

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.11.008

有机铜抗菌聚酯材料的设计及理论研究

张建飞¹, 李晓军¹, 余三川², 王平², 谢克锋^{2,3}

(1. 甘肃省教育考试院, 兰州 730010; 2. 宁波三邦超细纤维有限公司, 浙江宁波 315000; 3. 兰州交通大学化学化工学院, 兰州 730070)

摘要: 设计了一系列与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)聚合单体结构相似、支链长度和官能团不同的有机铜分子作为潜在的抗菌剂分子,通过密度泛函理论和分子动力学模拟抗菌剂分子稳定性、抗菌活性及其与 PET 的相容性。首先,通过密度泛函理论研究设计抗菌剂的结构极性、热稳定性、光敏稳定性及抗菌活性。然后,通过分子动力学方法研究了不同纺丝温度下有机铜抗菌剂在 PET 中的形成能和内聚能密度,探索抗菌剂分子与 PET 的相容性。最后,理论上筛选出邻苯二甲酸铜具有较好的稳定性,在 300℃ 纺丝温度下不会分解,且与 PET 具有很好的相容性,可作为潜在的抗菌剂分子应用于 PET 中,该结果可为有机铜抗菌剂的制备提供指导。

关键词: 有机铜螯合物; 聚对苯二甲酸乙二酯; 抗菌剂; 密度泛函理论; 分子动力学

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)11-0049-06

Design and Theoretical Study of Organic Copper Antibacterial Polyester Materials

Zhang Jianfei¹, Li Xiaojun¹, Yu Sanchuan², Wang Ping², Xie Kefeng^{2,3}

(1. Gansu Provincial Education Examinations Authority, Lanzhou 730010, China; 2. Ningbo Sanbang Microfiber Co., Ltd., Ningbo 315000, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract : A series of organic copper molecules with similar structure to polyethylene terephthalate (PET) monomer, different branch chain length and functional groups were designed as potential antibacterial molecules. The stability, antibacterial activity and compatibility of the antibacterial molecules and PET were simulated by density functional theory and molecular dynamics. Firstly, the polarity, thermal stability, photosensitive stability and antibacterial activity of the structure of the antibacterial agent were designed by density functional theory. Then, the formation energy and cohesive energy density of the organic copper antibacterial agent in PET at different spinning temperature were studied by molecular dynamics method, and the compatibility of antibacterial molecules and PET was explored. Finally, it is theoretically screened that copper phthalate has good stability, can not decompose at 300℃ of spinning temperature, and has good compatibility with PET. It can be used as a potential antibacterial agent molecule for PET, the result can provide guidance for the preparation of organic copper antibacterial agents.

Keywords : organic copper chelate ; polyethylene terephthalate ; antibacterial agent ; density functional theory ; molecular dynamics

为了减小细菌和真菌对人们健康的危害,抗菌纺织品开发对提高人们健康水平至关重要。目前使用较广的无机抗菌纤维是将银、铜、锌及它们的化合物作为抗菌剂,通过原位聚合、熔融共混纺丝和表面吸附改性等加工方法将抗菌剂添加到纤维中,从而制备出抗菌纤维^[1]。银离子具有优良的抗菌性能,但是纳米银及银离子存在潜在的危险因

素,2014年美国自然资源保护委员会开始限制纳米银在纺织品中的使用^[2]。而另一种具有抗菌活性的金属离子——铜离子不会与人体中物质形成难溶的沉淀,从而使多余铜离子可以通过新陈代谢排出体外^[3]。铜离子杀菌是由于铜离子能够阻断腺嘌呤核苷三磷酸(ATP)的生成,从而破坏DNA的复制,同时铜离子产生的活性氧自由基可以破坏细菌的结

基金项目: 浙江省博士后科研项目择优资助项目(ZJ2021089)

通信作者: 谢克锋,博士,副教授,主要从事功能材料的设计及理论研究

收稿日期: 2022-09-22

引用格式: 张建飞,李晓军,余三川,等.有机铜抗菌聚酯材料的设计及理论研究[J].工程塑料应用,2022,50(11):49-54.

Zhang Jianfei, Li Xiaojun, Yu Sanchuan, et al. Design and theoretical study of organic copper antibacterial polyester materials[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(11): 49-54.

构,从而抑制了细菌和真菌的繁殖^[4]。

铜元素抗菌剂由于具有较低的成本和较好的抗菌性能,近年来越来越受到业界重视。Cady^[5]通过静电涂层技术在棉织物上涂覆5 nm的铜纳米粒子薄膜使其具有高效的抗菌性能。通过引入柠檬酸,可有效地保护织物表面的纳米铜颗粒^[6]。通过壳聚糖溶液氧化还原法可制备氧化铜/壳聚糖纳米复合材料^[7]。Xu等^[8]使用巯基乙酸作为粘结剂,使巯基乙酸与棉纤维表面的羟基通过酯化反应与棉织物共价连接,并通过配位键使纳米铜粒子固定在棉织物上。Xu等^[9]还将L-半胱氨酸作为粘结剂应用在纳米铜颗粒抗菌整理中。陈丹等^[10]以水合肼还原CuCl₂制备纳米铜粒子。张文凤等^[11]同样以水合肼还原CuCl₂,用羧甲基壳聚糖和聚乙烯吡咯烷酮修饰制备了花状纳米铜。Zhang等^[12]制备了纳米铜改性聚丙烯腈纤维。

目前在市场上,美国卡普诺公司开发Cupron铜基抗菌纤维具有优异的抗菌效果,其是在纤维中通过共混纺丝加入氧化铜而制得^[13]。聚对苯二甲酸乙二酯(PET)纤维由于没有侧链,一般情况下不能进行接枝改性来负载铜抗菌剂,大多通过与抗菌剂共混而制备抗菌纤维。为此,笔者设计了一系列与PET聚合单体(对苯二甲酸、乙二醇)结构相似及支链长度和官能团不同的有机铜抗菌剂分子,设计的有机铜抗菌剂结构由有机支链和螯合基团两部分组成:有机支链起到增加抗菌剂在PET纤维相容性的作用;螯合基团可以选用羧基、羟基、氨基和巯基等,螯合基团可以与铜离子形成螯合物,提高铜离子在纤维中的抗菌耐久性,并且可以调控铜离子的电荷,使铜离子带有更多的正电荷,增加其抗菌活性。利用分子动力学模拟研究有机铜抗菌剂在纤维中的相容性,并研究有机铜分子的官能团、取代基和分子结构对其在纤维中相容性影响的关键因素,进而在理论上筛选出稳定性好和与PET相容性好的有机铜抗菌剂分子,从而为实验室有机铜抗菌剂分子的开发提供指导。

1 计算方法

1.1 密度泛函方法

首先通过密度泛函方法优化所设计分子的结构,并计算其最优结构的键长、偶极矩及Mulliken电荷。密度泛函理论的计算是用Materials Studio软件中Dmol³模块完成的,采用的泛函为GGA,交互函

数为BLYP^[14-15],基组为DNP。自洽场计算采用自旋极化的Kohn-Sham方程,在结构优化方面采用自旋多重性弛豫。结构优化采用全结构优化,没有任何分子对称性限制。能量、力和位移的收敛标准分别为 1×10^{-5} Ha, 0.01 Ha/nm, 和 0.005 nm。

1.2 分子动力学方法

采用分子动力学方法研究所设计的有机铜抗菌剂在PET纤维中的分散性。分子动力学模拟根据力、加速度以及质量三者之间的关系(即牛顿第二定律)研究整个体系内部原子的运动轨迹,通过每个原子的速度等物理量统计物理规律,得到压力、温度等宏观的物理量。分子动力学计算是用Materials Studio软件中Forcite模块完成的,采用的力场为COMPASS,系综为微正则系综(NVE)。

2 结果与讨论

2.1 有机铜抗菌剂稳定结构研究

设计了一系列有机铜抗菌剂分子,图1所示为PET结构单元和有机铜抗菌剂分子的结构。有机铜分子通过二元羧基、酚羟基、巯基和氨基与二价铜离子螯合配位来提高有机铜抗菌剂的热稳定性。结构PET-U为PET基本单元,由对苯二甲酸和乙二醇缩聚而成。根据相似相溶原理,设计了结构式为Cu-I ~ Cu-IV的4类有机铜抗菌剂,其支链杂原子X分别为O和N,总共设计了8种有机铜抗菌剂。

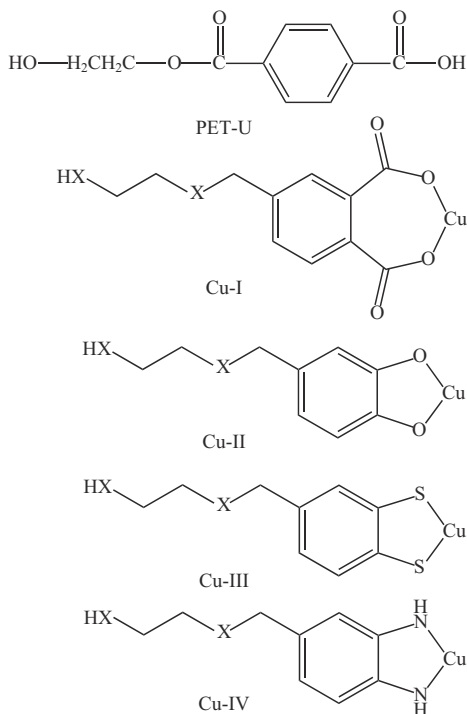


图1 PET结构单元和有机铜抗菌剂分子结构式(X选取为O,N)

通过密度泛函的方法计算所设计抗菌剂的最优结构,结果如图2所示。螯合物形成了张力较小的七元环和五元环结构。所有设计的抗菌剂与二价铜离子螯合均能形成螯合物结构,与二价铜离子所形成的配位键键长均在相应的键长范围之内,表明形成了牢固的配位键,进一步说明所设计有机铜抗菌剂具有稳定的结构。设计的支链呈锯齿状伸展,与PET具有相似的结构,可提高抗菌剂在PET中的分散性。

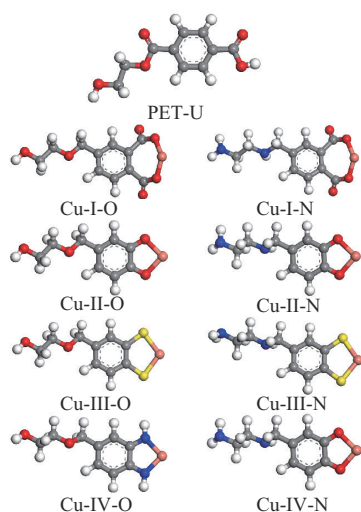


图2 PET结构单元和有机铜抗菌剂分子最优结构

表1为PET-U及设计的有机铜抗菌剂的分子长度、极性(偶极矩)、Cu离子的Mulliken电荷(Q_{Cu})和Cu与其配位杂原子(O,N,S)的键长(Cu-Y)。有机铜抗菌剂能否与PET相容,最主要的参数是分子极性,具有接近的极性,才能相容。结构表明邻苯二甲酸铜类(Cu-I-O和Cu-I-N)与PET基本单元的极性最接近,因而它们具有最好的相容性,这从表1中也可得到证明。二元酚羟基、巯基和氨基与二价铜离子螯合物(结构Cu-I~Cu-IV)的极性逐渐减少。这是因为它们的官能团分别是—O,—S和—NH,吸电子能力逐渐减弱,相应的电荷分离程度减弱,极性

表1 有机铜抗菌剂分子特征参数

分子		长度/nm	偶极矩/D	$Q_{Cu}/ e $	Cu-Y/nm
PET-U		1.12	4.31		
Cu-I	O	1.25	5.32	0.732	0.179 5
	N	1.22	4.96	0.721	0.179 7
Cu-II	O	1.03	3.71	0.453	0.191 1
	N	1.01	3.12	0.451	0.190 9
Cu-III	O	1.09	2.78	0.383	0.215 2
	N	1.07	2.23	0.382	0.215 5
Cu-IV	O	1.03	2.21	0.228	0.188 5
	N	1.02	1.78	0.226	0.188 4

减小。邻苯二甲酸铜类中羧酸根具有最强的吸电子能力,从而极性最强。基于相似相溶原理,邻苯二甲酸铜类在PET中具有最好的相容性。

铜离子杀菌是由于铜离子能够阻断ATP的生成,从而破坏DNA的复制,同时铜离子产生的活性氧自由基可以破坏细菌的结构,从而抑制了细菌和真菌的繁殖。铜离子的氧化性越强,抗菌能力越强。二价铜离子与官能团配位过程中,官能团杂元素p轨道电子与Cu空的d轨道形成配位键,电子从杂原子转到铜原子,从而使Cu所带净电荷减少。表1列出设计的有机铜抗菌剂中Cu原子的 Q_{Cu} ,即其所带的净电荷。由表1可以看出,有机铜抗菌剂Cu-I~Cu-IV中Cu原子的 Q_{Cu} 依次减少,这是源于与Cu配位杂原子的影响,杂原子给电子能力越强,Cu原子的 Q_{Cu} 越小,氧化性越低,抗菌性能越小。邻苯二甲酸铜类的Cu原子的 Q_{Cu} 最大,说明其具有最好的抗菌活性。因此,邻苯二甲酸铜可作为PET潜在的高活性抗菌剂。

2.2 有机铜抗菌剂前线轨道研究

为了探索有机铜抗菌剂的稳定性,对其前线轨道进行了计算,分别计算最高占有轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)。受到能量的激发,电子可以从HOMO跃迁到LUMO,从而使分子进入高能状态,降低了其稳定性。HOMO-LUMO能级差越小,电子越容易跃迁。一般电子通过吸收光子发生跃迁,从而在光照情况下,越不稳定。图3为有机铜抗菌剂分子前线轨道的分子轨道图。从图3可以看出HOMO和LUMO这两个分子轨道均主要分布在苯环及其相连的取代基周围,若受到光的激发,更加容易发生电子跃迁。表2同时列出HOMO及LUMO能级对应的能量,HOMO-LUMO能级差以及对应的吸收波长。由表2可看出,邻苯二甲酸铜的能级差为3.52~3.56 eV,对应的吸收波长为288~291 nm,吸收波长分布在紫外区。邻苯二甲酸铜在可见光区域不会发生电子跃迁,因而在可见光照射下具有很好的稳定性,不会发生降解。而抗菌剂Cu-II和Cu-IV两类对应的吸收波长分布在545~585 nm,对应为可见光区域,因而这两类抗菌剂在光照下会发生分解,稳定性较差。抗菌剂Cu-III对应的吸收波长分布在5120~5689 nm,为红外区域,由于其带隙更窄,所有电子也越容易跃迁,稳定性较差。从有机铜抗菌剂分子前线轨道能量计算结果表明,邻

苯二甲酸铜类具有最好的光敏稳定性,可以作为潜在的抗菌剂应用于PET中。

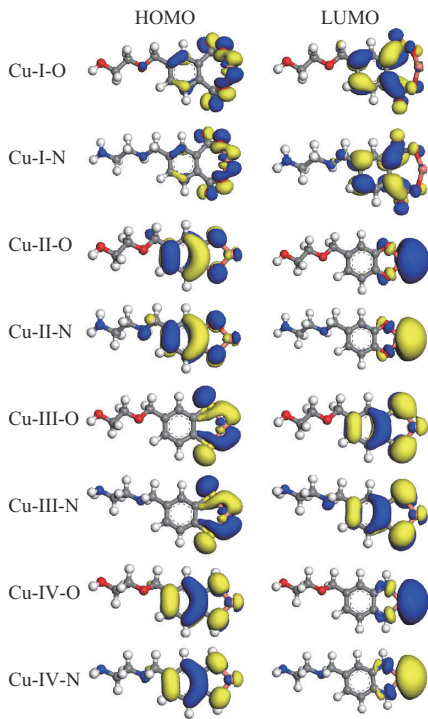


图3 有机铜抗菌剂分子前线轨道

表2 有机铜抗菌剂分子前线轨道能量

分子		HOMO能量/eV	LUMO能量/eV	Gap/eV	λ /nm
Cu-I	O	-6.27	-2.71	3.56	288
	N	-5.98	-2.46	3.52	291
Cu-II	O	-4.67	-2.89	1.78	575
	N	-4.54	-2.79	1.75	585
Cu-III	O	-5.05	-4.86	0.18	5 689
	N	-4.97	-4.77	0.20	5 120
Cu-IV	O	-3.83	-1.95	1.88	545
	N	-3.64	-1.89	1.75	585

注:Gap为HOMO-LUMO能级差, λ 为吸收波长。

2.3 有机铜抗菌剂热稳定性理论研究

有机铜抗菌剂需通过与PET共混熔融纺丝添加到PET纤维中。一般PET纺丝的温度为280~290℃。纺丝温度较高,绝大多数的有机化合物在此温度条件下会发生热分解,故笔者进而设计螯合物来提高抗菌剂稳定性,并通过分子动力学研究抗菌剂在573 K (300℃)的热稳定性。通过分子动力学模拟有机铜抗菌剂在573 K下运动10 ps后的结构如图4所示。由图4可以看出,相比于图2中有机铜抗菌剂分子最优结构,573 K下的结构发生了支链的弯曲,苯环区域结构基本保持不变,Cu离子配位键没有发生破坏。表3列出了有机铜抗菌剂分子在0 K和573 K下的Cu与杂原子(Cu-Y)之间的键

长。与最优结构(0 K)相比,其键长在573 K时略微生长(0.01~0.02 nm),但是还保持在生成的化学键的范围,结构没有发生解体。分子动力学结果表明,所设计的有机铜抗菌剂在573 K下均不会发生分解,只发生了支链的弯曲和化学键伸长。这是由于在较高的温度条件下,分子热运动增加,结构发生了一些键角和键长的变化,但是其化学结构没有发生破坏。因而,所设计的有机铜抗菌剂在573 K (300℃)下的理论热稳定性较好。

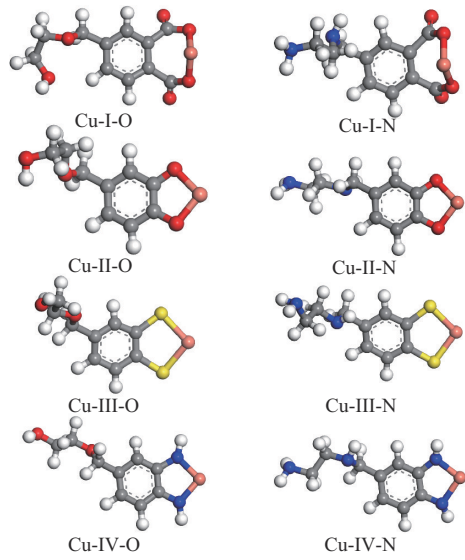


图4 有机铜抗菌剂573 K条件下10 ps分子动力学结构

表3 有机铜抗菌剂分子在0 K和573 K温度下的Cu-Y键长 nm

分子		0 K	573 K
Cu-I	O	0.179 5	0.196 2
	N	0.179 7	0.188 9
Cu-II	O	0.191 1	0.193 3
	N	0.190 9	0.191 9
Cu-III	O	0.215 2	0.229 8
	N	0.215 5	0.230 3
Cu-IV	O	0.188 5	0.191 5
	N	0.188 4	0.188 9

2.4 有机铜抗菌剂在PET纤维中相容性分子动力学研究

通过分子动力学方法研究了有机铜抗菌剂在PET材料中的分散行为,通过模拟结果,计算了其形成能和内聚能密度。形成能 E_c 计算公式如式(1)所示。

$$E_c = E_{\text{mix}} - (E_{\text{PET}} + E_{\text{Cu}}) \quad (1)$$

式(1)中, E_{mix} , E_{PET} 和 E_{Cu} 分别为有机铜抗菌剂分子和PET混合能量、PET和有机铜分子各自的能量。形成能负值越低,表示两者混合过程中放热越多,从而越容易相容。

内聚能密度是单位体积内 1 mol 凝聚体为克服分子间作用力汽化时所需要的能量,是评价分子间作用力大小的一个物理量,主要反映基团间的相互作用。一般来说,分子中所含基团的极性越大,分子间的作用力就越大,则相应的内聚能密度就越大,反之亦然。在分子混合体系中,内聚能密度与其溶解度成正比。内聚能密度 C 计算公式如式(2)所示。

$$C = (H_v - RT)/V_m \quad (2)$$

式中: H_v ——摩尔蒸发热;

RT ——汽化时所做的膨胀功;

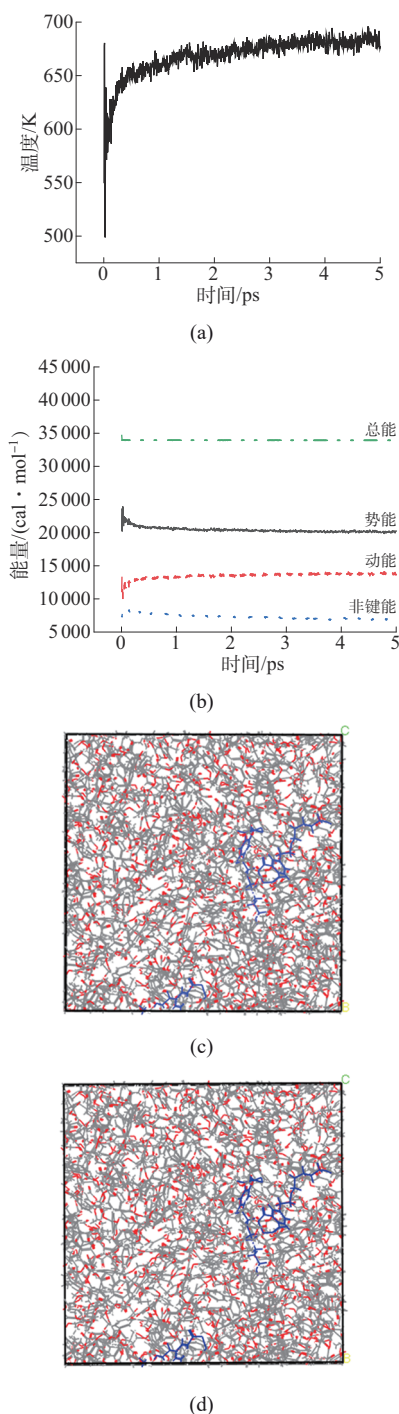
V_m ——摩尔体积。

表4列出设计的有机铜抗菌剂分子在PET的形成能及内聚能密度。表4计算结果表明邻苯二甲酸铜类(抗菌剂 Cu-I)具有最低的形成能负值和最大的内聚能密度。说明邻苯二甲酸铜在PET中具有最好的相容性。此结果与极性相似相溶结果一致。抗菌剂 Cu-II ~ Cu-IV 在PET中形成能负值较大,内聚能密度较小,相容性较差。

表4 有机铜抗菌剂分子在PET的形成能及内聚能密度

分子	形成能/eV	内聚能密度/(J·cm ⁻³)
PET-U		222
Cu-I	O	-1.23
	N	-0.98
Cu-II	O	-0.83
	N	-0.72
Cu-III	O	-0.76
	N	-0.71
Cu-IV	O	-0.73
	N	-0.70

图5给出了邻苯二甲酸铜(图5c和图5d中的蓝色分子)在PET中298 K条件下10 ps分子动力学结果。图5a为其动力学温度随时间变化曲线,可以看出在298 K条件下1 ps以后,动力学温度随时间变化曲线的变化趋势减弱,趋于恒定。图5b为其动力学能量随时间变化曲线,动力学能量包括总能量及其分项,分项能量包括动力、势能和非键作用能三部分。图5b结果表明在模拟过程动力学变化较小,结构较稳定。图5c和图5d是动力学模拟过程中始态和终态的结构,始态结构包含30个聚合度为10的PET分子和3个邻苯二甲酸铜抗菌剂分子,结构由软件随机生成。对比始态和终态的结构发现,在289 K温度下分子热运动过程中邻苯二甲酸铜抗菌剂分子不会发生团聚,表明邻苯二甲酸铜抗菌剂分子在PET中相容性较好。



a—动力学温度随时间变化曲线; b—动力学能量随时间变化曲线;
c—始态结构; d—终态结构

图5 邻苯二甲酸铜在PET中298 K条件下10 ps分子动力学结果

向PET中添加抗菌剂是在其熔融纺丝过程中加入,一般PET纺丝温度为280~290℃。为了研究邻苯二甲酸铜在PET高温下的运动行为,模拟了邻苯二甲酸铜在PET中573 K (300℃)和627 K (350℃)条件下10 ps分子动力学行为。终态的结果如图6所示,由图6可以看出,573 K和627 K

(350℃)条件下邻苯二甲酸铜(蓝色)在PET中分散性良好,没有出现邻苯二甲酸铜的团聚。这进一步说明,邻苯二甲酸铜在PET中分散性良好,可以作为潜在抗菌剂应用于PET中。

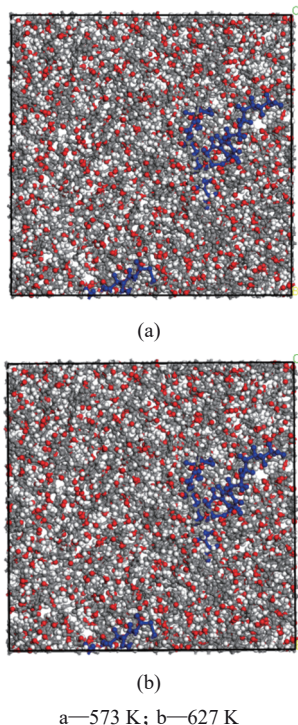


图6 邻苯二甲酸铜在PET中于573 K和627 K条件下10 ps分子动力学结果

3 结论

采用密度泛函方法研究了设计的有机铜抗菌剂的结构、极性、Cu原子的Mulliken电荷及分子前线轨道。采用分子动力学方法研究了设计的有机铜抗菌剂的热稳定性及其在PET中的分散性。结果表明,邻苯二甲酸铜类分子与PET聚合单元极性相似,相容性较好;Cu原子的Mulliken正电荷最大,抗菌性能最好;HOMO-LUMO能级差较大,耐光照,不易发生光照分解;热稳定性好且与PET相容性较好。因此,邻苯二甲酸铜类分子可作为潜在的抗菌剂分子应用于PET中。

参考文献

- [1] Grass G, Rensing C, Solioz M. Metallic copper as an antimicrobial surface[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, 77: 1 541-1 547.
- [2] 美国限制纺织品使用或者宣传抗菌纳米银[J]. *毛纺科技*, 2014(2):67.
US restricts using or promoting antibacterial nano-silver in textiles [J]. *Wool Textile Journal*, 2014(2):67.
- [3] 秦益民. Cupron铜基抗菌纤维的性能和应用[J]. *纺织学报*, 2009,

30(12):134-136.

- Qin Yimin. Properties and application of Cupron copper-based antibacterial fiber[J]. *Journal of Textile Research*, 2009, 30(12):134-136.
- [4] Rauf A, Ye J, Zhang S, et al. Copper(II)-based coordination polymer nanofibers as a highly effective antibacterial material with a synergistic mechanism[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48: 17 810-17 817.
- [5] Cady N C, Behnke J L, Strickland A D. Copper-based nanostructured coatings on natural cellulose; Nanocomposites exhibiting rapid and efficient inhibition of a multi-drug resistant wound pathogen, *A. baumannii*, and mammalian cell biocompatibility in vitro[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21:2 506-2 514.
- [6] Sedighi A, Montazer M, Hemmatinejad N. Copper nanoparticles on bleached cotton fabric: In situ synthesis and characterization[J]. *Cellulose*, 2014, 21:2 119-2 132.
- [7] Gouda M, Hebeish A. Preparation and evaluation of CuO/chitosan nanocomposite for antibacterial finishing cotton fabric[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2010, 39:203-214.
- [8] Xu Q B, Duan P P, Zhang Y Y, et al. Double protect copper nanoparticles loaded on L-cysteine modified cotton fabric with durable antibacterial properties[J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19: 2 324-2 334.
- [9] Xu Q B, Ke X, Ge N Q, et al. Preparation of copper nanoparticles coated cotton fabrics with durable antibacterial properties[J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19:1 004-1 013.
- [10] 陈丹, 徐晓玲, 段惺, 等. 铜纳米粒子的可控制备及其抗菌性能研究[J]. *功能材料*, 2012, 43(6):803-805.
Chen Dan, Xu Xiaoling, Duan Xing, et al. Controllable preparation and antibacterial properties of copper nanoparticles[J]. *Functional Materials*, 2012, 43(6):803-805.
- [11] 张文凤, 阎玺庆, 王治华, 等. 花状纳米铜的制备及抗菌性能[J]. *功能材料*, 2013, 44(15):2 156-2 161.
Zhang Wenfeng, Yan Yuqing, Wang Zhihua, et al. Preparation and antibacterial properties of flower-like nano-copper[J]. *Functional Materials*, 2013, 44(15):2 156-2 161.
- [12] Zhang Q L, Yang Z M, Ding B J, et al. Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20:240-244.
- [13] 熊秋元. Cupron抗菌鞋面针织面料产品的开发[J]. *纺织导报*, 2016(5):87-88.
Xiong Qiuyuan. Development of Cupron antibacterial shoe upper knitted fabric[J]. *Textile News*, 2016(5):87-88.
- [14] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B*, 1998, 37:785-789.
- [15] Govind N, Petersen M, Fitzgerald G, et al. A generalized synchronous transit method for transition state location[J]. *Computational Materials Science*, 2003, 28:250-258.