

研究与开发

三种铜-季铵盐防腐剂的抗流失性 及对木材材色的影响

任世学, 方桂珍

(东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 研究了3种季铵盐与铜复配后的防腐剂的抗流失性和对木材材色的影响。结果表明:3种防腐剂均在较低温度下后续固着效果较好。后续固着温度为15℃,处理药液浓度为0.5%的条件下,FFJ-2的固着效果最好。但处理后对材色的影响较大。

关键词: 季铵盐; 抗流失性; 材色

中图分类号:S782.33 文献标识码:A 文章编号:1001-8654(2002)05-0027-03

Anti-leachability of 3 Kinds of Ammoniacal Copper Quaternary and their Influences on Wood Surface Colour

REN Shi-xue, FANG Gui-zhen

(College of Material of Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: During the application of 3 kinds of quaternary ammonium salts such as didecyl dimethyl ammonium chloride, didecyl dimethyl ammonium acetate and didecyl dimethyl ammonium propionate composed with copper to Poplar (*Populus ussuriensis*) wood, it was found that the above all had good anti-leachability under low-temperature conditions. According to leaching rate valuation, the results showed that the fixation of FFJ-2 was the highest among that of the three preservatives when chemical concentration was 0.5% and temperature was 15℃. However, the preservatives also had a negative effect on the wood surface causing the treated wood to have a blue color.

Key words: Quaternary ammonium salt; Anti-leachability; Wood surface colour

水溶性木材防腐剂的防腐效果好、价格便宜,但因其易流失性直接影响防腐作用的持久性。因此,如何提高药剂的固着性能,使药剂能长时间存留在木材内,以保持持久的防腐效果,是木材防腐剂应用中面临的主要问题。

季铵盐防腐剂是近年来发展起来的一类水溶性木材防腐剂。笔者曾对3种季铵盐与铜复配的FFJ-1、FFJ-2、FFJ-3木材防腐剂的防腐性能进行过研究,结果表明其具有良好的防腐效果^[1],本文进一步研究这3种防腐剂的抗流失性及其对木材材色的影响。

1 试验材料与方法

1.1 季铵盐防腐剂的配置

试验所用的3种季铵盐分别为二烷基二甲基氯化铵(didecyl dimethyl ammonium chloride,简称季铵盐-1)、二烷基二甲基乙酸铵(didecyl dimethyl ammonium acetate,简称季铵盐-2)和二烷基二甲基丙酸铵(didecyl dimethyl ammonium propionate,简称季铵盐-3)(均由东北林业大学材料科学与工程学院制备)与铜氨溶液按一定的比例复配,得到FFJ-1、FFJ-2和FFJ-3,再加入水分别配制成浓度为0.1%、0.5%、1%的溶液。

1.2 试件的制备和处理工艺

试验用大青杨(*Populus ussuriensis*)试材采自黑

收稿日期:2002-03-18
基金项目:黑龙江省重点攻关项目。
作者简介:任世学(1976-),男,东北林业大学材料科学与工程学院助教,硕士。

龙江省尚志市帽儿山东北林业大学林场,气干密度 0.42 g/cm^3 ,含水率约 11%。取其边材加工成 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的试件,加工方法以及各项指标的测定按照 GB 1927~40-91 进行。

处理过程:对应每种浓度的药液,选取表面光滑无瑕疵的待处理试样 47 块,称重记为 T_1 。首先将试件置于真空处理罐中,抽真空至绝对压力 13.3 kPa 以下并保持 30 min ,再注入药液浸泡 30 min 。然后,将试件与药液从真空处理罐中取出,一起放入压力罐中,加压(绝对压力 $0.6 \sim 0.8 \text{ MPa}$) 30 min 。

处理完毕后立即取出,用滤纸轻擦表面,称重记为 T_2 。各取 9 块试样分别置于冰箱(4°C)、恒温箱(40°C)和实验室(15°C)中 21 天后进行抗流失试验,其余 20 个处理试件也在实验室(15°C)中放置 21 天后作材色测定试验。另取一组素材,按上述工艺处理,作为空白对照组。

1.3 抗流失性的检测

从 9 块处理试件中选择保持量相近的 6 块为一组,将其置于锥形瓶中,加入总量 300 mL 的抽提溶剂,至液面浸没试块,锥形瓶上用防水纸包好。经常摇动锥形瓶,每 6、24、48、48 h 换抽提溶剂一次。所得抽提剂可浓缩保存,待分析。

滤出液中季铵盐和铜的量检测及计算参见文献 [2~4]。流失率及固着百分率的计算公式为:

$$L = A / (B \cdot C) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$P = 100\% - L \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: L —流失百分率,%;

A —滤出液中防腐剂的总量,g;

B —试件吸收防腐剂溶液的质量,即 $B = (T_2 - T_1)$,g;

C —防腐剂溶液的(质量)浓度,%;

P —固着百分率,%。

1.4 材色的测量

测量仪器为 SC-1 型色差仪,光源采用 D65 标准光源。

在检测前将 20 个试件置于温度为 20°C 、空气相对湿度为 65% 的环境中,使含水率调整至 12%。测量并记录每块试件处理前后的参数 L^* 、 a^* 、 b^* 值,取同一浓度试样的测量平均值为试件的材色测定值。试样处理前后的检测面应在指定被测试面的同一部位。

材色的计算参照 CIE(1976) $L^*a^*b^*$ 色空间的色差公式计算:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad \dots (3)$$

式中: ΔE^* —处理前后待测树种木材的总体综合色

差,简称色差;

ΔL^* —试样处理前后的明度差;

Δa^* —试样处理前后的红绿色品差;

Δb^* —试样处理前后的黄蓝色品差。

2 结果与讨论

2.1 抗流失性

2.1.1 3 种防腐剂在不同浓度下的流失百分率

表 1 为不同浓度下 3 种防腐剂 FFJ-1、FFJ-2、FFJ-3 的流失百分率。

表 1 不同浓度下 3 种防腐剂的流失率

Tab. 1 Leaching rates of 3 kinds of ammoniacal copper quaternary with different concentrations

防腐剂浓度 %	流失百分率 / %		
	FFJ-1	FFJ-2	FFJ-3
0.1	30.0	39.0	44.7
0.5	24.0	17.4	18.8
1.0	13.8	13.7	12.7

从表 1 看出,对于同一种防腐剂,随着浓度的提高,流失百分率降低。3 种防腐剂在浓度为 1% 时的流失率相差不大,分别为 13.8%、13.7% 和 12.7%;在浓度 0.5% 时,FFJ-1 的流失率最大,达到 24%;在浓度 0.1% 时,FFJ-3 的流失率最大,达 44.7%,可见浓度对 FFJ-2 和 FFJ-3 的流失百分率的影响较大。

2.1.2 影响防腐剂固着的因素 影响水溶性防腐剂固着的因素较多,主要包括防腐剂自身(如药剂的浓度、配比、pH 值等)和外界影响因素(如木材的性质、温度、处理工艺等)。限于条件,本试验仅讨论防腐剂浓度和固着温度对 3 种防腐剂固着率的影响。

(1)固着温度 研究固着温度对固着率的影响,是为进一步提高防腐剂固着速度和固着效果,减少药剂浪费和维持药剂的持久性,向生产和使用部门提供应用依据。试验结果见图 1 中 a, b, c。

由图 1 中所示,在 4°C (冰箱中)条件下,FFJ-1、FFJ-2、FFJ-3 的固着率分别高达 90%、90.8%、90.8%,可见在较低的温度下进行后续处理可提高 3 种防腐剂的固着效果。从理论上分析,要获得较高抗流失性,需要防腐剂与木材有较牢固化学键的结合。在固着过程中,较高的温度不利于木材与防腐剂中铜氨化合物之间木材-氨铜络合物的形成;并且随着温度的升高,氨的挥发速度加快,铜氨化合物更多地以沉淀的形式附着于木材上,这种形式的结合不牢固,容易流失。因此降低固着温度,有助于固着率的提高,但若温度过低,固着周期会相应延长,对生产不利。

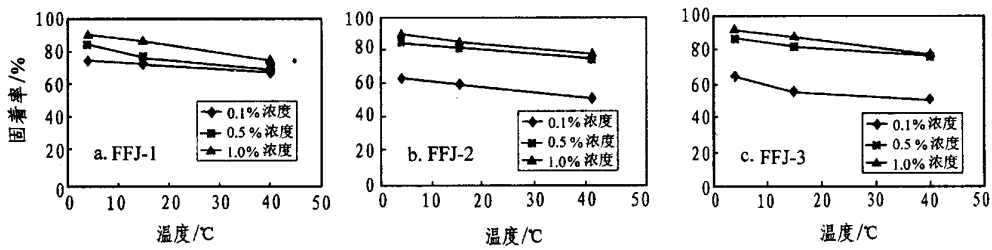


图 1 不同浓度下 3 种防腐剂的固着温度与固着率的关系

Fig. 1 Relation between temperature and fixation rate of 3 kinds of ammoniacal copper quaternary with different concentrations

(2) 处理浓度 取 3 个浓度水平 0.1%、0.5%、1%，在后续固着温度 15℃条件下，分析防腐剂浓度对其固着率的影响，结果见图 2。

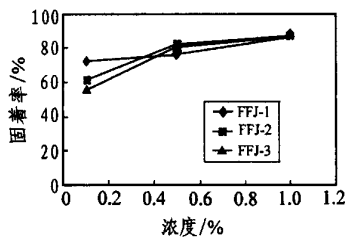


图 2 3 种防腐剂浓度与固着率的关系

Fig. 2 Relation between fixation rate and concentration of 3 kinds of ammoniacal copper quaternary

如图 2 所示，当处理浓度从 0.1% 提高到 0.5% 时，固着率提高幅度较大，至 1% 时渐趋于最大值。可见随着浓度的增高，固着率都有不同程度的提高。这是因为防腐剂浓度越高，溶液中氨的浓度也相应高，氨浓度的提高对于铜的固着有促进作用。但氨浓度增高，防腐剂的 pH 值相应增大，对木材的表观产生不利影响。所以，要想获得更高的固着率，仅仅提高氨浓度是不合适的，可考虑加入其它相关助剂。

2.2 木材表面材色

表 2 列出采用色差仪测量的不同浓度防腐剂处理后试件的红绿色品差 Δa^* 和黄蓝色品差 Δb^* 。

表 2 不同浓度防腐剂处理试件红绿色品差和黄蓝色品差的变化

Tab. 2 Chromatic differences between red and green, yellow and blue of specimens treated with different-concentration preservatives

防腐剂	红绿色品差 Δa^*			黄蓝色品差 Δb^*		
	0.1%	0.5%	1%	0.1%	0.5%	1%
FFJ-1	73.1	72.7	56.7	-63.2	-50.7	-45.6
FFJ-2	59.0	53.7	50.8	-48.5	-45.5	-42.0
FFJ-3	58.1	52.3	51.0	-45.6	-43.4	-37.7

由表 2 可见，随着防腐剂浓度的提高， Δa^* 和

Δb^* 逐渐变小，色度指数 (a^* 和 b^*) 变化较大。同时通过目测，也可明显观察到试件表面材色随防腐剂浓度增加而逐渐变暗，处理后试件变色和褪色明显，材色趋向于变蓝偏暗。

不同浓度防腐剂处理试件的明度差 ΔL^* 和色差 ΔE^* 变化见表 3。从表 3 可见明度差随防腐剂浓度的增加而增大，但增加的趋势平缓。色差的变化趋势也相似，防腐剂处理对木材表面材色有较大变化。

表 3 不同浓度防腐剂处理试件明度差和色差变化

Tab. 3 Brightness differences and color differences of specimens treated with different-concentration preservatives

防腐剂	明度差 ΔL^*			色差 ΔE^*		
	0.1%	0.5%	1%	0.1%	0.5%	1%
FFJ-1	68.3	72.4	73.6	104.0	119.0	120.2
FFJ-2	74.3	75.3	75.6	100.7	103.8	107.1
FFJ-3	74.5	76.1	76.6	102.8	102.3	107.4

3 结论

1) 与铜复配的 3 种季铵盐类防腐剂 FFJ-1、FFJ-2 和 FFJ-3 均在较低的温度下后续固着效果较好。后续处理在温度为 15℃，药液浓度为 0.5% 条件下，FFJ-2 的固着效果最好。

2) 与铜复配后的 3 种防腐剂 FFJ-1、FFJ-2 和 FFJ-3 对木材材色的影响较大。

3) 固着时间、防腐剂 pH 值对固着率的影响和提高固着速度和固着率的方法，有待于进一步研究。

参考文献：

[1] 方桂珍,任世学. 三种季铵盐与铜复配后的防腐性能[J]. 林产化学与工业, 2002,(1):71~73.

[2] 北原文雄. 表面活性剂分析和实验方法[M]. 毛培坤译. 北京: 轻工业出版社,1988,4.

[3] American Wood Preserving Association (AWPA) Standard. Standard for Determination of Quaternary Ammonium Compounds in Wood by 2-phase Titration [S]. 1998 (94): 210~211.

[4] American Wood Preserving Association (AWPA) Standard. Standard for Waterborne Preservatives[S]. 1998 (94): 140~141.