

应用技术

5-甲基多菌灵的防霉性和抗流失性

崔爱玲, 黄涛, 翟炜, 程康华

(南京林业大学化学工程学院, 江苏南京 210037)

摘要: 为开发防霉效果优良的木材用防霉剂,对2-氨基甲酸甲酯苯并咪唑(多菌灵,MBC)进行改性,得到2-氨基甲酸甲酯-5-甲基苯并咪唑(MMBC)。经检测 MMBC 处理材的防霉性和抗流失性,结果表明:MMBC 的防霉性优于传统防霉剂五氯酚钠,且流失率较改性前有所降低。

关键词: 多菌灵; 5-甲基多菌灵; 改性; 防霉性; 抗流失性

中图分类号: S782.33; TS652 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2013)04-0046-04

Mold Resistance and Leachability of 5-Methyl Carbendazim Fungicide

CUI Ai-ling, HUANG Tao, ZHAI Wei, CHENG Kang-hua

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: In order to develop carbendazim fungicide for wood-based products, 2-carbamate-benzimidazole carbendazim (MBC) was modified to 2-carbamate-5-methyl-benzimidazole (MMBC). Mold resistance and leachability of MMBC were tested. The results showed that mold resistance of MMBC was better than pentachlorophenol sodium (Na-pcp) and leachability was improved compared with MBC.

Key words: carbendazim (MBC); 5-methyl carbendazim (MMBC); modified; mold resistance; leachability

木材由于含有淀粉、糖类、蛋白质等,极易受真菌和霉菌的侵染,因此,对木材进行防腐及防霉处理尤为重要。木材防腐剂铬化砷酸铜(CCA)、防霉剂五氯酚钠等对人体和环境极易造成危害,一些国家已经限制其使用。为了开发环保型木材防腐、防霉剂,以有机杀菌剂为主要成分的木材保护剂,已成为热点研究方向之一^[1]。

有机杀菌剂主要来源于农用杀菌剂,大部分具有专一性和药效短等特点,而木材保护剂则要求具有广谱、长效性的特点^[2]。因此,对传统有机杀菌剂进行改性,使其具有广谱杀菌作用的同时,增强抗流失性

具有实用意义。

多菌灵是一种应用广泛的广谱、内吸性杀菌剂,可应用于木材、皮革等产品的防霉和杀菌。已有学者采用多菌灵处理杨木刨花板,其防霉性能显著提高^[3],但经笔者试验证实,其抗流失性不佳。鉴于此,笔者对多菌灵进行改性,在合成的一系列多菌灵衍生物中,发现2-氨基甲酸甲酯-5-甲基苯并咪唑(5-甲基多菌灵)具有良好的抑菌效果,故对其防霉性及抗流失性进行了测试,并与传统防霉剂五氯酚钠及未改性的多菌灵进行对比,旨为有机木材防霉剂的开发与应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材 按照本试验所参照标准要求选取:

收稿日期: 2013-01-17; 修改日期: 2013-05-26

基金项目: 国家林业公益性行业科研专项项目“水载型复合有机木材防腐剂的研究与开发”(201104032)。

作者简介: 崔爱玲(1987—),女,南京林业大学硕士研究生。

通讯作者: 程康华,男,南京林业大学教授。

① 马尾松(*Pinus massoniana*),用于防霉性检测,含水率11%,规格(L×R×T)50 mm×20 mm×5 mm,156块;② 南方松(*Pinus spp.*),用于抗流失性检测,含水率17%,规格(L×R×T)20 mm×20 mm×20 mm,36块。均由上海大不同木业公司提供。

2) 防霉剂 ① 多菌灵(2-carbamate-benzimidazole, MBC),分析纯,白色粉末,自制;② 2-氨基甲酸甲酯-5-甲基苯并咪唑(2-carbamate-5-methyl-benzimidazole, MMBC),分析纯,白色晶体,自制^[4-6];③ 五氯酚钠(pentachlorophenol sodium, Na-pcp),分析纯,白色晶体,外购。Na-pcp为水溶性的, MBC和MMBC均不溶于水,可以溶于乙酸乙酯。

3) 菌种 ① 黑曲霉(*Aspergillus niger*),② 绿色木霉(*Trichoderma viride*),南京林业大学化工院提供。

4) 溶剂 乙酸乙酯,分析纯,无色透明液体,外购。

1.2 试验装置

恒温恒湿培养箱,漩涡混合器,电热压力蒸汽灭菌锅,真空干燥箱,分光光度计,智能傅立叶红外光谱仪,高效液相色谱仪等。

1.3 处理工艺

1) 马尾松

由于霉菌仅侵害木材表面,试样表面具有防霉性即可,因此,对用于防霉性检测的马尾松试样进行常温常压浸渍处理。

将Na-pcp水溶液和MBC、MMBC的乙酸乙酯溶液,均分别配制成0.1%、0.5%、1.0%、1.5%四种质量分数;将马尾松试样置于防霉剂中,常温常压下浸渍3 min后取出,擦干表面水分后立即称量,计算吸药量(R)。各条件下处理6个试样。

2) 南方松

检测抗流失性能时,试样内部亦需含有防霉剂,所以对南方松试样采用真空浸渍处理。

将Na-pcp水溶液和MBC、MMBC的乙酸乙酯溶液,均分别配制成1.0%、1.5%两种质量分数;将南方松试样置于40℃恒温恒湿箱中3 h,称其质量;每4个试样为一组,再置于真空干燥箱中,抽真空至0.01 MPa,保持压力10 min后,浸渍5 min,卸压,取出试样将其表面水分擦拭干净后立即称量。

$$R = \frac{(m_2 - m_1) \times c}{2(HW + WL + HL)} \times 10^4 \quad (1)$$

式中:R—吸药量, g/m²; m₁—浸渍前试样质量, g; m₂—浸渍后试样质量, g; H—试样厚度, mm; L—试样长度, mm; W—试样宽度, mm; c—防霉剂质量分数, %。

1.4 效果评价

1.4.1 防霉性

参照GB/T 18261-2000《防霉剂防治木材霉菌及蓝变菌的试验方法》,检测试样的防霉性。以试样感染菌丝面积来衡量,感染面积越小,被害值越低,则防霉效果越好。

1.4.2 抗流失性

参照美国AWPA E 11-97《Standard method of determining the leachability of wood preservatives》,检测防霉剂的流失率,公式如下:

$$C = \frac{A}{A+B} \quad (2)$$

式中:C—流失率, %; A—滤出液中有效成分的质量, g; B—流失后试样中有效成分的质量, g。

1) 滤出液中有效成分的测定

藏红-T(Safranin-T)比色法较灵敏,在一定范围内能排除酚的干扰^[7],因此,分别采用藏红-T比色法和高效液相色谱法,测定滤出液中五氯酚钠和多菌灵类化合物的质量。

① 五氯酚钠 参照文献^[7]绘制标准曲线。取滤出液300 mL,加水定容至500 mL,取稀释液100 mL于250 mL分液漏斗中,使用藏红-T比色法,测定不同滤出液中有效成分的含量。

② 多菌灵及其衍生物 配制质量浓度100 mg/L的溶液,用甲醇稀释成质量浓度为0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L的标准溶液,并绘制标准曲线;收集流失液并用二氯甲烷萃取,将萃取液用无水硫酸钠干燥、浓缩后,用甲醇定容后经0.45 μm超滤膜过滤,待测^[8]。色谱柱:Agilent Zorbax SB C18柱(250×4.6 mm i.d., 5 μm);流动相:0.02 mol/L磷酸盐缓冲液+乙腈(体积比72:28),经0.45 μm滤膜过滤,并超声脱气;流速:1.0 mL/min;色谱柱温为室温;进样量20 μL;检测波长286 nm^[9]。

2) 流失后试样中有效成分的测定

参照SB/T 10405-2006《防腐木材化学分析前的

湿灰化方法》处理试样,然后用上述相应的分析方法进行分析定量。

1.5 傅立叶红外光谱分析

为了探究改性多菌灵抗流失性增强的原因,采用红外光谱仪对南方松试材的绝干木粉进行测试。采用溴化钾压片法,扫描范围 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 防霉性

表1为3种防霉剂处理马尾松试件对霉菌的抑制效果。

表1 不同防霉剂对黑曲霉和绿色木霉的抑制效果

Tab. 1 Mold resistance of three different fungicides

防霉剂类别	质量分数/%	黑曲霉			绿色木霉		
		吸药量/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	感染面积	防霉等级	吸药量/ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	感染面积	防霉等级
空白	0	0	>3/4	4	0	>3/4	4
Na-pcp	0.1	0.55	1/2~3/4	3	0.53	1/2~3/4	3
	0.5	2.36	1/4~1/2	2	2.27	1/4~1/2	3
	1.0	3.78	1/4~1/2	2	3.65	1/4~1/2	2
	1.5	4.82	<1/4	1	4.72	<1/4	1
MBC	0.1	0.58	<1/4	1	0.53	<1/4	1
	0.5	1.78	0	0	1.72	0	0
	1.0	3.21	0	0	3.06	0	0
	1.5	4.06	0	0	3.98	0	0
MMBC	0.1	0.62	1/4~1/2	2	0.57	1/4~1/2	2
	0.5	1.83	1/4~1/2	2	1.84	1/4~1/2	2
	1.0	3.47	<1/4	1	3.28	<1/4	1
	1.5	4.25	0	0	4.03	0	0

从表1可以看出,与未处理素材相比,处理材对霉菌的抑制效果明显增强;随着防霉剂质量分数的增加,3种处理试样的吸药量均增加,防霉性显著改善;3种防霉剂分别对黑曲霉和绿色木霉的抑制效果相当;MMBC对2种霉菌的防治效果优于五氯酚钠,但略差于MBC。该结果与试验前预期的MMBC的防霉性将优于MBC不符,反应机理有待进一步研究。

2.2 抗流失性

抗流失性是评价木材保护剂的重要指标之一,其影响保护剂在木材中作用的持久性。五氯酚钠和多菌灵类化合物的标准曲线方程列于表2。

由表2可知,五氯酚钠、MBC和MMBC的标准曲线线性拟合程度较优,可有效分析流失液中各药剂的质量。不同防霉剂的抗流失性检测结果,列于表3。

表2 五氯酚钠和多菌灵类化合物的标准曲线方程

Tab. 2 Standard curves of three different fungicides

防霉剂类别	标准曲线方程	测定系数(R^2)
Na-pcp	$y=0.7874x-0.0077$	0.996
MBC	$y=18.6635x+3.9749$	0.998
MMBC	$y=14.7796x+2.7031$	0.999

表3 五氯酚钠和多菌灵类化合物的抗流失性

Tab. 3 Leachability of three fungicides

防霉剂	质量分数/%	流失液中总量/g	消化液中总量/g	流失率/%
Na-pcp	1.0	0.1142	0.3437	24.94
MBC		0.0801	0.4332	15.61
MMBC		0.0507	0.3877	11.56
Na-pcp	1.5	0.1156	0.3987	22.47
MBC		0.0938	0.7234	11.48
MMBC		0.0630	0.6950	8.31

表3显示,3种防霉剂的流失率随其质量分数的增加而降低。MMBC的抗流失性最优,其次为MBC、五氯酚钠。可能是因为五氯酚钠是水溶性的,而MBC、MMBC为非水溶性的化合物,可与木材中的基团发生化学反应,形成化学键,从而固着在木材中。

为了探究改性多菌灵抗流失性增强的原因,分析其处理材中基团的变化,进行试样处理前后的红外光谱分析,3种防霉剂的质量分数均为1.5%,结果如图1所示。

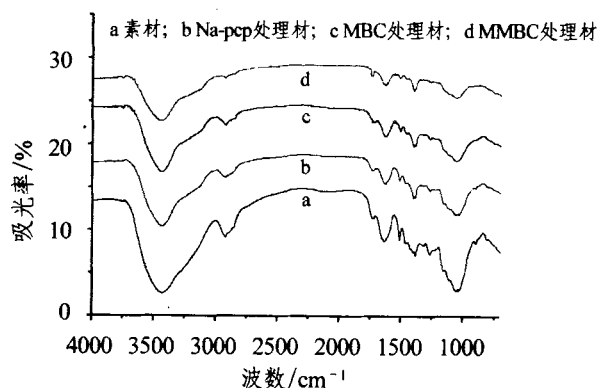


图1 不同防霉剂处理材的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectrum of samples under different treatments

由图1可见,与未处理素材相比,MBC和MMBC处理材在 $3\,410\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,054\text{ cm}^{-1}$ 处的O—H吸收峰,均有所减弱,其中MMBC处理材降幅最为明显。此外,MBC及MMBC处理材在 $1\,634\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,269\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰均有所增强,分

别对应酰胺键中的 C=O 和 C—O 的伸缩振动^[10]。表明 MBC 及 MMBC 的酯键与试材中的羟基发生酯交换反应;而 MMBC 对位的具有供电性的甲基能够活化酰胺键,使其更有效地与木材中的羟基发生酯交换反应。

3 结论

1) 在本试验条件下,3 种防霉剂对霉菌的抑制效果,均随着处理剂质量分数的增加而增强;在同一质量分数下,MMBC 的防霉效果优于五氯酚钠,但略差于 MBC。

2) 防霉剂质量分数愈高,其抗流失性愈强;MMBC 抗流失性优于 MBC,五氯酚钠的流失率最高。

3) MMBC 的防霉机理有待进一步研究,其成本高于五氯酚钠和 MBC,今后将进行 MMBC 与其他木材防霉剂复配的研究,从而达到防霉效果优、成本低的目的。

参考文献:

- [1] Evans P. Emerging technologies in wood protection [J]. For Prod, 2003, 53(1): 14-22.
- [2] 孙芳利,鲍滨福,陈安良,等. 有机杀菌剂在竹材保护中的应用及发展展望[J]. 浙江农林大学学报, 2012, 29(2): 272-278.
- [3] 金菊婉,丁鑫,董诗文. 多菌灵和咪鲜胺用于杨木定向刨花板的防霉研究[J]. 林产工业, 2010(2): 19-24.
- [4] 庄海燕. 多菌灵的合成研究[D]. 南京:南京理工大学, 2004.
- [5] 李焱,马会强,王玉炉. 苯并咪唑及其衍生物合成与应用研究进展[J]. 有机化学, 2008, 28(2): 210-217.
- [6] Siya R, Dean S W, Linda L W, et al. Synthesis and biological activity of certain alkyl 5-(alkoxycarbonyl)-1H-benzimidazole-2-carbamates and related derivatives[J]. J Med Chem, 1992, 35(3): 539-547.
- [7] 王彦,胡志声,杨玉森,等. 五氯酚及五氯酚钠的测定:藏红 T 比色法[J]. 铁道劳动卫生通讯, 1986, 49(3): 51-53.
- [8] 淑英. 多菌灵残留测定方法的研究及葡萄与葡萄酒中多菌灵残留的分析[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2006.
- [9] 刘晓松,童张法,郑玲,等. 固相萃取-高效液相色谱法同时测定噻菌灵和多菌灵在浓缩菠萝汁中的残留量[J]. 分析科学学报, 2007, 23(3): 311-313.
- [10] 李坚. 木材波普学[M]. 北京:科学出版社, 2003.

(责任编辑 张一萍、姜征)

(上接第 24 页)

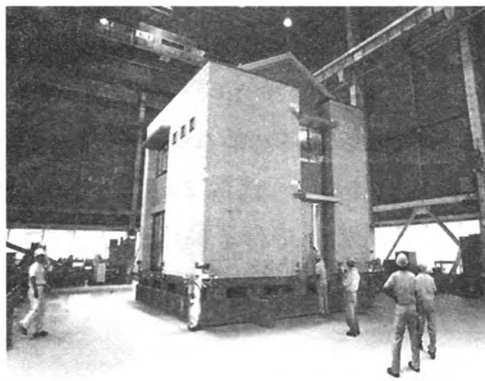


图 12 搭载 MGE0 的足尺振动台试验

Fig. 12 Shaking table test of full size house with MGE0

3 结语

本文以装配式框板胶合木结构为例,从结构特点、生产施工、抗震性能、研究开发等方面,简要介绍了日本预制木结构的发展历程和技术现状,并着重对木结构抗震性能设计和相关试验进行了深入讨论。经过半个多世纪的发展,日本的新型木结构在坚固、耐久、节能、舒适和生态环保等方面,积累了许多成功的经验,创建了一套包括木结构研发、设计和建设施

工在内,产学研紧密结合的高效创新体系,形成并发展了具有鲜明日本特色的木结构文化。

我国正处在一个重大的转型时期,在木材工业和房屋建设的交叉领域,借鉴和吸收日本现代木结构发展中的有益经验和教训,走出一条具有中国特色的木结构发展道路,对促进生态文明建设、发展低碳经济,将起到积极的推动作用。

参考文献:

- [1] 日本国土交通省. 建筑物存量统计(2013 年 1 月 1 日)[J]. 日本:国土交通省, 2013.
- [2] 日本国土交通省. 住宅开工统计[J]. 日本:国土交通省, 2008.
- [3] 日本総務省. H20 年住宅土地统计调查[R]. 日本:总务省, 2008.
- [4] 木构造造设计. 日本建筑学会关东支部讲习会资料[Z]. 日本:横滨, 2008.
- [5] 何敏娟, Frank Lam. 北美“轻型木结构”住宅建筑的特点[J]. 结构工程师, 2004(1): 1-6.
- [6] 日本三泽房屋株式会社. 三泽房屋株式会社技术资料集[Z]. 日本:三泽房屋株式会社, 2009.
- [7] Hisamitsu Kajikawa. Research on anti-seismic structure of wooden panel structure[J]. Journal of JAEE, 2005(2): 26-29.

(责任编辑 向琴、孟凡丹)