

## 铜离子络合棉针织物的抗菌性研究

周清清<sup>1,2</sup>, 王建坤<sup>1</sup>, 陈莹<sup>2</sup>, 唐劲天<sup>2</sup>

(1. 天津工业大学 纺织学部, 天津 300387; 2. 清华大学 工程物理系, 北京 100084)

**摘要:** 主要讨论了棉针织物经过 NaOH 溶液和铜氨溶液处理后的铜离子含量和抗菌性能. 采用扫描电镜、红外光谱、电感耦合等离子体发射光谱以及琼脂平皿扩散法等测试手段, 来确定铜离子的存在, 并分析了碱处理、铜氨溶液浓度和处理时间对铜离子含量及抗菌性能的影响. 结果表明: 未经碱处理的和经碱处理的棉针织物与铜氨溶液反应都能够生成铜离子络合棉针织物, 且后者中的铜离子含量比前者高; 无论是大肠杆菌还是金黄色葡萄球菌, 经碱处理的铜离子络合棉针织物的抑菌带宽度都大于未经碱处理的; 铜离子的含量与铜氨溶液浓度、处理时间以及织物的抗菌性成正相关.

**关键词:** 铜离子; 棉针织物; 碱处理; 抗菌性

中图分类号: TS195.58

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2013)01-0029-05

### Study on antibacterial property of Cu ( II ) complex cotton knitted fabric

ZHOU Qing-qing<sup>1,2</sup>, WANG Jian-kun<sup>1</sup>, CHEN Ying<sup>2</sup>, TANG Jin-tian<sup>2</sup>

(1. School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The Cu ( II ) level and antibacterial property of cotton knitted fabrics treated with NaOH solution and copper ammonia solution was discussed. Scanning electron microscope, FTIR spectroscopy, inductively coupled plasma emission spectroscopy and agar diffusion plate method were used to investigate the existence of Cu ( II ) and analyze the influence of alkali treatment, the concentration of copper ammonia solution and treating time on the Cu ( II ) level and antibacterial property. The results show that Cu ( II ) could bond to cotton knitted fabric whether treatment with alkali or not; Cu ( II ) level is higher on the alkali treated fabrics, and the bacteriostatic belt width the same situation is happened either for Escherichia coli or Staphylococcus aureus. The Cu( II ) level is positively correlated with the concentration of copper ammonia solution, treating time and the bacteriostatic belt width of the fabric.

**Key words:** cupric ion; cotton knitted fabric; alkali treatment; antibacterial property

棉纤维容易吸附细菌和微生物, 一旦条件成熟, 这些细菌就会在棉纤维上繁殖, 这将会影响人们的健康<sup>[1]</sup>. 而且, 由于普通的医用敷料对于一些伤口, 如糖尿病足溃疡造成的伤口感染以及褥疮等不具备有效的杀菌治疗效果<sup>[2]</sup>, 所以需要研究与开发具有较强杀菌功能的新型医用功能性纺织品. 无机抗菌剂中的 Cu ( II ) 具有很好的抗菌性能, 而且铜离子是人体所必需的微量元素之一, 能够参与人类生理以及新陈代谢活动, 在治疗伤口愈合方面起到重要作用<sup>[3]</sup>, 从而可减少

因感染而导致的致残率以及死亡率. 因此, 本文在棉纤维上络合 Cu( II ) 来增加其抗菌性能. 虽然已有部分文献研究了铜氨溶液处理纤维素纤维的相关性能, 但是并未就处理条件对其铜离子含量与抗菌性的影响做出具体研究, 而且由于碱处理具有增加纤维表面的粗糙度与比表面积的作用, 这有可能对铜离子络合和释放产生影响. 因此, 本文主要讨论棉针织物经过 NaOH 溶液和铜氨溶液处理后的铜离子含量和抗菌性能的关系.

收稿日期: 2012-09-27

第一作者: 周清清(1988—), 女, 硕士研究生.

通信作者: 唐劲天(1959—), 男, 教授, 博士生导师. E-mail: tangjt@mail.tsinghua.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

(1) 实验所用试剂:草酸,西陇化工股份有限公司产品;氢氧化钠、氨水,均为北京北化精细化学品有限责任公司产品;硫酸铜,北京化学试剂公司产品;琼脂、酵母膏,均为北京奥博星生物技术有限责任公司产品;胰蛋白胨,北京双旋微生物培养基制品厂产品;氯化钠,国药集团化学试剂有限公司产品;大肠杆菌、金黄色葡萄球菌,均由中国农业大学提供。

(2) 实验所用仪器:AL204-IC 型电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司产品;NANOpure Diamond 型超纯水系统,赛默飞世尔科技有限公司产品;VENTICELL111 型热对流烘箱,德国 MMM 集团产品;HWS26 型恒温水浴锅,苏州江东精密仪器有限公司产品;SHZ-D(III)型循环水式真空泵,巩义市子华仪器有限责任公司产品;FEI Quanta 200 型环境扫描电子显微镜,美国 FEI 公司产品;Magna-IR 560 型傅氏转换红外光谱分析仪,美国 Nicolet 公司产品;Vista MPX 型电感耦合等离子体发射光谱仪,美国 Varian 公司产品。

(3) 实验所用棉纱线线密度为 18.2 tex, 采用 LXC-252SC 型龙星电脑横机织制棉针织物,单位面积质量为 120 g/m<sup>2</sup>。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 试样的制备

(1) 棉针织物去杂:将织物在 70 ℃ 水温的质量分数为 4% 的草酸中静置 30 min, 然后用去离子水清洗数次。清洗后,用质量浓度为 10 g/L 的 NaOH 溶液,在 80 ℃ 的水浴中浸泡 60 min, 用去离子水洗涤数次,放入热对流烘箱内烘干。

(2) 棉针织物碱处理:将棉织物浸入到质量浓度为 200 g/L 的 NaOH 溶液中,处理 5 min,用去离子水洗涤数次,然后放入热对流烘箱内烘干。

(3) 铜氨溶液的配制:参考已有的文献<sup>[4-6]</sup>,取一定量的 CuSO<sub>4</sub> 与 2 倍的 NaOH 分别溶于去离子水中,其中 CuSO<sub>4</sub> 要稍微过量些,以防止产生黑色氧化铜沉淀。然后将 CuSO<sub>4</sub> 溶液加入 NaOH 溶液中,即产生蓝色的 Cu(OH)<sub>2</sub> 沉淀;用真空泵将其进行抽滤,得到较纯净的 Cu(OH)<sub>2</sub> 沉淀,滴加氨水,直到沉淀完全溶解,此时 pH 值大约 12 左右,铜氨溶液呈现深蓝色。

(4) 棉针织物与铜氨溶液的反应:将棉针织物浸入不同浓度的铜氨溶液中,经一定的反应时间后取出,用去离子水洗涤数次,最后将棉针织物放入室温环境中风干。

(5) 按上述实验过程设定 2 个反应条件,即铜氨溶液的浓度以及处理时间。铜氨溶液浓度分别为:0.025 mol/L、0.050 mol/L、0.075 mol/L、0.100 mol/L;处理时间为:10 min、20 min、30 min、40 min。

#### 1.2.2 扫描电镜测试

采用美国产 FEI Quanta 200 型扫描电子显微镜,测试条件:恒温 20 ℃,湿度 65%。织物试样用导电胶固定,由于棉织物导电性差,表面容易积累电荷而影响成像,需要对织物表面镀上一层金膜。

#### 1.2.3 红外光谱测试

采用美国 Nicolet 公司生产的 Magna-IR 560 型红外光谱仪,分析棉针织物碱处理前后以及铜离子络合前后的官能团结构。

#### 1.2.4 电感耦合等离子体发射光谱测试

实验时,将棉针织物试样溶解于浓硝酸中,用去离子水稀释,取少量上层清液,采用电感耦合等离子体发射光谱仪测量试样在 Cu 波段(327 nm)上的值,讨论织物上铜离子的含量。

#### 1.2.5 抗菌性能测试—琼脂平皿扩散法

选用革兰氏阳性—金黄色葡萄球菌和革兰氏阴性—大肠杆菌作为测试菌种。采用琼脂平皿扩散法半定量测试来表征试样的抗菌效果。参考 GB/T 20944.1-2007《纺织品 抗菌性能评价》标准进行测试。通过观察试样周围有无抑菌圈来讨论织物的抗菌性能。计算公式如下:

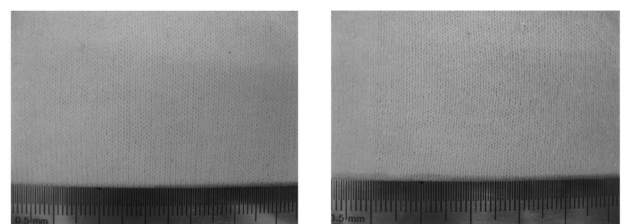
$$H = (D - d)/2 \quad (1)$$

式中:H 为抑菌带宽度(mm);D 为抑菌带外径的平均值(mm);d 为试样直径(mm)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铜氨溶液处理前后棉针织物外观形态

图 1 所示为棉针织物与铜氨溶液处理后棉针织物的外观形态图。



(a)棉针织物

(b)铜离子络合棉针织物

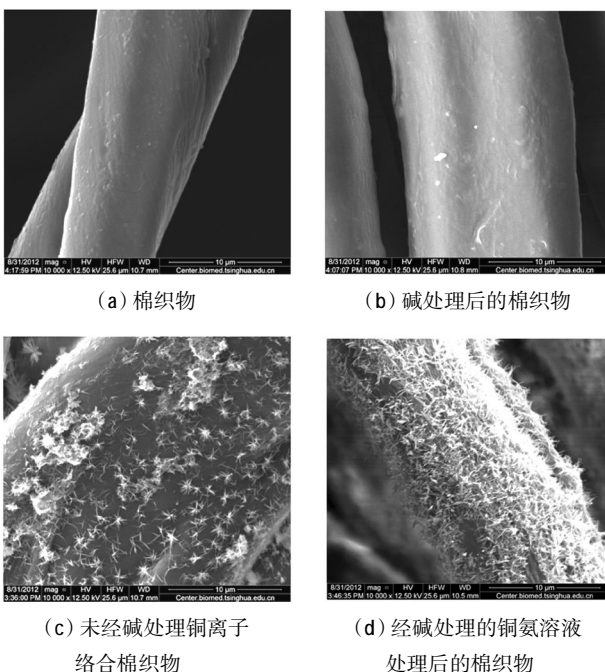
图 1 试样的外观形态

Fig.1 Appearance of cotton knitted fabric and Cu( II ) complex cotton knitted fabric

由图 1 可以看出,经铜氨溶液处理后,棉针织物呈淡蓝色.这是因为铜氨溶液呈深蓝色,棉针织物经铜氨溶液处理后,铜离子络合到织物上.主要络合机理是纤维素大分子链上有许多羟基,具有较强的反应性能和相互作用性能<sup>[7]</sup>.在与铜离子络合时,羟基上的氧原子在配位化学中提供孤对电子;同时,铜离子具有空轨道,并进行杂化( $dsp^2$  和  $sp^3$ ),使得铜离子能够与纤维素大分子络合<sup>[8]</sup>.因此,从外观形态来看,铜离子已经成功络合到棉针织物上.

### 2.2 棉针织物微观形态特征分析

图 2 所示为处理前后不同棉针织物的扫描电镜图.



(a) 棉织物

(b) 碱处理后的棉织物

(c) 未经碱处理铜离子络合棉织物

(d) 经碱处理的铜氨溶液处理后的棉织物

图 2 处理前后棉针织物的扫描电镜图

Fig.2 Cotton knitted fabric observed by SEM

从图 2(b)中可以看出,与图 2(a)中呈天然转曲扁平带状的棉纤维相比较,经碱处理后的棉纤维表面变得光滑,有光泽,说明碱处理对棉有丝光作用.而从图 2(c)和(d)中,可以明显看出经碱处理的棉针织物中,铜离子络合的比较密集,而未经碱处理的则铜离子分布较稀疏.即铜离子已经络合到棉针织物上,与外观形态分析得到的结果相一致.

### 2.3 红外光谱图分析

图 3 所示为处理前后不同棉针织物的红外光谱图.

由图 3 可见,纤维素纤维分别在  $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 900\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 370\text{ cm}^{-1}$  与  $1\ 100\text{ cm}^{-1}$  附近有特征吸收峰<sup>[9]</sup>.图 3(a)中, $3\ 348\text{ cm}^{-1}$  附近宽而强的吸收峰是  $-\text{OH}$  的伸缩振动吸收; $2\ 900\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰是  $-\text{CH}$  的伸缩振动;在  $1\ 647\text{ cm}^{-1}$  附近出现的弱吸收峰被认

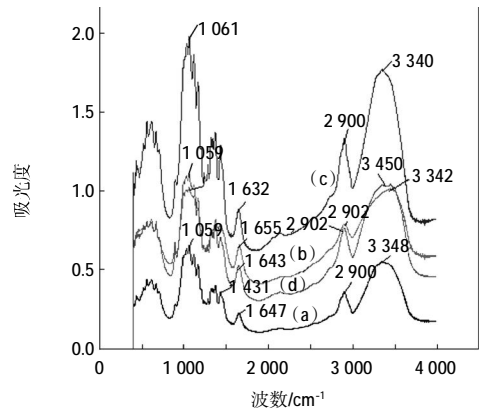


图 3 处理前后棉针织物的红外光谱图

Fig.3 FTIR curves of cotton knitted fabric

为是纤维素纤维吸湿产生的  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  吸收;棉纤维素最强谱带位于  $1\ 059\text{ cm}^{-1}$  处,两边伴有许多谱带( $1\ 032\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 113\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 165\text{ cm}^{-1}$ )主要是  $-\text{OH}$  的弯曲振动和  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动<sup>[10]</sup>.而图 3(b)中,棉的特征峰迁移主要表现在  $3\ 348\text{ cm}^{-1}$  附近,碱处理后,纤维素氢键缔合  $-\text{OH}$  的伸缩振动峰由原来的  $3\ 348\text{ cm}^{-1}$  偏移到  $3\ 442\text{ cm}^{-1}$ ,说明纤维素中的部分氢键已经被破坏,可及的羟基数量增加.同时,碱处理后的棉纤维结晶区始终保持在  $1\ 431\text{ cm}^{-1}$  附近尖锐吸收,说明棉纤维素的结晶区结构没有被破坏,仍是纤维素 I 的特征<sup>[11]</sup>,可以作为天然纤维素与再生纤维的一个标志.图 3 中曲线(c)与(d)表明,由于纤维素中的  $-\text{OH}$  与铜离子形成配位键后,破坏了  $-\text{OH}$  之间的氢键,再加上铜离子的位阻效应,使得其极性增大<sup>[1]</sup>.

### 2.4 棉针织物上铜离子含量分析

图 4 所示为在  $0.05\text{ mol/L}$  铜氨溶液处理不同时间后棉织物中  $\text{Cu}(\text{II})$  含量柱状图.图 5 所示为在不同铜氨溶液浓度下处理  $20\text{ min}$  后棉织物中  $\text{Cu}(\text{II})$  含量柱状图.

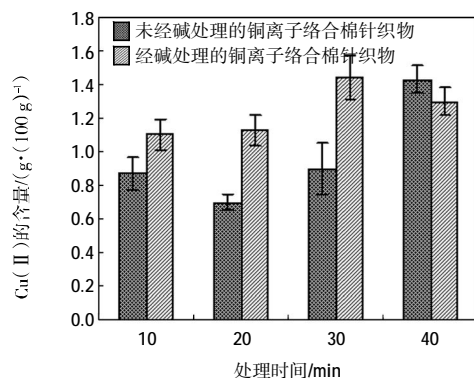


图 4  $0.05\text{ mol/L}$  铜氨溶液处理不同时间后的  $\text{Cu}(\text{II})$  的含量  
Fig.4  $\text{Cu}(\text{II})$  level of cotton knitted fabric treated with  $0.05\text{ mol/L}$  Copper ammonia liquor

图 4 中未经碱处理的棉织物中铜离子含量为 0.7~1.43 g/100 g, 而经碱处理后的棉织物中铜离子含量为 1.1~1.44 g/100 g. 图 5 中未经碱处理的棉织物中铜离子含量为 0.7~1.99 g/100 g, 而经碱处理后的棉织物中铜离子含量为 0.82~2.13 g/100 g. 可以看出, 无论是否对棉织物进行碱处理, 铜离子的含量随着处理时间与铜氨溶液浓度的增加而增加. 但是经过碱处理后, 棉织物中铜离子含量多于未经碱处理的, 这是由于碱处理使得棉纤维素纤维中羟基数增加, 从而络合较多的铜离子. 这与红外光谱图分析得出的结论相一致. 在本文所做的工艺条件中, 最佳的工艺条件为: 铜氨溶液浓度为 0.1 mol/L, 处理时间为 40 min.

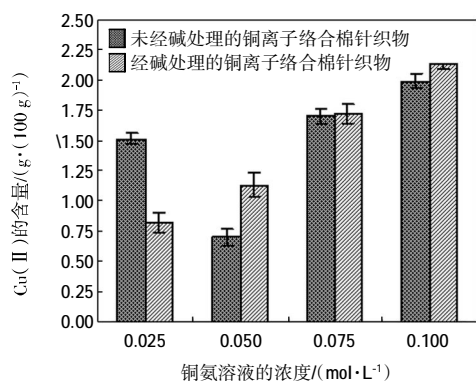
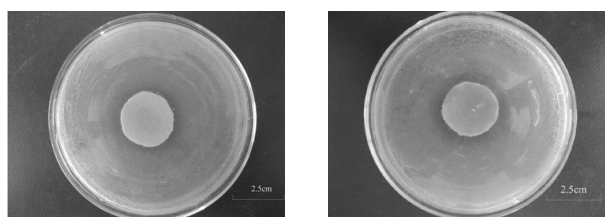


图 5 在不同铜氨溶液浓度下处理 20 min 的 Cu( II ) 的含量  
Fig.5 Cu( II ) level of cotton knitted fabric treated for 20 min

### 2.5 棉针织物抗菌性能分析

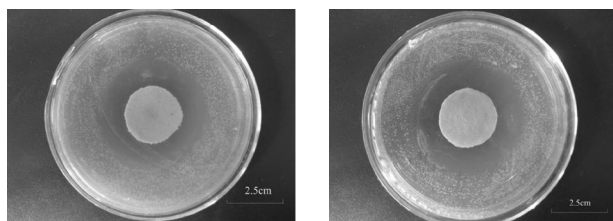
图 6 和图 7 分别为碱处理前后铜离子络合棉针织物的大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的抗菌效果图.



(a) 未碱处理的铜离子络合棉织物 (b) 碱处理铜离子络合棉织物

图 6 大肠杆菌的抗菌测试

Fig.6 Antibacterial test of Escherichia coli



(a) 未碱处理的铜离子络合棉织物 (b) 碱处理铜离子络合棉织物

图 7 金黄色葡萄球菌的抗菌测试

Fig.7 Antibacterial test of Staphylococcus aureus

由图 6、图 7 可以看出, 无论是大肠杆菌还是金黄色葡萄球菌, 未碱处理的铜离子络合棉针织物与碱处理的铜离子络合棉针织物都具有一定的抑菌带宽度, 说明它们都具备很好的抗菌性能. 这是因为织物上带正电的铜离子与带负电荷的微生物细胞接触时, 依靠库仑力引力牢固吸附在细胞膜上, 同时铜离子穿透细胞膜进入细菌体内与细菌体内蛋白质上的巯基(—SH)、氨基(—NH<sub>2</sub>)等发生反应, 使细菌的蛋白质凝固, 破坏细菌的细胞合成酶的活性, 造成微生物死亡或丧失分裂增殖能力<sup>[2]</sup>.

同时, 可以看出图 6(b) 和图 7(b) 中织物蓝色的面积较图 6(a) 和 7(a) 蓝色的面积多, 说明碱处理的铜离子络合的棉针织物中含有较多的铜离子. 这可能是因为经碱处理后, 纤维素分子空间结构变得复杂, 在与铜离子结合时, 能够将铜离子较稳定地络合. 在遇到细菌时, 铜离子释放速度变慢, 可以推测经碱处理的铜离子络合棉针织物具有较好的缓释性.

图 8 和图 9 分别为 0.1 mol/L 铜氨溶液处理的棉针织物在不同处理时间时对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌带宽度曲线.

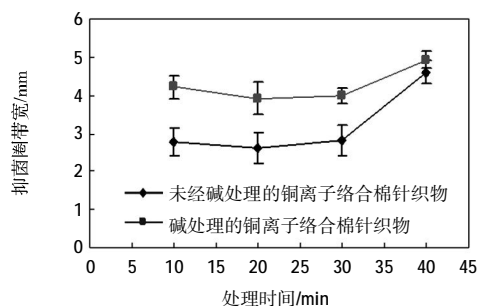


图 8 0.1 mol/L 铜氨溶液处理不同时间的大肠杆菌抑菌带宽度

Fig.8 Bacteriostatic belt width of Escherichia coli of cotton knitted fabric treated with 0.1 mol/L copper ammonia liquor

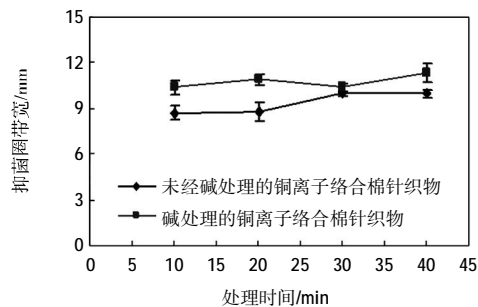


图 9 0.1 mol/L 铜氨溶液处理不同时间的金黄色葡萄球菌抑菌带宽度

Fig.9 Bacteriostatic belt width of Staphylococcus aureus of cotton knitted fabric treated with 0.1 mol/L copper ammonia liquor

图 10 和图 11 分别为棉针织物经不同铜氨溶液浓度处理 40 min 时对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌带宽度曲线。

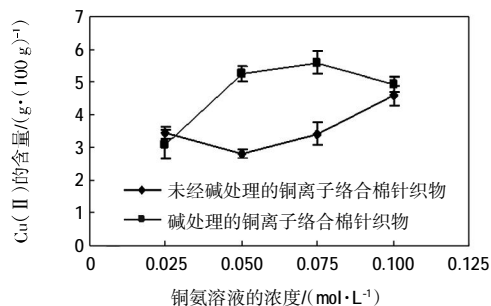


图 10 在不同铜氨溶液浓度下处理 40 min 的大肠杆菌抑菌带宽度

Fig.10 Bacteriostatic belt width of Escherichia coli of cotton knitted fabric treated for 40 min

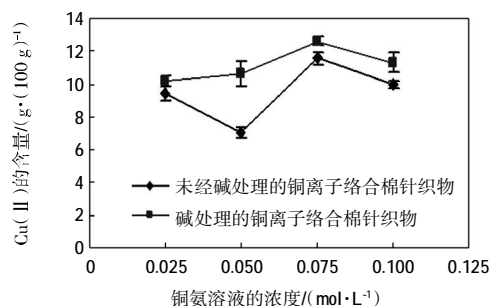


图 11 在不同铜氨溶液浓度下处理 40 min 的金黄色葡萄球菌抑菌带宽度

Fig.11 Bacteriostatic belt width of Staphylococcus aureus of cotton knitted fabric treated for 40 min

由图可以看出,随着处理时间和铜氨溶液浓度的增加,大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌带宽度都在增加.大肠杆菌的抑菌带宽度大约为2.61~5.59 mm,而金黄色葡萄球菌的抑菌带宽度大约为 7.06~12.64 mm,即金黄色葡萄球菌的抑菌带宽度比大肠杆菌的抑菌带宽度大,因此,可以知道铜离子络合棉针织物对金黄色葡萄球菌有更好的抑菌性能.另外,从图 10 和图 11 中可以看出碱处理的铜离子络合棉针织物的抑菌带宽度比未经碱处理的大,说明碱处理不但使得铜离子稳固的络合在棉针织物上,同时提高了其抗菌性能.同时结合图 4 和图 5 可以知道,织物中铜离子的含量与其抗菌性能成正相关,当织物中含有较多的铜离子时,织物的抗菌性能较好.

### 3 结 论

(1) 从外观形态可以看出,未经碱处理的棉针织物和经碱处理后的棉针织物与铜氨溶液反应能够生成铜离子络合棉针织物.

(2) SEM 与 ICP 测试实验结果都表明:经碱处理的棉针织物中铜离子的含量高于未经碱处理的;铜离子的含量与铜氨溶液浓度和处理时间成正相关.

(3) 无论是大肠杆菌还是金黄色葡萄球菌,经碱处理的铜离子络合棉针织物的抑菌带宽度大于未经碱处理的,同时,都对金黄色葡萄球菌有更好的抗菌性.

(4) 棉针织物中铜离子的含量与织物的抗菌性成正相关.

### 参考文献:

- [1] 夏云. 铜氨溶液处理棉织物的抗菌性研究[J]. 上海纺织科技, 2011, 39(7): 46-48.
- [2] 季益萍. 糖尿病足患防治袜及其研究成果[J]. 产业用纺织品, 2006(6): 37-40.
- [3] BORKOW G, GABBAY J, ZATCOFF R C. Could chronic wounds not heal due to too low local copper levels? [J]. Medical Hypotheses, 2008, 70: 610-613.
- [4] 秦中悦, 陈宇岳. 铜氨离子络合竹浆纤维的抗菌性及反应条件研究[J]. 北京服装学院学报, 2011, 31(2): 7-12.
- [5] QIN Zhongyue, CHEN Yuyue, ZHANG Peng, et al. Structure and properties of Cu(II) complex Bamboo pulp fabrics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117: 1843-1850.
- [6] 陈文兴, 沈之荃. 铜(II)络合纤维的配位结构与抗菌性[J]. 高分子学报, 1998(4): 431-437.
- [7] 王菊华. 新型功能性竹浆纤维的制备及结构与性能的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2008.
- [8] 秦中悦. Cu(II)及 Zn(II)对竹浆纤维抗菌和抗紫外功能的改性研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2011.
- [9] 孙居娟, 田俊莹, 顾振亚. 竹原纤维与竹浆纤维结构和热性能的比较[J]. 天津工业大学学报, 2006, 25(6): 37-40.
- [10] 陈亮. 纤维的红外光谱定性分析[J]. 宁波化工, 2001(2): 37-41.
- [11] 居静霞. 棉纱的碱处理及其纳米载银工艺研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2006.
- [12] 夏金兰, 王春, 刘新星. 抗菌剂及其抗菌机理[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2004, 35(1): 31-38.