

2种新型防霉剂对刨花板的防霉性能

杨乐¹, 鲍滨福¹, 孙芳利¹, 陈安良², 王品维¹, 杜春贵¹, 于红卫¹

(1. 浙江农林大学工程学院, 浙江临安 311300; 2. 浙江农林大学林业与生物技术学院, 浙江临安 311300)

摘要: 研究了2种新型防霉剂采用2种防霉处理方式对刨花板的防霉效果和防霉剂处理后刨花板性能的变化。结果表明: 以丙环唑和戊唑醇为主剂的水性无色防霉剂(OFP)直接处理成品刨花板能够有效抑制木霉 *Trichoderma viride* 和青霉 *Penicillium citrinum* 的危害, 处理材1个月后试样被害值为1~2; 而对于黑曲霉 *Aspergillus niger*, 则需要采用较高质量分数的OFP对刨花原料进行浸渍处理, 制成的刨花板才能够有效抑制黑曲霉的生长。以壳聚糖金属铜配合物和有机杀菌剂复合的水性防霉剂(CCP)采用先处理刨花原料再制板能够有效抑制3种霉菌的侵染。对刨花原料经过防霉处理后所得板材胶合性能和吸水厚度膨胀率的变化进行研究。结果表明, 以CCP为防霉剂处理刨花所得板材的内结合强度与对照相当或略高, 2 h和24 h水煮后吸水厚度膨胀率均较小, 而OFP处理刨花所得刨花板内结合强度较低, 吸水厚度膨胀率较大。图6表2参15

关键词: 林业工程; 刨花板; 壳聚糖金属复合物; 防霉性能; 内结合强度; 吸水厚度膨胀率

中图分类号: S782.3 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2011)01-0007-06

Mould-resistance of two new preservatives on particleboard

YANG Le¹, BAO Bin-fu¹, SUN Fang-li¹, CHEN An-liang², WANG Pin-wei¹, DU Chun-gui¹, YU Hong-wei¹

(1. School of Engineering, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China; 2. School of Forestry and Biotechnology, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: Two preservatives: 1) a water-based colorless fungicide based on organic fungicides (OFP) and 2) a compound of chitosan metal complex/organic fungicides (CCP), were applied in two different ways (treating flakes or treating the finished board) to protect particleboard from three mould fungi: *Penicillium citrinum*, *Trichoderma viride*, and *Aspergillus niger*. Mould-resistance, internal bonding strength, and thickness swelling of the particleboard treated with the two preservatives were tested. Results showed that particleboard treated with OFP resisted *P. citrinum* and *T. viride* effectively having an infection value between 1 and 2 after one month of testing. However, with 10 g·kg⁻¹ of OFP treating flakes before glueing and hot-pressing, resistance to *A. niger* was higher. Meanwhile, particleboard manufactured from CCP treated flakes resisted the three test fungi more effectively than the finished board treated with CCP. The internal bond strength of particleboards manufactured by CCP treated flakes were almost the same or slightly higher than the controls, whereas the OFP treated flakes were lower. Thickness swelling with CCP treatments after boiling 2 and 24 hours was less than the controls, whereas OFP was higher. [Ch, 6 fig. 2 tab. 15 ref.]

Key words: forest engineering; particleboard; chitosan-metal complex; mould-resistance; internal bond strength; thickness swelling

刨花板是一种以小径木、枝桠材、木材加工剩余物等为原料, 经过刨花制备、干燥、铺装成型、热

收稿日期: 2010-04-02; 修回日期: 2010-05-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30972304); 浙江省科学技术重大专项重点项目(2006C12047); 浙江省科学技术计划项目(2009C32065)

作者简介: 杨乐, 从事木竹材保护与改性研究。E-mail: yangle0110@sohu.com。通信作者: 鲍滨福, 教授级高级工程师, 从事木竹材改性研究。E-mail: bfbao@zafu.edu.cn

压等工序制成的人造板，被广泛应用于家具制造、工程建筑、包装材料、车辆和船舶的内部装饰以及家用电器壳体等^[1]。但是，用于生产刨花板的原料通常为木材、秸秆等生物材料，容易受到菌虫的危害，不仅降低其使用年限和使用效果^[2-3]，造成一定的经济损失，甚至会由于霉菌孢子的扩散使人致病，如有些霉菌能够引起人的过敏反应及呼吸道疾病^[4-5]。由于刨花板生产过程中使用大量胶黏剂，多数人认为刨花板不会发霉。但是无论是室内还是室外使用，如果环境温度和湿度适宜，刨花板仍然会发霉^[6]。因此，作为一种重要的建筑材料，刨花板的防霉十分必要。刨花板的防霉处理可以分为对刨花进行处理和对成品板材进行处理2种方式^[7]。用于刨花板防霉的药剂通常来源于木竹材防腐防霉剂，主要有氨溶季铵铜(ACQ)、铜唑、百菌清、二癸基二甲基氯化铵(DDAC)五氯酚钠等。但是，刨花板的防霉处理不仅要考虑防霉效果及其持久性，还要考虑防霉处理后对刨花板胶合性能、物理性能和力学性能等的影响^[8-12]。笔者研究了2种新型防霉剂采用不同处理方式处理后刨花板的防霉性能、内结合强度和吸水厚度膨胀率。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 刨花 采用杉木 *Cunninghamia lanceolata* 刨花、枝桠材、间伐小径材在桐庐中腾刨花板厂鼓式削片机上加工成木片，经双鼓轮刨片机制成杉木刨花。湿刨花含水率为50%~60%，用烘箱干燥至含水率为10%~12%。

1.1.2 防霉剂 实验室自制2种防霉剂，一种是以丙环唑和戊唑醇为主剂的水性无色防霉剂(记作OFP，丙环唑和戊唑醇质量比为4:3)；另一种是以壳聚糖金属铜复合物和有机杀菌剂复合的水性防霉剂(记作CCP，壳聚糖金属铜复合物中铜离子质量分数为116 g·kg⁻¹，壳聚糖金属铜复合物和有机杀菌剂质量比为1:1)。

1.1.3 胶黏剂 采用酚醛树脂(PF)，固含量45%，由杭州百孚竹制品有限公司提供。

1.2 方法

1.2.1 刨花板的防霉处理方法 刨花板防霉处理采用2种方式：方式1是将成品刨花板分别在OFP或CCP防霉剂溶液中浸渍5 min，分别记为OFP-1和CCP-1；方式2是首先用OFP或CCP防霉剂浸渍处理刨花5 min，然后施胶和压板，分别记为OFP-2和CCP-2。同时，为了进行同等条件下的对比试验，对照试样也采取2种方式：刨花经过干燥后直接施胶和压板，记作C-1；刨花经水浸泡(浸泡时间和浸泡条件与防霉药剂处理条件相同)，然后施胶和压板，记作C-2。

1.2.2 制板工艺 将气干后的刨花50℃干燥24 h，加入胶黏剂并混合拌匀，然后用手工将混合物料铺装在木质型框内压实，送入热压机热压成板(用厚度规控制板厚)。板材制作工艺参数为设计密度0.85 g·cm⁻³，幅面300 mm×300 mm×5 mm(用于防霉性能测试)和450 mm×450 mm×8 mm(用于内结合强度和吸水厚度膨胀率测试)；酚醛树脂施胶量为100 g·kg⁻¹；热压温度为140℃；热压时间为15 min，压力为3.0 MPa。卸压后自然冷却堆放，养护7 d，供性能测试。各实验条件下重复制板2块，对照样板制作方法同上。测试结果均取其平均值。

1.2.3 防霉效果测试及评价方法 菌种：试验菌种为木霉 *Trichoderma viride*，青霉 *Penicillium citrinum* 和黑曲霉 *Aspergillus niger*。所有试验菌种均取自浙江农林大学微生物实验室，是从自然霉变的竹材上直接分离，经纯化培养，并经回复接种试验和显微镜检测鉴定所得。试块规格：50 mm×20 mm×5 mm。

马铃薯葡萄糖琼脂培养基(PDA培养基)：去皮马铃薯200 g，切成块煮沸30 min，然后用纱布过滤，取滤液加葡萄糖20 g和琼脂15~20 g，溶化补足水至1 000 mL，继续加热待琼脂和葡萄糖溶解后，装入锥形瓶中，pH自然，121℃灭菌30 min。

参照国家标准GB/T 18261-2000《防霉剂防治木材霉菌及蓝变菌的试验方法》^[13]的相关规定，把养护后的刨花板锯成50 mm×20 mm×5 mm的试块用多层纱布包好同一组试样，以121℃蒸汽灭菌30 min，待冷却后接种。在无菌条件下，在已长满菌丝体的平板培养基上面，先放1根已灭菌的U型玻璃棒(直径3 mm)，再将试样横放在玻璃棒上面，放试样2块·培养皿⁻¹。接菌后立即放回培养箱内(保持25~28℃，相对湿度85%)，培养4周。试样接菌培养后第2天起，每天目测试菌感染面积，被害值按

表 1 分级。

为了得到防霉处理后刨花板在 1 个月内被霉菌感染的情况, 从接种霉菌后的第 2 天开始记录刨花板在每一天的被害值(infection value, 简称 V_1)。计算方法如下。

$$V_1 = (V_{k1} + V_{k2} + V_{k3})/3。$$

其中: V_k 为刨花板在第 i 天的试样被害值, $i = 1 \sim 31$; V_{k1} 为用质量分数为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的防霉剂处理所得刨花板, 在第 i 天的平均被害值; V_{k2} 为用质量分数为 $5.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的防霉剂处理所得刨花板, 在第 i 天的平均被害值; V_{k3} 为用质量分数为 $10.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的防霉剂处理所得刨花板, 在第 i 天的平均被害值;

1.2.4 其他性能测试方法 刨花板的密度、内结合强度和吸水厚度膨胀率检测参照国家标准 GB/T4897-1992《刨花板》执行。由于防霉剂均为中性温和药剂, 对刨花的化学和力学性能没有影响, 因此, 也不会影响所制得的刨花板的力学强度。本实验只测定了刨花板的密度、内结合强度和吸水厚度膨胀率。

2 结果与讨论

2.1 防霉处理刨花板对 3 种霉菌的防霉效果变化趋势

为了得到不同防霉剂及其处理方式对刨花板防霉效果的影响, 采用上述公式计算不同质量分数的防霉剂处理材在每一天的平均被害值, 结果如下。

图 1 为不同药剂处理的刨花板在 1 个月防霉实验中被木霉侵染的情况。刨花板由于在生产过程中使用一定量的胶黏剂, 覆盖在刨花上的胶黏剂能够在一定程度上保护木材不受霉菌侵染。但是随着时间的推移, 刨花板仍然会发生霉变。从图 1 可知, 不经过任何处理的刨花板到第 3 周时, 被害值达到 3.61 和 3.33。由此可见, 刨花板的防霉处理也很重要。经过防霉剂处理, 刨花板的发霉时间向后推迟, 而且试材被害值明显较小。对木霉防治效果最好的是用 OFP 直接处理刨花板成品, 开始发霉时间推迟了 7~11 d, 而且第 30 天处理材的平均被害值为 0.55。对 CCP 来说, 先处理刨花然后制成的板材防霉效果较好。2 种防霉剂采用方式 2, 即先处理刨花然后制成刨花板, 其防霉效果相当, 1 个月后试样的平均被害值均在 3.00 以下。

与木霉侵染刨花板相似, 青霉从接种后第 16 天开始侵染未处理刨花板(图 2)。随着时间的推移, 霉菌生长和繁殖较快, 到第 29 天刨花板表面完全被菌丝覆盖。OFP 和 CCP 处理后霉菌萌发推迟到第 19~20 天, 生长和繁殖明显减缓, 1 个月后被害值在 2.5 以下。不同药剂和不同处理方式对青霉的防治

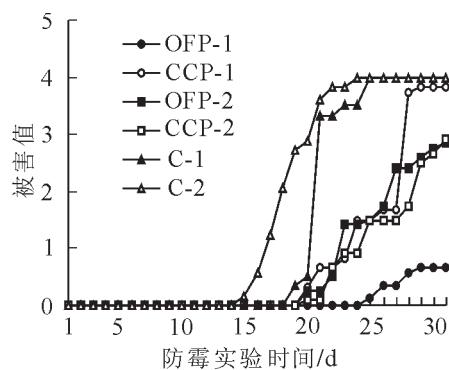


图 1 不同药剂处理后刨花板被木霉侵染情况随时间的变化

Figure 1 Infection value of treated particleboard against *Trichoderma viride*

表 1 试样霉变程度的分级标准

Table 1 Standard for the infection value of the tested blocks

被害值定级	试样霉变面积
0	试样表面无菌丝
1	试样表面感染面积 $< 1/4$
2	试样表面感染面积 $1/4 \sim 1/2$
3	试样表面感染面积 $1/2 \sim 3/4$
4	试样表面感染面积 $> 3/4$

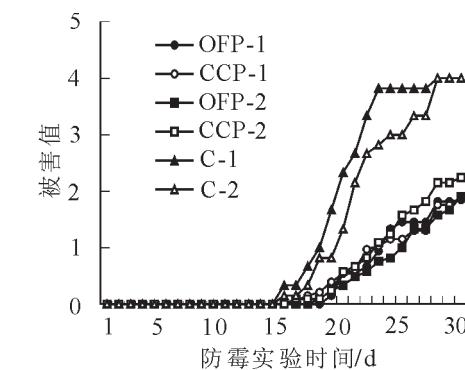


图 2 不同药剂处理后刨花板被青霉侵染情况随时间的变化

Figure 2 Infection value-time history of treated particleboard against *Penicillium citrinum*

效果影响较小。

未经防霉处理的刨花板(图3, 曲线C-1)第16天开始受黑曲霉侵染, 被害值达到1.33, 黑曲霉生长迅速, 第18天被害值就达到最高, 试块完全被菌丝覆盖。经过水处理并制成的刨花板第15天开始发霉, 第16天被害值就达到最大。比较图3与图1和图2, 可以看出, 2种防霉剂对黑曲霉的防治效果不如对木霉和青霉的效果, 而且对成品刨花板进行防霉处理其效果不如由防霉剂处理的刨花制成的板材。相对而言, OFP和CCP浸注刨花然后压制而成的板材防霉效果较好。

2.2 防霉处理刨花板对3种霉菌的防霉效果评价

图4为不同药剂和不同方式处理后的刨花板, 经过1个月防霉实验被木霉侵染的情况。比较OFP和CCP直接处理刨花板的防霉性能(图4, OFP-1和CCP-1), 可以看出, 前者防霉效果远优于后者, 1个月后试样的平均被害值在1.33以下, 且随着药剂质量分数提高到 $10.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 木霉在刨花板上的生长和繁殖完全受到抑制。而CCP若直接处理刨花板, 其被木霉侵染后平均被害值为3.00~4.00。当采用OFP或CCP先处理刨花原料然后制板(图4, OFP-2和CCP-2), 其防霉效果为CCP优于OFP。随着CCP质量分数从 $2.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $10.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 试样被害值从2.25降到1.25。OFP在质量分数提高到 $10.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 防霉效果明显, 试样被害值降到0.75。

比较CCP防霉剂使用方式不同所得刨花板的防霉效果(图4, CCP-1和CCP-2), 可以看出, 方式2, 首先用CCP防霉剂浸渍处理刨花5 min, 然后施胶和压板, 所得刨花板防霉效果优于刨花板直接浸渍防霉剂所产生的防霉效果。主要原因可能在于CCP中含有壳聚糖铜复合物。据报道壳聚糖及其复合物能够和胶黏剂发生反应, 从而提高胶合强度^[14]。当刨花上的CCP防霉剂与施加于其上的胶黏剂在高温热压过程中发生了反应, 将会在刨花表面形成一层牢固的保护层, 从而增强了刨花板的防霉功能。具体原因有待于进一步研究。对于OFP防霉剂来说, 采用方式1, 即用防霉剂浸渍处理成品板效果较好。

青霉也是木竹材中常见的霉菌之一, 图5为不同药剂处理后刨花板对青霉的防治效果。与图1结果相比, OFP和CCP处理材对青霉的防治效果优于木霉。处理材经过1个月防霉实验后被害值在3.00以下。处理方式对刨花板防霉效果影响不大。

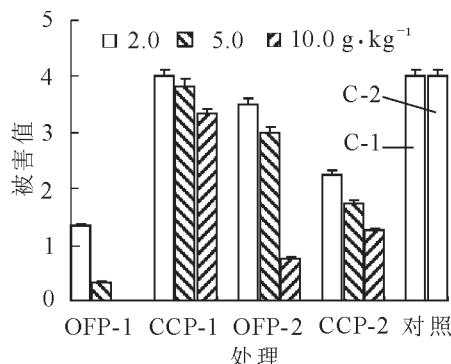


图4 不同药剂处理后刨花板的防木霉效果

Figure 4 *Trichoderma viride*-resistance of the treated particleboard

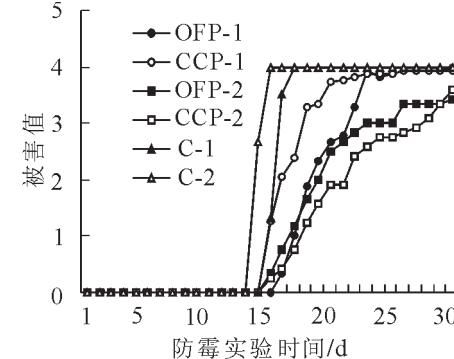


图3 不同药剂处理后刨花板被黑曲霉侵染情况随时间的变化

Figure 3 Infection value-time history of treated particleboard against *Aspergillus niger*

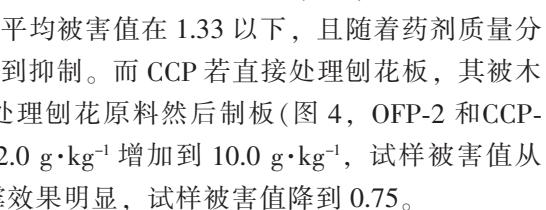


图5 不同药剂处理后刨花板的防青霉效果

Figure 5 *Penicillium citrinum*-resistance of the treated particleboard

在所选试菌中, 黑曲霉生长和繁殖最快, 侵染力最强。图6为不同药剂处理刨花板对黑曲霉的防治效果。所选2种药剂对黑曲霉的防治效果不如对木霉和青霉的防治效果。比较2种处理方式可以看出, 用一定质量分数的防霉剂浸渍处理刨花然后施胶和压板, 能够起到一定的防霉作用, 质量分数越高, 防霉效果越好。原因可能在于, 与木霉、青霉等霉菌相比, 黑曲霉侵染感和适应能力更强, 能够深入竹材

的表面。当 $10.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 OFP 或 CCP 处理刨花后制成的刨花板, 经过 1 个月的防霉实验其被害值分别为 2.25 和 1.50(图 4, OFP-1 和 CCP-1)。

2.3 防霉处理对刨花板性能的影响

为了得到刨花板防霉处理最佳途径, 研究了刨花原料经过防霉处理后对其胶合性能和刨花板吸水厚度膨胀率的影响, 结果见表 2。

表 2 结果表明, 以壳聚糖金属复合物为主剂的防霉剂 CCP 内结合强度高, 数值均大于 0.28, 符合在干燥状态下使用的普通用板的要求, 2 h 和 24 h 水煮后吸水厚度膨胀率与未处理对照组相比都较小。当 CCP 质量分数为 $5.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时内结合强度最高, 达到 1.550 MPa, 远高于未经处理的对照样; 2 h 和 24 h 水煮后吸水厚度膨胀率最低, 分别为 6.49% 和 10.54%, 均低于未经处理的对照样。而以有机杀菌剂为主剂的防霉剂 OFP 内结合强度较低, 在防霉剂质量分数为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $10.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时小于 0.28 MPa, 不符符要求。2 h 和 24 h 水煮后吸水厚度膨胀率较高, 为 12.92% ~ 15.09% 和 14.59% ~ 17.52%, 比对照样平均高出 1.87% 和 2.29%。虽然内结合强度受密度影响较大, 密度在一定范围内增加有助于内结合强度的提高^[15]。但是表 1 中密度相近的情况下, OFP 处理刨花所得板材内结合强度几乎低 5 ~ 7 倍, 吸水厚度膨胀率高将近 2 倍。因此, OFP 作为刨花板的防霉剂必须改进它与胶黏剂的相容性以及防水性。

3 结论

刨花板如不进行防霉处理, 从接种后的第 14 天开始就受到霉菌的侵染, 1 个月后, 刨花板表面完全被菌丝覆盖。以丙环唑和戊唑醇为主剂的水性无色防霉剂 OFP 直接处理成品刨花板能够有效抑制木霉和青霉的危害; 而对于黑曲霉, 则需要采用较高质量分数的 OFP 对刨花原料进行浸渍处理, 制成的刨花板才能够有效抑制黑曲霉的生长。以壳聚糖金属铜配合物和有机杀菌剂复合的水性防霉剂 CCP 采用先处理刨花原料再制板能够有效抑制 3 种霉菌的侵染。

对刨花原料经过防霉处理后所制成的刨花板内结合强度和吸水厚度膨胀率的影响研究表明, 以壳聚糖金属复合物为主剂的防霉剂内结合强度高, 2 h 和 24 h 水煮后吸水厚度膨胀率均较小。而以有机杀菌剂为主剂的水性防霉剂处理刨花所制成的刨花板内结合强度较低, 吸水厚度膨胀率大, 必须改进它与胶黏剂的相容性和防水性。

参考文献:

- [1] 谭红江. 我国刨花板发展状况及市场分析[J]. 中国新技术新产品, 2009 (13): 252 ~ 253.
TAN Hongjiang. Development and market analysis of particleboard in China [J]. Chin New Technol Prod, 2009 (13): 252 ~ 253.
- [2] MAY J C. Moisture problems: from case studies and home inspections [R]// BALES E, ROSE W B. Bugs, Mould & Rot. Washington D C: The National Institute of Building Sciences, 1991: 49 ~ 56.

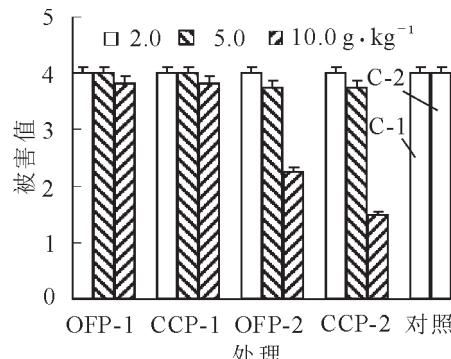


图 6 不同药剂处理后刨花板的防黑曲霉效果

Figure 6 *Aspergillus niger*-resistance of the treated particleboard

表 2 不同防霉剂处理刨花原料对刨花板内结合强度和吸水厚度膨胀率的影响

Table 2 Influences of treated chemicals on the internal bonding strength and thickness swelling of particleboard

防霉剂	防霉剂/刨花板密 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	内结合 度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	强度/MPa	吸水厚度膨胀率/%	
				水煮 2 h	水煮 24 h
OFP	2.0	0.77	0.218	12.92	17.52
	5.0	0.76	0.283	15.09	15.90
	10.0	0.70	0.126	13.42	14.59
CCP	2.0	0.82	1.233	8.49	9.90
	5.0	0.91	1.550	6.49	10.54
	10.0	0.79	1.002	9.40	11.07
C-1		0.89	1.410	8.64	12.70
C-2		0.80	0.608	11.94	13.71

- [3] CHUNG W Y, WI S G, BAE H J, et al. Microscopic observation of wood-based composites exposed to fungal deterioration[J]. *J Wood Sci*, 1999, **45**: 64 – 68.
- [4] DALES R E, ZWANENBURG H, BURNETT R, et al. Respiratory health effects of home dampness and molds among Canadian children [J]. *Am J Epidemiol*, 1991, **134**: 196 – 203.
- [5] SIGSGAARD T, BORNEHAG C G. What do we know about dampness in buildings and health? Conclusions from two multidisciplinary reviews of the entire literature on dampness in building and associated health effect[R]//JOHANNING E. *Bioaerosols, Fungi, Bacteria, Mycotoxins and Human Health: Patho-Physiology, Clinical Effects, Exposure Assessment, Prevention and Control in Indoor Environments and Work*. New York: Fungal Research Group Foundation Inc., 2005: 24 – 31.
- [6] GOBAKKEN L R, LEBOW P K. Modelling mould growth on coated modified and unmodified wood substrates exposed outdoors[J]. *Wood Sci Technol*, 2009, **44** (2): 397 – 402.
- [7] SMITH W R, WU Q. Durability improvement for structural wood composites through chemical treatments-current state of the art [J]. *For Prod J*, 2005, **55** (2): 8 – 17.
- [8] HUBER A H. Preservation of particleboard[J]. *For Prod J*, 1958, **8**: 357 – 360.
- [9] VICK B C. Adhesion of phenol-formaldehyde resin to waterborne emulsion preservatives in aspen veneer [J]. *For Prod J*, 1990, **40**: 25 – 30.
- [10] VICK B C, Degroot C R, YOUNGQUIST J. Compatibility of non-acidic waterborne preservatives with phenol-formaldehyde adhesive [J]. *For Prod J*, 1990, **40**: 16 – 22.
- [11] JEIHOONI A, KRAHMER L R, MORRELL J J. Properties and decay resistance of preservativetreated Douglas-fir flakeboard [J]. *Wood Fiber Sci*, 1994, **26**: 178 – 184.
- [12] GOROYIAS G J, HALE M D. The mechanical and physical properties of strand boards treated with preservatives at different stages of manufacture [J]. *Wood Sci Technol*, 2004, **38**: 93 – 107.
- [13] 中国木材标准化技术委员会. GB/T 18261–2000 防霉剂防治木材霉菌及蓝变菌的试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [14] SUN Fangli, DUAN Xinfang, MAO Shengfeng, et al. Mechanical and preservative performances of bamboo wood treated with chitosan-metal complexes [J]. *Sci Silv Sin*, 2007, **43** (8): 106 – 110.
- [15] 梅长彤, 周定国, 戴春平. 平面密度分布对刨花板内结合强度的影响[J]. 林业科学, 2004, **40** (3): 123 – 126.
MEI Changtong, ZHOU Dingguo, DAI Chunping. Effects of horizontal density distribution on internal bond strength of particleboard [J]. *Sci Silv Sin*, 2004, **40** (3): 123 – 126.