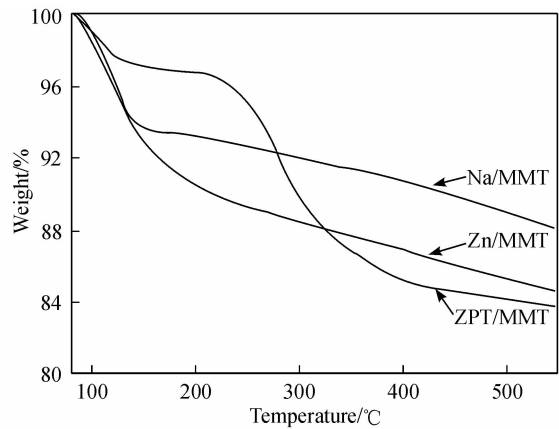


图 3 Na/MMT 和改性蒙脱土的热失重曲线  
Fig. 3 TG curves of Na/MMT and modified montmorillonites

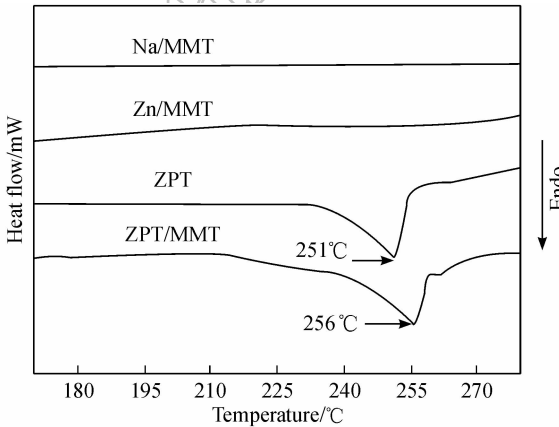


图 4 Na/MMT、ZPT 和改性蒙脱土的 DSC 曲线  
Fig. 4 DSC curves of Na/MMT, ZPT and modified montmorillonites

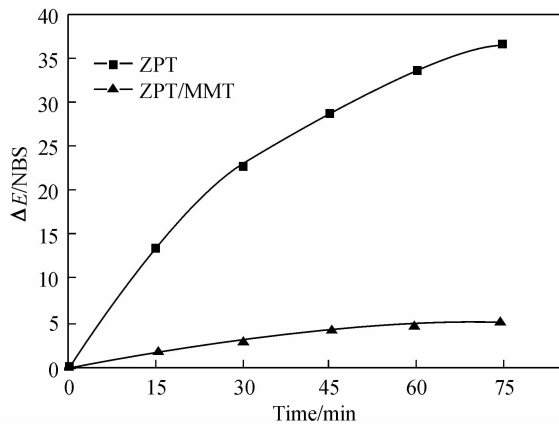


图 5 ZPT 和 ZPT/MMT 在不同紫外光照时间后的色差曲线  
Fig. 5 Chromatism of ZPT and ZPT/MMT under UV irradiation for different times

后的色差  $\Delta E$  曲线. 由图可见, 在整个照射时间范围内, ZPT/MMT 的  $\Delta E$  均小于 5, 而 ZPT 在照射 15min 后, 其  $\Delta E$  已接近于 15. 从上述结果可看出, 纯的 ZPT 在光照后非常容易变色, 相比之下, ZPT/MMT 具有较好的耐光性.

ZPT 和 ZPT/MMT 紫外光照前后的 UV-Vis 漫反射谱图如图 6 所示. ZPT 在紫外光照前的光吸收仅限于紫外区,而光照 75min 后产生明显的红移,由于 ZPT 在紫外光下易降解为 N-氧化吡啶、2-巯基吡啶、双吡啶硫酮、吡啶-2-磺酸等产物<sup>[6]</sup>,因此红移的产生很可能是由降解产物共同作用引起的;而 ZPT/MMT 在紫外光照前后的光吸收边没有明显变化,可能是由于蒙脱土的层板对紫外光具有阻隔作用,使层间的 ZPT 在紫外光照下仍能稳定的存在. 结合色差曲线的分析,进一步表明 ZPT/MMT 是一种耐光性能良

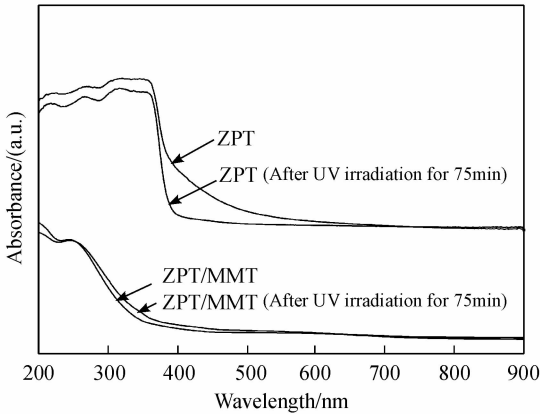


图 6 ZPT 和 ZPT/MMT 在紫外光照前后的 UV-Vis 漫反射谱图  
Fig. 6 UV-Vis diffuse reflection spectra of ZPT and ZPT/MMT after UV irradiation

好的材料.

### 2.5 抗菌性能研究

钠基蒙脱土、改性蒙脱土的抑菌圈照片如图 7 所示,对于 *E. coli* 和 *S. aureus*, Na/MMT 的周围均未出现抑菌圈,说明 Na/MMT 没有抑菌作用; Zn/MMT 对 *E. coli* 未出现抑菌圈,而对 *S. aureus* 有抑菌圈出现,但效果不明显,说明 Zn/MMT 的抑菌活性较弱;当 Zn/MMT 层间引入吡啶硫酮阴离子后,其对 *E. coli* 的抑菌圈直径为 2.84cm,对 *S. aureus* 的抑菌圈直径为 2.88cm,说明 ZPT/MMT 对这两种细菌有较强的抑制作用.

Na/MMT、ZPT 及改性蒙脱土的最低抑菌浓度如表 1 所示. Na/MMT 对 *E. Coli* 和 *S. aureus* 的 MIC 均大于 12 g/L,即 Na/MMT 基本无抑菌效果; Zn/MMT

表 1 Na/MMT、ZPT 和改性蒙脱土对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的最低抑菌浓度

Sample	MIC/(g · L <sup>-1</sup> )	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Na/MMT	> 12.00	> 12.00
Zn/MMT	10.00	8.00
ZPT/MMT	0.40	0.10
ZPT	0.36	0.08

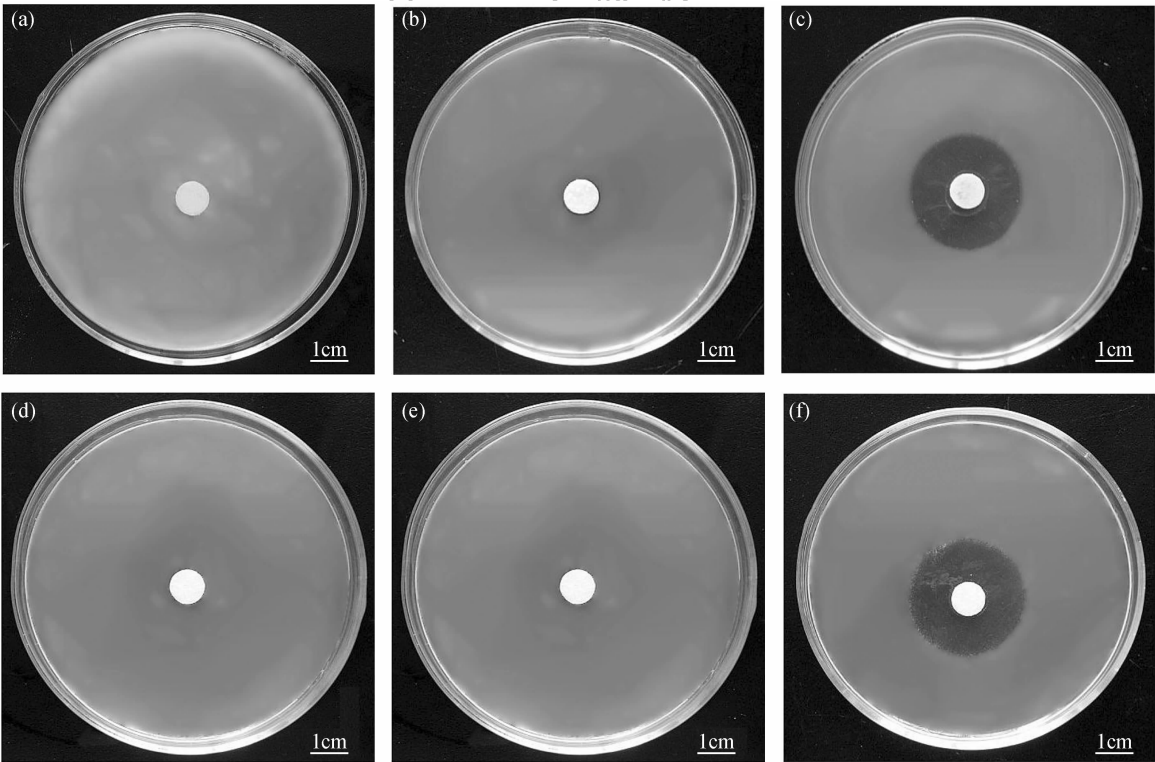


图 7 Na/MMT、Zn/MMT 和 ZPT/MMT 对 *E. coli*、*S. aureus* 的抑菌圈照片  
Fig. 7 Optical images of the zone of inhibition for Na/MMT, Zn/MMT and ZPT/MMT against *E. coli*, *S. aureus*  
(a) Na/MMT-*E. coli*; (b) Zn/MMT-*E. coli*; (c) ZPT/MMT-*E. coli*; (d) Na/MMT-*S. aureus*; (e) Zn/MMT-*S. aureus*; (f) ZPT/MMT-*S. aureus*

对 *E. Coli* 和 *S. aureus* 的 MIC 分别为 10.00 和 8.00g/L, 而 ZPT/MMT 对 *E. Coli* 和 *S. aureus* 的 MIC 分别为 0.40 和 0.10g/L, 说明引入吡啶硫酮阴离子能明显增强其抗菌性能. 从表中还可发现, 改性的 MMT 对 *S. aureus* 的抑菌效果要比 *E. coli* 好, 这是由于 *S. aureus* 是革兰氏阳性菌, 其细胞壁结构粗糙, 很难阻止小分子扩散进入, 而 *E. coli* 是革兰氏阴性菌, 其细胞壁比 *S. aureus* 更复杂, 且有一层像筛子一样的荚膜, 抗菌活性物质很难通过此膜<sup>[10]</sup>. 此外, 通过对比 ZPT/MMT 和纯 ZPT 的最低抑菌浓度发现, 两者比较接近, 但按照热重所求 ZPT 的负载量 12wt% 计算, ZPT 负载后的抑菌率有明显提高, 这是由于蒙脱土作为载体能增大 ZPT 的比表面积.

### 3 结论

在二甲基亚砷溶剂中, 将吡啶硫酮阴离子引入载锌蒙脱土层间, 制备了新型的抗菌材料 ZPT/MMT. XRD 和 FT-IR 分析表明, 吡啶硫酮阴离子进入到蒙脱土层间, 并与层间的  $\text{Zn}^{2+}$  发生了络合反应, 原位生成吡啶硫酮锌. TG、DSC 及 UV-Vis DRS 分析表明, ZPT/MMT 具有较好的光、热稳定性. 抗菌实验表明 ZPT/MMT 具有较强抗菌能力, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的最低抑菌浓度分别为 0.40 和 0.10g/L, 可作为抗菌添加剂应用于涂料、塑料、橡胶等领域.

### 参考文献:

- [1] 邓南, 蒋忠良, 王宇, 等. 吡啶硫酮锌合成方法的改进. 精细与专用化学品, 2005, **13**(6): 20-25.
- [2] Lodén M, Wessman C. The antidandruff efficacy of a shampoo containing piroctone olamine and salicylic acid in comparison to that of a zinc pyrithione shampoo. *International Journal of Cosmetic Science*, 2000, **22**(4): 285-289.
- [3] Kerr K B S, Darcy T, Henry J, *et al.* Potentiated pyrithione zinc shampoo usage leads to pronounced alterations in scalp skin histology

and biochemistry that underlie efficacy in dandruff/seborrheic dermatitis. *Journal of The American Academy of Dermatology*, 2009, **60**(3): AB84.

- [4] Burley Joseph W, Clifford Patrick D. Extending the use of zinc-containing biocides in PVC. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2004, **45**(4): 95-98.
- [5] Richard F, Grossman. Development of resistance to biocides used in vinyl. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2007, **13**(3): 136-137.
- [6] Sakkas V A, Shibata K, Yamaguchi Y, *et al.* Aqueous phototransformation of zinc pyrit-hione degradation kinetics and byproduct identification by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2007, **1144**(2): 175-182.
- [7] 谭绍早, 张葵花, 刘应亮. 季磷盐-铜/蒙脱土复合材料的制备及性能. 复合材料学报, 2006, **23**(3): 82-86.
- [8] He Hongping, Yang Dan, Yuan Peng, *et al.* A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and chlorhexidine acetate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **297**(1): 235-243.
- [9] Magana S M, Quintana P, Aguilar D H, *et al.* Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2008, **281**(1): 192-199.
- [10] 谭绍早, 郑佳, 陈茵, 等 (TAN Shao-Zao, *et al.*). 含季磷阳离子的抗菌改性蒙脱土的制备及表征. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(3): 507-511.
- [11] Koga Hirofuka, Kitaoka Takuya, Wariishi Hiroyuki. *In situ* synthesis of silver nanoparticles on zinc oxide whiskers incorporated in a paper matrix for antibacterial applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**(15): 2135-2140.
- [12] 马玉龙, 郭彤. 载铜蒙脱石及其杀灭大肠杆菌机制的研究. 药学报, 2007, **42**(3): 311-315.
- [13] Tan S Z, Zhang K H, Zhang L L, *et al.* Preparation and characterization of the antibacterial  $\text{Zn}^{2+}$  or/and  $\text{Ce}^{3+}$  loaded montmorillonites. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, **26**(5): 865-869.
- [14] Zhou L M, Chen H, Jiang X H, *et al.* Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **332**(1): 16-21.
- [15] Barnett B L, Kretschmar H C, Hartman F A. Structural characterization of bis (N-oxop-yridine-2-thionato) zinc (II). *Inorganic Chemistry*, 1977, **16**(8): 1834-1838.