



无机硼处理木材的硼流失性能

李志强, 李晓文, 蒋明亮

(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: 依据美国 AWWA E11-06 标准, 测定不同配方和处理方法下, 含硼防腐剂处理材的硼流失率。结果表明, 采用二步法处理木材, 能有效降低硼的流失率; 经硼砂与氯化钙处理后, 试材的硼流失率最低可降至 39.6%。而常规的一步法处理工艺, 均不能有效降低处理材的硼流失率。

关键词: 硼砂; 硼酸; 氯化锌/氯化钙; 醇类化合物; 流失性能

中图分类号: S782.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2010)02-0014-03

Leachability of Lumber Treated with Inorganic Boron

LI Zhi-qiang, LI Xiao-wen, JIANG Ming-liang

(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 leachability of lumber treated with different inorganic boron solutions was determined according to the American Wood Protection Association standard AWWA E11-06. The results showed that the boron leaching rate of treated lumber were decreased significantly by using a two-step method; which means lumber is treated with borax and then calcium chloride or polyvinyl alcohol(PVA P1763). The boron leaching rates of the treated lumber was between 39.6% and 61.4% after water immersion for 2-weeks. However, it was observed that the boron leaching rates of the lumber treated with either zinc/calcium chloride or borax/boric acid in one step method remained the same.

Key words: borax; boric acid; zinc/calcium chloride; alcohol compound; leachability

硼化物防腐剂具有环保、渗透性好和价格便宜等特点^[1], 但是抗流失性能较差, 不适合用于户外。采用低溶解性的硼酸锌, 可降低硼酸盐的流失性, 但只适用于木基复合材料的处理^[2-3], 不能用于处理实木。

为了提高实木处理材中硼的抗流失性能, 木材保护工作者在不断探索新方法。国外学者利用锌与氨形成锌氨络离子 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, 以硼酸锌的氨水溶液处理木材, 可降低硼的流失率^[4-5]。此外, 硼酸和硼酸盐亦能与多元醇作用, 迅速形成稳定的络合物^[6]。

根据美国木材防腐协会的标准, 笔者以马尾松为试材, 测定含硼防腐剂处理木材的硼流失性能, 以期对硼基木材防腐剂的研发、应用提供借鉴。

1 材料和方法

1.1 试验材料

试材 马尾松(*Pinus massoniana*)边材, 气干, 规格(长×厚×宽)20 mm×20 mm×20 mm, 每组配方4个试件。

防腐剂 硼酸(BA), 无水氯化钙($CaCl_2$), 氯化锌($ZnCl_2$), 氨水(NH_3), 丙三醇(Pr), 北京化工厂生产; 硼砂(BX), 聚乙二醇-4000 (PEG-4000), 北京益利精细化学品有限公司生产; 聚乙烯醇 P1763 (PVA P1763), 北京莱贝斯生物科技有限公司提供。

仪器 IRIS Intrepid II XSP 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP), 美国 Thermo Electron 公司产。

1.2 处理方法

以硼砂 BX ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)、硼酸 BA (H_3BO_3)作为参照药剂, 各防腐剂配方的载药量以其中 BX 或 BA 的量计。

收稿日期: 2009-06-18; 修改日期: 2010-01-22

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD18B09)。

作者简介: 李志强(1982—), 男, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

通讯作者: 蒋明亮, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员, 博士。

试材气干 20 天至恒质量(准确至 0.001 g)后,在真空 0.080~0.085 MPa 下,采用压力浸注处理,以期使硼与金属盐或醇类化合物充分结合,达到降低硼流失率的目的。

木材防腐处理工艺分 2 种:

一步法:将防腐剂各成分按设定的质量分数混合后,处理试件。采用一步法处理,通常需要增加后处理工序,如防腐处理后的自然气干,或在不同温度下加热烘干等,使硼在木材中得到充分保持。

两步法:先用含硼溶液处理木材;然后将处理材气干 2 d,再用其他成分的溶液进行二次处理。

本试验所用防腐剂主要成分配比及其处理工艺方法见表 1。其中:防腐剂配方 4、7、15、16、19 号采用两步法。配方 4 先用 BA 和 CaCl₂ 溶液处理,气干 2 d 后再用氨水二次处理;配方 7、15、16 和 19 号先用 BA 或 BX 溶液处理,烘干后再分别用 ZnCl₂、CaCl₂ 或 5% 的 PVA 溶液进行二次处理。

配方 3、13 号的处理试件在 60 ℃下烘 24 h,然后气干 21 d;配方 6、7、14、15、16 号的处理试件在 105 ℃下烘 6 h,然后气干 21 d;其余配方的处理试件,直

接置于通风良好的环境中,气干 21 d。

试件处理完成后,用滤纸吸去试件表面水分再称重,计算试件的载药量。

1.3 性能检测

表 1 中:1、11 号为药剂 BA 和 BX 处理材的硼流失率对照试验;配方 2、3、5、6、12~14 号考察了不同后处理方法对硼流失率的影响;配方 7~10、15~19 号,每项均有 2 种质量分数,以考察同一配方的质量分数,对处理材硼流失率的影响。

将载药量相近的 4 块试件为一组,参照美国 AWP A E11-06《Standard Method of Determining the Leachability of Wood Preservatives》,检测处理材的抗流失性。收集的滤液用于硼的流失率分析:

$$L=K\times I/[(F-E)\times C\times 10\ 000]$$

式中:L—流失率,%;K—滤液中硼的质量浓度,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—硼的质量分数,%。

2 结果与分析

硼基防腐剂处理材的硼流失性检测结果见表 1。

表 1 硼基木材防腐剂主要成分配比、处理方法与处理材的硼流失试验结果
Tab. 1 Chemical compositions, treatment method and boron leaching rates of treated wood after two-week water test

配方 编号	配方 主要成分名称	质量分数/%	硼的质量 分数/%	处理工艺方法	载药量/ (kg·m ⁻³)	流失率/ %
1	BA	1.0	0.17	一步法,气干	6.81	100.0
2	BA; CaCl ₂	1.0; 3.6	0.17	一步法,气干	6.69	100.0
3	BA; CaCl ₂	1.0; 3.6	0.17	一步法,60 ℃烘干	6.26	99.9
4	BA; CaCl ₂ ; NH ₃	1.0; 3.6; 2.2	0.17	两步法,气干	6.92	92.4
5	BA; ZnCl ₂ ; NH ₃	1.0; 4.4; 2.2	0.17	一步法,气干	6.64	100.0
6	BA; ZnCl ₂ ; NH ₃	1.0; 4.4; 2.2	0.17	一步法,105 ℃烘干	6.97	100.0
7	BA; ZnCl ₂	1.0; 4.4	0.17	两步法,105℃烘干	5.97	58.9
		0.5; 2.2	0.09		3.06	53.8
8	BA; Pr	1.0; 5.0	0.17	一步法,气干	6.29	100.0
		0.5; 5.0	0.09		3.21	100.0
9	BA; PEG-4000	1.0; 5.0	0.17	一步法,气干	6.81	93.7
		0.5; 5.0	0.09		3.18	88.2
10	BA; PVA P1763	1.0; 5.0	0.17	一步法,气干	6.26	88.5
		0.5; 5.0	0.09		3.10	100.0
11	BX	1.0	0.12	一步法,气干	6.72	100.0
12	BX; ZnCl ₂ ; NH ₃	1.0; 0.8; 0.4	0.12	一步法,气干	6.07	100.0
13	BX; ZnCl ₂ ; NH ₃	1.0; 0.8; 0.4	0.12	一步法,60 ℃烘干	6.08	95.9
14	BX; ZnCl ₂ ; NH ₃	1.0; 0.8; 0.4	0.12	一步法,105 ℃烘干	6.40	100.0
15	BX; ZnCl ₂	1.0; 0.8	0.12	两步法,105 ℃烘干	6.74	41.6
		0.5; 0.4	0.06		3.08	54.8
16	BX; CaCl ₂	1.0; 0.7	0.12	两步法,105 ℃烘干	6.80	39.6
		0.5; 0.4	0.06		3.39	45.8
17	BX; Pr	1.0; 5.0	0.12	一步法,气干	5.97	96.0
		0.5; 5.0	0.06		3.33	100.0
18	BX; PEG-4000	1.0; 5.0	0.12	一步法,气干	5.37	93.2
		0.5; 5.0	0.06		3.35	94.2
19	BX; PVA P1763	1.0; 5.0	0.12	两步法,气干	6.37	61.4
		0.5; 5.0	0.06		3.33	55.5

2.1 两步法处理工艺

1) BX、BA 与无机盐

由表 1 看出,采用两步处理法后,处理材的硼流失率明显降低,如配方 7、15、16 和 19 号处理材的硼流失率降至 39.6%~61.4%。因为采用二步处理时,BX 或 BA 与 CaCl_2 、 ZnCl_2 可生成难溶于水的硼酸盐,从而使硼的流失率降低。有研究证明^[7],硼酸锌或硼酸钙的制备,是在加热的条件下,溶液中的离子交换反应的生成物。本试验采用常温下二次处理,处理后再经 105℃ 烘干,故离子交换反应的时间较短,导致反应不够充分,因此处理材中仍有 40% 以上的硼流失。

配方 4 亦是两步法处理木材,但硼的流失率较高。原因是 BA 与 CaCl_2 溶液在常温下混合,反应极其缓慢,最初得到的只是澄清透明溶液。采用氨水二次处理后,通过氨水先与 BA 反应,生成部分硼酸铵,硼酸铵再与 CaCl_2 反应,得到难溶于水的硼酸钙,从而使处理材的硼流失率有所降低。

2) BX、BA 与 3 种醇类化合物

以 BX 或 BA 与醇类化合物处理的木材中,Pr 的加入,对硼的流失率基本没有影响。可能是由于 Pr 分子量较小,较难在水中形成稳定的络合物;PEG-4000 的加入,使硼的流失率略有降低,为 88.2%~94.2%;PVA P1763 溶液与 BX 溶液混合后,PVA 溶液失去流动性,变成一种胶状物,从而大大降低了木材中硼的流失率^[8]。而硼酸盐与多元醇作用形成络合物时,对空间要求很严格,只有活泼的多元醇类才能和硼酸盐反应^[9]。

2.2 一步法处理工艺

表 1 显示,采用一步处理法,处理材的硼流失率均在 88% 以上。如此高的硼流失率,使其不能满足相关标准对防腐处理材用于室外的要求。其原因可能是干燥过程中,没有生成难溶于水的硼酸锌或硼酸钙,防腐剂仍以 BA 或 BX 的形式存在。另外,也可能是 Zn^{2+} 优先与木材组分结合,未形成难溶于水的硼酸盐,导致处理材硼的流失率较高。

在本试验范围内,无论选择何种后处理方法,均不能有效降低一步法中处理材的硼流失率。因此,后处理方法对降低硼流失率的作用,可忽略不计。

配方 7~10、15~19 号处理材的硼流失率变化范围为 1%~13%,表明载药量不是影响硼流失率的主要因素。对 7、9 号高载药量配方,处理材的硼流失率 > 低载药量配方处理材的硼流失率;配方 15~18 号

则反之;10 号高载药量配方处理材的硼流失率 < 低载药量处理材的硼流失率,19 号则反之。原因可能与 BA 和 BX 的物理化学性质有关,BA 偏酸性,而 BX 偏碱性。

3 结论与建议

1) 采用一步法工艺处理木材,均不能有效降低处理材的硼流失率。

2) 两步法处理可使处理材的硼流失率显著降低。BX 与 CaCl_2 反应可生成的难溶于水的硼酸盐,使处理材中的硼流失率降低至 39.6%;BX 与 PVA P1763 在木材中发生交联,硼流失率降至 55.5%。

3) 两步法处理工艺的处理成本有所增加,对处理材的防腐、防虫性能的影响,以及进一步降低硼流失率等,还有待进一步试验证明。

4) 无机硼化合物很难通过与木材组分发生作用而降低其流失性能。因此,开发可与木材组分以共价键结合的含硼化合物,研究结合机理,是目前需要解决的关键问题。

参考文献:

- [1] Rainer J B. Borates as wood preservatives - an environmental, health and safety perspective[C]. Orlando: The 24th Annual Meeting of IRG, IRG/WP 93-50001-03, 1993.
- [2] Laks E Peter, Mark J Manning. Mobility of zinc borate wood composite preservative[C]. Canada: The 28th Annual Meeting of IRG, IRG/WP 97-30153, 1997.
- [3] Hu Yatao, Miller Neil T, Schubert David M. Ammoniacal borate and zinc compositions, and methods for treating wood products[P]. Canada: CA 2563083A1, 2005.
- [4] Diana N Obanda, Todd F Shupe, H Michael Barnes. Reducing leaching of boron-based wood preservatives-A review of research [J]. Bioresource technology, 2008, 99 (15): 7312-7322.
- [5] Watkins John Bernard. Preserving compositions [P]. PCT:WO 01/70472, 2001.
- [6] Nickerson R F. On the composition of mannitol-borate complex [J]. Journal of inorganic and nuclear chemistry, 1970 (32): 1401-1402.
- [7] 金栋. 硼酸锌的生产和应用前景[J]. 精细化工原料及中间体, 2008(10): 25-27.
- [8] 田顺,关蓬莱,任飞. 聚乙烯醇胶黏剂交联的新应用与探讨[J]. 沈阳航空工业学院学报, 2003, 20(1): 71-72.
- [9] F Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, Carlos A Murillo, et al. Advanced inorganic chemistry [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

(责任编辑 姜征、张一萍)