

ACQ-D 防腐改性速生杨木防腐剂的流失性试验研究

程秀才¹, 岳孔^{2*}, 贾翀³

(1. 南京市产品质量监督检验院, 南京 210019; 2. 南京工业大学土木工程学院, 南京 211800;
3. 南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘要: 在已有木材防腐剂氨溶季铵铜(ACQ-D)研究基础上, 结合其工业化防腐木材生产实际情况, 比较分析了不同木材初始含水率对防腐改性木材药剂沉积量和流失性的影响。结果表明, 工业化真空-加压浸渍工艺条件下, 调整防腐液质量百分数是获得防腐改性木材不同药剂沉积量的有效措施; 不同木材初始含水率对防腐改性木材药剂沉积量影响不显著, 在实验范围内, 通过调整 ACQ-D 质量百分数, 可得到不同药剂沉积量的改性木材; 相同药剂沉积量的防腐改性木材, 不同初始含水率 ACQ-D 防腐改性木材的药剂流失性规律相似; 通过指数函数模拟, 可得到 ACQ-D 防腐改性速生杨木木材药剂流失规律。

关键词: 木材防腐; 速生杨木; 氨溶季铵铜; 药剂沉积量; 药剂流失性

中图分类号: S782.33

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2018)01-0070-05

Investigation of preservative leaching from ammoniacal copper quaternary-treated fast-growing poplar wood

CHENG Xiucui¹, YUE Kong², JIA Chong³

(1. Nanjing Institute of Product Quality Inspection, Nanjing 210019;

2. College of Civil Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800;

3. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Abstract: The effect of the initial wood moisture content on the preservative retention and leaching was investigated based on the previous research on the industrial production of ACQ-D-treated wood. The results showed that the preservative concentration matched the preservative attention of the treated wood well by using industrial pressure impregnation method. The initial wood moisture content had no significant effect on the preservative attention of the ACQ-D-treated wood. In the range of experimental conditions, the treated wood could be obtained according to ACQ-D concentration. For the same preservative attention of ACQ-D-treated wood, the preservative leaching regularity was similar to each other in spite of the different initial wood moisture contents. The preservative leaching of ACQ-D-treated poplar wood can be forecasted using the exponential function models.

Key words: wood preservation; fast-growing poplar; ammoniacal copper quaternary; preservative retention; preservative leaching

对木材进行防腐处理, 是延长其服役周期和提高其使用质量的有效措施。与油载类和油类防腐剂相比, 水载类木材防腐剂处理木材后, 产品表面清洁, 不影响其后续的涂饰和粘结等加工工序, 也不掩盖木材纹理, 有利于表现装饰效果, 因此为市场所青睐。其中, 重铬砷酸铜(chromated copper

arsenate, CCA)防腐效力强且持久、价格便宜, 曾一度成为最主要的木材防腐剂, 但随着人们环保意识的增强, 该类防腐材在使用过程中重金属离子流失导致的环境污染问题, 以及该类防腐材报废后一直未有有效妥善的处理手段, 因此目前其在国际范围内受到禁用或限用^[1-2]。氨溶季铵铜(ammoniacal

收稿日期: 2017-04-29

基金项目: 江苏省质量技术监督局科技项目(KJ155425)、江苏省高校自然科学基金项目(14KJB220001)和江苏省建筑产业现代化专项引导资金科技支撑资助项目(苏财建[2016]226号-12)共同资助。

作者简介: 程秀才, 博士, 高级工程师。E-mail: xiucaicheng@126.com

* 通信作者: 岳孔, 博士, 副研究员。E-mail: yuekong@njtech.edu.cn

copper quaternary, ACQ-D) 材料成本与 CCA 接近, 对常见的木腐菌具有广普性, 对环境危害小, 且不影响木材的力学性能, 因此成为现阶段木材防腐剂的首选^[3-5]。

目前国内天然林已全面禁伐, 森林资源的供给结构发生根本改变, 国产速生木材已成为木材工业用材的主力军。以江苏省北部速生杨木为例, 其一般材质松软, 天然耐久性差, 易为菌虫侵蚀而降等^[6], 因此使用前一般进行防腐处理。但在木材防腐剂应用中的一个首要的重要问题就是药剂抗流失性, 它不仅直接影响材料防腐作用的持久性, 而且其流失也成为土壤和水源等环境污染的隐患。

防腐剂的杀菌效力取决于其活性成分在木材多聚糖中的固着^[7]。研究表明, 在以铜离子为主要有效成分的水基防腐剂中, 处理材中铜的流失量与防腐剂固着程度直接相关^[8]; 热空气干燥和改变防腐处理后的环境温湿度, 以及加速通风等, 均能不同程度地提高 ACQ-D 处理材中防腐剂的固着, 并降低流失性^[9-11], 但防腐剂的流失仍无法完全避免。

中国木材防腐市场方兴未艾, 国内防腐厂家在防腐木工业化生产过程中, 对木材初始含水率、防腐药液中有有效成分的质量百分含量实时控制等多种关键因素的重视程度不够, 木材防腐处理后药剂保持量波动范围较大。因此, 本研究目的是考察工业化防腐木材生产工艺条件下, 不同木材初始含水率和不同药剂沉积量 ACQ-D 防腐改性木材中药剂流失特性, 试验结果可为后续针对性抗流失措施提供数据和参考。

1 材料与方法

1.1 材料

速生杨木 I-69, 采自江苏淮安楚州区白马湖农场, 树龄 16 a, 取其边材。参考规范《木材含水率测定方法 (GB/T 1931-2009)》^[12], 调整木材试样含水率至绝干, 并记录每块试样绝干质量。再将试样等分为 3 组, 其中一组试件含水率为 0% (T_0), 另外两组的含水率分别调整至 10%~12% (T_{10}) 和 18%~20% (T_{20})。

ACQ-D 防腐剂购自国内木材防护剂公司, 蓝绿色透明液体、微黏, 有效成分质量分数 15%, 其中铜 (CuO) 质量分数为 10%, 二癸基二甲基氯化铵 (DDAC) 质量分数为 5%。根据标准《木结构工程施工质量验收规范 (GB 50206-2012)》^[12], 采用蒸馏水将其配置为活性成份分别为 1.2%、1.6% 和 2.0% 等 3 种质量分数。

1.2 方法

1.2.1 木材防腐改性处理方法 根据目前市售防腐木生产工艺, 对不同含水率速生杨木进行真空一加压浸渍处理:

- (1) 将木材试样置于真空罐内, 抽取真空度至 0.08~0.09 MPa, 并保持 10 min;
- (2) 加入 ACQ-D 防腐液, 完全浸没试样;
- (3) 加压至 1.5~1.8 MPa, 并保持 20 min;
- (4) 卸压, 抽真空至真空度 0.70~0.75 MPa, 并保持 10 min, 以排除多余防腐液;
- (5) 调整至常压状态, 试样出罐;
- (6) 试材经浸渍后, 在遮阴、通风条件下静置 7 d;
- (7) 在不高于 60℃ 环境中干燥试样至含水率在 10%~15% 范围内;

(8) 改性材在温度 (20±2)℃、相对湿度 (65±5)% 条件下调质至少 10 d, 直至质量恒定。

1.2.2 改性材防腐剂流失性测定方法 按照美国木材保护协会标准 AWPA E11-2007 进行防腐剂流失试验^[14]。每组取 6 个试样置于 500 mL 烧杯, 加入 300 mL 去离子水, 试样完全浸没其中, 将烧杯置于真空状态, 抽真空至 0.03 MPa, 并保持 20 min。解除真空后, 用保鲜膜封住杯口防止水分蒸发, 将烧杯置于恒温振荡器上 (振荡速度 80 r·min⁻¹)。在 6、24、48 h 及此后每隔 48 h, 用新鲜去离子水更换流失水, 共进行 14 d。

收集每次流失水, 采用原子吸收光谱仪测定其中铜元素质量分数, 计算铜流失总量。

2 结果与分析

2.1 药剂保持量

3 种初始含水率状态木材的防腐改性材, 其防腐剂沉积量见图 1。

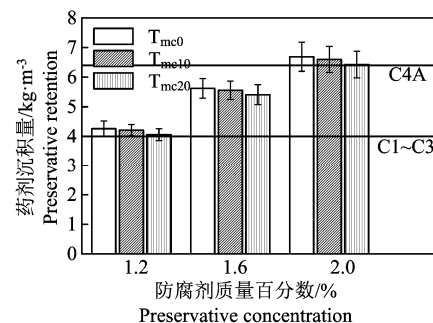


图 1 不同木材初始含水率和防腐液质量百分数时防腐改性材药剂沉积量

Figure 1 The effects of initial moisture content and preservative concentration on preservative retention in the treated samples

从图 1 可知, 采用真空-加压浸渍处理方式, 杨木改性材内药剂沉积量随防腐剂质量百分数的提高而增大, 通过调整防腐剂质量百分数是获得不同药剂沉积量的有效可靠措施; 当 ACQ-D 质量百分数调整至 1.2 % 时, 木材试样内防腐剂沉积量达到 $4.06\sim 4.21 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 根据文献[13], 符合 C1—C3 等环境的使用要求。当 ACQ-D 质量百分数调整至 1.6% 时, 木材试样内防腐剂沉积量达到 $5.41\sim 5.56$

$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; 当 ACQ-D 质量百分数调整至 2.0 % 时, 木材试样内防腐剂沉积量达到 $6.43\sim 6.60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 根据文献[13], 符合 C4A 环境的使用要求。试验范围内, 木材初始含水率不同, 改性材内药剂沉积量略有不同, 但影响不显著。因此, 真空-加压浸渍方式工业化生产 ACQ-D 防腐改性木材工艺, 当木材初始含水率在 20% 以下时, 可以不考虑初始含水率对改性木材内药剂沉积量的影响。

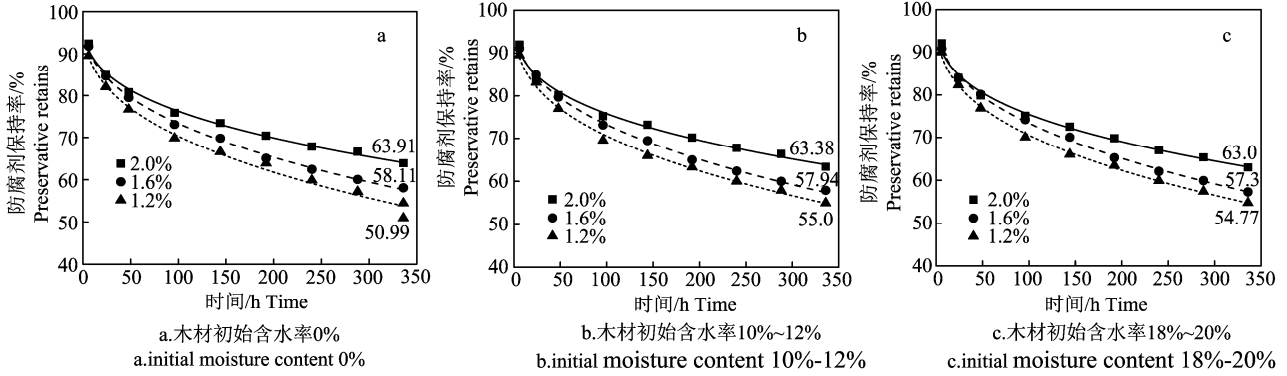


图 2 不同木材初始含水率条件下 ACQ-D 防腐改性材药剂保持率
Figure 2 Preservative retains in ACQ-D-treated samples with different initial moisture contents

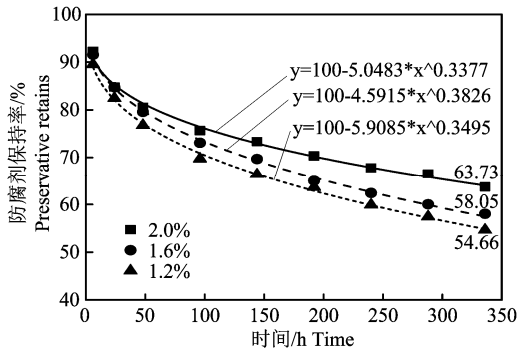


图 3 不同药剂沉积量条件下 ACQ-D 防腐改性材药剂保持率
Figure 3 Preservative retains in ACQ-D-treated samples with different preservative weight gains

2.2 药剂流失率

文献[15-16]指出, 结构抗力随时间的变化是一维或多维非平稳随机过程。为分析结构可靠度, 可将非平稳随机过程平稳化, 即有式 (1)。

$$R(n)=a(n,k)R_0 \tag{1}$$

式中: R_n 为结构在使用 n 时间后的剩余抗力; R_0 为结构初始抗力; k 为结构抗力衰减系数; $a(n,k)$ 为结构抗力的确定性衰减函数, 对于该衰减模型, 指数型衰减模型吻合性较好而最为常用(见式(2)), 使用 n 时间后的剩余抗力函数可变换成式 (3)。

$$a(n,k)=(1-k_1 \frac{n}{T})^r \tag{2}$$

因此, 结合式 (1) 和 (2), 使用 n 时间后的剩

余结构抗力为:

$$u(R(n))=\exp(-k \frac{n}{T})u(R_0) \tag{3}$$

式 (3) 中, 衰减函数参数 k 根据设计使用寿命 T 、已使用时间 n , 初始结构抗力的均值 $\mu(R_0)$ 和既有结构构件当前抗力均值 $\mu(R(n))$ 唯一确定。故该抗力均值的衰减模型唯一确定。

通过以上分析, 结构 (或材料) 在长期使用过程中, 其使用功能逐渐降低, 即性能为时间的衰减函数, 如果是胶接材料, 则其实质就是化学键断裂的数量与使用时间的关系。在本试验中, ACQ-D 改性材, 随着时间的延长改性剂 ACQ-D 逐渐从内部析出至表面被冲刷掉而流失, 其实质相似。因此, 考虑用指数函数对 ACQ-D 防腐材中药剂流失规律进行分析, 则材料使用过程中任意时刻的防腐剂保持率为:

$$y=l+m \times x^n \tag{4}$$

式中: y 为防腐改性材内部药剂保持率, %; x 为使用时间; l 、 m 、 n 均为常数。

根据防腐改性材实际使用情况分析, 当使用时间 x 为 0 时, 防腐剂流失量为 0, 即 $y_0=100\%$, 则通过该边界条件, 可以界定 $p_1=100$, 因此式 (4) 可以简化为:

$$y=100+m \times x^n \tag{5}$$

防腐改性材药剂流失率结果显示 (图 2), 在试

验范围内, 木材初始含水率不同, 但在相同药剂沉积量时, 其药剂的流失性能相似, 且终流失率接近, 为便于简化建模, 可认为, 木材初始含水率在 20% 以下时, 对于同种药剂沉积量的防腐改性木材, 均可根据式 (5), 利用 Origin 分析软件, 按照最小二乘法原理对 ACQ-D 防腐改性材药剂留存情况进行回归分析, 拟合曲线如图 3 所示。

由图 2 和图 3 可以看出, 由于 ACQ-D 木材防腐剂为水载型, 其有效成分能够随着水溶剂的夹带而进入木材内部, 但在后期使用过程中, 如其有效成分未完全固着在木材内部, 也能够随着水的冲刷再次从木材内部溶解而析出。在防腐木材实际使用环境中, 环境一般为高温高湿等适于虫、菌等生长的条件, 其对应 ACQ-D 防腐改性材内药剂的流失性就与其亲水性相关。蒋明亮的研究结果^[17]表明, ACQ 处理后的毛白杨, 其吸湿性强于素材, 这是由防腐剂较强的吸湿性造成的。根据高峰等^[18]的研究结果, 长链烷基季铵盐对物质有较强的吸附作用, 通过吸附作用在物质表面聚集成膜起到杀菌消毒等作用, 其功效在很大程度上决定了 ACQ 固着有效性。季胺盐为弱碱性, 为使其不易流失, 防腐剂均为碱性, 而木材为弱酸性, 在酸性条件下防腐剂溶解度有所增加, 这是 ACQ 防腐剂固着性不佳的原因。ACQ-D 在木材内部的固着过程取决于几个因素的综合效果, 其中内部热量为最为关键的因素, 它是固着过程的催化剂, 较高的木材温度能够起到加速防腐剂成分与木材组分之间固着过程的作用^[19]。木材内部温度在一定范围内越高, 防腐剂的 pH 值下降得越快, 较低的 pH 值有利于 ACQ-D 中已醇铵铜化合物带 2 价阳离子与细胞壁物质进行酸性离子交换反应, 即在木材中的酸性条件下 Cu^{2+} 能够置换出 H^+ , 与细胞壁物质生成不溶于水的化合物固着到木材中, 如半纤维素中糖醛酸以及木质素中酚羟基和芳香醚等就是 Cu^{2+} 进行离子交换主要场所^[20-22]。因此, 当防腐改性材中存在过多的自由水时, 大量热量用于加热自由水, 从而延缓了木材内部温度的升高, 不利于固着反应的进行。因此, 为提高 ACQ-D 防腐改性材的药剂抗流失性能, 仍需从调整浸渍后的后处理工艺参数进行改善。

3 结论

速生杨木含水率分别为 0%、10%~12% 和 18%~20% 等 3 个水平时, 不同木材初始含水率对防腐改性木材药剂沉积量影响不显著。ACQ-D 质量百分数调整至 1.2% 和 2.0%, 采用工业化真空-加压

浸渍工艺, 可获得药剂保持量分别为 4.06~4.21 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 6.43~6.60 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的防腐改性材, 分别满足 C1—C3 和 C4A 环境条件使用要求。防腐液质量百分数是防腐改性木材不同药剂沉积量的有效可靠措施。

相同药剂沉积量的防腐改性木材, 不同初始含水率 ACQ-D 防腐改性木材的药剂流失性规律相似; 通过指数函数模拟, 可得到 ACQ-D 防腐改性速生杨木木材药剂流失规律, ACQ-D 质量百分数分别为 1.2%、1.6% 和 2.0% 时, 防腐改性材中药剂保持率分别为 $y=100-5.9085x^{0.3495}$ 、 $y=100-4.5915x^{0.3826}$ 和 $y=100-5.0483x^{0.3377}$ 。

参考文献:

- [1] RAMOS A M, JORGE F C, BOTELHO C. Boron fixation in wood: studies of fixation mechanisms using model compounds and maritime pine[J]. Holz Als Roh-und Werkstoff, 2006, 64(6): 445-450.
- [2] 于丽丽, 郭宁, 曹金珍. 通风条件对 ACQ-D 处理杉木中铜固着的加速作用[J]. 北京林业大学学报, 2009, 30(5): 123-128.
- [3] 岳孔, 刘伟庆, 卢晓宁, 等. ACQ-D 防腐处理对速生杨木力学性能和等温吸着特性的影响[J]. 南京林业大学学报, 2010, 34(2): 122-125.
- [4] 王雅梅, 刘君良, 王喜明. ACQ 防腐剂处理竹材的防腐性能和抗流失性能[J]. 木材工业, 2008, 22(2): 14-16.
- [5] 岳孔, 刘伟庆, 卢晓宁. 化学改性对速生杨木木材力学性能和天然耐久性的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2011, 38(3): 453-457.
- [6] 骆士寿. 化学改性杨木的抗白蚁和抗霉耐腐性能研究[J]. 林业科技开发, 1999(6): 33-34.
- [7] DRUZ N, ANDERSNE I, ANDERSONS B. Interaction of copper-containing preservatives with wood: Mechanism of the interaction of copper with cellulose[J]. Holzfor-schung, 2001, 55(1): 13-15.
- [8] XIAO J, JOHN N R. Leaching resistance of copper amine-treated Scots pine[J]. Forest Prod J, 2004, 54(12): 213-216.
- [9] 刘智, 曹金珍, 黄晓丽. 热空气干燥法对 ACQ-D 在木材内的固着的加速作用[J]. 北京林业大学学报, 2006, 28(6): 119-123.
- [10] CAO J Z, YU L L. Copper fixation in ACQ-D treated Chinese fir at various temperature and relative humidity conditions[C]//31st Annual Meeting of International Research Group on Wood Preservation. Jackson Hole, USA: IRGWP, 2007.
- [11] 于丽丽, 郭宁, 曹金珍. 通风条件对 ACQ-D 处理杉木中铜固着的加速作用[J]. 北京林业大学学报, 2008, 30(5): 123-128.
- [12] 国家林业局. 木材含水率测定方法: GB T 1931-2009[S]. 北京中国标准出版社, 2009.
- [13] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 木结构工程施工

- 质量验收规范: GB 50206-2012 [S].北京: 中国建筑工业出版社, 2012.
- [14] American Wood-Preservers' Association Standard. E11-2007. Standard method of determining the leachability of wood preservatives[S]. Alabama, USA: American Wood-Preservers' Association, 2007.
- [15] 李桂青, 李秋胜. 工程结构时变可靠度理论及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001, 139-141.
- [16] 裴永刚, 谭文辉. 工程结构时变可靠度理论的发展及应用[J]. 工业建筑, 2005, 35(增刊): 135-138.
- [17] 蒋明亮. 低毒防腐剂百菌清及铜制剂对木材尺寸稳定及力学性能的影响[J]. 林业科学, 2001, 37(4): 107-110.
- [18] 高峰, 郭锦棠, 王博, 等. 木材防腐剂氨溶烷基铜铵的制备和防腐性能研究[J]. 化工进展, 2005, 24(5): 532-536.
- [19] TAYLOR A, COOPER P A. Evaluation of the efficiency of industrial kiln type CCA fixation chambers[C]//27th annual meeting of international research group on wood preservation. Gaudeloupe, France: IRGWP, 1996.
- [20] COOPER P A. Diffusion of copper in wood cell wall following vacuum treatment[J]. Wood Fiber Sci, 1998, 30(4): 382-395.
- [21] TASCIOGLU C, COOPER P A, UNG T. Rate and extent of adsorption of ACQ preservative components in wood[J]. Holzforschung, 2005, 59(5): 574-580.
- [22] WILSON A. Effects of temperature, solution strength and timber species on the rate of fixation of a copper- chrome-arsenate wood preservative[J]. Inst Wood Sci J, 1971, 5(6): 36-40.