

橡胶木胶合板阻燃技术研究

II . WFR阻燃剂处理橡胶木胶合板的抗霉变效果

骆土寿* 施振华 刘燕吉 朱家琪

摘要 对已经 WFR_{1-2a}阻燃剂处理的橡胶木胶合板进行抗霉变效力测定,结果表明:处理试样对橡胶木常见表面霉菌有一定的防治效力,对蓝变菌的防治效力达100%,未处理试样发霉变色严重。

关键词 阻燃剂; 抗霉变; 橡胶木; 胶合板

Research on Flame-retardant Rubberwood Plywood Part II . Evaluation of Anti-mould and Anti-stain Efficiency

Luo Tushou Shi Zhenhua

(Research Institute of Tropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Guangzhou 510520)

Liu Yanji Zhu Jiaqi

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091)

Abstract The efficiency of anti-mould and anti-stain of rubberwood plywood treated with WFR_{1-2a} was investigated. The results showed that the samples had superior effect on blue stain fungi and positive effect on other fungus.

Keywords Flame retardant; Anti-mould and anti-stain; Rubberwood; Plywood

橡胶木容易受腐朽菌、霉菌和变色菌的侵蚀而变质或变色。导致变色的菌种主要是可可球二孢菌 (*Botryodiplodia theobromae*),该菌在橡胶木中经 70℃处理 48 h 时或 75℃处理 24 h 后仍能存活^[1],表面霉菌主要有曲霉 (*Aspergillus* spp.)、青霉 (*Penicillium* spp.)、木霉 (*Trichoderma* sp.)、交链孢霉 (*Alternaria* sp.) 等^[2]。生产现场反映,橡胶木胶合板常在高室温高湿条件下存放,仍可能被霉菌侵蚀^[3]。

近年来,含酚、砷的木材防腐剂逐渐被禁用,低毒、无公害、多功能的木材处理剂的研究与推广日益引起重视。中国林科院研制的 WFR_{1-2a} 阻燃剂低毒高效,所处理的胶合板阻燃效果可达到国家标准难燃 B 级^[4]。本试验的目的是测定用该阻燃剂处理的橡胶木胶合板防霉菌和防蓝变菌的效力,为研究开发难燃、防腐橡胶木胶合板提供参考。

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 试材 阻燃处理用橡胶木胶合板是由海南省南茂胶合板厂提供的三合板,裁取尺寸为 450 mm × 200 mm × 3 mm 的样板,用 WFR_{1-2a} 阻燃剂进行真空-加压处理。然后从处理和未处理胶合板上分别锯取尺寸为 50 mm × 20 mm × 3 mm 的试片作抗霉变试验。其中 0 号为未处理的对照试样,2 号和 7 号为阻燃处理试样。

1.1.2 试菌 选用常见木材霉菌有:黑曲霉 (*Aspergillus niger*),木霉 (*Trichoderma lignorum*),桔青霉 (*Penicillium citrinum*),蓝变菌—可可球二孢菌 (*Botryodiplodia theobromae*) 及取自霉变橡胶木单板上的混合霉菌。

1.1.3 培养基 马铃薯琼脂培养基 (PDA),按 GB/T 13942.1-92《木材天然耐久性试验方法·木材天然耐腐性实验室试验方法》配制。

1.2 方法

1.2.1 供试菌株的培养 在超净台上用接种针挑

收稿日期 1998-08-14
* 中国林科院热带林业研究所工程师,广州 510520

取试验菌的菌体,接种在平板培养基上.放入培养箱内培养,保持 28℃左右.4天后菌落生长旺盛时,用以配制菌丝体(孢子)悬浮液.

1.2.2 试菌悬浮液的配制 在超净台上用接种针挑取供试菌株的孢子或菌丝体,放入已灭菌的有玻璃珠的三角瓶内,加少量无菌水,用手摇动数分钟,制成试菌悬浮液

1.2.3 试菌的接种与培养 在超净台上用无菌针筒吸取试菌悬浮液,每个培养皿注入 0.2~ 0.5 mL 后立即放入培养箱内培养,保持 28℃左右培养 3~ 4 天,至试菌长满培养皿后接种试片.

1.2.4 试片接菌与培养 试验分两种方法平行测定:

(1)试片接菌前用多层纱布包好,以 100℃蒸汽灭菌 30 min 待冷却后在无菌条件下放在已长满试菌的培养皿内.每皿两张试片,横放在玻璃棒上,不与培养基接触.接菌后立即放回培养箱内,在温度 28℃、相对湿度 85%以上培养 28天.每处理条件试验 6 片.

(2)试片不经灭菌,与已严重霉变的橡胶木单板一同装在塑料架上,然后放在盛清水的铁槽内,用塑料薄膜和棉布盖住铁槽,保持温度 23℃~ 26℃,相对湿度 90%以上培养 28天,每处理条件试验 10块.

1.2.5 防霉变效力的观测和评价 试片接种后每 7 天观察一次,共 4次.每次检查试片表面试菌侵染程度,最后一次观察时,还将试片从培养容器中取出,劈开,检查内部是否变色及变色程度.记录时视试片表面菌体生长及试片内部变色程度依表 1标准记录

被害值,并按下式计算防霉变效力^[5].

$$E=(1-\frac{D_t}{D_0})\times 100$$

式中: E— 防霉(变)效力 %;
D_t— 处理试片的平均被害值;
D₀— 对照试片的平均被害值.

表 1 试菌侵染试片的被害值

Tab. 1 A scale of test piece damaged by testing fungus

被害值 (D)	试片表面菌落生长及试片被害程度
0	表面无菌落,内部及外部颜色均正常
1	表面菌落覆盖面积小于 1/4,内部颜色正常
2	表面菌落覆盖面积 (1/4)~ (1/2),内部颜色正常
3	表面菌落覆盖面积 (1/2)~ (3/4),或内部蓝变面积小于 1/10
4	表面菌落覆盖面积大于 3/4,或内部蓝变面积大于 1/10

2 试验结果分析

2.1 试菌对胶合板试片的侵染

各阻燃处理胶合板对不同霉菌和变色菌的感染和扩大侵染的抵抗能力有差异(见表 2 3).培养皿内测定结果显示: 2 7号处理试片对变色菌—可可球二孢菌的抵抗能力强,28天还未被感染,内部不变色; 0 号试片在接种第 4天即开始被侵染并随后扩展,虽表面菌丝生长不很旺盛,但 28天后劈开检查内部已有不同程度变色.其余 3种霉菌在 7~ 9天后就开始对各处理试片侵染,0号被害严重,2 7号较轻.水槽内测定结果显示: 所有未经灭菌的试片在 7天内均有不同程度发霉,0号试块 7天内就已盖满霉菌,2 7号处理试片在 14天内也被霉菌覆盖(见表 3).

表 2 各试菌对阻燃处理胶合板的被害值 D

Tab. 2 Results of treated plywood damaged by testing fungus

试样号	黑曲霉				木 霉				桔青霉				可可球二孢菌			
	7天	14天	21天	28天	7天	14天	21天	28天	7天	14天	21天	28天	7天	14天	21天	28天
0	0	4.00	4.00	4.00	0	2.83	3.83	4.00	0	2.17	3.50	3.67	1.33	2.33	2.33	3.00
2	0	0.83	1.33	4.00	0	0.50	0.67	2.00	0	0.17	1.33	2.33	0	0	0	0
7	0	0.67	1.83	3.50	0	0.33	0.50	1.33	0	0.33	0.67	1.33	0	0	0	0

表 3 水槽内混合霉菌对阻燃处理胶合板的被害值 D
Tab. 3 Results of treated plywood damaged by mixed testing fungus in culture-box (water trough)

试样号	霉变橡胶木单板混合霉菌			
	7天	14天	21天	28天
0	4.00	4.00	4.00	4.00
2	1.70	4.00	4.00	4.00
7	2.50	4.00	4.00	4.00

2.2 抗霉变效力

经过 28天恒温接菌培养试验,抗霉变效力结果见表 4 5 0号试片全覆盖霉菌,变色菌严重覆盖,设其防霉变效力为 0.00,则 2 7号试片的防霉效力分别为 32.90%、47.22%,对蓝变菌的防治效果很好,表面和内部均未见试菌侵染,防变色菌效力 100%.

2.3 胶合板对污染霉菌的防治效力

本试验考虑到高温加压灭菌对胶合板的防霉变
(下转 26页)

表 1 BTCA和 NaH₂PO₄酯化纤维素、木质素和木粉的各种类型碳原子和氧原子的比率

Tab. 1 The ratios of oxygen and carbon in cellulose, lignin and wood powder treated with BTCA and NaH₂PO₄

试样	酸浓度	相对峰面积							
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	O ₁	O ₂	O ₃	
纤维素	0	5.29	65.74	18.30	10.67	12.58	87.42		
	1	10.58	63.30	13.61	12.51	14.74	85.26		
	3	11.16	57.67	17.03	14.14	19.74	80.26		
	5	13.10	53.22	19.62	14.06	17.68	82.32		
	7	10.99	52.20	21.78	15.03	20.73	79.27		
	9	15.55	43.27	26.18	14.99	26.31	73.63		
木质素	0	74.27	14.07	6.66	4.98	5.83	14.81	79.37	
	1	72.45	16.63	6.14	6.79	9.68	14.49	75.83	
	3	66.32	18.50	7.69	7.49	12.76	12.73	74.51	
	5	66.48	20.04	6.34	7.15	9.80	21.10	69.10	
	7	66.19	19.10	6.86	7.86	11.68	15.66	72.66	
	9	60.22	28.63	6.73	4.42	14.18	85.82		
木粉	0	60.22	28.63	6.73	4.42	14.18	85.82		
	1	59.74	24.74	9.22	6.29	23.63	76.37		
	3	67.89	17.29	7.88	6.94	18.79	81.21		
	5	59.04	19.39	12.19	9.09	19.70	80.30		
	7	51.83	24.48	12.29	11.4	26.52	73.48		
	9	51.83	24.48	12.29	11.4	26.52	73.48		

化交联产物增加 由此可以看出: 采用 ESCA分析 1, 2, 3, 4-丁烷基四甲酸与木材不同组分的交联酯化

(上接第 23页)

表 4 阻燃胶合板防霉效力

Tab. 4 Anti-mould efficiency of treated plywood

试样号	重复数	平均被害值 <i>D</i>				防霉效力 <i>E</i> %
		黑曲霉	木霉	桔青霉	小计	
0号	6	4.0	4.0	3.67	11.67	0
2号	6	3.5	2.0	2.33	7.83	32.90
7号	6	3.5	1.33	1.33	6.16	47.22

* 防霉效力是以0号为参照

表 5 阻燃胶合板的防蓝变菌效力

Tab. 5 Anti-blue stain efficiency of treated plywood

试样号	重复数	平均被害值 <i>D</i>	防蓝变菌效力 <i>E</i> %
0号	6	3.0	0
2号	6	0	100
7号	6	0	100

* 防蓝变菌效力是以0号为参照

效力及胶合强度可能有影响,故采用蒸汽灭菌 30分钟的方法灭菌,但灭菌不彻底,尤其在温暖潮湿的南方试验,较易感染. 此次试验的试样,尤其黑曲霉菌、可可球二孢菌中的试样在 7天后陆续被杂菌 (主要是曲霉属的一些种)感染, 28天观测时, 0号试样全被覆盖和 2 7号试样也有不同程度的被害,表现对这些杂菌的防治效力较低.

3 结语与讨论

1)由于橡胶木本身易被霉菌和蓝变菌侵染,虽

反应得到了与 FTIR CP/MAS ¹³C NMR分析方法的一致结论^[2].

3 结论

ESCA波谱证实: 在催化剂作用下,提高反应温度,木材的化学组分能与多元羧酸化合物 1, 2, 3, 4-丁烷基四甲酸发生酯化反应. 这一结果与 FTIR和 CP/MAS ¹³C NMR波谱分析所得到的结论一致.

4 参考文献

1 Hyung-Min Choi, Magesh Srinivasan, Nancy M Morris. Single-step Dyeing and Finishing Treatment of Cotton with 1, 2, 3, 4-Butanetetracarboxylic Acid. J. Applied Polymer Science, 1994, (54): 2107~ 2118

2 方桂珍. 非甲醛系试剂与木材交联反应机理的研究. 东北林业大学博士学位论文, 1997

3 Fang Guizhen, Tohur Uehara and Takeshi Furuno. Crosslinking Reaction between wood Components and 1, 2, 3, 4-butanetetracarboxylic Acid. 日本木材学会, 中国、四国支部, 第 8回研究发表会要旨集, 1996

4 Jaic M, Zivanovic R. Comparison of Surface Properties of Beech-and Oakwood as Determined by ESCA Method. Holz als Roh-und Werkstoff, 1996, 54(1): 37~ 41.

然制造胶合板的过程中单板经过干燥,抑制了菌类的生长,但是仍然有必要在处理剂中加入防霉防腐的组分以确保长期使用效果.

2)本试验结果表明,未经处理的橡胶木胶合板 (0号试样)对木霉菌、桔青霉菌、可可球二孢菌以及霉变橡胶木单板上的混合霉菌无抗霉效力,霉变严重. 经 WFR-2₀处理的橡胶木胶合板 (2 7号试样)防蓝变菌效果很好,效力为 100%; 对霉菌有一定的防治效力.

3)试片在经过蒸汽灭菌 30min及 28天的恒温高湿条件下,用 WFR-2₀处理的 2 7号试样很潮湿,胶层有开裂,开裂间隙偶见霉菌侵染. 0号试样被侵染程度更为严重.

4 参考文献

1 符永碧,施振华,利群. 引起橡胶木和马尾松蓝变的真菌—可可球二孢. 林业科学研究, 1988, 1(2): 195~ 199

2 Hong L T, Sm H C. Rubberwood Processing and Utilization. FRIM, Malaysia, 1994

3 施振华. 发展橡胶木的高效利用,扩大我国木材的有效供给. 中国林学会木材工业分会论文集 (13),长沙, 1997

4 刘燕吉,朱家琪,高超英. 木质材料系列阻燃技术的研究. 木材工业, 1995, 9(6): 12~ 16

5 Japan Wood Preserving Association Standard-(2). Methods for Testing Effectiveness of Fungicides against Sapstain and Mold Fungi, 1979