

研究与开发

难溶无机硼酸盐的制备及其硼流失性能

李志强, 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: 通过复分解反应, 制备出难溶于水的无机硼酸盐, 并测定其有效成分的质量分数和难溶硼酸盐处理材的硼流失率。结果表明: 与硼砂处理材相比, 难溶硼酸盐处理材的硼流失率均有不同程度的降低; 水溶型制剂处理材的硼流失率在83.2%~96.8%之间, 有机溶剂型制剂处理材中, 硼的流失率低至2.7%。

关键词: 硼酸锌; 硼酸铜; 硼酸钙; 复分解反应; 流失性能

中图分类号: S791.253; S782.33 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2011)01-0009-03

Formulation and Leachability of Insoluble Inorganic Borate

LI Zhi-qiang, 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: Water-insoluble inorganic borates with different formulations were prepared through the aqueous double decomposition reaction and used to treat wood samples in this study. The leaching rates of boron from the samples under different inorganic borate formulations were determined according to the American Wood Protection Association standard of AWP A E11-06. The results showed that boron leaching rates from different formulations were considerably different. For water-soluble borates, boron leaching rates from treated samples were between 83.2% and 96.8%. However, the organic solvent-based oleic acid treated samples only showed a 2.7% boron leaching rate.

Key words: zinc borate; copper borate; calcium borate; double decomposition reaction; leachability

硼酸锌应用于木基材料的防腐、防虫处理, 其抗流失性能较好。目前常用的两步法处理工艺, 即先用饱和的硼砂溶液处理木材, 再用含有 Zn^{2+} ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)、 Ca ($CaCl_2$) 或 Pb^{2+} [$(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$] 的溶液扩散浸渍处理^[1-2]。虽然抗流失性能较好, 但工艺复杂、成本较高, 商业应用前景不甚乐观。

利用硼酸锌的氨水溶液处理木材, 锌与氨可形成锌氨络离子 $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, 从而降低处理材中硼的流失率^[3]。为简化处理工艺并提高处理工艺的实用

性, 本研究通过制备难溶于水的无机硼酸锌, 加入氨水或乙酸, 制成水溶型配方; 同时制备出在油中具有良好分散性的纳米级硼酸锌粒子, 既有杀菌杀虫作用, 同时具有脂肪酸的疏水性, 可降低处理材的硼流失性, 以期对硼基木材防腐剂的开发应用提供依据。

1 材料和方法

1.1 材料和仪器

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

试剂 硼砂 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), 氯化锌 ($ZnCl_2$), 硫酸铜 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 无水氯化钙 ($CaCl_2$), 氨水 ($NH_3 \cdot H_2O$), 醋酸 (CH_3COOH), 均为分析纯 (AR

收稿日期: 2010-01-20; 修改日期: 2010-11-18

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。

级);油酸;200# 溶剂油(工业品);有机硅浓缩防水剂;水性木器透明漆,均市售。

仪器 IRIS Intrepid II XSP 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP);AAAnalyst400 型原子吸收光谱仪(AAS)。

1.2 试剂制备

1.2.1 硼酸锌的制备^[4]

先将 5.50 g ZnCl_2 溶解在 50 mL 蒸馏水中,搅拌均匀;再将 13.18 g 硼砂溶解在 150 mL 蒸馏水中,在 60 °C 下,逐滴加入到 ZnCl_2 溶液中,同时搅拌 1 h,透明溶液逐渐变为白色浆体后;抽滤浆体,经水洗干燥即可。

1.2.2 硼酸铜的制备^[5]

先将 10 g CuSO_4 溶解在 100 mL 蒸馏水中,搅拌至溶液呈蓝色;再将 15.28 g 硼砂溶解在 150 mL 蒸馏水中,在室温下加入到 CuSO_4 溶液中,同时搅拌 2 h,至变为无色透明溶液,并有大量蓝色固体生成;过滤、水洗、干燥固体即得样品。

1.2.3 硼酸钙的制备^[6]

先将 3.32 g 无水 CaCl_2 溶解在 100 mL 蒸馏水中,搅拌均匀;再将 10.04 g 硼砂溶解在 100 mL 蒸馏水中,在 50 °C 下加入到已制备好的 CaCl_2 溶液中,搅拌 1 h,溶液最终变为白色浆体;过滤浆体,经水洗干燥后备用。

1.2.4 油酸表面修饰硼酸锌[简称:ZB(油酸)]的制备^[7]

在有机溶剂中,未修饰的硼酸锌、硼酸铜和硼酸钙不能稳定地分散,而 ZB(油酸)样品表面有一层长链有机油酸疏水层,在液体石蜡和有机溶剂(氯仿、甲苯)中,均具有良好的分散性能。

先将 2.50 g ZnCl_2 溶解在 50 mL 蒸馏水中,搅拌至均匀;再将 6.31 g 硼砂溶解在 100 mL 蒸馏水中,添加 6.31 g 油酸,溶液呈乳液状,在 60 °C 下逐滴加入到 ZnCl_2 溶液中,剧烈搅拌 1 h,直至变为白色浆体;抽滤浆体,经水洗、乙醇洗,在 130 °C 下真空干燥即得样品。

1.3 防腐剂的配制

根据表 1 测定的硼酸盐各成分质量分数,配制防腐剂:

1) 用适量氨水,分别溶解硼酸锌和硼酸铜,再配成所需质量分数的溶液。

2) 向硼酸钙中加入适量水,滴加醋酸至变为澄清透明溶液,然后滴加氨水至溶液 pH=7 后,加水稀

释为所需质量分数的溶液。

3) 用适量的甲苯溶解 ZB(油酸)后,再与 200# 溶剂油混合,搅拌均匀,得到所需质量分数的有机溶剂药液。

1.4 方法与检测

将马尾松试材气干 20 d 至恒质量(准确至 0.001g)后,采用真空(0.080~0.085 MPa)加压的浸注方法处理试材。处理完成后,用滤纸吸去试件表面的水分,后再称其质量,计算试件的载药量(以硼酸盐的量计)。

参照美国标准 AWWA 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 —滤液中硼的质量分数,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 结果与讨论

2.1 难溶无机硼酸盐的成分

采用灼烧失重法测定硼酸盐中的结晶水;采用 ICP 仪测定 Zn、Ca、B 的质量分数;采用 AAS 仪测定 Cu 的质量分数。检测结果如表 1 所示。

表 1 无机硼酸盐各成分质量分数分析

Tab. 1 Formulation of different inorganic borates

名称	金属质量 分数/%	硼质量 分数/%	结晶水质量 分数/%	预测化学式
硼酸锌	40.51	8.71	21.43	$3\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
硼酸铜	19.20	8.92	11.85	$2\text{CuO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$
硼酸钙	17.45	12.02	20.02	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
ZB(油酸)	2.34	0.40	—	—

ZB(油酸)因含有机物,灼烧易发生危险,因此未测定其结晶水的质量分数。无机硼酸盐的制备,随着反应物物质的量比、反应温度、反应时间的不同,得到的产物结构亦不同^[4-6]。

2.2 处理材的流失性能

难溶无机硼酸盐处理材的硼流失率检测结果,列于表 2。

由表 2 可以看出,以配方 8 硼砂处理材的硼流失率 100% 为对照,配方 1~7 号处理材中,硼的流失率均有不同程度的降低。1~6 号水溶型制剂的硼流失率均在 83% 以上,而有机溶剂型的 ZB(油酸)处理材

表 2 硼基防腐剂主要成分、后处理方法与处理材的硼流失试验结果

Tab. 2 Boron leaching rates under different inorganic borate treatments

配方 编号	配方		助溶剂	硼的质量 分数/%	后序处理 工艺	载药量/ (kg·m ⁻³)	流失率/ %
	主要成分	质量分数/%					
1	硼酸锌	1	NH ₃	0.087	气干 21d	5.42	92.1
2					60℃烘干 24h	5.42	89.5
3					透明漆	5.65	87.1
4					防水剂	5.11	93.4
5	硼酸铜	1	NH ₃	0.089	气干 21d	5.38	96.8
6	硼酸钙	1	醋酸、NH ₃	0.120	气干 21d	5.62	83.2
7	ZB(油酸)	2	溶剂油	0.008	气干 21d	10.08	2.7
8	硼砂(对照)	1	—	0.120	气干 21d	5.87	100.0

注:为使硼在木材中充分保持,增加了后序处理,配方 2 将试件置于 60℃的干燥箱中烘干 24 h,配方 3、4 的试件气干 2 d 后,分别在其表面涂刷 50%的透明漆和防水剂。最后再将所有处理试件气干 21 d。

的硼流失率低至 2.7%。

1) 助剂对处理材硼流失率的影响

配方 1~5 中的助剂均为 NH₃,可形成锌氨络离子[Zn(NH₃)₄]²⁺或铜氨络离子[Cu(NH₃)₄]²⁺,导致元素硼以 BO₃³⁻游离状态存在;配方 6 中,由于醋酸和氨水的加入,元素硼以水溶性的硼酸铵存在于水溶液中。

后处理过程中,由于氨水的挥发,生成少量的难溶水的硼酸盐,从而使硼的流失率有所降低;配方 7 中的有机溶剂 ZB(油酸)不溶于水,故处理材的硼流失率大大降低。

2) 后序处理工艺对处理材硼流失率的影响

硼酸盐是在加热条件下,水溶液中离子交换反应的生成物,配方 1、3~6 号处理材的后序处理,均是在常温下进行的,配方 2 处理材虽经 60℃烘干,但离子交换反应的时间较短,反应不充分,所以硼的流失率降低幅度有限。

配方 3 和 4 的处理材表面涂刷了疏水材料,在试件干燥后,透明漆和防水剂虽形成了防水层。但在流失试验中,该防水层只能阻止水分的进入,对降低硼的流失率作用不明显。

有研究表明,表面涂层处理的效果,依赖于涂层的厚度。但涂层起作用时间较短,即使试材表面有涂层,如处理材中含水率>20%,硼仍会流失。如果定期维护,保证一定的涂层厚度和涂层完整,木材才会有较高的硼保持率^[8]。

3) 硼酸盐中的金属对处理材中硼流失率的影响

三种硼酸盐相比,硼酸锌和硼酸铜处理材中硼的流失率为 92.1%和 96.8%,而硼酸钙为 83.2%。原因可能是过渡金属铜和锌与木材成分发生化学结合,导致形成难溶硼酸金属盐的量减少,而碱土金属钙则

不能与木材成分反应。因此,硼酸钙处理材中,硼的流失率相对较低。

3 结论

1) 采用水溶型无机硼酸盐一步法处理木材,硼的流失率均有降低但幅度不大,范围在 83.2%~96.8%;采用难溶于水的有机溶剂型制剂,油酸表面修饰硼酸锌处理木材,试材的硼流失率大大降低。

2) 今后需要研究、寻找合适的乳化剂,制备 ZB(油酸)的水溶液或乳化型制剂,以降低处理成本;同时还需进一步测定处理材的耐腐、防霉、野外埋地耐久和防白蚁等性能。

参考文献:

[1] Dev I, Bagga J K, Kumar S. Termite resistance and permanency tests on zinc borate an environmental friendly preservative[J]. Journal of the Timber Development Association of India, 1997, 43 (2): 10-15.

[2] Furuno T, Lin L, Katoh S. Leachability, decay, and termite resistance of wood treated with metaborates [J]. Wood Science and Technology, 2003, 49 (4): 344-348.

[3] Watkins John Bernard. Preserving compositions [P]. AU, WO 01/70472, 2001.

[4] 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.

[5] Kazunobu Shiozawa. Wood preservative composition, process for treating wood with the same, wood treated with the same [P]. US: 5478598, 1995.

[6] 曹春娥,曹惠峰,卢希龙,等. 硼酸钙的研究现状及其应用[J]. 中国陶瓷, 2007 (1): 12-15.

[7] 李强,郝春成. 表面修饰纳米硼酸锌粒子的制备与摩擦学性能研究[J]. 青岛科技大学学报, 2006, 27 (1): 44-46.

[8] Hedley M, Page D. Performance of boron treated radiata pine in above ground field tests in New Zealand [C]. Norway: The 37th Annual Meeting of IRG, 2006.

(责任编辑 张一萍、姜 征)