

研究与开发

ACQ 和 CuAz 防腐处理对木材力学性能的影响

王朝晖, 吴玉章, 费本华, 蒋明亮

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 采用水溶性铜防腐剂(ACQ)和铜唑类防腐剂(CuAz)加压浸注处理臭冷杉木材,研究了药液处理浓度和后期干燥条件对木材抗弯弹性模量和抗弯强度的影响。 t 检验表明,本试验条件下,经两种防腐剂处理后,木材的抗弯弹性模量保持不变或略微增加。通过分析与对照素材试件的 t 检验比较,表明两种防腐剂处理前、后木材的抗弯弹性模量差异不显著。ACQ 和 CuAz 防腐处理对木材抗弯强度有一定影响,ACQ 处理使得木材抗弯强度整体上略有下降,而 CuAz 处理由于保持量相对较低,对木材抗弯强度未见明显下降趋势。后期干燥方式对木材抗弯强度亦未见明显规律性的影响。

关键词: ACQ; CuAz; 力学性能

中图分类号: S782.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2004)03-0017-03

Mechanical Properties of ACQ and CuAz Treatmentsed Fir

WANG Zhao-hui, WU Yu-zhang, FEI Ben-hua, JIANG Ming-liang

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

Abstract: Two kinds of waterborne preservatives, Ammoniacal Copper Quaternary (ACQ) and Copper Triazole (CuAz), were used to treat Siberian White Fir (*Abies nephrolepis*) logs by pressure impregnation. The influence of preservative concentration and post-drying style on the properties of the treated wood was analyzed in this paper. A statistical t -test revealed that under a given experimental condition, MOE and MOR of wood samples had changed only slightly after the preservative treatment. However, compared with control samples, the MOR of the wood treated with ACQ decreased, while the MOR of CuAz treated wood also decreased, but in a less obvious way, due to relatively low retention. The MOE of the treated wood was slightly higher, or the same, as that measured before treating.

Key words: Ammoniacal copper quaternary (ACQ); Copper triazole (CuAz); Mechanical properties

季铵铜(Ammoniacal Copper Quaternary, 即 ACQ)和铜唑(Copper Triazole, 即 CuAz)是两类环保型水溶性木材防腐剂,制剂中不含砷、铬。近年来被列入国内外标准而广泛应用于室内结构材、室外木亭、木屋、花架、围栏、木栈道、木码头、秋千、阳台及木地板、凉水塔等的防腐处理^[1-3], ACQ 防腐剂还获得 2002 年美国环境保护局的绿色化学竞赛总统奖。

ACQ 目前在国内有部分厂家生产使用,而 CuAz 在国内还尚未有应用。本研究以臭冷杉为试材,采用加压浸注处理方式,研究了 ACQ 和 CuAz 药液处理浓度以及后期干燥方式对木材抗弯弹性模量和抗弯强度的影响,为环保型木材防腐剂的进一步推广应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

臭冷杉(*Abies nephrolepis*, 别名白松)^[4] 采自

收稿时间: 2004-01-21

基金项目: 国家科技部项目“中英木材防腐技术合作研究与运用示范”部分内容。

作者简介: 王朝晖(1970—),男,中国林科院木材工业研究所助理研究员,博士。

吉林省蛟河林场,按照 GB 1936.1~2-91 要求^[5]制成 20 mm×20 mm×300 mm 的抗弯试件。

ACQ 符合 ASTM 5654-95 技术指标,浓度以 CuO 计算;

CuAz 已获得国内发明专利(申请号 2003101241539)的制剂,制剂中铜和三唑的指标符合 AWP A Standard 2003 P5-02。

参照美国 AWP A Standard 2003 标准要求,ACQ 和 CuAz 的防腐效力要达到 UC4A 等级要求(即木材和木基复合材料长期受潮或接触土壤;木构件埋于砌体或混凝土中),药剂的保持量应分别达到 6.4 kg/m³ 和 3.3 kg/m³。据此,确定将 ACQ 和 CuAz 处理浓度分别调至 1.6% 和 1%。同时还分别配制了 0.4% 和 0.25% 两种低浓度药剂用以进行比较。

1.2 试验方法

1.2.1 浸注和干燥处理 为提高防腐剂的浸注深度和保持量,本研究采用加压浸注处理。压力为 0.6~0.8 MPa,时间 10 min。为了考察浸注处理后干燥条件对强度性能的影响,采用了两种干燥方式:①室内自然气干 2 周,②室内自然气干 1 周后再在 80℃ 下干燥 16 h。

1.2.2 力学性能检测 根据 JIS Z 2101-1994《木材试验方法》^[6],用日本 NMB 公司 5 t 万能力学试验机,对防腐处理前后木材的抗弯弹性模量和处理后的抗弯强度进行测试。试件宽度和厚度以实际测量值为准,跨距为 240 mm,加载速度为 2.5 mm/min。测试前所有试件在恒温恒湿箱内调至平衡含水率 12%。

1.2.3 数据分析及处理 对所得数据的分析采用 *t* 检验法。*t* 检验法是用服从 *t* 分布的统计量检验正态总体均值的方法。对同一试样处理前后的抗弯弹性模量测量值差异检验采用配对样本 *t* 检验^[7],若

$$\frac{MOE_{处理前} - MOE_{处理后}}{s/\sqrt{n}} > t_{\alpha}(n-1), \text{则差异显著。}$$

而处理后试件的抗弯强度与对照组试件(未处理试件)的比较采用独立样本 *t* 检验^[7],若:

$$\frac{MOR_{处理前} - MOR_{对照组}}{s_w \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} > t_{\alpha}(n_1 + n_2 - 1), \text{则差异显著。}$$

2 结果与讨论

2.1 药剂保持量

采用不同浓度药液和不同处理后干燥方式对 A~H 共 8 组试样进行加压浸注处理,其中 A、C、E、G

组试件采用干燥方式①,B、D、F、H 组采用干燥方式②。试件内药液保持量的检测结果见表 1。

表 1 两种防腐剂的药剂保持量

Tab. 1 Retention of ACQ and CuAz in treated wood samples

试验组	药剂	浓度 /%	药液保持量 /(kg·m ⁻³)	变异系数 /%	<i>t</i> 检验差异 统计量	<i>t</i> _α 检验值 (α=0.05)
A	ACQ	0.4	2.2	19.7	0.4832148	2.1098
B			2.3	16.6		
C	ACQ	1.6	6.8	28.1	3.6202247*	2.1098
D			10.0	15.1		
E	CuAz	0.25	1.0	14.6	-0.774974	2.1009
F			1.0	7.6		
G	CuAz	1.0	3.8	21.6	-0.861267	2.1315
H			3.3	24.1		

从表 1 可见,在本试验采用的浸注处理条件下,当防腐剂 ACQ 浓度为 1.6%、CuAz 为 1% 时,防腐效力达到美国 AWP A 标准 UC4A 等级要求^[2]。

2.2 抗弯弹性模量

分别对 A~H 共 8 组试样处理前后的抗弯弹性模量进行测量,并在水平 0.05 下对测量值的差异显著性进行 *t* 检验,结果见表 2。

通过 *t* 检验可知,采用低浓度药剂处理的 A、B 和 F 组试样,处理前后的 MOE 值在水平 0.05 下差异显著;处理后试样的 MOE 稍有增加,增加幅度在 2%~4% 之间。其余组试样的 MOE 在处理前后无显著差异。当 ACQ、CuAz 的处理浓度分别提高至 1.6%、1% 时,处理前后试件的 MOE 无显著差异。干燥方式对木材的 MOE 也有不同程度的影响。由表 2 可见,对于低浓度药剂处理的试件,先气干、再烘干试件的 MOE 比单纯气干试件的 MOE 稍高。

总体而言,两种药剂在本试验处理条件下对木材的 MOE 没有显著影响。

2.3 抗弯强度

分别对 A~H 共 8 组试样处理后的抗弯强度进行测量,并在水平 0.05 下对测量值的差异显著性进行 *t* 检验,结果见表 3。

由于无法检测同一试件处理前后 MOR 的变化,只能通过比较分析处理后试件的 MOR 与对照未处理试件 MOR 的差异。表 3 的 *t* 检验表明,不同浓度的 ACQ 和 CuAz 药剂对木材的 MOR 没有显著影响,后期干燥方式对 MOR 也未见明显规律性的影响。以对照的未处理木材的 MOE 为基准,根据 MOR 与 MOE 相关性^[8],按照处理前试件的 MOE 估算出其处理前的 MOR。比较试件处理后 MOR 的实测值与其处理前的估算值可知,经 ACQ 处理后试件的 MOR 比处理前降低,而 CuAz 处理后试件的 MOR

表 2 防腐处理前后木材的 MOE 比较
Tab. 2 MOE of wood sample before and after preservative treatment

试验组	药剂	浓度/%	干燥方式	样本数	MOE _{处理前} /GPa	变异系数 /%	MOE _{处理后} /GPa	变异系数 /%	相对差值 /%	t 差异 统计量	t _α 检验值 (α=0.05)
A	ACQ	0.4	①	10	8.20	15.99	8.35	17.09	1.81	2.66**	1.83
B			②	10	8.13	9.73	8.43	9.64	3.67	8.59**	1.83
C	ACQ	1.6	①	9	7.50	12.62	7.50	12.93	-0.06	0.07	1.86
D			②	8	7.89	12.69	7.85	12.61	-0.50	1.18	1.83
E	CuAz	0.25	①	9	8.05	10.16	7.99	10.63	-0.73	1.41	1.86
F			②	8	8.25	10.87	8.49	11.50	2.87	3.13**	1.89
G	CuAz	1.0	①	7	7.20	11.21	7.21	11.47	0.18	0.37	1.94
H			②	9	6.82	14.74	6.86	14.65	0.60	1.54	1.86

注: 相对差值/% = (MOE_{处理后} - MOE_{处理前}) / MOE_{处理前}

表 3 防腐处理前后木材 MOR 比较
Tab. 3 MOR of wood sample before and after preservative treatment

试验组	药剂	浓度/%	样本数	$\overline{MOE}_{处理前}$	估算的	实测的	变异系数/%	差异幅度/%	与对照组 t 差异统计量	t_{α} 检验值 ($\alpha=0.05$)
				/GPa	$\overline{MOR}_{处理前}$ /MPa	$\overline{MOR}_{处理后}$ /MPa				
A	ACQ	0.4	10	8.20	66.09	64.48	9.21	-2.43	0.84	1.75
B			10	8.13	65.50	63.91	10.77	-2.42	0.66	1.75
C	ACQ	1.6	9	7.50	60.44	59.57	10.04	-1.43	0.40	1.76
D			8	7.89	63.56	60.91	12.27	-4.17	0.19	1.75
E	CuAz	0.25	9	8.05	64.87	63.37	10.39	-2.32	0.52	1.76
F			8	8.25	66.51	66.95	5.33	0.66	1.46	1.77
G	CuAz	1.0	7	7.20	58.03	60.83	12.77	4.83	0.08	1.78
H			9	6.82	54.97	58.43	7.16	6.31	0.73	1.76
S (对照素材组)			8	7.59	61.20	61.20	17.20			

与其处理前 MOR 的估算值基本相等或稍有增加,这可能由于 CuAz 的药液保持量低于 ACQ 所致。由于处理组和对照组的样本数不多,尚不能准确预测木材处理后抗弯强度变化的确切值。为了进一步分析不同浓度 ACQ 和 CuAz 防腐剂对木材 MOR 的影响,计算出同一试样经药剂防腐处理后 MOE 与 MOR 的相关系数,见表 4。

表 4 防腐处理后木材 MOR 与 MOE 的相关系数
Tab. 4 Correlation coefficient between MOR and MOE of treated wood samples

防腐剂	浓度/%	决定系数 R ²	相关系数 R	R _{0.05 (n-2)}	R _{0.01 (n-2)}
ACQ	0.4	0.801	0.895**	0.456	0.575
	1.6	0.616	0.785**	0.444	0.551
CuAz	0.25	0.466	0.683**	0.497	0.623
	1.0	0.460	0.678**	0.497	0.623
S (对照素材组)		0.784	0.886**	0.707	0.834

由表 4 可见,不同浓度 ACQ 和 CuAz 药剂处理木材的 MOE 与 MOR 相关性均特别显著,但是与对照的素材(相关系数高达 0.8 以上)比较,处理后木材 MOE 与 MOR 的相关系数均有不同程度下降,经 CuAz 处理木材的 MOE 与 MOR 的相关系数下降幅度更为显著。通过上述分析可见,防腐处理前后,同一试样的 MOE 基本保持不变,但处理后试样 MOE 与 MOR 的相关系数下降,这表明 ACQ 和 CuAz 防腐剂

对木材的 MOR 有一定影响,经 ACQ 处理后,木材的 MOR 整体上略有降低,而经 CuAz 处理后,由于药液保持量相对较低,对木材 MOR 未见下降趋势。

3 结论

- 1) 在本试验条件下,使用浓度为 1.6% 的 ACQ 和 1% 的 CuAz 处理臭冷杉木材,其药剂保持量可达到美国 AWP 标准 UC4A 等级要求。
- 2) 在本试验条件下,t 检验表明两种药剂对木材抗弯弹性模量没有显著影响。
- 3) 在本试验条件下,t 检验表明不同浓度的防腐剂处理木材的抗弯强度与对照素材比较在统计上无显著差异。ACQ 处理使得木材抗弯强度整体上略有降低,而 CuAz 处理由于保持量相对较低,未见明显下降趋势。
- 4) 后期干燥方式对木材抗弯强度未见明显规律性的影响。

参考文献:

[1] 蒋明亮, 费本华. 木材防腐的现状与研究开发方向[J]. 世界林业研究, 2002(3): 44-48.
[2] AWP. P5-02 [S]. 2003.

(下转第 22 页)

min 时, MOE 反而迅速下降了 20.97%; 试件初含水率对其 MOE 的影响趋势大致相同, 即初含水率增大有利于 MOE 的提高, 升到一定值后, 这种增加则产生不利影响。这是因为木材的 MOE 与纤维素的定向性和结晶化程度及纤维素与半纤维素的联结强度等因素关系密切^[4], 开始时由于温度和水分的作, 木材内部纤维素非结晶区域的结晶化程度有一定提高, 使木材的 MOE 有一定程度的提高。但随着软化时间的增加, 造成半纤维素的降解使半纤维素与纤维素的联结在一定程度上受到破坏, 半纤维素及木素组成的基质结构产生与纤维素脱层的现象, 使 MOE 开始下降。

2.4 工艺因素对 MOR 的影响

软化时间对 MOR 的影响较大。当时间由 40 min 延长至 60 min 时, 试件的 MOR 降低了 5.96%; 由 60 min 延长至 80 min 时, MOR 迅速降低了 25.35%。这可能是因为随着软化时间的增加, 木材的细胞壁物质半纤维素降解加快, 引起纤维松动, 造成抗弯强度下降。

2.5 工艺因素对硬度的影响

软化时间对硬度的影响较小。当软化时间由 40 min 增至 60 min, 硬度降低了 5.39%; 由 60 min 增至 80 min, 硬度降低了 7.74%。试件初含水率在 15% 以下变动时, 硬度几乎没有变化, 但从 15% 升至 20% 的过程中, 硬度提高了 14.16%。因此, 试件初含水率高时, 对硬度的提高有较大的影响。

3 结论

1) 软化时间对意杨压缩后的物理力学性能影响较大。在 130 °C 的蒸汽温度下, 若汽蒸软化时间控制在 60 min 内, 对热压木材的材性有较好的影响; 若汽蒸软化时间超过 60 min, 随着时间的延长, 试件的 3 项力学性能指标都有明显降低; 而且在压缩过程中软化时间太长, 试件的含水率升高, 压缩时试件内部的水分若不能及时排出, 易引起板面污迹。

2) 试件的初含水率大小对其 MOE 和硬度有一定影响。当初含水率在 15% 以下时, 随着含水率的升高, MOE 迅速增大, 而硬度没有变化; 当初含水率超过 15% 时, MOE 缓慢下降, 而硬度值升高。

3) 综合分析各项指标, 确定 A_2 、 B_2 为优选的汽蒸软化工艺, 即试件预干燥至含水率为 15%, 130 °C 蒸汽蒸 60 min 为本试验的优化工艺参数。

参考文献:

- [1] 李坚. 木材保护学[M]. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1999, 172-192.
- [2] 刘占胜, 张勤丽, 张齐生. 压缩木制造技术[J]. 木材工业, 2000, 14(5): 19-21.
- [3] 龚仁梅, 王丽宇. 汽蒸处理对木材干燥应力的影响[J]. 林业科技, 1996, 9(5): 40-42.
- [4] 井上雅文. 关于木材横纹大变形的永久固定[D]. 日本: 京都大学木质科学研究所, 1994.
- [5] 李坚. 木材保护学[M]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
- [6] Japanese Industrial Standards Committee. JIS Z 2101-94 Methods of Test for Woods [S]. Tokyo: Japanese Standards Association, 1994.
- [7] 肖波南. 新编概率论与数理统计[M]. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- [8] 成俊卿. 木材学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1985.

(上接第 19 页)

- [3] 方桂珍. 木材防腐剂使用与环境安全性[C]. 中国林学会木材科学分会第九次学术研讨会论文, 2003.
- [4] 成俊卿, 杨家驹, 刘鹏. 中国木材志[M]. 北京: 中国林业出版社, 1992.
- [5] 国家技术监督局. 木材物理力学性质试验方法(GB 1927~1943-

《木材工业》再度入选北京大学核心期刊库

据悉,《木材工业》杂志已再次被确定为北京大学中文核心期刊(轻工业、手工业类), 并将被编入北大 2004 年版《中文核心期刊要目总览》。

此次核心期刊的评选采用了被引量、被摘量、被引量、他引量、被摘率、影响因子、获国家奖或被国内外重要检索工具收录等 7 项评价指标, 比以往的期刊学术水平和影响力评价系统更具科学性、合理性和完整性。参加评审的学科专家达 1873 位, 经过定量筛选和专家定性评审, 从我国正在出版的近 12000 种期刊中评选出 1800 种作为核心期刊,《木材工业》杂志名列其中。

《木材工业》自 1987 年创刊至今, 得到主管单位国家林业局、主办单位中国林科院、承办单位木材工业研究所暨中国林学会木材工业分会的领导以及业内广大同仁的关心与支持。除了北京大学的核心期刊库,《木材工业》已连续多年被英国《林产品文摘》、美国《林产品杂志》等国际著名刊物以及《中国期刊网》、《中国学术期刊光盘版》、《中文科技期刊数据库》、《万方数据数字化期刊群》等国内权威机构收录。《木材工业》将坚持既往的原则, 努力提高期刊的质量, 更好地发挥专业媒体的桥梁作用, 衷心期望您能对《木材工业》的继续关注! 本刊讯