

应用技术

水洗对防霉重组竹防霉性能的影响

覃道春¹, 魏万姝^{1,2}, 靳肖贝¹, 李瑜瑶¹

(1. 国际竹藤中心, 竹藤科学与技术重点实验室, 北京 100102;

2. 北京北新建材集团有限公司, 北京 100048)

摘要: 选择 7 种防霉剂进行重组竹防霉处理, 检测并对比处理材水洗前后的霉菌防治效力。结果表明, 水洗后, 防霉重组竹的防霉性能均明显降低; 防霉剂添加量越高, 水洗后处理材的防霉性能降幅越小; 以固体粉末形式添加硼酸锌和硼硼合剂的重组竹水洗后, 防霉性能较优, 硼酸锌和硼硼合剂适宜作为室外用重组竹的防霉药剂。

关键词: 重组竹; 防霉剂; 防霉性能; 水洗

中图分类号: S782.33; TS652

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2015)05-0043-05

Effect of Washing on Antimold Performance of Bamboo Scrimber Treated with Antimold Chemicals

QIN Dao-chun¹, WEI Wan-shu^{1,2}, JIN Xiao-bei¹, LI Yu-yao¹

(1. International Centre for Bamboo and Rattan, Bamboo and Rattan Science & Technology Laboratory, Beijing 100102, China;

2. Beijing New Building Material Trading Co., Ltd., Beijing 100048, China)

Abstract: Bamboo scrimber samples made of *Neosinocalamus affinis* were treated separately with seven kinds of antimold chemicals. Antimold performance of the samples, with and without washing, was tested. Testing results showed that the antimold performance of all seven samples was significantly weakened by washing. The samples with high antimold chemical retention had better performance than that with low retention. Solid antimold chemicals, such as zinc borate (ZB), boric acid and borax (SBX), showed better antimold performance and were suitable to treat bamboo scrimber for outdoor uses.

Key words: bamboo scrimber; antimold chemicals; antimold performance; washing

重组竹是以竹束或竹束片为构成单元, 按顺纹组坯、经胶合压制而成, 具有竹材利用率及板材强度高、成本低等优势, 可用于家具、建筑模板、室内外铺装材料、车厢底板等生产^[1-2]。慈竹 (*Neosinocalamus affinis*) 在我国西南地区种植面积广、产量高, 其纤维素含量、纤维细胞组织比量均高于毛竹, 用其生产

的重组竹强度高、密度均匀, 但是在潮湿环境下易发霉、变色^[3-4], 不仅降低产品品质, 而且影响人体健康^[5-6]。

近年来, 重组竹防霉技术已成为研究热点, 常用的处理方法之一是物理方法: 蒸煮、高温热处理等; 另外主要是用化学方法, 使用有机碘化物、三唑化合物、硼化物等高效、广谱和低毒的防霉剂进行中间处理或后处理^[7-8]。然而, 防霉重组竹在室外使用时会受到雨水的冲刷, 造成防霉剂的溶出, 处理材防霉性能亦随之下降, 产品需要定期维护, 不但增加使用成本, 还

收稿日期: 2015-02-27; 修改日期: 2015-08-03

基金项目: 林业公益性行业科研专项“大规格竹重组材制造关键技术、装备研发与示范”(201304503); 国际竹藤中心基本科研业务费专项“建筑用竹木结构板材环境友好型防腐技术研究”(1632009002)。

作者简介: 覃道春(1971—), 国际竹藤中心研究员。

涉及环境安全问题。因此,筛选耐水洗的防霉剂,是防霉重组竹在户外保持持久防霉能力的关键。

鉴于此,笔者选择 7 种常见防霉剂制备防霉重组竹,参考室内水流失试验方法进行水洗试验^[9],通过对比水洗前后处理材的防霉性能,筛选适宜室外用重组竹的防霉剂。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 竹束:慈竹采自四川邛崃市,竹材经疏解、碾压等,制成长 300 mm、宽 15~20 mm、厚 2~4 mm 横

向不断裂、纵向较松散的竹束。

2) 酚醛(PF)胶:外购,黏度 60~110 mPa·s(30 ℃),固体含量 45%,pH 值 12~13,固化时间 39 min(105 ℃),加水稀释至体积分数 25%。

3) 防霉剂:选择 7 种常见防霉剂,以五氯酚钠作为对照药剂,见表 1。

4) 菌种:黑曲霉(*Aspergillus niger* V. Tiegh),桔青霉(*Penicillium citrintim* Thom),绿色木霉(*Trichoderma viride* Pers. Ex Fr.),中国林科院木材工业研究所提供。

1.2 试验设备

试验压机;智能培养箱等。

1.3 试验方法

根据前期试验及已有相关研究结果^[10-11],以每种药剂较优的处理效果及较低的成本为原则,确定本试验 7 种防霉剂的基准添加量(水平 2),并在此基准上各增、减 30%,得到添加量水平 3 和水平 1,见表 1。

防霉重组竹制备工艺:

竹束→截断→浸胶 $\left[\begin{array}{l} \text{干燥} \rightarrow \text{施加液态药剂} \\ \text{施加固态药剂} \end{array} \right]$ 干燥
→组坯→热压→成品

药剂添加方式按药剂的性状分为两种:

1) 液态药剂:将浸胶后的竹束干燥至含水率 6%,按照设定参数,在竹束表面均匀喷洒 DDAC、TCMTB、IPBC 和 I&D,然后二次干燥竹束至含水率为 6%;

2) 固态药剂:利用 40~60 目筛网将 ZB、SBX 和 PCP-Na 粉末状药剂均匀撒在浸胶竹束表面,然后干

表 1 7 种防霉剂及其配比和添加量

Tab. 1 Composition ratio and usage of seven antimold chemicals

类别	防霉剂	性状及配比	添加量/%		
			水平 1	水平 2	水平 3
液态药剂	二癸基二甲基氯化铵(DDAC)	无色透明液体,易溶于水,有效成分含量 10%,稀释至质量分数 2%	0.35	0.50	0.65
	苯噻清(TCMTB)	暗红色黏稠液体,不易溶于水,有效成分含量 80%,稀释至质量分数 1% 悬浮液	0.18	0.25	0.33
	有机碘化物(IPBC)	浅黄色透明液体,水溶性极佳,有效成分含量 10%,稀释至质量分数 2%	0.35	0.50	0.65
	(复配药剂) IPBC + DDAC (I&D)	IPBC 与 DDAC 以质量比 1:1 复配,稀释至质量分数 2%	0.35	0.50	0.65
	硼酸锌(ZB)	分析纯,白色粉末,热稳定性好,低水溶性	0.70	1.00	1.30
固态药剂	硼硼合剂(SBX)	硼酸、硼砂以质量比 1:1 复配	0.49	0.70	0.90
	五氯酚钠(PCP-Na)	分析纯,白色针状结晶,易溶于水	0.70	1.00	1.30

注:添加量为药剂质量占绝干竹束质量的比例,防霉剂质量分数均折算为 100%。

燥竹束至含水率 6%。竹束的浸胶量均为 8%(占绝干竹束质量的比例)。

依据前期试验结果,设定热压压力 4.0 MPa,时间 1 min/mm,温度 160 ℃,使用 10 mm 厚度规控制板材厚度。

各试验条件下制板 3 张,幅面 300 mm×300 mm,厚度 10 mm。以不含防霉剂的重组竹(3 张)为对照板。板材的目标密度 1 g/cm³,实测平均气干密度 1.1 g/cm³。

1.4 性能检测

1) 参照 AWPA E 11-06《Standard method of determining the leachability of wood preservatives》,

将处理材锯解成规格 50 mm×20 mm×10 mm(长×宽×厚)的试件。在每种处理条件的试板上制备 12 块试件,共 36 块试件,从中随机挑选 18 块,将其中 9 块浸泡在蒸馏水中,另外 9 块不进行水洗(其检测值作为水洗前数据)。

定期搅拌浸没在蒸馏水中的试件,在温度(23±0.5)℃,相对湿度(50±2)%的条件下,先每隔 6、24、48 h 更换蒸馏水,然后每隔 48 h 更换蒸馏水一次,共

14 d。
2) 参照 GB/T 18261-2000《防霉剂防治木材霉菌及蓝变菌的试验方法》,检测并对比试样水洗前后的防霉性能。

2 结果与分析
表 2 为 7 种重组竹防霉处理材在水洗前后的防霉性能检测和比较结果。

表 2 水洗前后重组材的防霉性能
Tab. 2 Antimold performance of bamboo scrimber samples with and without washing

编号	药剂种类	添加水平	霉菌平均被害值						霉菌防治效力/%		
			黑曲霉		绿色木霉		桔青霉		水洗前	水洗后	降幅
			水洗前	水洗后	水洗前	水洗后	水洗前	水洗后			
1	DDAC	1	3.05	4.00	3.65	4.00	2.26	4.00	25.33	0	100.00
		2	3.00	4.00	3.52	4.00	1.93	4.00	29.53	0	100.00
		3	2.16	4.00	2.87	3.06	0.78	3.92	51.58	8.52	83.49
2	TCMTB	1	3.38	4.00	3.93	4.00	3.46	4.00	10.33	0	100.00
		2	2.59	3.18	3.88	4.00	2.97	4.00	21.38	6.85	67.97
		3	1.29	1.83	3.03	4.00	2.73	4.00	41.24	18.07	56.19
3	IPBC	1	1.87	4.00	3.51	4.00	1.57	3.75	42.08	2.08	95.06
		2	1.21	4.00	2.89	3.96	0.75	2.88	59.58	9.63	83.84
		3	0.73	4.00	1.34	3.87	0.64	1.50	77.39	21.88	71.72
4	IPBC+DDAC	1	3.21	4.00	2.25	3.99	2.79	3.94	31.24	0.58	98.13
		2	2.51	3.96	1.52	3.94	1.87	3.20	50.83	7.46	85.32
		3	1.37	2.80	0.98	3.74	0.34	1.74	77.56	30.99	60.05
5	ZB	1	0	3.37	0	0.06	0	1.45	100.00	59.34	40.66
		2	0	2.91	0	0	0	0.74	100.00	69.63	30.37
		3	0	2.91	0	0.06	0	0.34	100.00	72.52	27.48
6	SBX	1	0.48	4.00	0.58	1.33	0.40	1.14	87.91	46.11	47.55
		2	0.17	2.03	0.45	1.10	0.29	0.82	92.47	67.09	27.44
		3	0	1.15	0.18	0.71	0.09	0.60	97.72	79.49	18.66
7	PCP-Na	1	0.53	0.52	0.08	0.33	0	0.98	94.86	84.76	10.65
		2	0	0.33	0	0.05	0	0	100.00	96.87	3.13
		3	0	0	0	0	0	0	100.00	100.00	0

表 2 中的数据显示,水洗后,处理材的霉菌防治效力均有不同程度的降低;对于同一药剂,添加量越高,水洗后处理材霉菌防治效力的保持程度越好。水洗后,对照药剂 PCP-Na 处理材的防霉性能下降幅度最小,其次是 ZB 和 SBX,防霉性能降幅最大的是 DDAC。

表 3 为使用 TUKEY 检验,分析了药剂种类、添加量、水洗处理对重组竹霉菌防治效力的影响,表 4 为各因素下重组竹防霉性能检测结果的平均值及差异。

从表 3 看出,药剂种类、添加量、水洗处理,均对重组竹防霉处理材的霉菌防治效力影响显著。

表 4 显示出,除了复配药剂 IPBC+DDAC 与 IPBC

表 3 处理条件对重组材霉菌防治效力的方差分析
Tab. 3 Variance of analysis for treatment conditions on antimold performance of bamboo scrimber samples

影响因素	自由度 DF	偏差平方和 SS	均方 MS	F 值	Pr > F	显著性
药剂种类	6	715365.62	119227.60	2650.53	<0.0001	***
药剂添加量	2	55264.41	27632.21	614.29	<0.0001	***
水洗处理	1	159033.11	159033.11	3535.44	<0.0001	***

注:*** 表示在 0.05 水平下影响显著。
处理材对霉菌的防治效力差异不显著,其余处理材之间差异均显著。水洗后,7 种防霉剂的霉菌防治效力排序为:PCP-Na>ZB>SBX>I&D= IPBC>DDAC >TCMTB。

表 4 各因素下重组竹防霉性能检测值
的平均值及差异性

Tab. 4 Antimold performance of bamboo scrimber
samples by experimental levels

影响 因子	因子/ 水平	霉菌被害值			防治效力/ %
		黑曲霉	绿色木霉	桔青霉	
药剂 类别	TCMTB	2. 71C	3. 81A	3. 53A	16. 31F
	DDAC	3. 37A	3. 52B	2. 81B	19. 16E
	IPBC+				
	DDAC	2. 98B	2. 74D	2. 31C	33. 11D
	IPBC	2. 63C	3. 26C	1. 85D	35. 44D
	SBX	1. 30E	0. 72E	0. 56E	78. 47C
	ZB	1. 53D	0. 02F	0. 42E	83. 58B
	PCP-Na	0. 23F	0. 08F	0. 16F	96. 08A
添加量	1	2. 60A	2. 26A	2. 12A	41. 76C
	2	2. 13B	2. 09B	1. 68B	50. 81B
	3	1. 59C	1. 70C	1. 19C	62. 64A
水洗	洗前	1. 31B	1. 65B	1. 09B	66. 24A
	洗后	2. 90A	2. 39A	2. 24A	37. 23B

注: Tukey 检验中,检测值后字母相同,表示该因素的两个水平差异不显著(0.05 水平下);当字母不同时,则差异显著。

表 2 数据显示,水洗前,1 号 DDAC 与 2 号 TCMTB 处理材对霉菌的防治效力较差,仅达25%~52%。水洗后,在中、低添加量水平下,失去防霉能力;在高添加量水平下,TCMTB 处理材仅对黑曲霉有一定的抑制作用,DDAC 也只对绿色木霉有一定的防治效力。原因在于这 2 种防霉剂的性能较差,且 DDAC 易溶于水。

3 号 IPBC 是一种高效防霉剂,水洗前,处理材对霉菌的防治效力达到 42%~78%。水洗后,随着添加量的增加,IPBC 处理材对桔青霉的防治效力升高,但对黑曲霉和绿色木霉基本失去了防治作用。在高添加量水平下,IPBC 处理材的防治效力降幅较大。主要原因是,试验使用的 IPBC 是水载型配方,易于洗出,如果选用油载型配方的 IPBC,虽不溶于水,但易影响处理材胶合等后续加工。

4 号复配药剂 IPBC+DDAC 处理材,在水洗前后,对霉菌的防治效力与单一 IPBC 处理材基本持平。水洗后,在中、低添加量下,对霉菌几乎不具防治效力;在高添加量下,仅对黑曲霉和桔青霉有一定的抑制作用。原因有待深入分析。

5 号 ZB 和 6 号 SBX 处理材,水洗前,对霉菌的防治效力优异,高达 87%~100%。水洗后,ZB 处理材对绿色木霉和桔青霉的抑制效果依然很好,但对黑曲霉的防治性能明显降低。随着药剂添加量的增加,

SBX 处理材对 3 种霉菌的防治效力增强;在高添加量下,对霉菌的防治效力仍能近 80%。说明 ZB 和 SBX 的耐水洗能力较优。

分析原因,其中 ZB 难溶于水,可以保持在竹材内部不被洗出^[12-13];但 SBX 的溶解性很好,且已有研究指出其抗流失性较差^[14]。因此推断 SBX 处理材耐水洗的原因与药剂添加方式有关,以固体粉末形式喷洒于竹束表面的防霉剂,在热压过程中,被胶黏剂包裹、固着起来,从而防止其被水溶出。

竹材含有多种具有活性的化学官能团,防霉剂进入竹材后,有可能与之或胶黏剂组分发生化学反应,形成牢固的物理、化学结合,生成不溶于水的稳定化合物。水洗对不同药剂处理材防霉性能的影响程度不同,即相互作用(包括物理吸附和化学反应)的类型、条件、过程和最终产物等都不尽相同,仍有待今后深入研究。

3 结论

1) 药剂种类、添加量、水洗处理均对重组竹处理材的防霉性能影响显著。经水洗后,处理材的防霉性能均有不同程度的降低;在同样的防霉处理工艺和水洗条件下,药剂添加量高的重组竹处理材防霉性能优于低添加量。

2) 本研究中,防霉剂 ZB、SBX 以固体粉末添加时,重组竹防霉处理材水洗后的防霉性能下降幅度小于其他药剂。建议使用 ZB 和 SBX 作为室外用重组竹防霉药剂。

参考文献:

[1] 李琴,汪奎宏. 重组竹产业化发展可行性分析[J]. 木材工业, 2007, 21(1): 33-35.

[2] 于文吉. 我国重组竹产业发展现状与趋势分析[J]. 木材工业, 2012, 26(1): 11-14.

[3] 齐锦秋,胡瑶,谢九龙,等. 3 年生慈竹竹秆不同部位的解剖特征[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2014, 42(2): 187-192.

[4] 魏万姝,覃道春. 不同竹龄慈竹重组材强度和天然耐久性比较[J]. 南京林业大学学报, 2011(6): 111-115.

[5] Dales R E, H Zwanenburg, R Burnett, et al. Respiratory health effects of home dampness and molds among Canadian children [J]. Am J Epidemiol, 1991, 134: 196-203.

[6] B C Research. Occupational Health Group. Industrial Chemistry
Dixision. Anti-Sapstain Chemicals; Properties, Uses and
Health Hazards of PQ-8[C]. Vancouver, 1987.

[7] 魏万姝,覃道春. 2 种硼基防霉剂对慈竹重组材性能的影响[J].
北京林业大学学报, 2012,34(3):111-115.

[8] 杜海慧,孙芳利,蒋身学. 慈竹重组材防霉性能的研究[J]. 浙江
农林大学学报,2013,30(1):95-99.

[9] AWP A E II-06,Standard method of determining the leachability
of wood preservatives [S].

[10] 冯士清,岳智勇,赵华,等. 一种含碘代丙炔基化合物的防腐剂组
合物:中国,200410090830. 4[P]. 2006-05-24.

[11] Ward, Hans A. Wood preservatives; US,4950685[P]. 1990-08-21.

[12] Laks P E, M J Manning. Preservation of wood composites with
zinc borate [C]//International Research Group on Wood
Preservation,1995.

[13] Sean T G, Brunette, F Côté. Protection of oriented strand board
with borate[J]. Forest Products Journal,1999,49(6): 47-51.

[14] 李志强. 硼酸盐化合物的合成及其处理材的抗流失性和耐腐蚀性
[D]. 中国林业科学研究院, 2010.

(责任编辑 张一萍)

《木材工业》杂志征稿简则——在线投稿系统:mcgy. criwi. org. cn

1 来稿要求

1.1 内容及篇幅

本刊报道范围内的行业评述、研究与开发、讨论
与建议、应用技术、综合信息。要求论点明确,论据充
分,数据翔实,条理清晰,文字简炼。文章篇幅控制在
4 000~6 000 字为宜(word 文档)。

1.2 书写顺序

中文题名→作者姓名→单位全称、所在城市、邮
编→中文摘要(200 字内)、关键词→英文题名→作者
姓名拼音、单位英文名称→英文摘要、关键词→正文
→参考文献(15 篇以内)。

1.3 标题层次

以阿位伯数字连续编号,如“1”、“1.1”、“1.1.1”,
左起顶格,序号后空一格写标题。

1.4 图表设计

- 1) 要求合理、紧凑,需附中文和英文图题、表题。
- 2) 插图黑白颜色、线型清晰;表格采用三线
式。空格表示“未测”或无此项;“—”表示无结果。
- 3) 每篇文章的插图或表格以 4 幅内为宜,插图
与表格均以双栏宽(≤8 cm)为宜。

1.5 量与符号

使用国家法定计量单位和符号,不能使用废弃单
位及符号,正确使用大小写、正斜体。

1.6 参考文献

按其在正文中出现的先后排序,在引文处用[]
以上标的形式标注。文种仅限中、英文两种,其他语
种需译成中文或英文。

外文作者的姓用全拼,名用缩写,首字母大写。
书写顺序:姓在前、名在后。

1.7 首页页脚

务必注明:① 基金项目全称(如有);② 第一作
者(如有)的姓名(出生年—),性别,单位,职称;责任
作者的姓名、性别、单位及职称。

1.8 投稿

登录本刊在线投稿系统,并抄送至:
mcgybjb@criwi. org. cn,邮件主题:作者姓名+单位
简称+文章题目。

2 出版须知

2.1 版权申明

为避免版权纠纷,投稿时请务必申明:本刊是该
稿件唯一的投寄刊物。审稿期间未收到本刊不予录
用的书面通知前,请勿改(再)投其他刊物。

2.2 发表流程

本刊实行来稿“四审”制(初审、专审、终审和总
审)。初审通过的稿件,需遵照《中华人民共和国著作
权法》,与本刊签署文稿出版协议后,方可进入专审程
序。正常情况下,自签署文稿出版协议之日起 2 个月
内完成专审,并通知作者刊用与否,特殊情况双方协
商确定。

2.3 费用

通过审查的文稿,需根据版面数量及编辑的加工
量收取发表费。对篇幅超出规定或需加快发表的文
稿,还须支付一定的超版费及加快费。

稿件刊登后一次性付给作者稿酬(含电子版稿
酬),并赠送样刊若干册。详情查询:

mcgy. criwi. org. cn;
www. criwi. org. cn/mcgy_zz/。