

新型木材防腐剂的研究[※]

金重为 尤纪雪 何文龙

(南京林业大学)

摘要 本研究通过对国内外现有木材防腐剂的筛选和改良,得到了两个比较理想的配方ACB(暂定名)和CCB-M,并测定了它们的抗腐力、抗流失性、防蚁、防霉和防变色性能、耐燃性、对动物毒性、对木材强度的影响、对金属的腐蚀性等各项指标。ACB适合于橡胶木和建筑材的防腐,CCB-M可用于对处理材颜色要求不高的场合。是有推广价值的木材防腐剂。

关键词 木材防腐剂;改良;毒性;浸注;保持量

一、概况

目前国内外常用的木材防腐剂有煤杂酚油、五氯苯酚及其盐类、无机砷化合物等,

对木腐菌和害虫都有很好的毒杀作用。但是它们对人、畜的毒性也大,造成对环境的污染,或处理费用高,或颜色深、有刺激气味等不良性质,使推广使用受到很大的限制。为此,近年来各国为寻找新型木材防腐剂进行了大量的研究工作。在已筛选的多种化学

本文于1990年1月23日收到。

※宋桢同志参加了试验工作。

Analysis and comparison of technical and economical indexes for long and short process of bandsaw milling

Zheng Yage

(Nanjing Forestry University)

Abstract This paper presents an analysis and comparison between long and short process of bandsaw milling in sawmills, which may provide a reference for designing new sawmills and modifying old ones.

Through practice and theoretic analysis, the short process is preferred for its advantages, such as, the saw milling and convey equipment do not interfere with each other, the load on each saw is uniform, neither many workers nor large place is required, the headrig with carriage can reach high efficiency, the main technical and economic indexes are better than those of the long process.

Keywords Technological process, Positioning datum, Lumber recovery, Qualification rate, productivity

药品中,烷基铵化合物的前景最好,但也存在着一些有待进一步提高的问题。为此,根据我国具体情况对国内外现有几种性能较好的防腐剂进行筛选,在此基础上经过改良,组成新的配方ACB(暂定名)和CCB。经过对上述两配方的一系列性能指标的测定,结果表明:这两种防腐剂的多项性能达到较为满意的结果。

二、试验项目

(一) 筛选试验

为了挑选性能良好的木材防腐剂作为主体进行改良,将目前国内外普遍使用的5种防腐剂,进行了抗腐力和抗流失的试验。

1. 抗腐力试验

(1) 材料 ①试验木块:选用健康无缺陷的杨木(*Populus deltoides* var. *deltoides* 或1-69/55)气干边材,制成20×20×20mm的木块。②试验用真菌:彩绒革盖菌(*Coriolus versicolor*),白腐菌,简写C.v.和密粘褶菌(*Gloeophyllum trabea*),褐腐菌,简写G.t.。

(2) 方法采用土壤木块法,将上述试验木块经真空浸注防腐剂,然后按ASTM-D 1413^[1]测定防腐能力。

(3) 结果与讨论 5种防腐剂处理材经白腐和褐腐9周后的重量损失率列于表1。

表1 5种防腐剂处理材的抗腐力

防腐剂名称	处理溶液浓度 (%)	腐朽菌名称	腐朽9周	
			保持量 (kg/m ³)	重量损失率 (%)
CCA (自配)	0.75	C.v.	3.25	7.81
		G.t.	3.06	52.18
CCB (德)	0.75	C.v.	3.22	4.27
		G.t.	3.30	12.32
CCF (德)	0.75	C.v.	3.25	6.79
		G.t.	3.04	37.10
CCB	0.75	C.v.	3.22	4.28
		G.t.	3.28	5.46
AAC	0.75	C.v.	2.98	25.06
		G.t.	3.05	4.21
空白	0	C.v.	0	51.72
		G.t.	0	71.55

注1 每一个数值都是5个样品测定的平均值。

2. 抗流失试验

(1) 材料 选用健康无缺陷的杨木(1-69/55)气干边材,制成50×25×15mm的试验木块。

(2) 方法 将上述试验木块用防腐剂经真空浸注方法处理,然后按BS839 1961^[2]方法测定防腐剂的抗流失性能。

(3) 结果与讨论 5种防腐剂处理材经流失试验后的重量损失率见表2。

表2 5种防腐剂抗流失试验结果

防腐剂名称	防腐剂浓度 (%)	防腐剂保持量 (kg/m ³)	重量损失率 (%)
CCA (自配)	0.8	3.26	0.11
CCB (德)	0.8	3.51	0.27
CCF (德)	0.8	3.51	0.04
CCB	0.8	3.52	0.71
AAC	0.8	3.00	0.81
空白			0.48

注:抗流失试验是木材经防腐处理后在室温下再放置15天后才测定的。

上述两项试验结果表明,CCB具有很强的抗白腐和抗褐腐的能力,抗流失性能也较好;AAC的抗褐腐能力很强,但抗白腐能力较差,抗流失性能也不如其它几种防腐剂。由于AAC无色,水溶性好,对人、畜毒性小^[3],如能通过改性提高其抗白腐和抗流失性能,仍不失为一种理想的木材防腐剂。所以,试验的重点在于对CCB和AAC的改良。

(二) 改良配方的抗腐力、抗流失性能及抗白蚁试验

1. 改良配方的抗腐力试验

试验材料及方法同筛选试验,从腐朽12周后木块的重量损失率(见表3)表明,改良的配方CCB-M、CCB-1、CCB-2、AAC-1、AAC-2、ACB等的抗白、褐腐能力都比原始的配方CCB(德)、AAC等好,也大大超过CCA配方。

2. 改良配方的抗流失试验

试验材料和方法同筛选试验,试验结果见表4。改良后的ACB的抗流失性能比AAC有了提高,但不如CCA。CCB-M与ACB相

表3 几种防腐剂对彩绒革盖菌和密粘
褶菌的毒性试验结果

防腐剂名称	处理溶液 浓度 (%)	防腐剂保持量 (kg/m ³)	腐朽菌	重量损失率 (%)
CCB—M	0.75	3.04	C.v.	1.25
		2.99	G.t.	11.83
CCB—1	0.75	3.01	C.v.	1.41
		3.02	G.t.	3.18
CCB—2	0.75	3.06	C.v.	0.24
		3.02	G.t.	3.26
CCB(德)	0.75	3.14	C.v.	2.08
		3.33	G.t.	27.68
CCF(德)	0.75	3.14	C.v.	7.66
		3.16	G.t.	54.52
AAC	0.75	3.00	C.v.	30.96
		2.96	G.t.	4.52
AAC—1	0.75	3.02	C.v.	0.00
		2.96	G.t.	1.22
AAC—2	0.75	3.01	C.v.	0.35
		3.01	G.t.	1.16
ACB	0.75	3.01	C.v.	1.36
		2.94	G.t.	0.66
CCA (自配)	0.75	2.96	C.v.	8.10
		3.02	G.t.	55.39
空 白		0	C.v.	51.25
		0	G.t.	76.16

表4 几种防腐剂的抗流失试验结果

防腐剂名称	防腐剂浓度 (%)	防腐剂保持量 (kg/m ³)	重量损失率 (%)
CCB—M	0.8	3.52	0.71
CCB—1	0.8	3.00	0.73
CCB—2	0.8	2.98	0.83
CCB(德)	0.8	3.51	0.27
CCF(德)	0.8	3.51	0.04
AAC	0.8	3.00	0.81
AAC—1	0.8	3.00	0.73
AAC—2	0.8	3.02	0.77
ACB	0.8	3.00	0.66
CCA(自配)	0.8	3.26	0.11
空 白		0	0.48

近, 高于AAC, 低于CCA。但有资料报导认为AAC能通过离子交换固定于木材中^[3], 是一种抗流失的水溶性防腐剂。可见在流失率小于0.8%的情形下是可以忽略的, 因此, 认为ACB和CCB—M基本上是符合要求的。

3. 改良配方的抗白蚁试验

(1) 室内试验

①材料 a. 选用健康无缺陷的杨木 (I—69/55) 气干边材, 制成50×20×10mm的试块, 用真空法浸注防腐剂。b. 砂子培养基; 将河沙洗净并干燥, 每只培养瓶内放入1kg干沙, 加蒸馏水200ml, 含水率在20—25%。c. 采用圆唇散白蚁 (*Reticulitermes labralis*) 每瓶放500头, 其中工蚁95%, 兵蚁5%。

②方法 在饲养瓶内放入沙子培养基, 展平后在其表面放上φ3mm玻璃棒2根。将10块处理样和1块对照样架在玻璃棒上, 试块与培养基表面的距离约1mm, 放入白蚁, 在26—28℃下培养3个月后, 参照美国ASTM D1758—62方法评定受蛀程度^[4]。

③结果与讨论 试验结果(见表5)表明CCB—M、CCB—1、CCB—2的完好值与CCA相同; ACB、AAC—1、AAC—2也较AAC好, 但不及CCA。

表5 几种防腐剂对白蚁的室内毒性试验结果

防腐剂名称	防腐剂浓度 (%)	防腐剂保持量 (kg/m ³)	完好值
CCB—M	0.8	3.02	100
CCB—1	0.8	2.97	100
CCB—2	0.8	3.01	100
AAC	0.8	3.12	90
AAC—1	0.8	3.00	93
AAC—2	0.8	3.01	93
ACB	0.8	3.01	96
CCA(自配)	0.8	2.97	100
对 照		0	

(2) 室外试验

①材料 选用健康无缺陷的杨木 (I—69/55) 和马尾松 (*Pinus massoniana*) 气干边材, 制成20×20×300mm的试验木桩, 用真空法浸注防腐剂, 每种树种、每种防腐剂各处理10根。

②方法 把处理过的木桩于1988年5月

12日埋置于广州下元火车站白蚁试验场,遭受家白蚁 (*Coptotermes formosanus*) 等蛀食,到89年7月8日取出,历时1年1个月26天。受蛀情况列于表6。

表6 几种防腐剂对白蚁野外毒性试验结果

防腐剂名称	树 种	防腐剂浓度 (%)	防腐剂保持量 (kg/m ³)	完好值
CCB—M	杨木	1.2	5.01	100
			7.35	100
	马尾松	1.2	5.04	100
			7.15	100
CCB—1	杨木	1.2	5.00	96
			7.08	96
	马尾松	1.2	5.12	100
			7.37	100
AAC—1	杨木	1.2	5.22	90
			7.01	90
	马尾松	1.2	5.05	90
			7.39	90
AAC—2	杨木	1.2	5.04	87
			7.08	90
	马尾松	1.2	5.29	87
			7.04	90
ACB	杨木	1.2	5.10	90
			6.95	92
	马尾松	1.2	5.02	90
			7.16	92
CCA (自配)	杨木	1.2	5.18	98
			7.07	100
	马尾松	1.2	5.14	99
			7.02	100

注: 杨木与马尾松对照试件的完好值均为零。

③讨论 从表6可看出CCB完好值超过CCA, ACB好于AAC—1和AAC—2, 但低于CCA。同时也发现CCB—1、CCB—2, AAC—1, AAC—2对钢铁有明显的腐蚀性, 难以推广使用。所以只选择CCB—M和ACB作进一步的试验。

(三) ACB和CCB—M的抗霉菌能力的

试验。

1.对霉菌的毒性浓度试验

(1) 材料 ①琼脂土豆培养基。②菌种: 木霉3.3032 (*Trichoaerme sp.*); 木霉456—2 (*trichoderma sp.*); 拟青霉 (*Penicilliumvari*); 柑桔链格孢 (*Alternarie citri*)。

(2) 方法 将培养基置于消毒釜内按常规灭菌半小时, 在无菌条件下趁热倒入已灭菌的培养皿内, 同时将ACB、CCB—M、CCA、BP分别混入培养基中、配成0.25、0.50%、1.0%、2.0%等几种不同的浓度(每组取5个平行样), 然后接种霉菌, 在温度30℃左右、相对湿度90%下培养, 1个月后记录菌丝在培养基上蔓延所占面积的百分率。

(3) 结果 对照样在接菌后三天菌丝即布满培养基; 混有上述4种浓度的ACB和CCB—M防腐剂的培养基, 菌丝覆盖率为零; CCA在浓度0.25时对木霉3.3032和木霉456—2无效, 说明ACB和CCB—M对这四种霉菌的毒性超过CCA, 与BP相同。

2.防霉试验

(1)材料 ①琼脂土豆培养基。②试验木片是选用健康无缺陷的杨木(I—69/55)和橡胶木 (*Hevea brasiliensis*) 气干边材, 制成25×25×3.5mm的木片, 经真空法浸注防腐剂, 每种防腐剂取5块平行样。③试验用霉菌同前。

(2) 方法 在土豆培养基中央分别接种以上4种霉菌, 在温度30℃左右, 相对湿度90%条件下培养, 待菌丝布满培养基表面后, 在无菌条件下放上二根φ3mm玻棒, 然后将处理木片架在玻棒上, 试块与培养基表面距离约1mm、1个月后记录菌丝在木片上蔓延所占面积的百分率。

(3) 试验结果 在保持量3kg/m³时, ACB处理的杨木片和橡胶木片均无霉变发生, 可与BP防腐剂媲美。CCB—M处理的杨木片无菌丝覆盖, 而橡胶木片仅拟青霉有10%的面积被菌丝覆盖。而CCA处理的杨木

片和橡胶木片均有部分菌丝覆盖。这说明ACB和CCB—M的防霉性超过CCA，ACB与BP相同，CCB—M接近于BP。

(四) ACB和CCB—M的抗变色能力试验

1. ACB和CCB—M对变色菌的毒性浓度试验

(1) 材料 ①琼脂土豆培养基。②试验用变色菌为可可球二孢 *Botryodiplodia theobromae*)。

(2) 方法 同霉菌毒性浓度试验，但培养温度在25℃左右。

(3) 结果与讨论 混有浓度分别为0.25%、0.5%、1.00%、2.00% ACB和CCB—M防腐剂的培养基接上变色菌培养1个月后，表面菌丝覆盖率均为0，而对照样仅3天后已布满培养基表面。说明ACB和CCB—M防腐剂抗变色菌能力超过CCA，与BP相同，而CCA在低浓度(0.25%和0.50%)时仅有抑制变色菌生长的作用。

2. 防变色试验

(1) 材料 木片同防霉试验，变色菌为可可球二孢。

(2) 方法 同防霉试验，培养温度在25℃左右。

(3) 结果与讨论 在保持量3kg/m³情况下，ACB的抗变色能力很强，与BP相似。CCB—M也很好，但用它处理的橡胶木片的抗变色能力不如杨木片的，也稍逊于BP。用CCA处理的杨木片和橡胶木片经变色菌感染后菌丝均有不同程度的蔓延到木片上。因此认为ACB和CCB—M的抗变色能力超过CCA。

(五) ACB和CCB—M的阻燃性试验

1. 材料 试验木条：取健康无缺陷的杨木(I—69/55)边材，气干，制成150×5×3mm的试条。用ACB和CCB—M经真空浸注处理，每种防腐剂处理10根。

2. 方法 参照GB2406—80塑料燃烧性能试验方法进行，氧指数委托中国林科院木材

工业研究所测定。

3. 结果与讨论 经ACB和CCB—M处理的杨木阻燃性能与对照材相仿，详见表7。

表7 ACB和CCB—M处理材氧指数测定结果

防腐剂名称	处理溶液浓度 (%)	防腐剂保持量 (kg/m ³)	氧指数
ACB	1.2	3.69	23.5
CCB—M	1.2	5.04	22.5
对 照			23.5

(六) ACB和CCB—M对金属的腐蚀试验

1. 材料 采用50×25×2mm普通碳素钢片。

2. 方法 试件表面用砂纸磨光，刷除残屑，再用无水酒精擦洗，并用滤纸吸干，放入烘箱在100℃左右烘1小时，然后在分析天平上称重，称重后将试样浸泡在防腐剂中，以自来水作对照(防腐剂用自来水配制)，每种防腐剂中浸泡5块钢片。3个月后取出，用清水洗去表面铁锈，擦干，放入5%柠檬铵溶液中煮沸20分钟除锈，除锈后擦干，在100℃左右烘1小时后称重，计算钢片的重量损失率。根据《石油化工实用防腐技术》第五册腐蚀试验方法计算出腐蚀速度和腐蚀深度。

3. 结果与讨论 试验从88年10月19日开始到89年1月19日，共3个月，结果见表8。

表8 ACB和CCB—M对金属腐蚀试验结果

防腐剂名称	防腐剂浓度 (%)	重量损失率 (%)	腐蚀速度 (g/m ³ ·hr)	腐蚀深度 (mm/yr)
ACB	3	0.10	0.0032	0.0035
CCB—M	3	0	0	0
CCA 自配	3	0.12	0.0038	0.0043
对 照		0.53	0.02	0.0225

从表8可看出，CCB—M对钢铁几乎不腐蚀，ACB的腐蚀性也小于CCA，根根文献

[5], 当腐蚀深度小于0.05mm/yr为优良。

(七) ACB和CCB—M对动物的毒性试验

1.材料 (1) 浓度4%的ACB和5%的CCB—M; (2) 昆明种小白鼠。

2.方法 按《药理实验方法学》所示, 在预实验的基础上取昆明种小白鼠60只, 体重18—22克, 采取均衡随机二步法分为6组, 每组10只, 雌雄各半, 一次性灌胃给药, ACB防腐剂剂量比为1:0.75, CCB—M剂量比为1:0.7, 给药后饲养观察7天。本实验委托南京药物研究所进行。

3.结果与讨论 根据动物死亡率经Bliss统计法计算, ACB和CCB—M的半致死剂量LD₅₀分别为1199.3mg/kg和595.7mg/kg, 95%可信限分别为1039.5—1383.7mg/kg和514.0—690.4mg/kg。

给药后的动物反应: ACB组在给药后小鼠兴奋, 奔跑出汗, 毛发疏松, 1天后开始死亡, 4天后无死亡发生, 尸检肉眼所见明显肠胀气, 所有存活动物生长良好。CCB—M

组给药后1小时高剂量组陆续发生死亡, 三天以后无死亡发生, 毒性表现为活动减少, 毛发疏松, 食欲减少, 呼吸、心跳逐渐停止而死亡。尸检肉眼未见器质性病变, 所有存活动物生长良好。

根据以上结果, 参照化合物急性毒性分级标准《工业毒理学实验方法》, ACB和CCB—M防腐剂均属于低毒范围, 对哺乳动物的毒性明显低于CCA。

(八) ACB和CCB—M处理材力学性能试验

1.材料 选用健康无缺陷的杨木按GB 1929—80制作试样。测定项目为顺纹抗压强度、抗弯弹性模量、抗弯强度、冲击韧性、硬度。

2.方法 将上述试样用ACB和CCB—M防腐剂经真空浸注处理、气干, 然后按GB 1935—80、GB1936—80、GB1940—80、GB 1941—80方法进行力学性能测定。

3.结果 表9所列结果表明, 经ACB和CCB—M处理后, 木材的冲击韧性、

表9 ACB和CCB—M处理材力学性能测定结果

项 目		杨木素材 (C)		CCB—M处理材 (A)			ACB处理材 (B)		
		平均值 $\bar{x}$	标准差S	平均值 $\bar{x}$	标准差S	A/C (%)	平均值 $\bar{x}$	标准差S	B/C (%)
抗弯强度 (K Pa)		5.76×10^4	607.3	5.51×10^4	486.8	95.66	5.52×10^4	466.1	95.83
弹性模量 (K Pa)		0.627×10^7	83.6	0.62×10^7	62.7	98.88	0.62×10^7	46.1	98.88
顺纹抗压 (K Pa)		2.38×10^4	292.5	2.41×10^4	98.1	101.26	2.44×10^4	108.0	102.52
冲击韧性 (N/M)		4.70×10^4	0.138	4.42×10^4	0.39	94.04	4.28×10^4	0.55	91.06
硬度 (K Pa)	端面	2.88×10^4	123.1	3.72×10^4	488.6	129.17	2.98×10^4	101.5	103.47
	弦面	2.12×10^4	145.0	2.67×10^4	120.5	125.94	2.22×10^4	198.2	104.72
	径面	1.90×10^4	137.3	2.43×10^4	270.5	127.89	2.23×10^4	150.4	117.37

抗弯弹性模量、抗弯强度均有所下降, 这是一般水溶性防腐剂产生的正常现象。ACB和CCB—M处理材的顺纹抗压强度和硬度高于素材, 尤以CCB—M处理材的硬度较为明显。

三、结 论

(一) ACB防腐剂

1.ACB是一种新型广谱水溶性防腐剂, 有很强的抗白腐、褐腐、霉菌、变色菌、白蚁等能力, 对金属的腐蚀性小, 处理后木材的燃烧性能与素材相仿, 对木材强度影响小, 是一种较为理想的木材防腐剂。

2.ACB的抗腐、抗霉、抗变色能力均优于AAC和CCA, 抗白蚁性能和抗流失性能亦超过AAC。

3. ACB对动物毒性很低, 不污染环境, 无色, 因此适合于处理各种木制品, 也适合于橡胶木和建筑材的处理。

4. ACB的处理成本略低于CCA, 是AAC的40%左右。

(二) CCB—M防腐剂

1. CCB—M是一种棕色、低毒广谱水溶性防腐剂, 有很强的抗御白腐、褐腐、霉菌、变色菌、白蚁的能力, 对金属几乎不腐蚀、处理后木材的燃烧性能与素材相仿, 对木材强度影响小, 也是一种较为理想的木材防腐剂。

2. CCB—M的各种性能除了抗流失性外其余均超过CCA, 对动物的毒性比CCA小得多, 价格略低于CCA, 适用于对处理材颜色

要求不高的场合。

ACB和CCB—M的抗流失性能还不太理想, ACB的抗白蚁性能也不如CCA, 这些均有待于进一步提高。

(责任编辑 袁东岩)

参 考 文 献

- (1) ASTM D-1413-81.
- (2) BS 838 : 1961.
- (3) Nichols, D.D., 1980, Evaluation of Alkyl Ammonium Compounds as Potential wood Preservatives, Proceedings of American Wood-Preservers' Association, Vol. 76, 13-19.
- (4) 成俊卿主编, 1985, 木材学, 中国林业出版社.
- (5) 左景伊, 1982, 腐蚀数据手册, 化学工业出版社.

Studies on new wood preservatives

Jin Zhongwei . You Jixue He Wenlong

(Nanjing Forestry University)

Abstract Studies were undertaken to screen and modify the preservatives that have better performance in the world now. Two new wood preservatives—ACB (provisional name) and CCB—M were obtained. Determinations of main indexes, such as decay resistance, termite resistance, anti-coloring fungi and moulds, leaching, fire resistance, metal corrosion, LD₅₀ were carried out. The results showed that two formulations had good performance. ACB is more suitable to treat wood whose natural colors need to be kept for example, rubberwood and constructural timber, etc., and CCB—M is used to treat the timber whose color is not restricted.

Keywords Wood preservative, Modification, Toxicity, Impregnation, Retention