

“大不同”木材保护专栏

DCP 低毒无污染防腐剂的性能

陈人望, 李惠明, 朱 昆, 严 婷

(上海大不同木业科技有限公司, 上海 200051)

摘要: 对自主研发的 DCP 木材防腐剂的主要性能进行测试, 并与 ACQ 防腐剂性能进行对比。结果表明: DCP 的防腐、防白蚁蛀蚀及防腐木尺寸稳定性, 均优于 ACQ 防腐剂; 未检出 DCP 防腐剂中含有重金属有害物质, 生物毒性为低毒性。

关键词: DCP; 木材防腐剂; 性能

中图分类号: TS6; S782.33

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2010)06-0045-04

DCP Wood Preservative Performance

CHEN Ren-wang, LI Hui-ming, ZHU Kun, YAN Ting

(Shanghai Dabutong Wood Industry & Technology Co., Ltd., Shanghai 200051, China)

Abstract: DCP, a chemical commonly used in preservatives and pesticides, shows some potential in the wood preservative industry. The authors evaluated its performance on mold and decay inhibition, termite resistance, metal corrosion, leachability, flame retardance, and harmful lumber substances with DCP preservative. The results showed that mold inhibition, termites resistance and dimensional stability of the treated lumber samples were better than samples treated with alkaline copper quaternary (ACQ) preservatives. Animal toxicity and water biological toxicity of DCP preservative were also evaluated and the results met the requirements of Chinese standards.

Key words: DCP; wood preservative; decay resistance; termite resistance

从2004年6月30日起,欧盟限制使用CCA加压处理材,而代替产品——ACQ、CA防腐剂虽具有优良的防腐性能,但因其含有重金属化合物,且其溶剂易挥发,可造成一定程度环境污染。

为了突破木材防腐剂应用领域的局限性,两年来,笔者所在公司经过组分筛选、配方组合,研发出一种避开重金属化合物、无污染物、无挥发性有机化合物的新型木材防腐剂——DCP低毒无污染防腐剂。通过检测DCP其处理材的各项性能,并与ACQ防腐剂进行对比,从而确定了基本配比,并获国家发明专利授权(专利号ZL200610027705.8)。

1 材料与方法

1.1 试验材料

DCP防腐剂,质量分数20%,主要成分为多菌灵,吡虫灵、季铵盐和硼化物;ACQ防腐剂,质量分数15%。均为笔者所在公司的产品。具体试验参数列于表1、2。

DCP动物毒性:SD小鼠,清洁级,雌雄各20只,上海化工研究院提供。

ACQ动物毒性:SD大鼠,清洁级,雄20只,广东省医学实验动物中心提供;ACQ防腐剂,质量分数15%,东莞市天保木材防护科技有限公司提供。

水生物毒性试验:斑马鱼,设6个不同质量分数组,共70条鱼,上海岚灵鱼类养殖场提供;处理自来水作介质,温度(23±1)℃,更换频率24h,体积10L;周期96h。

收稿日期:2010-09-16; 修改日期:2010-09-30

基金项目:国家和上海市科技型中小企业技术创新基金项目(09C26213100626);上海市高新技术成果转化项目(200903170)。

作者简介:陈人望(1935—),男,上海大不同木业科技有限公司副总经理,高级工程师。

表 1 防治性能检测用试材与试验设备
Tab. 1 Specimens for decay and termite resistance tests

检测项目	试材	规格/mm	数量/个	来源	霉种/菌种/蚁种
防霉性能	马尾松 (<i>Pinus massoniana</i>)	5×20×50	24	江西赣州	黑曲霉 (<i>Aspergillus niger</i>); 绿色木霉 (<i>Trichoderma viride</i>); 南京林业大学化学工程学院提供
防腐性能	南方松 (<i>Pinus spp.</i>)	20×20×10	15	美国	褐腐菌采用密粘褶菌 (<i>Gloeophyllum trabeum</i>), 中国林科院微生物菌种保存中心; 白腐菌采用彩绒革盖菌 (<i>Coriolus versicolor</i>), 南京林业大学化学工程学院提供
防白蚁性能	马尾松	15×25×50	15	江西赣州	台湾乳白蚁 (<i>Coptotermes formosanus</i>), 采于广州中山大学校园

表 2 物理性能检测用试材与试验设备
Tab. 2 Specimens for physical performance tests

检测项目	试材	规格/mm	数量/个	来源
金属腐蚀性	铜、钢、铝 金属试片	25×50×1.5	27	市售
抗流失性能	南方松	20×20×10	27	美国
尺寸稳定性	南方松 桦木 (<i>Betula spp.</i>)	20×20×20	80 个, 分 4 组	美国 我国东北地区
阻燃性能	南方松	150×6×3	8	美国
有害物质试验	南方松	1 000×120×20	20	美国

1.2 试验方法

1) 参照 GB/T 18261-2000《防霉剂防治木材霉菌及蓝变菌的试验方法》,LY/T 1283-1998《木材防腐剂对腐朽菌毒性实验室试验方法》,GB/T 18260-2000《木材防腐剂对白蚁毒效实验室试验方法》,美国 AWP A E 17-99《测定与处理溶液相接触的金属的腐蚀率的标准方法》,AWPA E 11-06《测定木材防腐剂流失性的标准方法》,GB/T 2406-93《塑料燃烧性能试验方法-氧指数法》,分别检测 DCP 或其处理材的防霉性能、防腐性能、抗白蚁蛀蚀性能、金属腐蚀性、抗流失性能和阻燃性能。

2) 处理材的增重率、增容率、吸湿率、体积膨胀(收缩)率、抗胀(缩)率、和阻湿率等尺寸稳定性指标的计算方法,参照文献[1]进行。

3) 参照 GB 18581-2001《室内装饰装修材料-溶剂型木器涂料中有害物质限量》和 GB 18584-2001《室内装饰装修材料木家具中有害物质限量》,检测 DCP 处理材中的有害物质含量。

4) 参照 GB/T 21603-2008《化学品 急性经口毒性试验方法》中,401 急性经口毒性试验和 203 鱼类急性毒性试验,以及《消毒技术规范》、GB 14925-2001《实验动物环境及设施》,进行 DCP 的毒性检测。

2 结果与讨论

2.1 DCP 的防治性能

• 46 •

2.1.1 防霉性能

DCP 处理马尾松试件的防霉性能,见表 3 所示。

表 3 DCP 防腐处理材的防霉性能
Tab. 3 Mold inhibition of samples treated
with DCP preservative

类别	药剂质量 分数/%	吸药量/ (g·m ⁻²)	被害值(D)			防治 效力/%
			黑曲霉	绿色木霉	平均值	
DCP	0.10	1.77	1.00	1.00	1.00	75.0
	0.50	5.12	0	0	0	100.0
	1.00	10.08	0	0	0	100.0
ACQ	0.50	1.63	1.33	2.33	1.83	54.0
	0.70	2.45	1.00	2.00	1.50	62.5
	1.00	3.69	1.00	1.00	1.00	75.0
	1.25	8.32	0.66	1.00	0.83	79.3
对照材	0	0	4.00	4.00	4.00	0

表 3 显示,DCP 防腐处理材有良好的防霉性能,毒性极限值为 0.5%,对霉菌的抑制效果,随着处理液质量分数和吸药量的增加而提高,远高于 ACQ 防腐剂。

2.1.2 耐腐性能

DCP 处理南方松的耐腐性能检测结果,如表 4。

表 4 DCP 防腐处理材的耐腐性能
Tab. 4 Decay inhibition of DCP preservative

类别	药剂质 量分数/%	吸药量/ (kg·m ⁻³)	质量损失率/%		
			密粘褶菌	彩绒革盖菌	平均
DCP	0.5	3.4	4.06	2.14	3.10
	0.7	4.8	3.93	1.62	2.78
	1.0	6.4	2.48	1.08	1.78
	1.3	6.8	2.11	0.23	1.17
ACQ	0.5	3.8	1.70	1.30	1.50
	0.7	4.9	1.00	0.90	0.95
	1.0	5.2	0.10	0.10	0.10
	1.3	7.3	0	0.10	0.05
空白	0	0	48.13	42.45	45.29

从表 4 可见,DCP 对腐朽菌的毒性极限值为 0.7%,处理材的耐腐效果达到 I 级(强耐腐),但较 ACQ 防腐剂的耐腐性略差。

2.1.3 防白蚁性能

DCP 处理马尾松的防白蚁性能,如表 5 所示。

表 5 DCP 防腐材的防白蚁性能
Tab. 5 Termites resistance of samples treated
with DCP preservative

类别	质量 分数/%	吸药量/ (kg·m ⁻³)	平均 失重率/%	蛀蚀 等级	白蚁 死亡率/%
DCP	0.71	4.21	0	0	100.0
	0.83	5.12	0	0	100.0
	1.00	6.15	0	0	100.0
	1.25	7.19	0	0	100.0
	1.67	10.50	0	0	100.0
ACQ	0.10	0.62	14.0	3.3	86.9
	0.50	3.00	3.8	2.0	95.9
	1.00	6.70	2.5	1.0	97.7
自来水	0	0	40.6	4.0	12.3

表 5 的数据证明,DCP 对白蚁的防治效力非常理想,本试验范围内,蛀蚀等级均为 0 级,毒性极限值<0.71%,优于 ACQ 防腐剂。

2.2 DCP 的物理性能

2.2.1 金属腐蚀性

DCP 防腐剂对金属的腐蚀性,列于表 6。

表 6 DCP 防腐剂的金属腐蚀性
Tab. 6 Metal corrosion of DCP preservative

类别	金属 类别	质量 损失率/%	腐蚀率/ (密耳·a ⁻¹)	腐蚀速度/ (g·m ² ·h ⁻¹)	腐蚀深度/ (mm·a ⁻¹)
DCP	铜	0.0644	0.5031	0.1303	0.1283
	钢	0.3294	2.5219	0.5556	0.6441
	铝	0.8052	7.4663	0.5621	1.9012
ACQ	铜	2.2133	7.2637	1.8724	1.8429
	钢	0.2867	2.1950	0.2026	0.2344
	铝	15.1046	140.1728	4.4573	15.0757
空白 (蒸馏水)	铜	0.0091	0.7070	0.0183	0.0180
	钢	0.4327	6.7374	0.0504	0.1706
	铝	0.0197	1.8550	0.0140	0.0474

表 6 显示,DCP 防腐剂对铝的腐蚀最大,其次是钢、铜。与 ACQ 相比,对铝和铜的腐蚀性明显降低,但对钢的腐蚀性略有增加。

2.2.2 抗流失性能

DCP 各组分的抗流失性能,见表 7。

表 7 表明,DCP 各组分的流失率,均比 ACQ 中铜的流失率高。DCP 的 4 种组分相比,多菌灵的抗流失性能较好,其次是吡虫灵、季铵盐,硼化物的抗流失性最差。可能因为多菌灵和吡虫灵是有机化合物,不溶于水。流失率随着防腐剂质量分数的提高而降低;随着溶剂的挥发,该成分以颗粒的形式存在木材细胞中。

表 7 DCP 的抗流失性能
Tab. 7 Leachability of samples treated with DCP preservative

类别	组分	质量 分数/%	流失液 中总量/g	消化液 中总量/g	流失率/ %
DCP	多菌灵	0.5	0.19	0.71	21.1
		1.0	0.09	0.81	10.0
		1.5	0.08	0.82	8.6
	季铵盐	0.5	1.13	3.37	25.0
		1.0	0.62	3.88	13.7
		1.5	0.43	4.07	9.6
	硼化物	0.5	2.00	0	100.0
		1.0	1.99	0.01	99.5
		1.5	2.00	0	100.0
	吡虫灵	0.5	0.12	0.29	29.1
		1.0	0.05	0.39	12.3
		1.5	0.04	0.36	9.0
ACQ	Cu	0.6			2.6

季铵盐具有较好的亲和力,有效成分可通过离子交换固定在木材上,抗流失性较好。另外,随着处理液质量分数的提高,各种成分之间形成的氢键作用,亦降低了流失率。

硼化物的主要成分均为水溶性,较难在木材中固定。

2.2.3 防腐材的尺寸稳定性

DCP 处理材的尺寸稳定性,列于表 8。

从表 8 获知,除 DCP 处理的南方松防腐材的增容率、体积膨胀率,略高于 ACQ 南方松处理材。尺寸稳定性的各项指标均优于 ACQ 防腐木。可能因为 DCP 中的有机化合物浸入木材后,随着溶剂的挥发,有效成分以颗粒的形式存在于木材中,堵塞了水分移动的通道,导致吸湿率降低。

2.2.4 阻燃性能

质量分数为 5% 的 DCP 处理南方松,其阻燃性能见表 9。

表 9 表明,DCP 防腐木在阻燃测试时的氧指数高于对照素材,表明 DCP 处理试材的可燃性略有改善。

表 8 DCP 防腐木材的尺寸稳定性
Tab. 8 Moisture absorption and volume expansion/shrinkage of DCP treated lumber

防腐木名称	树种	增重率/ %	增容率/ %	吸湿率/ %	体积膨胀 (收缩)率/%	抗胀(缩)率/ %	阻湿率/ %
DCP 防腐材	南方松	0.65	2.98	13.46	5.70	37.71	19.06
	桦木	0.34	3.49	13.55	4.07	21.73	16.15
ACQ 防腐材	南方松	0.73	2.70	16.09	4.28	17.69	3.25
	桦木	0.92	3.76	15.48	7.70	4.65	4.15
空白(素材)	南方松	—	—	16.63	5.20	—	—
	桦木	—	—	16.15	8.17	—	—

表 9 DCP 防腐木的阻燃性能
Tab. 9 Flame retardant property (Oxygen Index)
of DCP treated wood

防腐材 类型	防腐材 质量/g	平均吸收量/ (kg·m ⁻³)	平均吸收有效成分 含量/(kg·m ⁻³)	氧指数 (OI)
DCP 防腐木	13.1	5.7	13.1	23.8
对照材	15.2	—	—	21.4

2.3 DCP 的毒性

2.3.1 有害物质

对质量分数为 20% 的 100 g 的 DCP 防腐剂, 和 DCP 南方松防腐木进行测试, 均未检测出挥发性有机化合物(VOC)和可溶性铅、镉、铬和汞等重金属。

2.3.2 动物毒性

DCP 和 ACQ 防腐剂的动物毒性检测结果, 详见表 10。

表 10 DCP 和 ACQ 防腐剂对动物的毒性
Tab. 10 Animal toxicity of DCP and ACQ preservatives

类别	剂量/ (mg·kg ⁻¹)	动物 性别	动物数量 /只	死亡动物 数量/只	死亡率/ %
DCP	464	雌	5	0	0
	1 000	雌	5	0	0
	2 150	雌	5	5	100
	4 640	雌	5	5	100
	1 000	雄	5	0	0
	2 150	雄	5	0	0
	4 640	雄	5	4	80
	10 000	雄	5	5	100
ACQ	464	雄	5	0	0
	1 000	雄	5	2	40
	2 150	雄	5	5	100
	4 640	雄	5	5	100

由表 10 可见,DCP 的小鼠急性经口毒性 LD50 值:雌鼠1 470 mg/kg,可信限1 080~1 995 mg/kg;

雄鼠 3 690 mg/kg,可信限:2 710~5 010 mg/kg。说明 DCP 对人畜无害。

ACQ:大鼠急性经口毒性 LD50 值:1 080 mg/kg,可信限 714~1 570 mg/kg。按标准评价 ACQ 为低毒性。

2.3.3 水生物毒性

DCP 防腐剂对水生物的毒性,见表 11。

表 11 DCP 防腐剂对水生物的毒性
Tab. 11 Water biological toxicity of DCP preservative

鱼种	急性毒性(96h)/ (LC50mg·L ⁻¹)	95%的置信区间/ (mg·L ⁻¹)
斑马鱼	118.9	118.1~119.7

表 11 显示,根据我国环境保护行业 HJ/T 154-2004《新化学物质危害评估守则》,DCP 为低毒性。

3 结论

1) DCP 处理材有良好的防霉性能,DCP 对白蚁防治效果显著,但耐腐性较 ACQ 防腐木略差。

2) DCP 的金属腐蚀性总体上较 ACQ 有改善;DCP 防腐材的流失率,随防腐剂质量分数的提高而降低,但比 ACQ 高;DCP 防腐处理材的尺寸稳定性优于 ACQ 防腐木。

3) DCP 及其防腐木中,均未检出 VOC 和可溶性重金属等有害物质,达到室内装饰装修材料标准。

4) 对 DCP 的耐腐性能和抗流失性,尚需进行深入研究,以提高其耐腐和固着性能。

参考文献:

[1] 方桂珍. 木材功能性改良[M]. 北京:化学工业出版社,2008: 109-110. (责任编辑 姜 征、张一萍)

行业简讯

XYLEXPO 2010 通过 ISF 核证

意大利 ISF(展览统计数据认证局)是由代表意大利展览体系的协会组织(AEFI:意大利展览和交易会协会、CFI:工业展览委员会、CFT/Assomostre;第三产业展览委员会和 Unioncamere;意大利商业、工业、手工业和农业商会联盟)创立的机构,成立于 2005 年,行使对国际和国家级博览会所发布的数据进行核对、确认的权利。

Xylexpo 2010 于 5 月 4—8 日,在米兰新国际展览中心举行。为了证明展会的可靠性和透明度,展会

的主办方之一,Acimal(意大利木工机械与工具制造商协会)决定进行 ISF 核证。

ISF 展会核证涉及参展观众的数量、举办会议的场次、媒体参与度、展出面积、观众来源国等全方位数据。2010 年 7 月,Xylexpo2010 顺利通过了 ISF 核证。

下届 Xylexpo 将会于 2012 年 5 月 8—12 日,在米兰新国际展览中心举办。

本刊讯