

应用技术

含铜木材防腐剂的流失性能

蒋明亮, 张颖

(中国林科院木材工业研究所; 国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 依据 AWP A E11-97 标准, 对不同配方含铜防腐剂的铜及三唑流失率进行了测定。结果表明, 以氨水为配体的铜唑(CuAz)及 ACQ 制剂中, 铜在木材中的固着率均高于乙醇胺, 氨水有利于铜在木材中固着。乙醇胺为配体的 CuAz 及 ACQ 制剂中, 低载药量铜制剂的固着率均远高于高载药量铜制剂。三唑制剂中含有铜, 能降低戊唑醇的流失率, 用乙醇作溶剂的戊唑醇的流失率相对较高, 可达 37%。

关键词: 铜唑; ACQ; 戊唑醇; 丙环唑; 流失性能

中图分类号: S782.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2008)03-0038-03

Leachability of Copper-Based Wood Preservatives

JIANG Ming-liang, ZHANG Ying

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry,

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: The leaching rates of copper and triazole (such as tebuconazole and propiconazole) in different preservative formulations were determined according to American Wood Protection Association standard of AWP A E11-97. Copper fixation rate of copper triazole and ACQ which was dispersed in ammonia was higher than that in ethanolamine. For the copper formulations dispersed in ethanolamine, it was interesting to observe that the copper fixation rate at low retention was higher than that at high retention. Copper in the formulations of triazole reduced the leaching rate of tebuconazole and propiconazole. The leaching rate of tebuconazole in ethanol was the highest with 37%.

Key words: CuAz; ACQ; tebuconazole; propiconazole; leachability

木材防腐剂的抗流失性能和固着性能是评价室外防腐耐久性能的重要指标。覃道春^[1-2]等研究了 4 种配方的铜唑(CuAz)防腐剂对竹材的室内抗流失性, 并与 CCA、ACQ 和有机酸铜类防腐剂的固着性能作了对比。Waldron^[3]等建立了 ACQ、硼化物、CCA、CuAz 等防腐剂的流失性预测模型, 可用于预测防腐木材的使用年限。Kennedy^[4]等对 CuAz 和 CCA 处理的木材在土壤的抗流失性试验结果表明, 处理后的木材每 m³ 损失 700 mg 铜, 175 mg 铬, 600

mg 砷, 750 mg 硼, 10 mg 戊唑醇, 1 800 mg 单宁酸。在文献[1]的基础上, 笔者对不同配方含铜防腐剂的铜及三唑流失率进行了测试, 期望获得抗流失的防腐剂配方, 为木材防腐企业选择防腐剂提供依据。

1 材料和方法

1.1 试材、防腐剂及仪器

试件 选自气干马尾松(*Pinus massoniana*)边材, 制成尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm(L×T×R)的试件, 每组配方和载药量试验用 4 个试件。

防腐剂 CCA-C 作为铜抗流失试验的参照药剂, 载药量以 CrO₃、CuO、As₂O₅ 之和计算, 所占配比分别为 47.5%, 18.5% 和 34%; ACQ 载药量以 CuO

收稿日期: 2007-07-31; 修改日期: 2008-04-22

基金项目: 科研院所社会公益研究专项项目(2005DIB5J143)。

作者简介: 蒋明亮(1965—), 男, 中国林科院木材工业研究所研究员, 博士。

和季铵盐之和计算, $m(\text{CuO}) : m(\text{季铵盐}) = 1 : 0.5$; CuAz 载药量以三唑(戊唑醇(TEB)或丙环唑(PPZ))和铜之和计算, $m(\text{TEB 或 PPZ}) : m(\text{铜}) = 1 : 25$ 。TEB 和 PPZ 由上海生化制品有限公司提供, 以上防腐剂均由实验室配制。

检测仪器 P230 型高效液相色谱梯度洗脱装置; EC2000 单通道色谱数据处理工作站等。

1.2 试验方法

试材气干 20 天后称至恒质量(准确至 0.001 g)的试件, 采用压力浸注处理方法, 在真空(0.080~0.085 MPa)条件下进行防腐处理。处理完的试件, 用滤纸吸去表面水分后称量。再将试件置于通风良好的环境中气干 21 天。参照美国 AWP A E11-97《木材防腐剂抗流失性测试方法》, 将载药量相近的 4 块试件作为一组, 置于三角瓶中, 加入 60 mL 蒸馏水, 浸没试件, 并进行摇动或搅拌。先隔 6、24、48 h 更换一次蒸馏水, 以后每隔 48 h 更换蒸馏水, 共计 14 天。收集的滤出液用于分析。

铜流失率: $L/\% = K \times I / [(F - E) \times C \times 10\ 000]$

式中: K —滤出液中铜的质量浓度, mg/L; I —滤液质量, g; F —试件吸药后的质量, g; E —试件吸药前的质量, g; C —铜的质量分数, %。

铜的固着率: $M/\% = (1 - L) \times 100$;

三唑流失率: $L/\% = H \times I / [(F - E) \times C \times 10\ 000]$

式中: H —三唑的质量浓度, mg/L; C —三唑的质量分数, %。

2 结果与分析

2.1 防腐剂中铜的固着率

由表 1 可见, 在本试验的高、低载药量范围内, 9 种 CuAz 防腐剂中, 以氨水为配体的 CuAz-1、CuAz-3、CuAz-5、CuAz-7 中铜的固着率均较好, 都超过 97.1%; 5 种以氨水为配体的 ACQ-1 和 ACQ-3 中,

表 1 15 种铜基防腐剂的 Cu 抗流失试验结果

Tab. 1 Copper fixation rate of 15 kinds of CuAz treated wood after leaching test

药剂简称	$w(\text{铜})/\%$	主要成分	载药量/($\text{kg} \cdot \text{m}^3$)	固着率/%
CuAz-1	1.25	$\text{CuSO}_4 - 5\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{TEB}$	8.65	99.3
	0.50		3.30	97.1
CuAz-2	1.25	$\text{CuSO}_4 - 5\text{H}_2\text{O}, \text{EA}, \text{TEB}$	8.48	73.2
	0.50		3.01	94.6
CuAz-3	1.25	$\text{CuSO}_4 - 5\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{PPZ}$	8.49	98.9
	0.50		3.02	98.2
CuAz-4	1.25	$\text{CuSO}_4 - 5\text{H}_2\text{O}, \text{EA}, \text{PPZ}$	8.32	71.7
	0.50		2.91	91.5
CuAz-5	1.25	$\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{NH}_3, \text{TEB}$	5.49	98.4
	0.50		2.48	98.0
CuAz-6	1.25	$\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{EA}, \text{TEB}$	7.75	77.6
	0.50		3.08	93.7
CuAz-7	1.25	$\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{NH}_3, \text{PPZ}$	4.79	99.2
	0.50		2.93	99.7
CuAz-8	1.25	$\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{EA}, \text{PPZ}$	8.29	73.6
	0.50		2.94	94.8
CuAz-9	1.25	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3, \text{EA}, \text{TEB}$	7.18	64.9
	0.50		2.87	77.2
ACQ-1	1.25	$\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{NH}_3, \text{BAC}, \text{CO}_3^{2-}$	15.10	99.1
	0.50		5.93	96.8
ACQ-2	1.25	$\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{EA}, \text{BAC}, \text{CO}_3^{2-}$	12.90	68.0
	0.50		5.53	88.6
ACQ-3	1.25	$\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{NH}_3, \text{DDAC}, \text{CO}_3^{2-}$	14.00	98.6
	0.50		5.49	98.8
ACQ-4	1.25	$\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{EA}, \text{DDAC}, \text{CO}_3^{2-}$	15.10	67.6
	0.50		5.84	91.4
ACQ-5	1.25	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3, \text{EA}, \text{BAC}, \text{CO}_3^{2-}$	13.50	68.1
	0.50		5.45	82.7
CCA-C	0.35	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 2\text{H}_2\text{O}, \text{As}_2\text{O}_5, \text{CuSO}_4 - 5\text{H}_2\text{O}$	14.30	99.5
	0.14		5.32	99.6

注: 1) CCA-C 的主要成分配比参照 AWP A; 2) EA—乙醇胺; NH_3 —氨水; BAC—十二烷基二甲基二甲基氯化铵; DDAC—二癸基二甲基氯化铵。

铜的固着率接近或超过 97%, 与 CuAz 相似, 接近 CCA-C 中铜的固着率。

乙醇胺为配体的 CuAz-2、CuAz-4、CuAz-6、CuAz-8, 与氨水为配体的 CuAz 中铜的固着率比较(见图 1), 前者普遍较低, 特别是在较高载药量条件时, 相差幅度较大。乙醇胺作配体的 CuAz 及 ACQ 防腐剂中, 低载药量时, 铜的固着率总体上高于高载药量, 而且相差的幅度较大。CuAz 防腐剂中, 本试验的低载药量平均值约为 3.0 kg/m^3 , 与室外与地接触木材(C3 等级)要求的载药量 3.3 kg/m^3 较接近, 除 CuAz-9 外, 这些铜唑防腐剂中铜的固着率超过 91.5%。对于 ACQ 防腐剂, 铜的固着率与 CuAz 非常相似, 用乙醇胺为配体的防腐剂中, 其高载药量与低载药量的固着率差异较大。

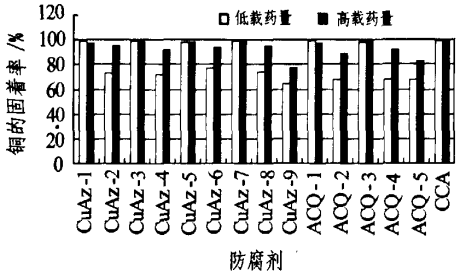


图1 CuAz等15种铜基防腐剂在木材中固着率的比较

Fig. 1 Copper fixation rate in wood treated by various copper-based preservatives

以乙醇胺为配体的防腐剂中,铜的固着率比氨水为配体的防腐剂低,这可能由于氨水与铜形成络合物,进入木材后氨水能很快挥发掉;而铜与木材中的木素发生反应,能在木材中固着。乙醇胺与铜形成络合物进入木材后,乙醇胺挥发的速度较氨水慢,部分乙醇胺仍与铜络合,而容易流失。乙醇胺为配体,以碳式碳酸铜为铜来源的防腐剂(ACQ-5) 5.5~5.8 kg/m³,试验时铜的固着率比其他铜来源的低,原因需进一步探索。

2.2 三唑的流失率

TEB 和 PPZ 的保留时间分别为 4.2 min 和 4.4 min。从表 2 中可看出,用乙醇作溶剂的 TEB 的流失率较高,加入 BAC 后,降低了流失。CuAz-1 及 CuAz-5 防腐剂中含有铜,能有效地降低 TEB 的流失率。用乙醇作溶剂的 PPZ 的流失率较 TEB 低,因三唑化合物在滤液中含量极低,CuAz-2、CuAz-6、CuAz-8、CuAz-9 中 TEB 和 PPZ 在滤液中的含量低于检测极限 10⁻⁸ g/mL,未列入表 2 中,按此标准检测相对误差较大,需浓缩滤液,减少误差。

表 2 CuAz 等铜基防腐剂中三唑抗流失试验结果

Tab. 2 Triazole fixation rate of CuAz treated wood after leaching

药剂简称	w(三唑)/%	载药量/(kg·m ⁻³)	流失率/%
CuAz-1(TEB)	0.02	0.132	3.2
CuAz-5(TEB)	0.02	0.099	3.0
TEB	0.05	0.169	16.5
	0.02	0.068	37.2
BAC,TEB	0.05	0.286	6.7
	0.02	0.116	22.9
CuAz-3(PPZ)	0.05	0.339	2.1
CuAz-4(PPZ)	0.05	0.333	2.1
PPZ	0.05	0.183	3.5
BAC,PPZ	0.05	0.296	8.7

3 结论

1) 以氨水为配体的 CuAz 及 ACQ 防腐剂中,铜在木材中的固着率均高于乙醇胺,说明氨水有利于铜在木材中固着;乙醇胺为配体的 CuAz 及 ACQ 防腐剂中,低载药量时铜在木材中的固着率均高于高载药量的固着率。

2) 三唑制剂中含有铜,能降低 TEB 的流失率,用乙醇作溶剂的 TEB 的流失率较高。

参考文献:

[1] 覃道春,王雅梅,蒋明亮,等.铜唑类防腐剂在竹材中的固着性[J].木材工业,2005,18(1):30-31.
[2] Jiang M L,LIU J L,Qin D C,et al. Leaching characteristics of copper in copper treated wood[C]. IRG/WP 03-30316,2003.
[3] Waldron L,Cooper P A,Ung T Y. Prediction of long-term leaching potential of preservative-treated wood by diffusion modeling[J]. Holzforschung,2005(59):581-588.
[4] Kennedy M J,Collins P A. Leaching of preservative components from pine decking treated with CCA and copper azole, and interactions of leachates with soils[C]. IRG/WP 01-50171,2001.

(责任编辑 鲍加芬)

(上接第 37 页)

加大投入,提高产品档次,为马来西亚家具资本的进入提供了良好的契机。

2.2 良好的工业基础与先进的管理

国际市场的激烈竞争,使得马来西亚的家具制造商不断推出更具创意的产品,并更加重视宣传和品牌建立,以吸引顾客。虽然马来西亚家具产业在其国内的发展存在一定问题与瓶颈,在国外亦面临众多家具制造强国的竞争,但马来西亚家具制造商拥有管理政策稳定、基本设施先进、网络健全等优势,特别是在知识产权方面,各个国家家具的创新设计,可通过在马

来西亚的登记而受到很好的保护,故其家具深受欧洲消费者的喜爱。

3 结语

马来西亚家具产业进入马来西亚(青岛)国际家具产业园,通过与中国企业在技术、市场、管理等方面的优势组合,不但有利于降低其家具生产成本,还将为其家具产业向中国转移奠定基础。我国家具企业可从中学习、总结经验,以提高自身的竞争力。

(责任编辑 姜征)