

# 抗菌性繊維の基礎的研究

## Ⅱ PVA-銅(Ⅱ)錯体形成における有機酸の効果

富田 寿代

## The Basic Study of Antimicrobial Fibers.

### Ⅱ Effects of Organic Acid on the Complex Formation of PVA with Copper (Ⅱ) Acetate.

Hisayo TOMITA

#### 要 旨

抗菌性繊維の基礎的研究として、PVA-銅(Ⅱ)錯体形成にあたる有機酸の効果を蟻酸、酢酸、*n*-酪酸及び乳酸を用いて検討した。水溶液中では乳酸が銅(Ⅱ)イオンとキレートを形成する以外は、PVAと銅(Ⅱ)イオンの相互作用に与える有機酸の効果はほとんど認められなかった。これらの水溶液を固体にすると、ペンダント型の線状錯体を形成し、この錯体の配位子は添加した有機酸の種類に依存して変化することが見いだされた。

#### 1. 緒 言

防菌、防カビ加工は、すでに4000年前にエジプトにおいてミイラを保護する布に行われていたと言われている。近年では、繊維材料自身を保護すると共に着用者を護ることが繊維の衛生加工の目的であり、特に加工剤の人体への安全性が重要な課題となっている。銀、銅などの金属の抗菌効果を利用し、これらの金属を錯体として繊維に導入する研究は数多く<sup>1)2)3)</sup>行われているが、抗菌剤の構造と繊維形態との関連など不明な点も多い。

一方、PVAと金属錯体水溶液からの溶液紡糸法によりY-Ba-Cu-Oの超伝導繊維を作成する際、プロピオン酸の添加が均一な繊維を生成する上で有益であることは後藤ら<sup>4)5)6)</sup>により見いだされており、紡糸ドープの基礎的研究としてPVAとCu(Ⅱ)酢酸塩の相互作用に与える有機酸の効果についても検討されている<sup>7)8)</sup>。

本研究では、これらの紡糸過程の基礎的研究として、PVAと金属塩の錯体形成挙動を詳し

く検討することを目的とし、前報ではPVAと酢酸銅(Ⅱ)の錯体形成に与えるプロピオン酸の影響について報告した。本報告では引き続きプロピオン酸以外の有機酸がPVA-銅(Ⅱ)錯体形成に与える効果を調べた。

## 2. 実験方法

ポリビニルアルコール(PVA)は市販の重合度1700、けん化度85%を用いた。酢酸銅(Ⅱ)、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、乳酸は市販試薬特級をそのまま用いた。

PVA 1 mol (=44g) に対して酢酸銅(Ⅱ)のmol数を0~0.1まで変化させた水溶液に有機酸を添加してpH 4に調整した。この水溶液の可視紫外吸収スペクトルを波長範囲200~1000nmまで測定した。

この水溶液を脱気した後、80℃に保持したPEビーカー中に流し込んでフィルムを作成した。このフィルムの構造をX線回折(CuK $\alpha$ ), IR, NMR, 可視紫外吸収スペクトルにより調べた。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 水溶液中のPVAと銅(Ⅱ)イオンの相互作用に与える有機酸の効果

水溶液中でのPVAと銅(Ⅱ)イオンの相互作用及びこれに与えるプロピオン酸の影響はほ

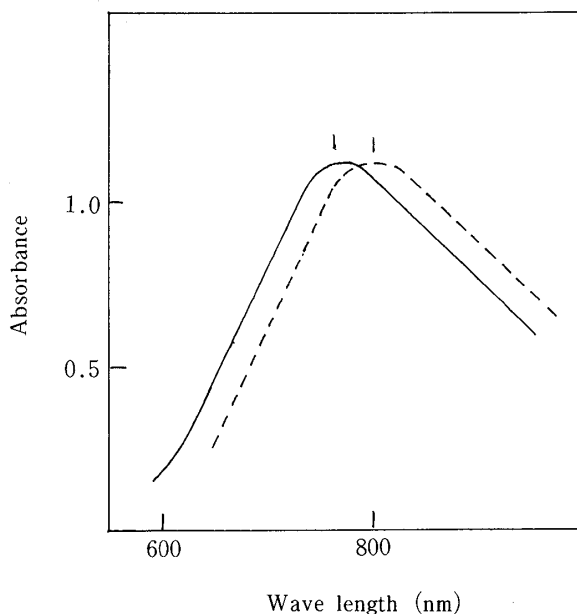


図1 各種酢酸銅(Ⅱ)溶液の可視紫外吸収スペクトル  
[Cu] / [OH] = 0.11; — n-酪酸,  
----- 乳酸

とんどないことは、すでに見いだされている<sup>9)</sup>。始めにPVAと酢酸銅(Ⅱ)の水溶液中での相互作用に与える他の有機酸の効果を分光法により調べた。図-1にn-酪酸及び乳酸を添加したPVA-酢酸銅(Ⅱ)水溶液の可視紫外吸収スペクトルを示した。乳酸を添加した水溶液では $\lambda_{max}$ が800nmにシフトしているが、n-酪酸を加えた水溶液の場合は770nm付近に銅(Ⅱ)アコイオン特有の吸収が認められた。酢酸銅(Ⅱ)水溶液、PVA-酢酸銅(Ⅱ)水溶液、さらに他の有機酸を添加した場合のいずれのスペクトルもほとんど同じで770nmに吸収を持ち、このことから、PVAと銅(Ⅱ)イオンの相互作用に与えるこれらの有機酸の効果

は、水溶液中ではほとんど無いと思われる。

乳酸を添加した場合は、PVAの有無に関わらず、 $\lambda_{\max}$ は800nmにシフトしている。乳酸はカルボン酸の他に水酸基を有しており、これらが同時に銅(II)イオンに影響を与えているかどうかを調べるために、酢酸銅(II)水溶液に乳酸の代わりにn-ブチルアルコールとプロピオン酸を共に加えた場合の可視紫外吸収スペクトルを測定した。その結果、この場合の $\lambda_{\max}$ は770nmであり、銅(II)イオンとこの混合添加物との相互作用は認められなかった。従って、乳酸は水溶液中で銅(II)イオンとキレートを形成するためにこのようなシフトが認められたものと推測される。

これらの水溶液中の酢酸銅(II)の濃度と吸光度( $\lambda_{\max}$ )をプロットし、その傾きから分子吸光係数( $\epsilon$ )を算出し表1に示した。酢酸銅(II)水溶液にPVAを添加しても、有機酸を添加しても $\epsilon$ の値にほとんど変化はなく、このことから水溶液中ではPVAと銅(II)イオンの相互作用に与えるこれらの有機酸の効果はほとんど無いと考えられる。

表1 各種PVA-酢酸銅(II)水溶液の分子吸光係数( $\epsilon$ )

solution	carboxylic acid					
	none	formic acid	acetic acid	propionic acid	n-butylic acid	lactic**
Cu(II)acetate	25	24	24	24	24	24
PVA*+Cu(II)acetate	25	24	25	26	26	25

\* 1 mol/l  
\*\* 800nm

測定波長 770nm

### 3. 2 固体フィルム中でのPVA-銅(II)錯体形成に与える有機酸の効果

これらの水溶液を成膜した場合のフィルムの色と水に対する溶解性を表2に示した。酸を添加しない水溶液から成膜したフィルムは緑色で水に溶けなかったのに対し、酢酸を除く有機酸を加えた場合は程度の差はあるが青色で水に可溶であった。このことから、これらの有機酸を添加することによって、PVA-銅(II)錯体の構造が網状から線状に変化していると推測される。しかし、酢酸を添加した水溶液から成膜したフィルムでは酢酸銅(II)が析出し、他の酸に比べ酢酸にはPVA-銅(II)錯体形成を妨げる効果が認められた。

表2 フィルムの色と水に対する溶解性

carboxylic acid	color	in water
none	green	insoluble
formic acid	blue	soluble
acetic acid	precipitate	Cu(II) acetate
propionic acid	blue	soluble
n-butylic acid	blue	soluble
lactic acid	blue	soluble

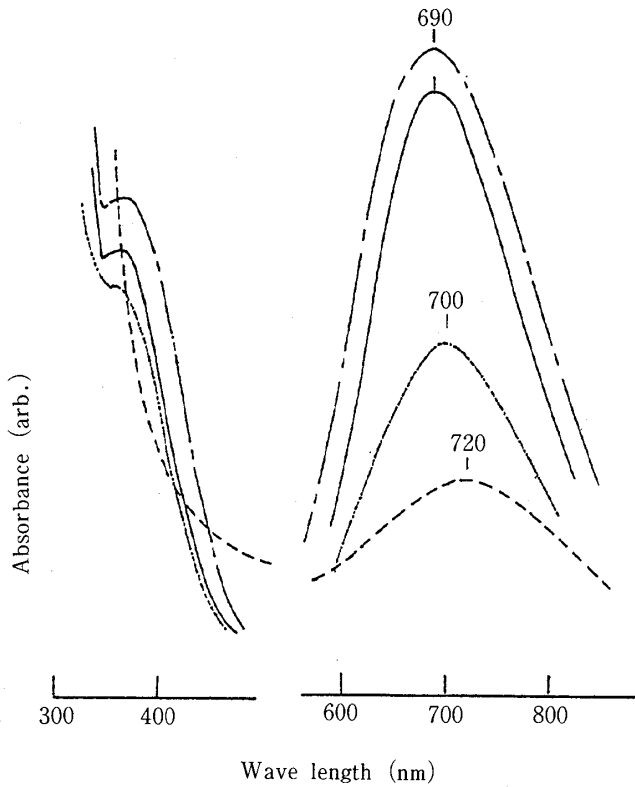


図2 各種 PVA-酢酸銅(II) 水溶液から成膜したフィルムの可視紫外吸収スペクトル  
 $[Cu] / [OH] = 0.11$ ; ..... 蟻酸, ---- プロピオン酸,  
 —— n-酪酸, -.-.- 乳酸

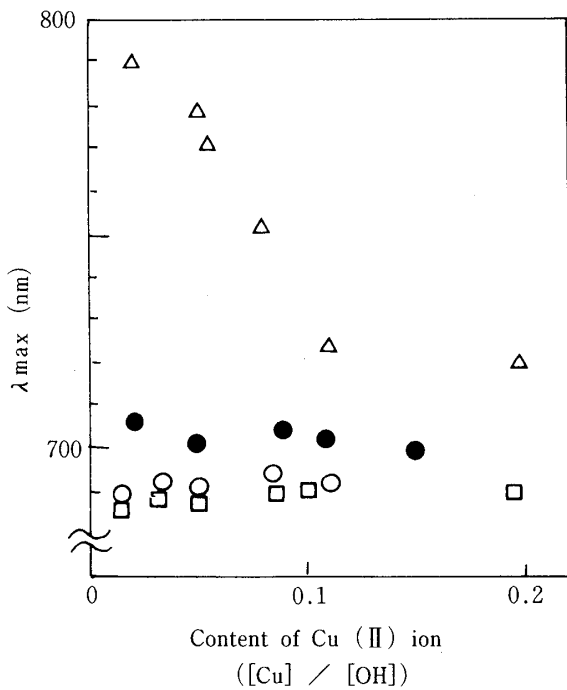


図3 各種フィルムの最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ )  
 ● 蟻酸, ○ プロピオン酸, □ n-酪酸, △ 乳酸

酢酸以外の酸を添加したフィルムの可視紫外吸収スペクトルを測定し、図-2に示した。乳酸以外の酸を加えたフィルムでは、 $\lambda_{max}$  が690~700nm 付近にシフトし、370nm 付近に銅の二量体を示す吸収が現れている。乳酸を添加したフィルムの場合、720nm に  $\lambda_{max}$  がシフトしたのみで、二量体の存在は認められず、乳酸には錯体形成に与える他の有機酸と類似の効果はないものと思われる。

これらのフィルムの  $\lambda_{max}$  を図-3に示した。乳酸の場合は銅(II)イオンの含有量が増加するに従い、 $\lambda_{max}$  は790nm から720nm まで変化している。銅(II)イオンの量が少ない場合の  $\lambda_{max}$  は、水溶液の値に近く、このフィルム中では乳酸と銅(II)イオンのキレートが形成されており、銅の量が増加するに従い錯体に変化していると推測される。一方、他の有機酸を添加したフィルムでは銅(II)イオンの含有量に関係なく、固有の  $\lambda_{max}$  を示している。蟻酸の場合の  $\lambda_{max}$  (700nm) は他より幾分長く、この違いは形成された錯体の配位子によるものと考えられる。

図4にこれらのフィルム中の銅(II)イオンの含有量と吸光度 ( $\lambda_{max}$ ) の強度の関係を示

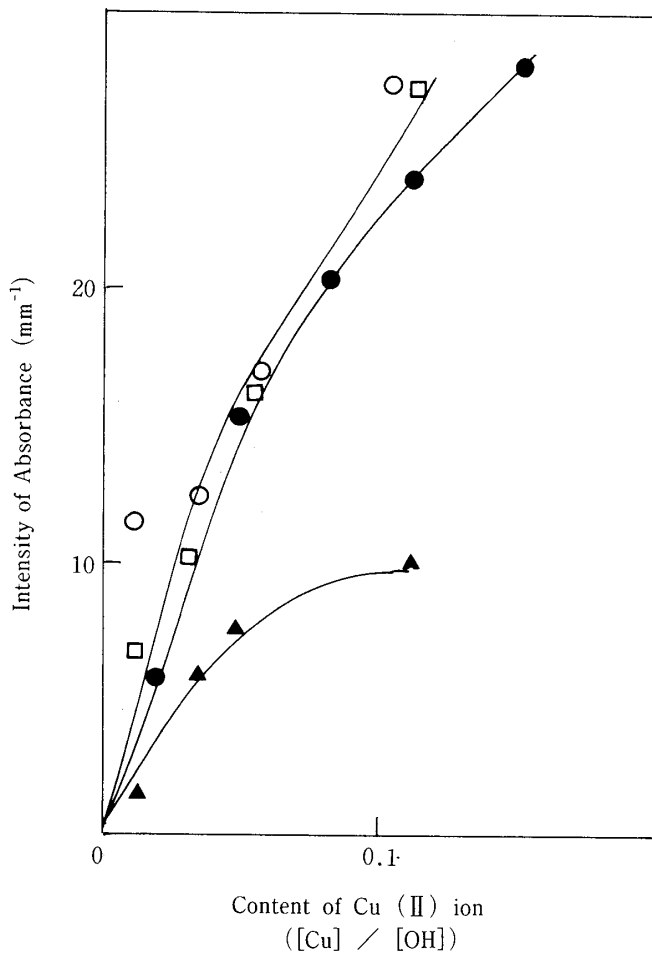


図4 各種フィルムの銅(II)イオンの含有量と吸光度の強度の関係  
● 蟻酸, ○ プロピオン酸,  
□ n-酪酸, ▲ 酸なし

$\theta = 10^\circ$ に加えて  $2\theta = 14^\circ$ と  $2\theta = 7^\circ$ 付近に別の新しいピークが現れてくる。通常、酢酸銅(II)の結晶は、銅の2量体に4個のアセテートイオンと2分子の水が配位しており、その構造は、 $a=13.10\text{A}$ ,  $b=8.56\text{A}$ ,  $c=13.88\text{A}$ ,  $\beta=116^\circ$ の単斜晶系である<sup>10)</sup>。図5に認められるどのピークも酢酸銅(II)のものとは明らかに異なっており、別の錯体構造を示している。さらに、蟻酸、乳酸を添加した場合とプロピオン酸、n-酪酸の場合とでは錯体の構造が少し異なっていることがわかる。

図6にこれらのフィルムのIR測定の結果を示した。いずれのフィルムにも  $1610$ ,  $1420$ ,  $680\text{cm}^{-1}$ 付近にカルボン酸( $-\text{COOH}$ )の特性吸収が認められ、この吸収の強度は、添加した有機酸の第1級アルキル基が大きくなると増加している。乳酸を添加したフィルムでは、第1級アルコールを示す  $1050\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収が他より大きくなっている。

した。この強度は、酸を加えないフィルムでは  $[\text{Cu}] / [\text{OH}] = 0.05$ から増加しなくなるが、有機酸の添加により銅(II)イオンの量と共に増加している。このことは、有機酸の添加により変化する錯体の形状に関連して、錯体形成が容易になることを示している。

以上のフィルムのX線回折を測定した結果を図5に示した。PVAフィルムでは  $2\theta = 19.4^\circ$ 付近に  $[101]$ 結晶面を示すピークが在り、酢酸銅(II)を混入するに従って、水素結合が切れて、PVAの結晶性が悪くなるため、このピークは小さくブロードになり、 $2\theta = 10^\circ$ 付近にPVA-銅錯体の存在を示す新しいピークが認められるようになる<sup>9)</sup>。蟻酸、乳酸を添加したフィルムでは、 $2\theta = 10\sim 12^\circ$ 付近に1つのブロードなピークが認められるが、プロピオン酸、n-酪酸の場合は、 $2$

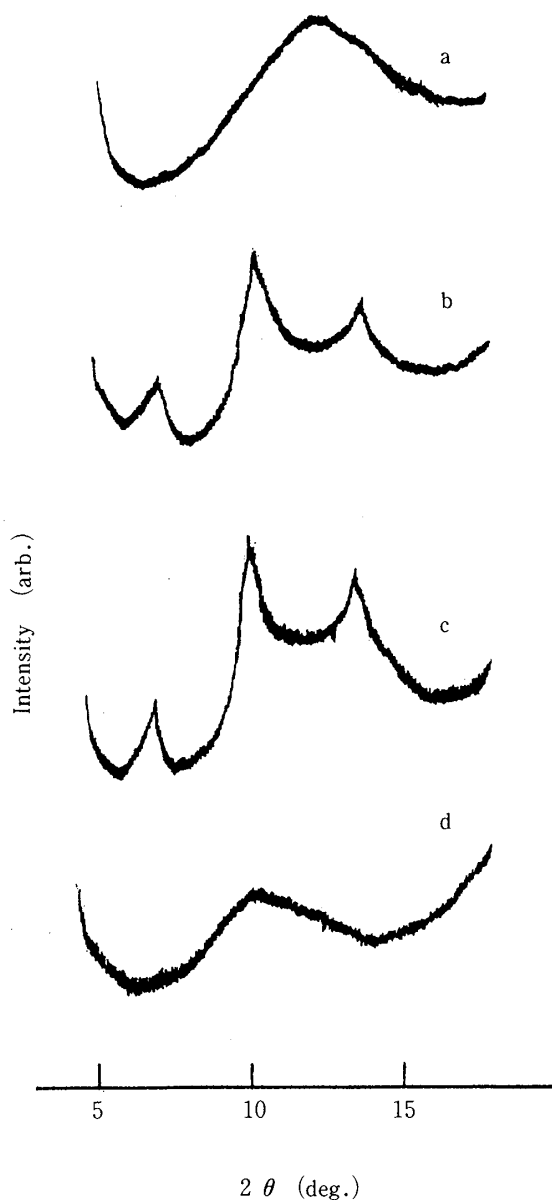


図5 各種PVA-酢酸銅(II)水溶液から成膜したフィルム(X線回折パターン) [Cu] / [OH] = 0.11; a 蟻酸, b プロピオン酸, c n-酪酸, d 乳酸

(g) をそれぞれ表している。また、n-酪酸の場合のプロトン(e)については1.66ppmのシグナルに含まれていると思われる。これらのピークの積分強度から算出した配位子を表3に示した。PVA-銅(II)錯体のさらに詳しい構造についてはESR測定による解析が必要であるが、錯体の配位子は添加した有機酸の種類によって異なることがわかる。

有機酸の添加により形成される錯体の配位子を調べるために、これらのフィルムのD<sub>2</sub>O溶液の<sup>1</sup>H NMRを測定した。乳酸を添加したフィルムでは銅(II)イオンの含有量によって錯体<sup>(A)</sup>が変化していると推測されるので、(A) [Cu] / [OH] = 0.02と(B) [Cu] / [OH] = 0.11の2種類のフィルムについて測定を行った。いずれのフィルムにもPVA(-CH<sub>2</sub><sup>b</sup>CH<sup>a</sup>OH<sup>c</sup>-)のプロトンに起因する明白なシグナルがδ = 4.85ppm(c), 4.04ppm(a), 1.66ppm(b)<sup>(11)</sup>に、また、未けん化のアセチル基(-COOCH<sub>3</sub>)のメチルプロトンを表すシグナルがδ = 2.10ppmに認められた。溶媒のHODのシグナルはδ = 4.85ppmに含まれている。これらに加えて、蟻酸の場合はδ = 0.63ppm, n-酪酸の場合はδ = 1.00ppm, フィルム(A)ではδ = 4.45, 1.48ppmに新しいピークがわずかに現れてきた。蟻酸の場合の新しいピークはformate group(HCOO-)のプロトンを, n-酪酸の場合のδ = 1.00ppmのピークはn-butylate group(CH<sub>3</sub><sup>d</sup>CH<sub>2</sub><sup>e</sup>CH<sub>2</sub>COO-)のプロトン(d)を, フィルム(A)のδ = 4.45, 1.48ppmのピークは乳酸(CH<sub>3</sub><sup>f</sup>CH<sup>g</sup>OHCOOH)のプロトン(f)

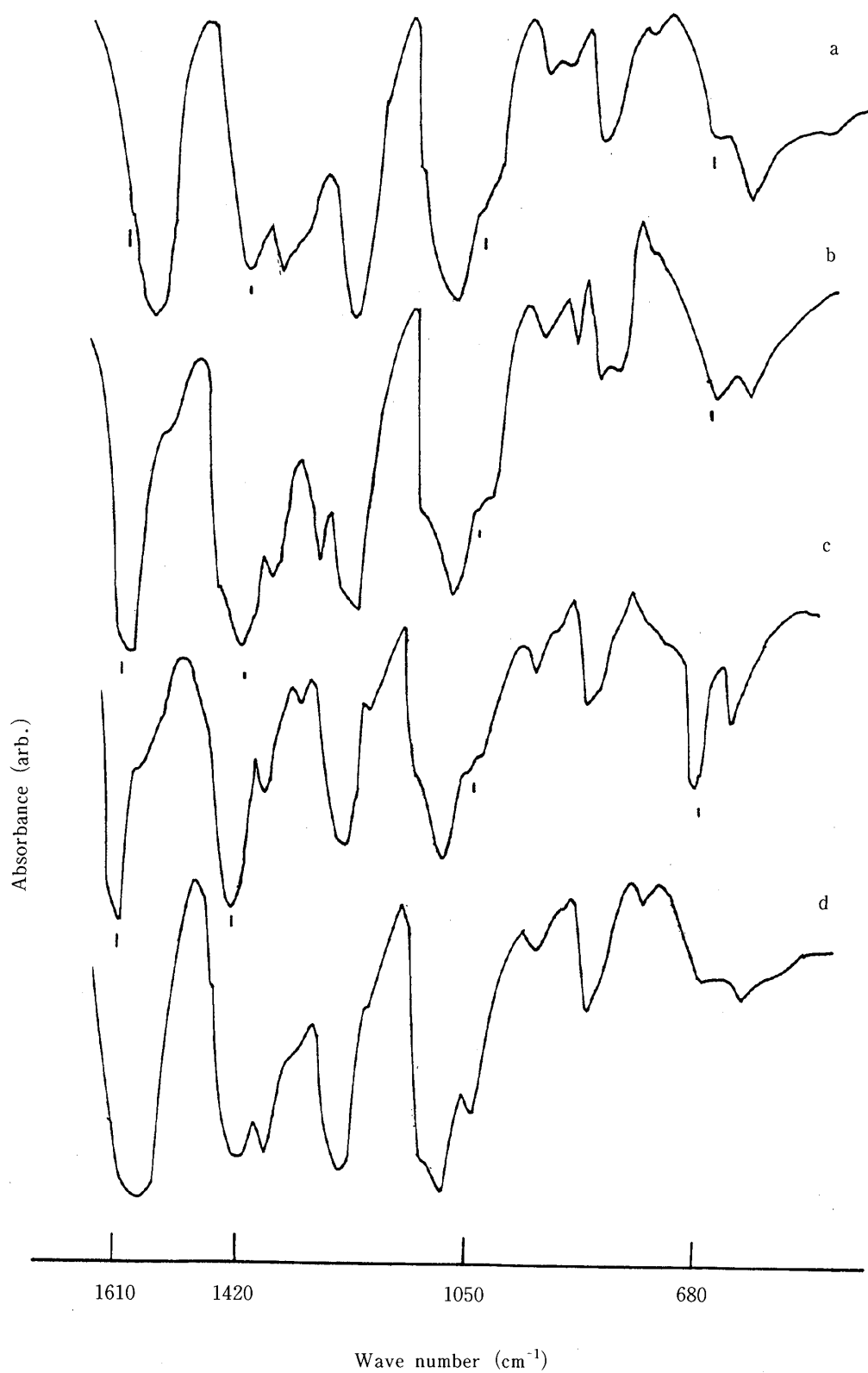


図6 各種 PVA-酢酸銅 (II) 水溶液から成膜したフィルムの IR スペクトル  
 $[\text{Cu}] / [\text{OH}] = 0.11$ ; a 蟻酸, b プロピオン酸, c n-酪酸, d 乳酸

表3 各種PVA-酢酸銅(Ⅱ)錯体の配位子 [Cu]/[OH]=0.11

film with carboxylic acid	ligand group	$\frac{[\text{ligand}]}{[\text{Cu}]}$
formic acid	acetate group	0.5
	formate group	1
propionic acid	acetate group	2
	acetate group	0.5
n-btylic acid	butylate group	0.5
	lactic acid (A)	3
(B)	acetate group	0.5

(A)  $[\text{Cu}] / [\text{OH}] = 0.02$   
(B)  $[\text{Cu}] / [\text{OH}] = 0.11$

以上の結果より、カルボン酸を添加したPVA-酢酸銅(Ⅱ)水溶液を固体フィルムにすると、カルボキシレートイオンを含む線状高分子錯体を形成することが認められた。繊維状高分子は線状ポリマーから作成することが可紡性には有利であることはよく知られており、これらの有機酸の効果は、金属塩の溶解度を上げると共に、PVA-酢酸銅(Ⅱ)水溶液の紡糸を可能にしていると考えられる。

#### 4. 結 論

抗菌性繊維の紡糸過程の基礎的研究として、PVA-酢酸銅(Ⅱ)の相互作用に与える有機酸の効果、水溶液及び固体フィルムの可視紫外吸収スペクトル、X線回折、IR、NMR測定により検討した。その結果、水溶液中では乳酸は銅(Ⅱ)イオンとキレートを形成するが、PVAと銅(Ⅱ)イオンの相互作用に与える有機酸の効果はほとんど認められなかった。この水溶液を固体フィルムにすると、酢酸はPVA-銅(Ⅱ)の錯体形成を妨げるが、他の有機酸の添加により、線状構造の錯体が形成されることがわかった。この錯体の配位子の種類は添加する有機酸に依存しており、さらに乳酸の場合には銅(Ⅱ)イオンの含有量によって配位子が変化していると推測される。

#### 謝 辞

本研究を進めるにあたり、測定機器の一部を名古屋工業大学でお借りしたことを付記し、ご教示いただいた同大学結城康夫先生、後藤共子先生、国貞秀夫先生に深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) Koyama.T., Goto.M., Hanabusa.K. and Shirai. H., Sen-i. synp. C, 1992, 74
- 2) 白井汪芳, 感性・快適性と新素材, シーエムシー, 1992, 96
- 3) Nakasima. T., Takeuchi. Y., and Muraoka. N., Sen-i. preprints, 1993, 51
- 4) Goto. T. and Sugishita. T., Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30, L997
- 5) Goto. T., Sugishita. T. and Kojima. K., Physica C, 1990, 171, 441
- 6) Goto. T. and Yamada. K., J. Appl. Polym. Sci., 1992, 44, 361



- 7) Tomita. H. and Goto. T., *Polymer*, 1993, 34, 2277
- 8) Tomita. H. and Goto. T., *J. Appl. Polym. Sci.*, to be printed
- 9) 富田寿代, 鈴鹿短大紀要, 1993, 13, 211
- 10) Kawamori. A., *J. Phys. Soc. Japan*, 1966, 21, 1096
- 11) Kenney. J. F. and Willcockson. G. W., *J. Polym. Sci. A-1.*, 1966, 4, 679