木材防腐剂壳聚糖金属配位聚合物合成条件的优化*

李家宁[1],段新芳[2],王新爱[3],冯德君[1],郭康权[1]
(1 西北农林科技大学 机械与电子工程学院,陕西 杨凌 712100; 2 中国林业科学研究院 木材工业研究所,
北京 100091;3 仲恺农业技术学院 化学与化工系 广东 广州 510225)

[摘 要] 采用铜盐($CuCl_2$)和锌盐($ZnCl_2$)与壳聚糖反应,生成壳聚糖金属配合物。通过正交试验研究了壳聚糖的脱乙酰度、壳聚糖与金属盐的质量分数比、络合时间、反应温度 4 个因素对合成两种配合物金属离子质量分数的影响。极差分析表明,各因素对试验结果影响的大小顺序为:壳聚糖的脱乙酰度 > 壳聚糖与金属盐的质量分数比 > 络合时间 > 反应温度;得出壳聚糖金属铜配合物的合成条件为:壳聚糖的脱乙酰度 85 %～90 %,络合时间 2 h、氯化铜与壳聚糖的质量分数比为 1.2 ∶1,反应温度为 45 ℃;壳聚糖金属锌配合物的合成条件为:壳聚糖的脱乙酰度 85 %～90 %,络合时间 5 h、氯化锌与壳聚糖的质量分数比为 1.4 ∶1,反应温度为 55 ℃。壳聚糖铜、锌配合物合成条件的优化为木材防腐剂的制备提供了新的思路。

[关键词] 壳聚糖金属配合物;木材防腐剂;正交试验;合成条件优化
[中图分类号] S782.33 [文献标识码] A [文章编号] 1671-9387(2007)05-0231-04

Optimum conditions for synthesis of chitosan Metal complex (CMC) as new potential wood preservative

LI Jia-ning[1], DUAN Xin-fang[2], WANG Xin-ai[3], FENG De-jun[1], GUO Kang-quan[1]
(1 *College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A & F University, Yangling, shaanxi* 712100 *China;*
2 *Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry Beijing* 100091, *China;*3 *Department of Chemistry & Chemical Engineering, Zhongkai Agrotechnical College, Guangzhou, Guangdong* 510225, *China*)

Abstract: In this experiment, chitosan metal complex was synthesized by using chitosan and $CuCl_2$/$ZnCl_2$. The effects on the synthesis of chitosan metal complex were in the order of deacetylated > ratio of copper/chitosan *(m/m)* > time > temperature. The optimum conditions of synthesis by using chitosan copper complex (CCC) orthogonal experiment were: 85 % - 90 % level of N-acetylation, 1.2 ∶1 *(m/m)* ratio of copper / chitosan, 2 hour, 45 ℃; the optimum conditions of synthesis chitosan zinc complex (CZC) were: 85 % - 90 % level of N-acetylation, 1.4 ∶1 *(m/m)* ratio of zinc / chitosan, 5-hour, 55 ℃. Results above showed that the establishment of the optimum conditions for synthesis of chitosan metal complex could provide a new way for producing environment-friendly wood preservatives.

Key words: chitosan metal complex; wood preservative; orthogonal experiment; optimum conditions

木材防腐是延长木材寿命、节约木材资源的重要措施。随着人们环境保护意识的不断增强,使用铜铬砷(CCA)等国际公认的防腐效果较佳、应用广泛的水溶性木材防腐剂的环境压力越来越大,迫切需要寻找能替代 CCA 的环保、低毒新型木材防腐剂[1]。壳聚糖(Chitosan, CTS)是来源于自然界且产量仅次于纤维素的第二大类可再生天然高分子材料——甲壳素的一种衍生物,其具多种特殊功能。

* [收稿日期] 2006-04-13
[基金项目] 国家自然科学基金项目"壳聚糖金属配合物的合成及其木、竹材防腐防霉机理的研究"(30170750)
[作者简介] 李家宁(1978 -),男,陕西周至人,助教,在职博士,主要从事木材防腐及木材生物技术研究。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

壳聚糖金属配位聚合物(Chitosan metal complex, CMC),简称壳聚糖金属配合物,是壳聚糖分子中的 - NH、- OH 等基团与金属离子(Cu^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{3+}、Cr^{3+})发生螯合反应,而形成的一种新型有机高分子聚合物,也称为壳聚糖金属盐[2]。这种产物目前研究广泛,主要用于人工模拟酶、催化剂和功能材料研制等。小林智纪等[3]用壳聚糖金属配合物对日本柳杉进行了木材防腐性试验,结果表明,其防腐性能优于相应的金属盐;段新芳等[4]采用壳聚糖铜配合物(Chitosan copper complex, CCC)和壳聚糖锌配合物(Chitosan zinc complex, CZC)分别处理马尾松和毛白杨边材,木材防腐试验结果表明,CZC 对褐腐菌棉腐卧孔菌(*Poria placenta*)的防腐性能优良,防腐效果与铜铬砷(CCA)的防腐效果接近;孙芳利等[5]发现,壳聚糖金属配合物对木材和竹材均具有很好的防霉效果。日本学者和我国学者的上述研究均表明,CMC 有望成为替代含有致癌物质铬、砷等防腐剂的新型木材保护剂。但目前有关 CMC 木材防腐剂合成条件的研究尚不多见,仅小林智纪等[6]对 CMC 应用于木材防腐的合成条件进行了初步研究,采用单因素试验考察了金属盐的质量分数、络合时间对配合物中金属离子质量分数的影响,迄今未见其合成条件优化的研究报道。为此,本试验采用正交试验,以壳聚糖金属配合物中金属离子的质量分数为指标,选用铜盐和锌盐与壳聚糖进行化学反应,通过极差分析,研究不同脱乙酰度的壳聚糖、金属盐与壳聚糖质量分数比、络合时间、反应温度对配合物中金属离子质量分数的影响,探讨 CCC 和 CZC 木材防腐剂合成的最佳工艺条件,以期为新型木材防腐剂的生产提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试 剂 壳聚糖(CTS)(西安蓝馨公司出品,脱乙酰度在 80 %以上);$CuCl_2 \cdot 2H_2O$(北京试剂厂产品,分析纯);$ZnCl_2$(天津试剂厂产品,分析纯);$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$(西安试剂厂产品,分析纯);蒸馏水;铜铬砷(CCA)自配。

1.1.2 仪器设备 原子吸收分光光度计(AAS)、恒速搅拌器、恒温水浴锅、FA1104 电子天平、真空干燥器、低速离心机、恒温水浴锅。

1.2 试验方法

1.2.1 正交试验水平因素的选取 对于 CMC 木材防腐剂,配合物中金属离子是杀菌防虫的有效成分,因此需要提高配合物中金属离子的质量分数。反应按下式进行[7]:

$$Chit - NH_2 + H_3O^+ \rightarrow Chit - NH_3^+ + H_2O,$$

$$Chit - NH_2 + Mn^+ \rightarrow (Complex)\ n^+,$$

$$Chit - NH_3^+ + Mn^+ + H_2O \rightarrow (Complex)\ n^+ + H_3O^+。$$

影响壳聚糖与金属离子形成配合物的因素很多,如壳聚糖的脱乙酰度、金属盐的质量分数、络合时间、反应温度、pH 值及搅拌方式等[8]。本研究采用 4 因素 4 水平分别对壳聚糖与 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$、$ZnCl_2$ 的配位反应进行正交试验,进一步确定 CMC 木材防腐剂的最佳合成工艺条件。各因素水平见表 1。

表 1 壳聚糖金属配合物(CMC)合成试验因素水平表

Table 1 Experiment factors and levels of chitosan metal complex(CMC)

水平 Level	因素 Factor A 脱乙酰度/ % Degree of deacetylation of chitosan	B 反应时间/ h Reaction time	C $CuCl_2 \cdot 2H_2O$/ CTS Weight ratio of $CuCl_2$ and chitosan	C $ZnCl_2$/ CTS Weight ratio of $ZnCl_2$ and chitosan	D 反应温度/ ℃ Reaction temperature
1	80～85	2	0.6 ∶1	0.8 ∶1	40
2	85～90	3	0.8 ∶1	1.0 ∶1	45
3	90～95	4	1.0 ∶1	1.2 ∶1	50
4	>95	5	1.2 ∶1	1.4 ∶1	55

1.2.2 壳聚糖金属配合物的合成 按照表 1 设定的条件,在 150 mL 蒸馏水中分别加入不同处理的金属盐及壳聚糖,水浴加热,300～400 r/ min 离心 3 min,搅拌。反应后静置,弃上清液,4 000 r/ min 离心 3 min,用大量蒸馏水反复洗涤至上清液无色,(60 ±2) ℃真空干燥至恒重。采用原子吸收光谱测定壳聚糖金属配合物中金属离子的质量分数。

2 结果与分析

2.1 最优合成条件优化

合成 CMC 的正交试验结果见表 2。极差反映了各因素水平改变对试验指标的影响,极差越大,说

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

明因素水平改变时对试验指标的影响越大,由于极差最大的因素水平的改变对试验指标影响最大,因此该因素即为主要因素。由 CMC 中金属离子质量分数的极差分析结果(表 3)可知,本次试验所选择 4 个因素对反应结果的影响大小依次表现为:壳聚糖的脱乙酰度 > 金属盐与壳聚糖的质量分数比 > 络合时间 > 反应温度。在此范围内,对于 CCC 而言,组合 $A_2C_4B_1D_2$ 结果最好,即壳聚糖的脱乙酰度为 85 %～90 %,络合时间 2 h,氯化铜与壳聚糖的质量分数比为 1.2 ∶1,反应温度为 45 ℃;对于 CZC 以组合 $A_2C_4B_4D_4$ 的结果最好,即壳聚糖的脱乙酰度为 85 %～90 %,络合时间 5 h,氯化锌与壳聚糖的质量分数比为 1.4 ∶1,反应温度为 55 ℃。按选定的最佳工艺条件进行验证试验,平行试验 3 次,CCC 和 CZC 中金属离子质量分数的平均值分别达到 10.90 %和 11.78 %,与试验结果一致。

表 2　CCC、CZC 合成的正交试验结果

Table 2　Results of the orthogonal test about chitosan copper complex(CCC) and chitosan zinc complex(CZC)

试验号 Experiment No.	脱乙酰度/ % Degree of deacetylation of chitosan	反应时间/ h Reaction time	金属盐与壳聚糖的质量分数比/ CTS Weight ratio of metal and chitosan	反应温度/ ℃ Reaction temperature	CCC 中 Cu^{2+} 的质量分数/ %Copper ion mass fraction in the CCC	CZC 中 Zn^{2+} 的质量分数/ %Zinc ion mass fraction in the CZC
1	80～85	2	0.6∶1	40	9.46	10.52
2	80～85	3	0.8∶1	45	9.60	10.05
3	80～85	4	1.0∶1	50	10.26	10.94
4	80～85	5	1.2∶1	55	10.85	11.02
5	85～90	2	0.8∶1	50	10.20	9.36
6	85～90	3	0.6∶1	55	9.89	9.90
7	85～90	4	1.2∶1	40	10.60	11.78
8	85～90	5	1.0∶1	45	10.42	11.66
9	90～95	2	1.0∶1	55	10.10	9.46
10	90～95	3	1.2∶1	50	9.06	9.92
11	90～95	4	0.6∶1	45	9.39	8.47
12	90～95	5	0.8∶1	40	8.00	8.50
13	> 95	2	1.2∶1	45	9.39	9.55
14	> 95	3	1.0∶1	40	8.79	8.74
15	> 95	4	0.8∶1	55	7.82	9.73
16	> 95	5	0.6∶1	50	7.52	9.72

表 3　CCC 和 CZC 正交试验极差分析

Table 3　Range analysis of the orthogonal test results about CCC and CZC

水平 Lever	CCC				CZC			
	A 脱乙酰度/ % Degree of deacetylation of chitosan	B 反应时间/ h Reaction time	C $CuCl_2$/ CTS Weight ratio of $CuCl_2$ and chitosan	D 反应温度/ ℃ Reaction temperature	A 脱乙酰度/ % Degree of deacetylation of chitosan	B 反应时间/ h Reaction time	C $ZnCl_2$/ CTS Weight ratio of $ZnCl_2$and chitosan	D 反应温度/ ℃ Reaction temperature
K_1	10.04	9.79	9.07	9.21	10.63	9.72	9.61	9.89
K_2	10.28	9.35	8.91	9.70	10.68	9.65	9.41	9.93
K_3	9.14	9.52	9.89	9.26	9.09	10.23	10.20	9.99
K_4	8.38	9.20	9.98	9.67	9.44	10.23	10.57	10.03
R	1.90	0.59	1.07	0.49	1.59	0.58	1.16	0.14
影响 Effect	A > C > B > D				A > C > B > D			
结果 Result	$A_2C_4B_1D_2$				$A_2C_4B_4D_4$			

2.2　影响因素分析

由极差分析结果(表 3)可知,壳聚糖的脱乙酰度对配合物中金属离子质量分数的影响最大。壳聚糖的脱乙酰度是氨基葡萄糖链节占总链节的百分数,一般认为,- NH 是影响配位的重要因素,壳聚糖对金属离子的吸附量随脱乙酰度的增加而提高[7]。但本次试验发现,脱乙酰度在 80 %以上时,最大吸附量并不随脱乙酰度的提高而增大,而是出现在 85 %～90 %附近,这可能是由于壳聚糖的脱乙酰度增大后,金属离子与壳聚糖的氨基和羟基形成不同结构的配合物,这些不同配合物的稳定性不同导致了其吸附量的差异[8]。

壳聚糖与金属盐的质量分数比对合成效果影响较大。正交试验结果显示,壳聚糖金属配合物中金

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

属离子的质量分数随金属盐质量分数的增加而上升,但达到一定的质量分数比后,继续增加溶液浓度,金属离子的质量分数基本不变,说明此时已经达到配位反应的极限。极差分析表明,反应温度和络合时间对金属离子的质量分数影响不大。

合成的壳聚糖金属配位聚合物 CCC 为蓝绿色,CZC 为白色,且均难溶于水及常见的乙醇、丙酮等有机溶剂,但可溶于乙酸溶液和稀盐酸溶液。

3 结 论

采用铜盐($CuCl_2$)和锌盐($ZnCl_2$)与壳聚糖反应,制备了壳聚糖金属配合物。通过正交试验和极差分析研究了壳聚糖的脱乙酰度、壳聚糖与金属盐的质量分数比、络合时间、反应温度 4 个因素对合成两种配合物金属离子质量分数的影响。并优化了制备 CMC 木材防腐剂的适宜工艺条件,合成的壳聚糖金属配位聚合物的金属离子质量分数分别为 10.90 %和 11.78 %。

[参考文献]

[1] 蒋明亮,费本华. 木材防腐的现状及研究开发方向[J]. 世界林业研究,2002,15(3):44-48.

[2] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京:化学工业出版社,2001:177-179.

[3] 小林智纪,古川郁夫. キトサン金属盐の木材防腐效力[J]. 防菌防尘志,1995,23(6):15-20.

[4] 段新芳,孙芳利,朱 玮,等. 壳聚糖金属配合物的防腐性能[J]. 林业科学,2004,40(6):138-143.

[5] 孙芳利,段新芳,毛胜凤,等. CMC 系列防霉剂抑菌效果研究[J]. 林产工业,2004,31(4):14-16.

[6] 小林智纪,古川郁夫. キトサン金属盐の最適生成条件と木材への固着性[J]. 防菌防尘志,1995,23(5):20-25.

[7] Rhazi M,Desbrieres J,Tolaimate A,et al. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers[J]. Polymer,2002,43:1267-1276.

[8] 王爱勤,张平余,俞贤达. 甲壳胺与铜(Ⅱ)、镍(Ⅱ)、锌(Ⅱ)配合物的合成及性质[J]. 化学通报,1999,62(8):32-35.

(上接第 230 页)

[4] 张明君,弭洪涛. 电力系统微机保护[M]. 北京:冶金工业出版社,2002:24-45.

[5] 曹宇亚,申忠如,任稳柱. 介质损耗带电检测数字化处理方法的研究[J]. 高压电器,2000,36(3):17-19.

[6] 张伏生,耿中行,葛耀中. 电力系统谐波分析的高精 FFT 算法[J]. 中国电机工程学报,1999,19(3):63-66.

[7] 贺景亮,关根志,王洪新. 绝缘在线监测中若干问题的探讨[J]. 高电压技术,1998,24(3):38-40.

[8] 左自强,徐 阳,曹晓珑,等. 计算电容型设备介质损耗因数的相关函数法的改进[J]. 电网技术,2004,28(18):53-57.

[9] Jain V K,Collins W L,Davis D C. High-accurary analog measurements via interpolated FFT[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement,1979,28(2):113-122.

[10] 丁 晖,申忠如,刘君华. 基于小波和相关分析的虚拟介损在线检测仪[J]. 高电压技术,2000,26(6):17-19.

[11] 张艳阳,孙 炜. 基于数字陷波器的局放信号周期窄带干扰抑制方法研究[J]. 长沙电力学院学报:自然科学版,2006,21(1):26-28.

[12] 许化龙,袁晓峰,陈淑宏. 基于数字陷波滤波技术的失真度测量方法研究[J]. 测控技术,2004,23(6):23-25.

[13] Ben J M, Friedlander B. Analysis and performance evaluation of and adaptive notch filter[J]. IEEE Trans on IT, 1984, 30(3):283-295.

[14] 黄盛洁,姚文捷,马治亮,等. 电气设备绝缘在线监测和状态维修[M]. 北京:中国水利水电出版社,2004:2-11.

[15] 杨永明,孙才新,严欣平,等. 抑制局部放电在线监测中周期性干扰的级联式 IIR 陷波滤波器的研究[J]. 电工技术学报,2000,15(5):75-77.

[16] 倪 伟,徐科军. 一种改进的科里奥利质量流量计信号处理方法[J]. 电子测量与仪器学报,2005,19(5):54-57.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net