

DOI: 10.13332/j.1000-1522.20140432

载银壳聚糖的固色机理及其处理染色薄木性能的研究

张颖 于志明 张扬 唐睿琳
(北京林业大学木质材料科学与应用教育部重点实验室)

摘要:通过分析 pH 值对 CTS-Ag 与酸性染料反应产物的性能影响,揭示 CTS-Ag 的固色机理。采用不同抗菌染色工艺制备抗菌染色薄木,分析其颜色、耐水性、耐光性以及防霉抗菌性能。结果表明:CTS-Ag 与酸性染料能在酸性条件下发生酸碱中和反应,酸性越强,染料的上染率越高,固色效果越好;抗菌染色薄木与直接染色薄木之间的色差,工艺 B>工艺 C>工艺 A;抗菌染色薄木的水洗色牢度,工艺 C>工艺 A>工艺 B;工艺 A 制取的抗菌染色薄木的日晒色牢度变差,工艺 B、C 制取的抗菌染色薄木的日晒色牢度得到改善;抗菌染色薄木的抗菌防霉性能,工艺 A>工艺 C>工艺 B。

关键词:载银壳聚糖; 抗菌; 染色; 固色机理; 薄木

中图分类号:S784 文献标志码:A 文章编号:1000-1522(2015)06-0107-05

ZHANG Ying; YU Zhi-ming; ZHANG Yang; TANG Rui-lin. **Color fixation mechanism of CTS-Ag and its effect on the properties of dyed veneer.** *Journal of Beijing Forestry University* (2015)37(6) 107-111 [Ch,10 ref.] MOE Key Laboratory of Wooden Material Science and Application, Beijing Forestry University, Beijing, 100083, P. R. China.

We analyzed the effect of pH value on the properties of reaction products between CTS-Ag and acid dyes in order to optimize the processes of antibacterial dyeing veneers and reveal the color fixation mechanism of CTS-Ag. The chromatic aberration, water fastness, light fastness, and antibacterial property of antibacterial dyed veneers with various processes were measured. The results showed that: an acid-base neutralization reaction occurred between CTS-Ag and acid dyes under acid condition, and the lower pH value, the higher value of dye uptake rate and better fixing effect. Chromatic aberration value between CTS-Ag-treated antibacterial dyed veneer (ADV) and untreated ADV ranked as: ADV pretreated with CTS-Ag (Process B) > combined treated ADV (Process C) > post-treated with CTS-Ag (Process A). For water fastness, the order was Process C > Process A > Process B. However, Process A presented a poorer light fastness, while Process B and Process C improved light fastness. For antibacterial and antifungal properties, the order was Process A > Process C > Process B.

Key words CTS-Ag; antibacterial; dyeing; fixation mechanism; veneer

名贵木材不仅具有颜色亮丽、纹理美观等装饰性能,还具有调湿、调温、隔音等特性,广受人们喜爱。随着各国对天然林资源保护的重视,市场上优质、名贵的木材供应量越来越少,难以满足人们对名贵木质装饰的需求。通过对速生木材薄木进行染色和抗菌防霉处理,使之不仅具备名贵木材的装饰性能,满足人们对高档木质装饰的需求;同时克服了木

材易滋生有害细菌和发霉等缺点,扩大了木质材料的使用范围。

酸性染料水浴处理是目前最常用的木材染色工艺,但该工艺生产的染色薄木耐水性很差,且容易褪色^[1]。载银壳聚糖(以下简称 CTS-Ag)是一种环保高效的广谱抗菌剂^[2-5],不仅对木材具有良好的抗菌防霉效果^[6],而且壳聚糖(CTS)在酸性条件下带

收稿日期:2014-12-01 修回日期:2014-12-26

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD24B02)。

第一作者:张颖,博士生。主要研究方向:木材科学与技术。Email:zycc123@163.com 址:100083 北京市清华东路35号北京林业大学材料科学与工程学院。

责任作者:张扬,博士。主要研究方向:木材科学与技术。Email:bjfuzhangyang@bjfu.edu.cn 地址:同上。

本刊网址: <http://j.bjfu.edu.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

正电荷,易与阴离子酸性染料反应生产难溶于水的盐,具有固色作用^[7]。

本文通过研究 CTS-Ag 与染料的反应机理,分析反应产物的性能,揭示载银壳聚糖的固色机理;通过比较不同工艺条件下制取的抗菌染色薄木的颜色、耐水性、耐光性以及防霉抗菌性能,为制备性能优异的抗菌染色薄木提供理论依据和工艺基础。

1 材料与方法

1.1 材 料

壳聚糖(CTS,脱乙酰度为 90%,国药集团化学试剂有限公司)、硝酸银(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)、酸性大红 3R(CRA,天津市祥瑞染料有限公司)、桦木(*Betula* spp.)薄木(含水率 8%,厚度为 0.8 mm,浙江万江木业有限公司);ATCC25922 大肠杆菌(*Escherichia coli*,中国科学院理化技术研究所提供)、ATCC27217 金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*,中国科学院理化技术研究所提供)、CFCC87131 可可球二孢菌(*Botryodiplodia theobromae*,中国林科院中国林业微生物保藏管理中心提供)。

1.2 方 法

1.2.1 CTS-Ag 的制备

称取 3.0 gCTS 加入到 200 mL、0.1 mol/L 的 AgNO₃ 水溶液中,用 1 mol/L 稀 HNO₃ 调节溶液 pH 为 4,振荡使之溶解。用铝箔纸避光密封,在 50 ℃ 水浴中搅拌 2 h 后将反应液过滤,滤饼用蒸馏水淋洗多次。以 0.1 mol/L 的 HCl 检测滤液无白色沉淀出现,再将滤饼用无水乙醇洗涤 3 次,40 ℃ 下真空干燥,得到棕褐色粉末——载银壳聚糖(CTS-Ag),避光保存。

1.2.2 CTS-Ag 与染料的共混产物及性能研究

以乙酸为 pH 值调节剂,以蒸馏水为溶剂,将 CTS-Ag(0.25 g)在 pH 值为 7、4、1 的条件下与酸性染料按质量比 1:1 配置混合溶液(25 g),静置 2 h,分别收集上清液和沉淀物,稀释上清液至 100 g,采用紫外可见光谱仪测定染料的上染率,对上清液用 HCl 滴定看是否有白色沉淀生产。将沉淀物分别溶于 HCl、乙酸、NaOH、乙醇等,观察现象。

将酸性大红 3R(最大吸收波长为 534 nm)分别配制成质量分数 0.003% ~ 0.007% 的溶液,利用 UV-1800A 紫外可见光谱仪测其吸光度,求出一元线性回归方程,得到染液质量分数与吸光度关系的标准曲线。

薄木染色后,用蒸馏水冲洗木材表面,将染色后的残液用烧杯收集起来,移取 1 mL 并用蒸馏水稀释

100 倍,测其吸光度,带入标准曲线中求残液中染料的质量。由式(1)求出染料的上染率。

$$\text{上染率} = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为染料的投入质量, m_1 为残液中染料的质量。

1.2.3 抗菌染色薄木的制备工艺

薄木树种、厚度、含水率、CTS-Ag 涂刷量、染色时间和温度都会影响抗菌染色薄木的性能,综合考虑前人的研究成果^[7,9]、生产实际和试验条件,本文制备抗菌染色薄木的工艺有以下 3 种:

工艺 A——CTS-Ag 后处理流程:桦木薄木—控制含水率—染色处理—水洗浮色—单板干燥—颜色测定—CTS-Ag 涂刷—性能检测。

将 50 mm × 50 mm × 0.8 mm 的薄木浸泡于质量分数为 1% 的染液中 2 h,控制染液温度为 80 ℃,染液的 pH 值为 4。染色后将薄木取出,用蒸馏水冲洗掉浮色,并干燥至含水率为 8%。在染色后在薄木表面均匀涂刷质量分别为 100 g/m² 的 CTS-Ag 染液(1%),再次于干燥箱 50 ℃ 条件下将单板干燥至含水率为 12%。

2) 工艺 B——CTS-Ag 前处理流程:桦木薄木—控制含水率—CTS-Ag 涂刷—水洗浮色—单板干燥—颜色检测—染色处理—性能检测。

在 50 mm × 50 mm × 0.8 mm 的薄木表面均匀涂刷 100 g/m² 的 CTS-Ag 溶液(1%),在干燥箱 50 ℃ 条件下将单板干燥至含水率为 12%,再将干燥好的薄木浸泡于质量分数为 1% 的染液 2 h,控制染液温度为 80 ℃,染液的 pH 值为 4。用蒸馏水洗掉浮色,再次干燥至含水率 12%。

3) 工艺 C——混合处理流程:桦木薄木—控制含水率—染色处理—水洗浮色—单板干燥—CTS-Ag 涂刷—染液 pH 调节—染色处理—干燥—水洗浮色—性能检测。

先将薄木按照工艺 A 进行处理,再将工艺 A 中的残液调节至 pH = 7,对干燥的薄木再次染色 30 min,然后干燥至 12% 的含水率,待用。

1.2.4 抗菌染色薄木的性能检测

用 DF110 光谱光度仪测试染色薄木的亮度(L)、红绿轴色品指数(a)、黄蓝轴色品指数(b)及与直接染色薄木的色差(ΔE)。

将染色薄木放入 80 ℃ 水中浸泡 1 h 进行水洗处理,再干燥至含水率为 12%;将染色薄木放入日晒气候试验箱中照射 2 h 进行日晒处理,取出试件在室内放置 1 d^[9];用 DF110 光谱光度仪测定水洗和日晒处理前后薄木的色差(ΔE),用色差评价色牢度。

按照日本工业标准 JISZ2801—2010^[8]测定抗菌染色薄木的抗菌活性及抗菌率。由于金黄色葡萄球菌和大肠杆菌为最常见的阳性和阴性致病菌,故研究采用金黄色葡萄球菌和大肠杆菌为研究对象。按照 GB/T18261—2000 测定抗菌染色薄木对可可球二孢菌的抑制率及防治效力。

2 结果与分析

2.1 CTS-Ag 的固色机理研究

在中性(pH = 7)和酸性(pH = 4、1)条件下,CTS-Ag 都可以与酸性染料反应生成红色沉淀物,但在酸性条件下生成的沉淀物颜色深于中性条件、上清液的颜色浅于中性条件;将上清液用盐酸滴定,未发现白色沉淀,说明上清液中无银离子存在,银离子都存在于沉淀物中。

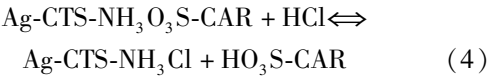
由图 1 可以看出:pH 值升高,染料的上染率降低。这是由于在酸性条件下,CTS-Ag 与酸性染料发生了化学反应(式(2)(3)),生成强酸弱碱盐沉淀^[7];酸性越强,H⁺越多,反应越剧烈;而在中性条件下,反应很难进行,染料与壳聚糖仅是物理吸附。

表 1 酸、碱及有机溶剂处理 CTS-Ag 与染料反应产物的结果

Tab. 1 Results of reaction product of Cochineal Red A and CTS-Ag with acids, bases and organic reagents

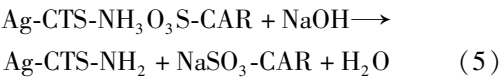
产物 Product	溶剂 Solvent					
	水	盐	乙酸	氢氧化钠	氨水	乙醇
	Water	Hydrochloric acid	Acetic acid	Sodium hydroxide	Ammonium hydroxide	Ethyl alcohol
上清液 Supernatant	无色 Colorless	橙色 Orange	无色 Colorless	红色 Red	橙色 Orange	橙色 Orange
沉淀 Sediment	红色 Red	红色 Red	红色 Red	棕褐色 Brown	棕褐色 Brown	棕褐色 Brown

2) 盐酸属强酸,与酸性条件下染料分子中的一SO₃H 酸性接近,所以与胺盐的反应为可逆反应(式(4)),只能略使沉淀物褪色。



3) 乙酸属弱酸,酸性比染料分子中的一SO₃H 弱,所以不能破坏胺盐,也就不能使沉淀物褪色。

4) NaOH 属于强碱,会破坏—NH₂与酸性染料结合形成的盐(式(5)),从而使沉淀物褪色^[7]。

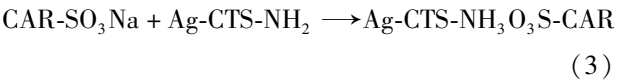


5) 氨水虽属弱碱,但碱性比 CTS-Ag 强,所以也会发生类似式(5)的反应,但由于其碱性比氢氧化钠弱,所以在相同条件下不能使沉淀物完全褪色。

6) 有机溶剂乙醇能使沉淀物轻微褪色,是因为酸性染料在水中溶解度较小,而在有机溶剂中溶解度较大,从而使未上染而又未被水洗掉的染料脱落。



式中:CAR-SO₃Na 为酸性大红 3R 染料。



式中:Ag-CTS-NH₂为载银壳聚糖。

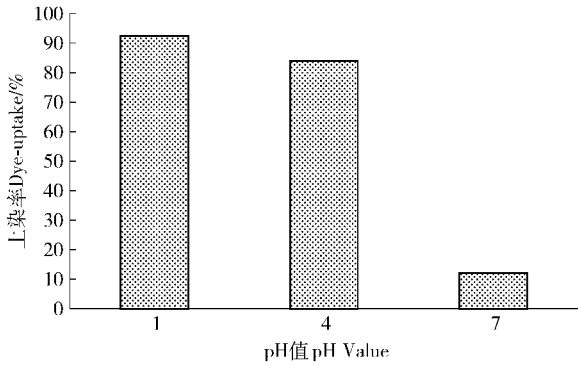


图 1 不同 pH 值时 CTS-Ag 对染料上染率的影响

Fig. 1 Effect of CTS-Ag on dye-uptake rate at different pH values

由表 1 可知:1) CTS-Ag 与酸性染料分子间通过离子键结合,形成的胺盐在水中不溶解,水不能使沉淀物褪色。

2.2 不同处理工艺对抗菌染色薄木颜色的影响

由图 2 可以看出:与直接进行染色而未进行 CTS-Ag 处理得到的染色薄木相比较,工艺 B 制取的抗菌染色薄木色差最大,工艺 C 其次,工艺 A 无色差。

工艺 A 使得染色后的抗菌染色薄木形成连续的 CTS-Ag 薄膜,它对薄木的 L 值影响较小,但红棕色的 CTS-Ag 使得薄木 a、b 值上升。

工艺 B 使得薄木表面形成连续的 CTS-Ag 薄膜,在染色过程中阻碍了染料进入薄木,使得染料的上染率降低(如图 3),从而造成染色后薄木的 a、b 值均存在较大程度的下降^[9];由于采用 CTS-Ag 前处理,染料附着在载银壳聚糖表面,染色薄木表面相对较为粗糙,使得染色薄木的 L 值降低。

工艺 C 前期,薄木均匀上染,当染料达到染色平衡后,薄木表面的 CTS-Ag 在酸性条件下未配位氨基形成正电荷(NH₃⁺),使得 CTS-Ag 一方面与带负电荷的木材纤维素相吸附,减弱木材表面所带的

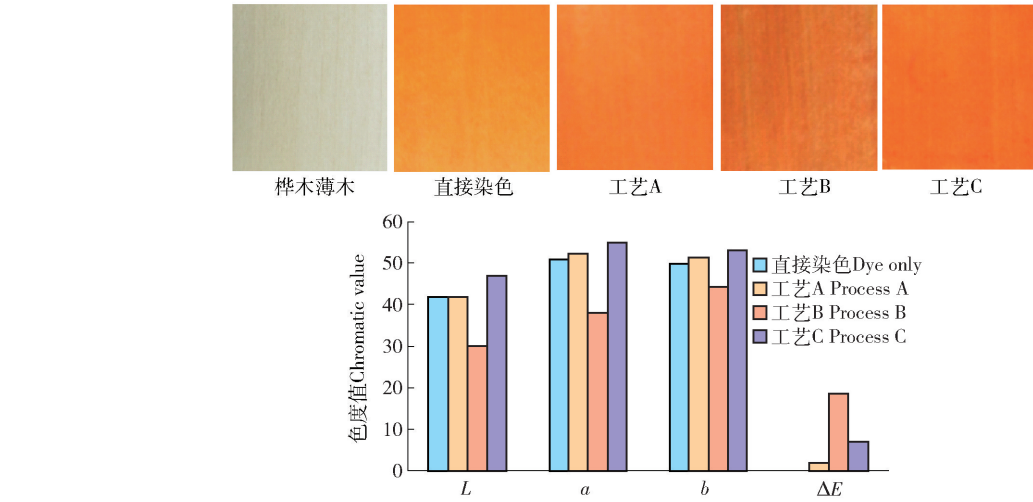


图 2 不同工艺对抗菌染色薄木颜色的影响

Fig. 2 Effect of different treatments on the color of antibacterial dyed veneer

负电荷,破坏染色平衡,促进染料的上染;另一方面,附着于木材表面的 CTS-Ag 中 NH_2 与酸性染料中磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 反应形成磺酸盐,促进染液的吸收。因此,与直接染色的工艺比较,工艺 C 使得染色薄木的上染率上升(如图 3), L 、 a 、 b 值均上升。

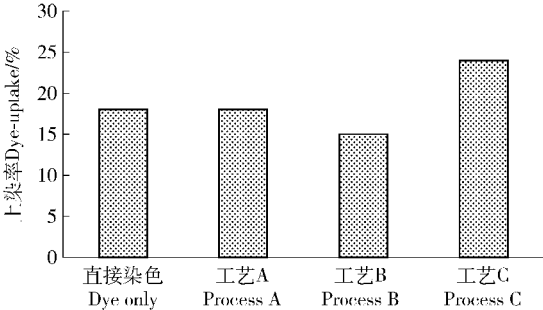


图 3 不同工艺对染料上染率的影响

Fig. 3 Effect of different treatments on the dye-uptake rate

由图 4 可以看出:不同工艺对染色薄木的水洗色牢度影响十分显著。经 CTS-Ag 处理后的抗菌染色薄木的水洗色牢度均有不同程度的改善,工艺 C > 工艺 A > 工艺 B;与未经 CTS-Ag 处理的染色薄木相比,工艺 A 制取的抗菌染色薄木的日晒色牢度变差,工艺 B、C 制取的抗菌染色薄木的日晒色牢度得到改善。

工艺 A 使得抗菌染色薄木表面形成壳聚糖薄膜,阻碍染料在水洗时从薄木中渗透出,因此水洗色牢度提高;但 CTS-Ag 存在于抗菌染色薄木表面,未被染料包裹,日晒过程中部分 Ag^+ 生成单质银或氧化银而呈黑色,所以抗菌染色薄木的日晒色牢度降低。工艺 B 在酸性条件下,CTS-Ag 部分溶解于染液中,形不成连续的薄膜,使得抗菌染色薄木在水洗过程中相对容易溶解于水中,水洗色牢度较差;但因 CTS-Ag 基本上被染料所覆盖,所以抗菌染色薄木的

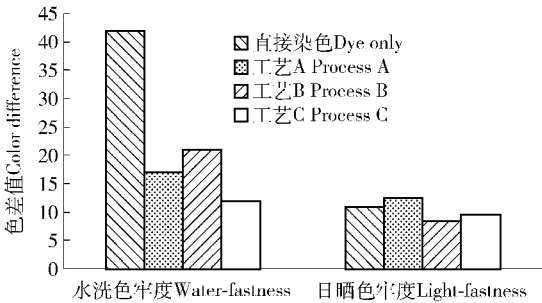


图 4 不同工艺对抗菌染色薄木色牢度的影响

Fig. 4 Effect of different treatments on color fastness of antibacterial dyed veneer

日晒色牢度较高。工艺 C 在抗菌染色薄木的表面形成连续的薄膜,薄膜中的染料与 CTS-Ag 形成不溶于水的磺酸盐,磺酸盐包裹住 Ag^+ 和染料,因此抗菌染色薄木的水洗和日晒色牢度都较高。

2.3 工艺对抗菌染色薄木抗菌防霉性的影响

由表 2 可知:各抗菌染色薄木均具备较强的抗菌防霉性能,工艺 A 的抗菌防霉性能最佳,其次是工艺 C,工艺 B 最差。工艺 A 中 CTS-Ag 未被染料覆盖,且在处理过程中未流失,因此抗菌防霉效果最佳;工艺 B 中 CTS-Ag 被染料覆盖,且在染色过程中 CTS-Ag 部分溶解到染液中,因此抗菌防霉效果最差;工艺 C 中部分附着在表面的 CTS-Ag 被染料覆盖住,且 CTS-Ag 中银离子含量下降,游离氨基减少,抗菌防霉效果相对减弱。

3 结 论

1) CTS-Ag 与酸性染料能在酸性条件下发生酸碱中和反应,生成难溶于水、酸、弱碱以及有机溶剂的磺酸盐;酸性越强,CTS-Ag 与酸性染料反应越激烈,酸性染料的上染率越高,固色效果越好。

表 2 不同工艺对抗菌染色薄木抗菌效果的影响

Tab.2 Effect of different treatments on the antibacterial properties of antibacterial dyed veneer

工艺 Process	大肠杆菌 <i>Escherichia coli</i>		金色葡萄球菌 <i>Staphylococcus aureus</i>		可可球二孢菌 <i>Botryodiplodia theobromae</i>	
	抗菌活性	抗菌率	抗菌活性	抗菌率	抑制率	防治效力
	Antimicrobial activity	Antibacterial rate	Antimicrobial activity	Antibacterial rate	Inhibition rate	Prevention efficiency
A	>5.8	>99%	>4.8	>99%	82%	0.66
B	1.4	96%	1.1	92%	48%	0.33
C	>5.8	>99%	>4.8	>99%	77%	0.66

2) 与直接进行染色的染色薄木相比,工艺 B 制取的抗菌染色薄木色差最大,工艺 C 其次,工艺 A 无色差。

3) 与直接进行染色的染色薄木相比,经 CTS-Ag 处理后的抗菌染色薄木的水洗色牢度均有不同程度的改善,工艺 C>工艺 A>工艺 B;工艺 A 制取的抗菌染色薄木的日晒色牢度变差,工艺 B、C 制取的抗菌染色薄木的日晒色牢度得到改善。

4) 工艺 A 制取的抗菌染色薄木的抗菌防霉性能最佳,工艺 C 其次,工艺 B 最差。

参 考 文 献

[1] 李红,于志明. 染料与木材结合机理的研究[J]. 北京林业大学学报,2005,27(4):78-81.
LI H, YU Z M. Combinative mechanism between dyestuff and wood [J]. Journal of Beijing Forestry University,2005,27(4):78-81.

[2] 唐艳军,刘晓峰,夏军. TiO₂/壳聚糖纳米复合涂料制备及其在抗菌纸中的应用[J]. 功能材料,2012,43(17):2416-2420.
TANG Y J, LIU X F, XIA J, et al. Preparation of TiO₂/ chitosan nanocomposited coatings and its application in antibacterial coated paper[J]. Journal of Functional Materials,2012,43(17):2416-2420.

[3] KUMAR M N V, MUZZARELLI R A A, MUZZARELLI C, et al. Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives[J]. Chemical Reviews,2004,10(4):61-68.

[4] 吕勇,宋词,戴磊,等. 壳聚糖氧化改性及还原稳定纳米银研究[J]. 功能材料,2014,45(6):92-96.
LÜ Y, SONG C, DAI L, et al. Preparation of oxidized chitosan and its application in synthesis and stabilization of silver nanoparticles [J]. Journal of Functional Materials,2014,45(6):92-96.

[5] 高敏杰,王志强,孙磊,等. 壳聚糖修饰银纳米颗粒的制备及抗菌性能研究[J]. 功能材料,2012,43(8):1038-1041.
GAO M J, WANG Z Q, SUN L, et al. Preparation and antibacterial properties of chitosan modified silver nanoparticles [J]. Journal of Functional Materials,2012,43(8):1038-1041.

[6] 牛梅,戴晋明,侯文生,等. 载银壳聚糖复合物的结构及其抗菌性能研究[J]. 功能导报 B,2011,25(5):12-18.
NIU M, DAI J M, HOU W S, et al. Study on the structure and antibacterial activity of Ag-loading chitosan composites [J]. Materials Review B,2011,25(5):15-18.

[7] 段新芳,孙芳利,朱玮,等. 壳聚糖处理对木材染色的助染效果及其机理的研究[J]. 林业科学,2003,39(6):126-130.
DUAN X F, SUN F L, ZHU W, et al. Effects of wood dyeing pretreated with chitosan and its mechanism for color improvement by chitosan[J]. Scientia Silvae Sinicae,2003,39(6):126-130.

[8] JISZ 2801—2010 Antimicrobial products-test for antimicrobial activity and efficiency [S]. Tokyo: Japanese Standards Association, 2010.

[9] GB/T18261—2000 防霉剂防治木材霉菌及蓝变菌的试验方法[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
GB/T18261—2000 Testing methods for anti-mould chemicals in controlling mould and blue stain fungi on wood [S]. Beijing: Standards Press of China, 2000.

[10] 顾继友,孟黎鹏,韦双颖,等. 壳聚糖后处理染色单板的耐水和耐光颜色稳定性[J]. 东北林业大学学报,2007,35(10):26-27.
GU J Y, MENG L P, WEI S Y, et al. Color fastness of the dyed veneer treated by chitosan [J]. Journal of Northeast Forestry University,2007,35(10):26-27.

(责任编辑 李文军
责任编辑委 王 正)