

铜(Ⅱ)络合纤维的配位结构与抗菌性*

陈文兴

(浙江丝绸工学院纤维分院 杭州 310033)

刘冠峰

(浙江丝绸工学院 杭州 310033)

沈之荃**

(浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

白井汪芳

(信州大学纤维学部 日本上田 386)

摘 要 用蚕丝、粘胶纤维素、聚乙烯醇纤维在铜氨溶液中的多相配位取代反应制备了铜(Ⅱ)络合纤维.用电子自旋共振(ESR)波谱等研究了铜(Ⅱ)络合纤维的配位结构.对金黄色葡萄球菌的抗菌实验表明:铜(Ⅱ)络合纤维的配位结构越不稳定抗菌性越强,但耐洗性将会下降.在此基础上设计了配位结构稳定性适中的柠檬酸修饰纤维素铜(Ⅱ)络合纤维.

关键词 纤维,铜(Ⅱ)络合物,配位结构,抗菌性,ESR

具有抗菌功能的纤维材料在服用、装饰、医疗护理、产业等领域有着广泛的应用,近年来对此的研究颇为活跃,每年出现的文献数目众多^[1].但已有的研究多偏重于应用方面,甚至是专利的形式,而相应的基础理论研究不足.抗菌纤维的制备原理是将抗菌剂通过共混纺丝、化学结合、物理吸附、树脂固着、微胶囊技术等担持在纤维上,所用的抗菌剂大致有:季胺盐、芳香族卤化物、胍类、酚类、胺类、金属化合物等.自古就知过渡金属离子 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等是很好的抗菌消毒剂,如波尔多液作为植物的杀菌剂;近年来也用作纤维的抗菌加工剂,如将 Ag^+ 担持在沸石上掺入切片进行纺丝^[2].纤维分为天然纤维、再生纤维和合成纤维三大类,它们中有些纤维含有配位基因,在合适的条件下能与过渡金属离子络合.本文选用分别属于这三类纤维的蚕丝丝素(Silk Fibroin)、粘胶纤维素(Viscose cellulose)和聚乙烯醇(PVA)三种纤维,在铜氨溶液中与铜离子络合,首次探讨了铜(Ⅱ)络合纤维的配位结构与抗菌性的关系.在此基础上通过对纤维素纤维的化学修饰,设计了铜(Ⅱ)络合纤维的配位结构,制得了预期的、具有良好抗菌性和耐洗性的铜(Ⅱ)络合纤维.

1 实验部分

1.1 实验材料

蚕丝丝素纤维由春茧茧层脱胶制得,粘胶纤维素(杭州化纤厂)、聚乙烯醇纤维(上海石化维纶厂)为市售. LiBr 为生化试剂,其余化学试剂为国产 AR 级.

1.2 铜(Ⅱ)络合纤维的制备

将纤维在 pH 10.5 的铜氨溶液中浸渍,之后用相同 pH 值的氨水洗净,干燥.

1.3 紫外-可见光谱测定

用岛津 UV-240 型紫外分光光度计测定 pH 为 10.5 的 Cu^{2+} -Silk 和 Cu^{2+} -PVA 络合

* 1998-02-09 收稿, 1998-04-03 修稿; 国家教委优秀青年教师基金资助项目; ** 通讯联系人

溶液.络合溶液按如下方法制备:丝素纤维用 9.3mol/L LiBr 溶解,用半透膜透析除盐后得丝素蛋白质溶液;分析纯 PVA 用沸水溶解得 PVA 水溶液,各加入 Cu^{2+} 、KCl 和 KOH 溶液调整至 $\text{pH}=10.5$ 、离子强度 $\mu=0.1$.

1.4 铜含量测定

称取一定量的铜(II)络合纤维,在电炉上碳化,在马弗炉中灰化,用盐酸溶解后定容,用 WFX-F2 型原子吸收光谱仪测定.

1.5 铜(II)络合纤维的 ESR 测定

铜(II)络合纤维的 ESR 谱图用 JES-FE₁XG 型 X 波段电子自旋共振仪在常温测定.

1.6 抗菌性实验

委托浙江医科大学微生物实验室测试.一定量的铜(II)络合纤维,加注含有每毫升 10^5 个数量级的金黄色葡萄球菌肉汤溶液,37℃ 培养 18h 后,用平皿菌落计数法计测溶液中菌数.

2 结果与讨论

2.1 铜离子的络合量

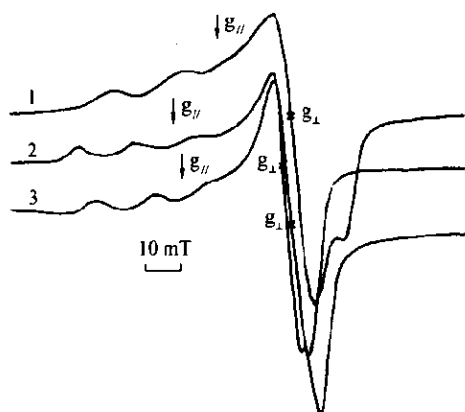


Fig. 1 ESR spectra of copper (II) complex fiber at room temperature

1 Cu^{2+} -Silk; 2 Cu^{2+} -Cellulose; 3 Cu^{2+} -CA-Cellulose

三种纤维的官能团不相同.蚕丝丝素纤维属蛋白质纤维,由 18 种氨基酸组成,其中乙氨酸、丙氨酸的摩尔百分率含量之和达 75%,乙氨酸、丙氨酸、丝氨酸、酪氨酸的摩尔百分率含量之和达 95% 以上,其余氨基酸含量较少.根据丝素氨基酸组成比例^[3]算得平均氨基酸残基分子量为 75,肽链主链—NH—的含量为 13.3mmol/g.粘胶纤维素和聚乙烯醇的官能团都是羟基,它们的含量分别为 18.6 和 22.7mmol/g.三种纤维在铜氨溶液中浸渍 24h,铜离子的络合量如表 1 所示.可见纤维素纤维对铜离子的络合能力最差.

2.2 铜(II)络合纤维的配位结构

Cu^{2+} -Silk 和 Cu^{2+} -Cellulose 络合纤维的 ESR 谱图如图 1,根据谱图的形状可知是典型的以 $d_{x^2-y^2}$ 为基态的配位结构^[4],求得的 ESR 参量列于表 2,其中 $g_{||}$ 表示 g 张量在

Table 1 Cu^{2+} contents of copper (II) complex fiber

Fiber	Functional group (FG)	HL content (mmol/g)	Cu^{2+} content (mmol/g)	Cu^{2+} /FG (mol ratio)
Silk	—NH—	13.3	0.795	0.0598
Cellulose	—OH—	18.6	0.269	0.0145
PVA	—OH—	22.7	1.367	0.0602

Fibers soaked in cuprammonium solution (0.05mol/L, pH 10.5) at 25℃ for 24h, and the bath ratio is 1:100

对称轴方向的主值, $g_{\perp}$ 表示 g 张量垂直于对称轴方向的主值, $A_{//}$ 表示超精细耦合张量 A 在对称轴方向的主值. Cu^{2+} -PVA 络合纤维无正常 ESR 信号或信号很弱. 下面分别讨论其配位结构.

Table 2 ESR parameters of the copper (Ⅱ) complexe fiber

Sample	$g_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{//}(\text{cm}^{-1})$	a^2
Cu^{2+} -Silk	2.194	2.066	0.0200	0.81
Cu^{2+} -Cellulose	2.318	2.075	0.0169	0.86
Cu^{2+} -CA-Cellulose*	2.278	2.062	0.0174	0.83

* CA-Cellulose expresses citric acid modified cellulose

Cu^{2+} -Silk 络合溶液的紫外-可见光谱如图 2. 可见光区最大吸收峰位于 540nm, 与 Cu^{2+} -聚丙烯氨酸的吸收峰^[5]相一致, 归属为 Cu-N 结构的 $d-d$ 电子跃迁吸收峰. 我们测定了 Cu^{2+} -Silk 络合溶液的低温 (-100°C) ESR 谱图(图略), 表明配位结构是拉伸八面体结构, 可近似看作平面四方结构, 结合紫外-可见光谱确定为平面四方 CuN_4 型配位结构. 丝素纤维在铜氨溶液中的反应为多相配位取代反应, 虽然高分子链不像上述均相溶液反应中那样可以按照配位结构要求自由改变分子形态, 可以想象反应速度要慢, 反应可及度要低, 但丝素高分子存在着非晶区以及在溶剂中可以溶胀膨润, 在这些部位仍可螯合金属离子. 根据络合纤维与络合溶液的 ESR 谱图形状和参量基本相符的事实, 推断 Cu^{2+} -Silk 络合纤维也具有平面四方 CuN_4 型配位结构, 结构示意图见图 3 之[1].

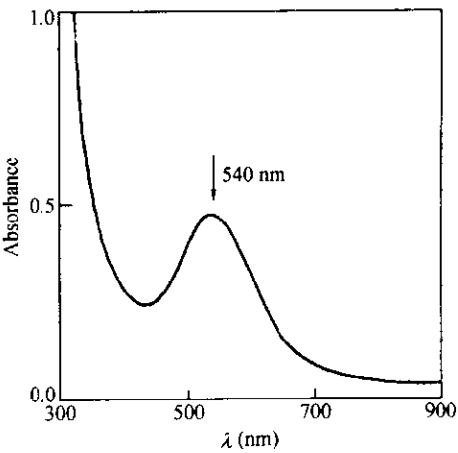


Fig. 2 UV and visible spectrum of copper (Ⅱ)-silk fibroin solution at room temperature and $\mu = 0.1(\text{KCl})$, $\text{pH} = 10.5$, $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fibroin residue}] = 1/15$, $[\text{Fibroin residue}] = 0.040 \text{ mol/L}$, 1 cm cell

关于 Cu^{2+} 与 PVA 水溶液的配位反应已有较多的研究, 就其配位结构有两种观点: Kohn^[6]等认为 Cu^{2+} 直接与 PVA 的羟基络合并释放出两个质子; Yoki^[7]等认为 Cu^{2+} 不直接与 PVA 的羟基络合, 而是 PVA 疏水性地包接氢氧化铜多核络合物 $\text{Cu}_n(\text{OH})_{2n-2}$. pH 10.5 的 Cu^{2+} -PVA 水溶液的紫外-可见光谱如图 4, 在 360nm 处出现吸收峰, 表明存在多核铜络合物^[8]. PVA 纤维在 pH 10.5 的铜氨溶液中浸渍, pH 值会下降, 表明反应消耗了 OH^- ; 得到的绿色 Cu^{2+} -PVA 纤维, 无正常 ESR 信号或信号很弱, 表明铜离子之间有强的反铁磁性相互作用而变成抗磁性. 以上实验事实说明存在氢氧化铜多核络合物. 对微弱的 ESR 信号进行分析表明也存在 Cu^{2+} 与 PVA 羟基络合的可能, 但所占比例很小, 在此不作详细讨论. 因此认为 Cu^{2+} -PVA 络合纤维中的铜离子主要以氢氧化铜多核络合物的形式存在. 有趣的是, PVA 纤维竟然能从铜氨溶液 (0.05mol/L, pH 10.5) 中生成氢氧化铜并将其包裹, 说明 PVA 高分子对氢氧化铜有很强的包接能力. Cu^{2+} -PVA 络合纤维的结构

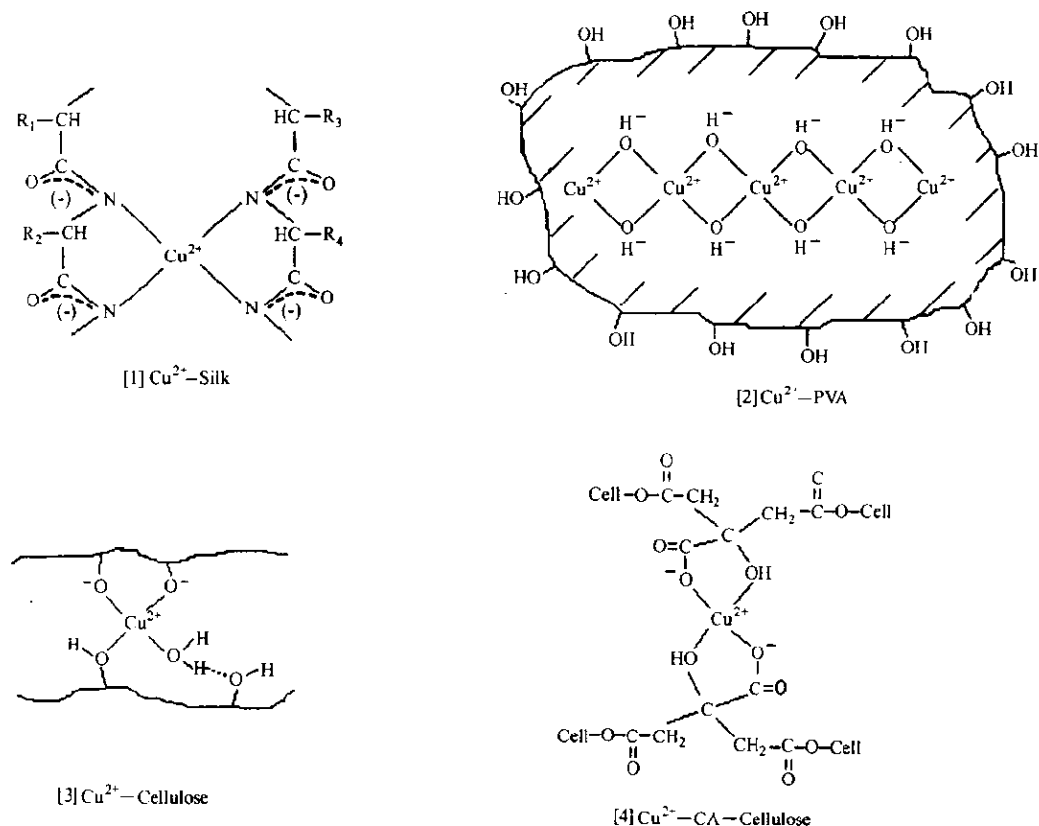


Fig. 3 Coordination structure of copper (II) complex fiber

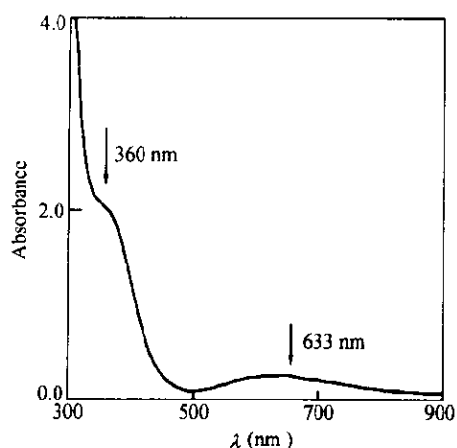


Fig. 4 UV and visible spectrum of copper (II)-poly(vinyl alcohol) solution at room temperature and $\mu = 0.1$ (KCl), pH = 10.5, $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{PVA residue}] = 1/10$, $[\text{PVA residue}] = 0.044 \text{ mol/L}$, 1cm cell

示意图见图 3 之[2].

纤维素纤维与 PVA 的官能团都为羟基,不同的是纤维素纤维吡喃环 C_2 、 C_3 位的羟基是邻位羟基, PVA 的羟基是间位羟基. 小分子多羟基化合物中, 具有邻位羟基的化合物能与 Cu^{2+} 形成五员螯合环, 如 1,2-乙二醇; 而具有间位羟基的化合物难与 Cu^{2+} 形成六员螯合环, 如 2,4-戊二醇. 纤维素纤维在高浓度的铜氨溶液中可以溶解, 在溶液中的配位结构是 Cu^{2+} 优先与吡喃环 C_2 、 C_3 位的羟基形成五员螯合环^[9]. 本实验使用的铜氨溶液尚不足以溶解纤维素纤维, 仅考虑在非晶区等部位与 Cu^{2+} 发生了络合. 从 Cu^{2+} -Cellulose 络合纤维的 ESR 谱图和 g 、 A 参量分析, 可认为是平面四方 CuO_4 型配位结构. 推断结构示意图如图

3 之[3].

配位物中铜离子 d 轨道上未成对电子云密度 α^2 根据公式 $\alpha^2 = (A_{//}/P) + (g_{//} - g_e) + 3/7(g_{\perp} - g_e) + 0.04$ (其中 g_e 表示自由电子 g 因子, $g_e = 2.0023$; P 为铜自由离子在基态的 $3d$ 电子和核之间的偶极—偶极相互作用能, $P = 0.036\text{cm}^{-1}$)^[10] 计算, 所得结果列于表 2. α^2 值反映配位键的性质, $\alpha^2 = 1$ 为 100% 离子键, 未成对电子全部定域在铜离子的 d 轨道上; $\alpha^2 = 0.5$ 为 100% 共价键, 未成对电子被铜离子和配体共享. 氢氧化铜为离子性化合物, 可以预测有较大的 α^2 值. 因此三种络合纤维的 α^2 值大小顺序为 $\text{Cu}^{2+}\text{-PVA} > \text{Cu}^{2+}\text{-Cellulose} > \text{Cu}^{2+}\text{-Silk}$.

2.3 铜(Ⅱ)络合纤维的抗菌性

为了比较各络合纤维的抗菌性强弱, 在保证 pH(10.5) 不变的条件下, 通过控制铜氨溶液浓度、反应时间, 制得了铜(Ⅱ)离子含量大致相同的样品, 考察它们对金黄色葡萄球菌的抗菌情况, 结果如表 3 所示. 作为对照的脱脂棉, 在肉汤营养液的存在下经培养后菌数从 2×10^5 个/ml 增殖至 7×10^9 个/mL. $\text{Cu}^{2+}\text{-Silk}$ 细菌数仍然增殖, 只是比脱脂棉有所减小, 表明 $\text{Cu}^{2+}\text{-Silk}$ 只具有较弱的抑菌性. $\text{Cu}^{2+}\text{-Cellulose}$ 和 $\text{Cu}^{2+}\text{-PVA}$ 菌数不但没有增殖并且分别下降至 2×10^2 和 1×10^2 个/mL, 表明具有杀菌力, 抗菌性很强.

Table 3 The antibacterial activity of copper (Ⅱ) complex fiber against staphylococcus aureus

Sample	Cu^{2+} content (mmol/g)	Initial bacterial no. (cell/mL)	bacterial no. after culture (cell/mL)
Cotton	—	2×10^5	7×10^9
$\text{Cu}^{2+}\text{-Silk}$	0.323	*	1×10^8
$\text{Cu}^{2+}\text{-Cellulose}$	0.323	*	2×10^2
$\text{Cu}^{2+}\text{-PVA}$	0.327	*	1×10^2
$\text{Cu}^{2+}\text{-CA-Cellulose}$	0.325	3×10^5	7×10^5

蚕丝、粘胶纤维素、聚乙烯醇三种纤维本身不具抗菌性, 它们的络合纤维具有抗菌性是由于 Cu^{2+} 的释放所致, 但络合上相同量的铜离子后, 抗菌性差别很大, 这是由于配位结构稳定性不同之故. 络合物的稳定性与配位原子的性质、空间位置、螯合环的大小数目等有关. 一般来说, N 与 Cu^{2+} 的络合能力强于 O 与 Cu^{2+} 的络合能力, 五员环或六员环较稳定, 环的数目越多越稳定. Cu^{2+} 与丝素蛋白质可形成两个甚至三个五员环, 配位结构很稳定, Cu^{2+} 的释放量小, 因此抗菌性弱. 纤维素吡喃环 C_2 、 C_3 位的羟基处于平伏键上. 形成五员环空间位置不很有利; 氢氧化铜是四员环. 因此 Cu^{2+} 的释放量较大, 抗菌性强. 另外, 看来络合纤维的抗菌性与反映配位键性质的 α^2 值也有关, 即 α^2 值越大, 离子键性越强, Cu^{2+} 释放就越容易, 抗菌性越强.

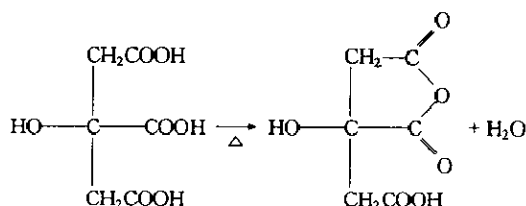
2.4 铜(Ⅱ)络合纤维的配位结构设计

从上述结果可知, 配位结构越不稳定、配位键离子键性越强, 抗菌性越强, 但负面效果会导致耐洗性下降. 另一方面, 可以预料 $\text{Cu}^{2+}\text{-Cellulose}$ 、 $\text{Cu}^{2+}\text{-PVA}$ 络合纤维在偏酸性的溶液中耐洗性会更差. 因此要兼顾抗菌性、耐洗性和较宽的 pH 使用范围, 应设计合理的配位结构.

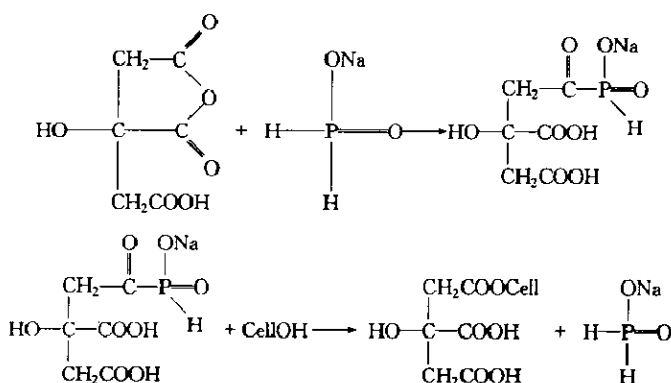
纤维素纤维经化学修饰后作为金属离子螯合树脂的研究很多^[11], 一般要求接上去的基团对被吸附的金属离子有很强的螯合力. 这与用作抗菌材料的络合纤维的要求不完全

相同. 我们尝试用柠檬酸修饰纤维素纤维设计配位结构稳定性适中的铜(II)络合纤维(Cu^{2+} -CA-Cellulose), 来考察其抗菌性. Cu^{2+} -CA-Cellulose 是使柠檬酸(CA)与纤维素纤维在催化剂次磷酸钠(SHP)的作用下发生交联, 再在铜氨溶液中生成, 其反应过程如下:

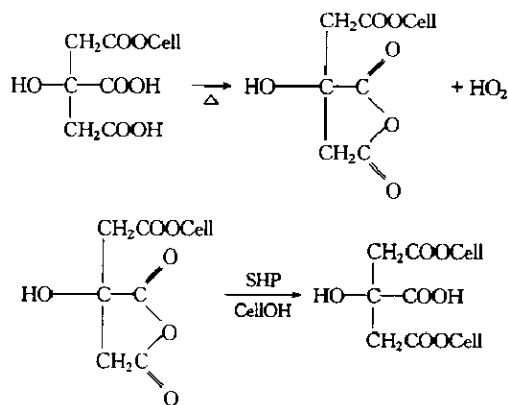
1) 柠檬酸高温脱水成环酐:



2) 在次磷酸钠的作用下, 环酐与纤维素纤维(用 CellOH 表示)发生酯化反应:



3) 进一步脱水、酯化生成柠檬酸交联的纤维素纤维(CA-Cellulose):



CA-Cellulose 为 α 或 β 羟基羧酸, 可与铜离子形成五员或六员螯合环. Cu^{2+} -CA-Cellulose 络合纤维的 ESR 谱图和配位参量已列于图 1 和表 2, 表明为平面四方 CuO_4 型配位结构, 与 Cu^{2+} -Cellulose 络合纤维比较, $g_{\parallel}$ 、 $g_{\perp}$ 减小, $A_{\parallel}$ 增加, α^2 减小, 表明配位结构共价性成分增加、稳定性增强. 它的配位结构示意图见图 3 之[4]. 对金黄色葡萄球菌的抗菌结果见表 3, 细菌在肉汤营养液中培养后菌数仍在同一数量级, 表明已有很强的抑菌性. 在实际环境中纤维上附着的营养物质远比实验条件少, 抗菌性将会显得更强. Cu^{2+} -CA-Cellulose 络合纤维在 0.2% 洗衣粉溶液中浸渍振荡 8h, Cu^{2+} 溶失量仅为总含量的 15%, 表明耐洗性良好.

综上所述,我们首次考察了铜(Ⅱ)络合纤维的配位结构与抗菌性的关系,得出了配位结构越不稳定、配位键离子键性越强,抗菌性越强,但负面效果会导致耐洗性下降的结论。通过设计合适的铜(Ⅱ)络合纤维的配位结构,可以获得具有良好抗菌性、耐洗性和较宽 pH 使用范围的纤维。

REFERENCES

- 1 Nakazima T. Sen- I Kako, 1993, 45:301~310
- 2 Oku S. Sen- I Gakkaish (Sen- I To Kogio), 1993, 49:405~410
- 3 Kirimural J, Nippon Sanshi Shikenjo Hokoku, 1962, 17:447~458
- 4 Chen Deyu(陈德余). Chemistry(化学通报), 1992, (7):20~25
- 5 Hojo N, Fukatsu F, Hayakawa T, et al. J Jpn Chem Soc, 1969, 90:827~831
- 6 Kohn W, Toth I Z. Naturforsch, 1963, 18A:112~118
- 7 Yokoi H, Kawata S, Iwaizumi M. J Am Chem Soc, 1986, 108:3358~3361
- 8 Catterick J, Thornton P. Adv Inorg Chem Radiochem, 1977, 20:291~298
- 9 Miyamoto I, Inamoto M, Matsui T, et al. Polym J, 1995, 27:1113~1122
- 10 Kivelson D, Neiman R. J Chem Phys, 1961, 35:149~155
- 11 Ciardelli F, Tschida E, Wöhrl D. Macromolecule-Metal Complexes, Berlin: Springer, 1996. 23~25

COORDINATION STRUCTURE AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF COPPER (Ⅱ) COMPLEX FIBERS

CHEN Wenxing

(College of Textile Technology, Zhejiang Institute of Silk Textiles, Hangzhou 310033)

SHEN Zhiqian

(Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

LIU Guanfeng

(Zhejiang Institute of Silk Textiles, Hangzhou 310033)

SHIRAI Hirofusa

(Faculty of Textile Science & Technology, Shinshu University, Ueda 386 Japan)

Abstract The copper (Ⅱ) complex fibers were prepared by heterogeneous coordination replacement reaction of silk fibroin, viscose cellulose and poly(vinyl alcohol)(PVA) fiber in cuprammonium solution. The coordination structures of the fiber were studied by ESR spectra etc. The antibacterial experiment shows that the antibacterial activities of these three copper (Ⅱ) complex fibers are in the following order: Cu^{2+} -PVA fiber > Cu^{2+} -Cellulose fiber > Cu^{2+} -Silk fibroin fiber. It is verified that the antibacterial activity is related with stability of the coordination structure of the copper (Ⅱ) complex fiber. That is the more unstable coordination structure, the better the antibacterial activity. A copper (Ⅱ) complex fiber of citric acid modified cellulose (Cu^{2+} -CA-Cellulose) with moderate stability of the coordination structure which has been designed shows good antibacterial activity and washing fastness, as expected.

Key words Fiber, Copper (Ⅱ) complex, Coordination structure, Antibacterial activity, ESR