

防霉抗菌软木地板的制备与性能研究

卢志华¹, 刘宝宣², 李家伟¹, 符佳佳²

(1. 济宁学院物理与信息工程系, 山东曲阜 273155; 2. 山东乐得仕软木发展有限公司, 山东济宁 272001)

摘要: 为了制备具有防霉抗菌功能的环保型软木地板, 在水性涂料面漆中加入纳米银抗菌剂和二氧化钛载银抗菌剂, 分析抗菌剂类型和添加量对地板性能的影响。结果表明: 抗菌剂的加入对软木地板的物理性能无明显影响, 但可以有效提高其抗菌性能, 且对金黄色葡萄球菌的抑制效果显著优于大肠杆菌; 软木本身具有一定的防霉作用, 纳米银抗菌剂和二氧化钛载银抗菌剂防霉作用较弱, 可通过加入少量防霉剂提高软木地板防霉性。

关键词: 软木地板; 无机抗菌剂; 水性漆; 抗菌性能; 物理性能

中图分类号: S782.33; S792.18; TS65 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2020) 06-0025-05

Preparation and Properties of Antimicrobia and Antibacterial Cork Floors

LU Zhi-hua¹, LIU Bao-xuan², LI Jia-wei¹, FU Jia-jia²

(1. Department of Physics and Information Engineering, Jining University, Qufu 273155, Shandong, China;

2. Shandong Laucork Development Co. LTD, Jining 272001, Shandong, China)

Abstract: In order to make environment-friendly cork floors with antimicrobia and antibacterial functions, two antibacterial agents (a nano silver compound and a titanium dioxide silver compound) were added into the water-based coating paint. The effects of the type and quantity of antibacterial agents on the floor performance were analyzed. The results showed that the both antibacterial agents had no effect on the floor physical properties, but they improved the antibacterial performance of cork floors significantly. A better anti-*Staphylococcus aureus* action was observed than the anti-*Escherichia coli* action. Cork flooring is naturally mold and mildew resistant, while the both added antibacterial agents showed a weak mildew resistant effect. It was suggested that the improvement of antimicrobia performance could be obtained by the addition of little mildew-resistant agent.

Key words: cork floors; inorganic antibacterial agent; water-based paint; antibacterial capability; physical properties

软木是欧洲栎皮栎(又名栓皮栎, *Quercus suber*

L.)或栓皮栎(*Quercus variabilis* Bl.)的木栓形成层发展形成的木栓薄壁组织, 是栓皮树树皮的一部分, 因为质地柔软且弹性好, 具有密度低、可压缩性好、吸音、隔音、防潮、绝缘以及耐磨等优良特性, 被广泛用于地板、密封和衬垫材料、保温隔热材料等领域, 是一种优良的可再生生物物质材料^[1-2]。

人类生活环境受到各种污染的毒害, 随着地板在公共场所和室内家居的广泛应用, 提高地板的抗

收稿日期: 2020-07-28; 修改日期: 2020-08-17

基金项目: 山东省农业科技创新(林业科技创新)资助项目“杨木绿色增值关键技术研发与集成示范”(2019LY008); 山东省泰山产业领军人才项目“基于可再生栓皮栎树皮研发软木新材料”(TSCY20180528)。

作者简介: 卢志华(1978—), 女, 教授, 博士。Email: zlh_jeeps@163.com

通讯作者: 刘宝宣, 男, 高级工程师。Email: 133997518@qq.com

菌性能十分必要,抗菌性成为近年来木地板的重点研究内容^[3]。如北京林业大学研究了抗菌浸渍薄木饰面板,总抗菌率最高达到99%^[4];南京林业大学对实木复合地板适用的抗菌剂进行了筛选研究^[5]。目前鲜见针对软木地板抗菌性的研究。

为提高软木地板的耐磨性并美化外观,通常也需要对软木地板进行涂饰处理,水性涂料因VOC含量低等环保特点受到了广泛关注^[6]。银离子带有正电荷,可以与带负电荷的细胞膜发生库伦吸引,从而穿透细胞膜进入微生物体内,与细菌中蛋白质上的巯基、氨基发生反应,从而使蛋白质失去活性,导致细菌死亡;此外,银离子可以吸收环境中的能量,激活空气或水中的氧,产生活性氧离子和羟基自由基,使之与细菌细胞中的蛋白质、糖苷及不饱和脂肪酸发生反应,破坏其正常结构,从而使其丧失增殖能力^[7-8]。与传统银类抗菌剂相比,纳米银粒子抗菌剂具有显著的体积和表面效应,其杀菌活性显著提高^[9-10]。鉴于此,笔者通过在水性涂料面漆中加入无机纳米银抗菌剂,探究此类抗菌剂的加入对软木地板性能的影响,以期获得具有防霉抗菌效果的环保型软木地板,为环保抗菌软木地板产品的开发提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

软木地板基材:规格为950 mm×640 mm×4 mm,密度450~500 kg/m³,含水率5%,由山东乐得仕软木科技有限公司提供。

水性漆:1)单组分水性丙烯酸底漆,固体含量47%、黏度1 717 mPa·s(23℃);2)双组分水性聚氨酯面漆,固体含量47%、黏度614 mPa·s(23℃);3)水性异氰酸酯固化剂。均由德国某公司提供。

抗菌剂:1)纳米银抗菌剂VK-T07LT,由宣城晶瑞新材料有限公司提供;2)二氧化钛载银抗菌剂仙护盾抗菌剂Silvadur 930,由上海赛超化工助剂有限公司提供。

试验菌种:细菌为大肠杆菌(*Escherichia coli*)、金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*);霉菌为黄曲霉(*Aspergillus flavus*),由曲阜师范大学生命科学学院提供。

1.2 主要仪器设备

光泽度仪、精密型百格刀等。

1.3 试验方法

1)水性底漆涂布:按照涂布量80 g/m²进行两道底漆的涂布,远距离用水性漆专用吹风机辅助涂层干燥,用400目砂纸打磨,直至涂层平整。

2)面漆调配:将双组分水性聚氨酯面漆与固化剂以10:1的比例配制并充分搅拌。将两种抗菌剂按不同添加量(质量比):0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%,分别加入面漆中充分搅拌,获得两种抗菌面漆:面漆A中加入纳米银抗菌剂,面漆B中加入二氧化钛载银抗菌剂。

3)抗菌面漆涂布:将打磨后的样板称量,在其表面涂布配制好的面漆,再次称量后水平放置自然干燥,涂布量为30 g/m²。两种面漆涂布的试样分别编号为A、B,对照未加抗菌剂的试样品编号为C。

1.4 性能检测

1.4.1 抗菌性能测试 按照GB/T 21866—2008《抗菌涂料(漆膜)抗菌性测定法和抗菌效果》进行。

以无菌过滤纸为阴性对照组、未加抗菌剂的软木地板为空白对照组。将菌种均匀地接触试样后放置于灭菌平皿中,在38℃、相对湿度大于90%的条件下培养24 h。之后加入洗液反复清洗,取洗液接种于营养琼脂培养基中,38℃下继续培养24 h,然后活菌计数,计算抗菌率B,以评价抗菌效果。

$$R = (B - C) / B \times 100\% \quad (1)$$

式中:R—抗菌率,%;B—未加抗菌剂的试样平均回收菌数;C—加入抗菌剂的试样平均回收菌数。

1.4.2 防霉性能测试 参考GB/T 1741—2007《漆膜耐霉菌性测定法》进行。

以无菌过滤纸为阳性对照组,未加抗菌剂的软木地板为阴性对照组。将准备好的黄曲霉菌孢子悬浮液均匀接种到试样与周围培养基表面,待试样表面水分稍干后盖好皿盖。把接种好的测试组、阳性对照组与阴性对照组放在培养箱中培养,条件为温度27℃,湿度不低于90%。培养7天后检查阳性对照组上菌种的活力,若肉眼可见霉菌生长,则继续培养至28天。试验结束后,将试样从培养箱中拿出,观察样品表面霉菌、菌体、菌丝生长情况,按照五级制评定长霉程度。

1.4.3 其他理化性能测试

1) 漆膜硬度 按照 GB/T 6739—2006《色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》进行铅笔硬度的测试。铅笔应符合 GB/T 26704—2011《铅笔》中石墨铅笔的高级品的要求。观察涂层有无划伤现象。

2) 漆膜附着力 参照 GB/T 17657—2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》进行测试分级。用百格刀在待测样品表面均匀施力并匀速切割漆膜,划透至试样表面;再在与原切割线成 90° 角的方向上,切割漆膜并划透至试样表面,通过放大镜观察网格图形漆膜损伤情况。在样品表面另取两个位置做同样处理,观察三个网格图形漆膜损伤情况。

3) 光泽度 按照 GB/T 9754—2007《色漆和清漆 不含金属颜料的色漆漆膜的 20°、60° 和 85° 镜面光泽的测定》进行测试。用校准后的光泽度仪,在样品的不同位置取 6 个读数,记录平均值和范围。

4) 表面耐污染性能 参照 GB/T 17657—2013 进行测试。选择 80 °C 咖啡、丙酮等污染物,在水平放置的待测试样上各滴 3 滴,接触时间 16 h。将试样洗净擦干后放置 24 h 观察其表面光泽、颜色等变化情况。

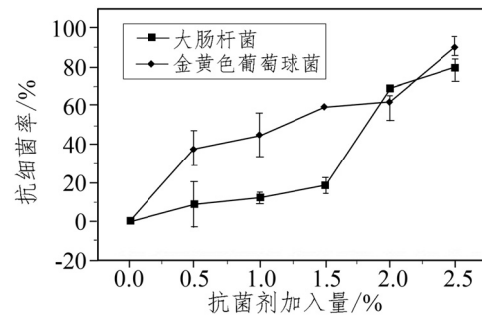
2 结果与讨论

2.1 抗菌性能

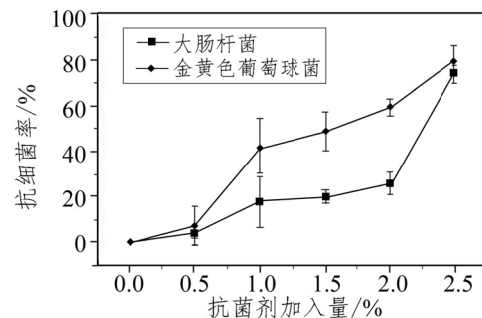
各试样抗细菌率测试结果如图 1 所示。

由图 1 可知,随着抗菌剂添加量的增加,两种软木地板的抗菌性能均有明显提高;在抗菌剂添加量为 2.5% 时,试样 A 与 B 对金黄色葡萄球菌抑菌率分别为 90.14% 和 81.56%,对大肠杆菌抑菌率分别为 80.23% 和 75.36%,均达到 GB/T 21866—2008 中 II 级抗菌性能的要求,适用于有抗菌性能要求的场所。银离子在较低浓度时使金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的生长延滞期加长,但不能使细菌的脱氢酶活性完全丧失。随抗菌剂加入量增加,银离子浓度升高,细菌的脱氢酶活性逐渐减弱直至完全失活,达到一定浓度时,即可完全抑制细菌的活性,使其新陈代谢完全终止。

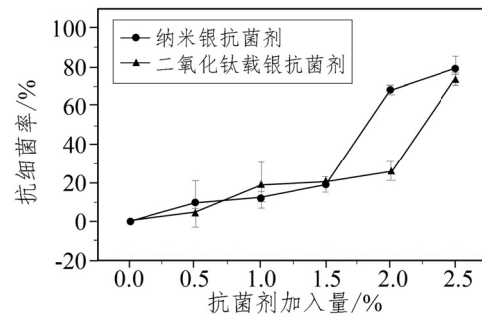
同种抗菌剂处理的试样(图 1a、1b),对金黄色葡萄球菌的抑制效果优于大肠杆菌,在抗菌剂添加量较低时尤为明显。金黄色葡萄球菌是革兰氏阳性



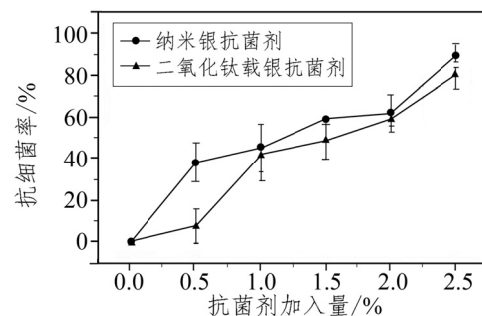
a. 纳米银抗菌剂



b. 二氧化钛载银抗菌剂



c. 大肠杆菌



d. 金黄色葡萄球菌

图 1 抗菌剂种类和添加量对试样抗细菌率的影响

Fig.1 Effects of antibacterial agent type and quantity on bacteriostatic rate of samples

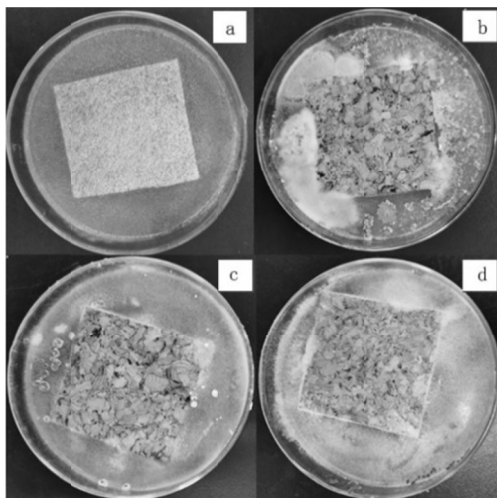
菌,大肠杆菌为革兰氏阴性菌,前者细胞壁厚度大于后者,但后者细胞壁和细胞膜中间有一个明显的空间。试验结果说明纳米银粒子的杀菌活性与细胞壁厚度

没有直接关系;纳米银粒子透过细胞壁和细胞膜进入细菌内部,是通过主动运输、而非扩散作用,因此其对金黄色葡萄球菌的抑制效果优于大肠杆菌^[10]。

比较两种抗菌剂对同种细菌的作用(图 1c、1d),发现纳米银抗菌剂的抑菌能力优于二氧化钛载银抗菌剂,且对于金黄色葡萄球菌的抑制作用更明显。这是因为二氧化钛属于光催化性抗菌剂,需要在紫外照射下才具有催化活性。试验过程是在培养箱中日常光照环境下进行的,提供的光能较小,不足以激发光子跃迁。二氧化钛载银抗菌剂的抗菌能力主要取决于银离子,在总含量相同的情况下,其银离子加入量低于纳米银抗菌剂中的银离子加入量,导致其抑菌效果低于纳米银抗菌剂。

2.2 防霉性能

霉菌孢子的活性对试验结果的可靠性有直接影响。27℃、相对湿度不低于90%条件下培养7天后的滤纸上已明显有菌生长(图 2a),说明试验箱温湿度条件合适,霉菌活性正常。培养28天后,阴性对照组及两种不同抗菌剂所得软木地板上肉眼可以看到长霉,但覆盖面积低于10%(图 2b~d)。参照 GB/T 1741—2007《漆膜耐霉菌性测定法》的评判标准,本次试样长霉等级均为1级。



a. 阳性对照组 7 d; b. 阴性对照组 28 d; c. A5 28d; d. B5 28d

图2 不同样品防霉效果

Fig.2 Cork floor Mildew resistance tests

试验结果表明软木本身具有较为明显的防霉效果,这是因为其成分主要是较为复杂的高级脂肪酸及少量蜡质、萜烯树脂等,化学性质非常稳定,不易滋生各种虫菌。但纳米银抗菌剂和二氧化钛载银

抗菌剂对黄曲霉菌的抑制作用不明显,为提高复合材料防霉能力,可添加少量防霉剂。

2.3 其他理化性能

试样铅笔硬度、光泽度、耐污等级与漆膜附着力等级测试结果列于表 1。

表1 不同软木地板物理性能测试

Tab.1 Physical properties of various cork floors

试样编号	铅笔硬度	光泽度	耐污染等级	漆膜附着力等级
A1	3H	22.6	5	1
A2	4H	21.9	5	1
A3	3H	22.1	5	1
A4	3H	21.3	5	1
A5	4H	20.0	5	1
B1	4H	22.0	5	1
B2	3H	22.5	5	1
B3	3H	21.4	5	1
B4	4H	20.8	5	1
B5	4H	20.4	5	1
C	4H	22.9	5	1

注:编号 1~5 对应抗菌剂添加量 0.5%~2.5%的 5 个水平。

从表 1 中可知:所有样品的铅笔硬度均稳定在 3H~4H 之间,光泽度均稳定在 20.0~23.0 范围内,A、B 两组与 C 组相比差距微小,表明纳米银抗菌剂与二氧化钛载银抗菌剂加入对试样铅笔硬度和光泽度影响较小。耐污试验发现,咖啡组样品和丙酮组样品表面均无明显变化,所有样品表面耐污染性能均达到了 GB/T 17657—2013 的 5 级要求。

不同试样漆膜附着力结果为:A1~A5 的 5 组试样在切口交叉处有少许涂层脱落,交叉切割面积受到的影响明显小于 5%;C 组试样与 A 组相比,涂层脱落量更少,交叉切割面积受到的影响也明显小于 5%,按 GB/T 17657—2013 要求达到 1 级。B1~B5 的 5 组切口交叉处的涂层脱落较少,交叉切割面积所受到的影响小于 5%,与 C 组相比差距较小,同样可划分为 1 级。

3 结论

1) 纳米银和二氧化钛载银抗菌剂的加入,可以明显提高软木地板的抗细菌性能,且对金黄色葡萄球菌的抑制作用更为显著。纳米银抗菌剂添加量为 2.5%时,由其配制的水性漆涂饰的软木地板,对金黄色葡萄球菌抑菌率为 90.14%,抗细菌性能为 II 级,

适用于有抗菌性能要求的场所。

2) 两种抗菌剂的加入对软木地板试样的防霉性能没有明显的影响,长霉等级均为1级。

3) 两种抗菌剂的加入,对软木地板的铅笔硬度、光泽度、表面耐污染性能、漆膜附着力等性能无显著影响,所有样品的铅笔硬度均在3H~4H之间,光泽度在20.0~23.0范围,表面耐污染性能均达到5级,漆膜附着力为1级,符合LY/T 1657—2015《软木类地板》的要求。

参考文献:

- [1] Gil L. Cork: a strategic material [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2014(2): 1-2.
- [2] 宋孝周,苑一丹,张强,等. 软木细胞壁结构及其主要化学成分研究进展[J]. *林产化学与工业*, 2016, 36(5): 133-138.
SONG X Z, YUAN Y D, ZHANG Q, et al. Research progress on cell wall structure and main chemical components of cork[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2016, 36(5): 133-138.
- [3] 孙建波,刘千,孙宝岗,等. 复合材料面板阻燃抗菌防霉性能[J]. *宇航材料工艺*, 2019(1): 91-94.
SUN J B, LIU Q, SUN B G, et al. Flame retardant, antibacterial properties and mildew proof of composite faceplates[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2019(1): 91-94.
- [4] 周腊. 抗菌浸渍薄木饰面装饰板的制备工艺与性能研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2015.

- [5] 贾翀. 环保型抗菌实木复合地板的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2013.
- [6] 杨振波, 许少华, 魏薇, 等. 水性工业涂料绿色施工问题探讨[J]. *涂料工业*, 2018, 48(6): 62-67.
YANG Z B, XU S H, WEI W, et al. Discussion on green construction of waterborne industrial coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2018, 48(6): 62-67.
- [7] 刘艳霞, 高长青, 丁雪佳, 等. 纳米无机抗菌剂对聚丙烯性能的影响[J]. *塑料*, 2018, 47(4): 8-12.
LIU Y X, GAO C Q, DING X J, et al. The effect of nano inorganic antimicrobials on the properties of polypropylene[J]. *Plastics*, 2018, 47(4): 8-12.
- [8] 徐胜平, 王升启, 刘琪琦. 纳米抗菌剂抗菌性能研究进展[J]. *生物技术通讯*, 2016, 27(6): 870-873.
XU S P, WANG S Q, LIU Q Q. Research progress on property of nanometer antibacterial agent[J]. *Letters in Biotechnology*, 2016, 27(6): 870-873.
- [9] 刘亚飞, 李梦, 赵欣, 等. 浅谈纳米银粒子的制备及其在抗菌涂料中的应用[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(2): 37-41.
LIU Y F, LI M, ZHAO X, et al. Discussion on preparation of silver nanoparticle and its application in antibacterial coating[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(2): 37-41.
- [10] 郑志刚, 姚元元, 张延彪, 等. 银纳米粒子对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌杀灭机理研究[J]. *分析科学学报*, 2011, 27(6): 799-801.
ZHENG Z G, YAO Y Y, ZHANG Y B, et al. Bacteriostasis mechanism of Ag nanoparticles to escherichia coli and staphylococcus aureus[J]. *Journal of Analytical Science*, 2011, 27(6): 799-801.

(本文编校 向 琴)

木材工业 杂志征稿启事

《木材工业》(*China Wood Industry*)杂志,创刊于1987年,由国家林业和草原局主管、中国林业科学研究院木材工业研究所主办,木材工业研究所信息中心承办,是国家新闻出版广电总局认定的学术期刊。

秉持“面向社会,服务行业”的办刊宗旨,以服务行业科技进步为使命,主要报道我国木材科学领域的原创性科研成果和先进技术,兼顾理论研究与实践应用,是木材科学与技术领域集学术与技术为一体的科技期刊。连续十余年入选《中文核心期刊》《中国科技核心期刊》《RCCSE中国科技核心期刊(A)》《中国农业核心期刊》等。

本刊坚持严谨求实办刊理念,崇尚科学、鼓励创新,倡导学术争鸣,热忱欢迎专家学者惠赐佳作。主要栏目有行业评述、研究与开发、讨论与建议、应用技术等,来稿注意事项如下。

1) 内容篇幅:各栏目文章均可投稿,应具有科学性、先进性和实用性,论点明确,突出研究的创新性和

实用意义;论据充分,数据翔实;条理清晰,文字精炼。研究报告类不超过5 000字为宜,述评讨论类不超过6 000字为宜。

2) 文稿要素:包括题名、作者署名、作者单位、摘要、关键词、中图分类号、正文、结语、参考文献、作者简介等,并将题名、作者署名和单位、摘要和关键词译为英文。基金资助产出的论文,应注明项目名称及编号。请采用国家正式公布实施的简化汉字和国标计量单位。

3) 版权申明:为避免版权纠纷,投稿时请务必申明本刊是该文稿唯一的投寄刊物。审稿期间未收到本刊不予录用的书面通知前,请勿改投其他期刊。

4) 投稿方式:请用WORD文档,优先使用投稿系统。

投稿系统: mcgy.criwi.org.cn

投稿邮箱: mcgybjb@criwi.org.cn

联系电话: 010-6288 9419, 6288 9416