

金属盐对无机硼类防腐剂抗水流失性的改善

余丽萍 曹金珍 闫 丽

(北京林业大学材料科学与技术学院)

摘要:为考察用金属盐与硼化物复合处理杉木后,处理材中硼的抗水流失性,采用3种硼化物(硼酸、硼砂、四水合八硼酸二钠)和3种金属盐(硫酸锌、乙酸锌和无水氯化钙),用两步法来复合处理杉木。针对每种金属盐设计了正交试验,考察硼化物种类、金属盐种类和浓度、后处理条件对硼保持率的影响,并进行了流失试验。结果表明:①将硼化物和金属盐分两步来处理木材,从而提高硼的抗水流失性是可行的;②处理材中硼的保持率随着金属盐浓度的增大而增大,同时也随着后处理温度的升高而提高;③无水氯化钙对硼的固着效果相对最好,其次是乙酸锌,而硫酸锌对硼的固着效果相对较差;④硼酸与无水氯化钙、硼砂或四水合八硼酸二钠与乙酸锌的组合比该种硼化物与其他2种金属盐复合处理材的硼的保持率高。

关键词: 杉木;硼化物;金属盐;硼的保持率

中图分类号: S781.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1522(2009)06-0086-04

YU Li-ping; CAO Jin-zhen; YAN Li. **Improvement on the leaching resistance of boron based wood preservative by metallic salts.** *Journal of Beijing Forestry University* (2009) **31**(6) 86-89 [Ch, 18 ref.]. College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, 100083, P. R. China.

The objective of this study is to investigate the resistance leachability of soluble boron compounds (SBX) in Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata* Hook.) by using metallic salts. Three SBX (including boric acid, borax, disodium octaborate tetrahydrate) and three metallic salts (including zinc sulfate, zinc acetate, anhydrous calcium chloride) were selected and two-step method was used to treat Chinese fir in this study. An orthogonal experiment was designed for each metallic salt and the effect of three factors (including the kind of borate, concentration of metallic salts, temperature of post-treatment) on the percentage of boron retention in treated wood was investigated. The leaching process of boron from wood blocks was performed. The results showed that: 1) it is feasible to enhance the leaching resistance of boron by using boron compounds and metal salts in two steps; 2) the retention rates of boron in treated wood increased with increasing concentration of metallic salts and temperature of post-treatment; 3) anhydrous calcium chloride had the best function on fixing boron in wood, followed by zinc acetate and zinc sulfate; 4) the retention rates of boron were higher when wood treated with boric acid combined with anhydrous calcium chloride as well as acetate or anhydrous calcium chloride combined with zinc acetate than the SBX combined with other two metallic salts.

Key words *Cunninghamia lanceolata* Hook.; soluble boron compound (SBX); metallic salt; retention rate of boron

目前,对环境和人体健康有危害的木材防腐剂(如铬化砷酸铜,即CCA)的使用逐步受到限制或禁止^[1-2]。开发综合性能优良、不含金属的水载型防腐剂成为未来发展的方向^[3]。硼类化合物(简称硼化物,SBX)是一种性能优良且价格便宜的木材防腐、

防虫剂和阻燃剂^[4-5],用硼化物处理后的木材不变色,表面洁净,无刺激性气味,对人畜和环境安全^[6],对木材力学强度影响较低,便于着色、油漆和胶合。这些特点使硼化物在木材防腐工业上得到一定的应用。

收稿日期:2008-11-15

http://www.bjfujournal.cn, http://journal.bjfu.edu.cn

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD18B09)、高等学校全国优秀博士学位论文作者专项基金(200352)。

第一作者:余丽萍,博士生。主要研究方向:木材防腐。电话:010-62337381 Email:ylpbjfu@163.com 地址:100083 北京林业大学材料科学与技术学院。

责任作者:曹金珍,博士,教授,博士生导师。主要研究方向:木材科学与技术。电话:010-62337381 Email:caoj@bjfu.edu.cn 地址:同上。

但是, 硼化物是可溶于水的化合物, 因此如何提高硼化物的抗水流失性以拓展其使用范围显得尤为重要。到目前为止, 研究人员尝试用多种助剂来帮助硼固定在木材上, 这些助剂多为高分子单体或聚合物, 如乙烯单体、甲基丙烯酸甲酯、聚乙二醇等^[7-9]; 还有用一些天然物质如蛋白质和丹宁等^[10]。也有采用简单的物理方法, 仅在处理材表面涂上清漆、醇酸酯漆等防水剂^[11]。还有用不同的防腐处理工艺, 如气相硼处理法来处理木材等^[12-13]。这些方法都能不同程度的降低处理材中硼的流失。

硼酸锌盐与硼酸钙盐都具有良好的防腐作用且不容易流失, 然而因为它们不溶于水, 所以不能用于直接浸注处理木材, 但是可以将其粉末喷洒在木材表面上或混合在胶黏剂里制成防腐人造板以提高木制品的寿命^[14-15]。此前已有硼砂与金属盐在木材中反应从而提高硼砂抗流失性的研究^[16]。本研究旨在通过两步法分别将 3 种硼化物与 3 种金属盐真空浸注到木材内, 让其在木材内部反应生成不溶于水的硼酸盐, 从而提高硼化物的抗流失性。

1 材料与方法

1.1 材料

试材为四川产杉木 (*Cunninghamia lanceolata* Hook.) 边材, 没有可见的节子及腐朽变色等缺陷, 树龄 20 年, 密度 0.36 g/cm^3 。按照美国木材防腐者协会标准 AWPA E11—2007^[17], 将木材锯切成 $19\text{ mm}\times 19\text{ mm}\times 19\text{ mm}$ 的木块, 并置于温度为 $(20\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(60\pm 2)\%$ 的恒温恒湿箱中调节 14 d, 将试件含水率调节到 10% 左右。然后将试件取出称重, 按质量进行分组, 木块之间质量差不大于 0.2 g, 每组 12 个木块。

硼酸、硼砂、氢氧化钠, 北京北化精细化学品有限责任公司生产; 四水合八硼酸二钠, 金洋生物化肥厂生产; 硫酸锌, 北京益利精细化学品有限公司生产; 乙酸锌、无水氯化钙, 西陇化工厂生产。

1.2 试验方案

选取 3 种金属盐, 分别为硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和无水氯化钙 (CaCl_2), 针对每种金属盐设计 1 组 $L_9(3^3)$ 的正交试验(表 1)。3 种硼化物选用的是常用的木材防腐剂, 分别为硼酸(BA)、硼砂(BX)和四水合八硼酸二钠(DOT), 均配制成浓度为 2%(硼酸当量)的水溶液; 每种金属盐均配制成 3 种浓度的水溶液, 并采用 3 种后处理条件。其中因为硼酸不能直接与金属盐反应, 因此在硼酸溶液中加入 4% 的 NaOH。此外作为对照, 试验中有 3 组试件分别只用 BA、BAX 以及

DOT 溶液处理。

表 1 试验因素水平表

TABLE 1 Factors and levels used in the experiment

水平	因素		
	A(硼化物种类)	B(金属盐浓度 /%)	C(后处理条件)
1	BA	5	30℃, 3 d
2	BX	10	60℃, 2 d
3	DOT	15	100℃, 1 d

1.3 真空浸注处理

采用真空浸注方法分 2 次浸注木材。①第一次真空浸注处理: 首先, 将试件从恒温恒湿箱中取出放入烧杯中, 用重物压住试件防止浸注时试件漂浮, 再将烧杯放入真空浸注装置内, 连接好真空设备, 开动真空泵抽真空至 0.09 MPa, 保持该真空状态 30 min 后, 吸入硼化物溶液, 解除真空状态, 将烧杯移出在大气条件下继续放置 1 h 后将试件取出。然后将试件放入鼓风干燥箱中, 在 40℃ 下干燥 24 h。②第二次真空浸注处理: 分别用不同浓度的金属盐进行真空浸注处理, 抽真空至 0.09 MPa, 保持该真空状态 60 min, 解除真空后, 将烧杯移出在大气条件下继续浸泡 3 h 后将试件取出。然后分别进行干燥后处理。再次将木块置于温度为 $(20\pm 0.5)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(60\pm 2)\%$ 的恒温恒湿箱中, 调节 14 d, 最后进行流失试验。

1.4 流失试验

试件按照美国木材防腐协会标准 AWPA E11—2007 进行流失试验^[17]。每组取 6 块试件放入 1 个 500 mL 的烧杯中, 加入 300 mL 去离子水, 木块必须被水完全浸没, 将烧杯放入真空装置中, 抽真空到 0.03 MPa, 保持该真空状态 20 min。解除真空后, 用保鲜膜将杯口封住防止水分蒸发, 将烧杯放到恒温震荡器上进行流失试验, 震荡速度定为 80 r/min。在 6、24、48 h 时以及此后每隔 48 h 时, 用新鲜的去离子水更换流失水, 持续流失 14 d。

1.5 硼的保持率测定

用湿灰化法测定未流失木块和流失后木块里硼的含量。将木块切成小木条并粉碎成木粉, 将木粉放入干燥箱中, 在 105℃ 条件下干燥 24 h。称取干燥后的木粉 0.5 g, 精确到 0.001 g。将木粉放入定制的石英消解管中, 加入 5 mL HNO_3 , 浸泡样品放置过夜, 将石英消解管插入消解仪, 将温度升至 150℃, 并保持 1 h, 再加入 2 mL HClO_4 , 将温度升至 180℃, 并保持 2 h 直至溶液澄清透明, 如不透明, 则继续延长加热时间。将冷却后的消解液移至 100 mL 容量瓶内并用去离子水定容, 最后用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)检测溶液里硼的含量。试件中硼的保持率计算公式如下:

$$\eta = \frac{B}{A} \times 100\%$$

(1)

式中： η 为试件中硼的保持率(%)， A 为未流失试件里硼的含量(mg)， B 为经流失试验后试件中硼的含量(mg)。

2 结果与讨论

2.1 硼的保持率

当木块只分别用 3 种硼化物处理时,经过流失试验后几乎所有的硼都从处理材中流失。其中仅用 BA 处理的试件,硼的保持率仅为 0.38%;仅用 BX 处理的试件,硼的保持率仅为 0.50%;仅用 DOT 处理的试件,硼的保持率仅为 0.41%。这与其他研究者的试验结果一致^[10,18]。硼化物与金属盐复合处理材中硼的保持率如表 2 所示。

表 2 正交试验设计及结果

TABLE 2 Orthogonal test design and results

试验号	硼化物种类	金属盐浓度/%	后处理条件	硼的保持率/%		
				硫酸锌	乙酸锌	无水氯化钙
1	A ₁	B ₁	C ₁	7.31	8.49	17.94
2	A ₁	B ₂	C ₂	14.33	12.78	23.53
3	A ₁	B ₃	C ₃	17.67	20.61	27.46
4	A ₂	B ₁	C ₂	5.17	10.83	6.49
5	A ₂	B ₂	C ₃	4.58	18.35	9.18
6	A ₂	B ₃	C ₁	12.00	15.48	6.75
7	A ₃	B ₁	C ₃	5.13	22.04	7.54
8	A ₃	B ₂	C ₁	5.24	9.91	9.77
9	A ₃	B ₃	C ₂	6.08	16.33	9.05

从表 2 可以看出:经过金属盐对硼化物处理材进行二次真空浸注处理后,处理材中硼的保持率都得到了不同程度的提高,说明部分硼化物与金属盐在木材内部发生反应生成了不溶于水的硼酸锌盐或硼酸钙盐。

2.2 硫酸锌对硼的保持率的影响

对正交试验结果进行了直观分析,如图 1 所示。从图 1a 可知,硼化物种类对结果影响最大,其次是硫酸锌浓度,后处理条件对结果影响很小。①当硼化物为 BA 时,硼的保持率的均值可以达到 13.1%;而硼化物为 DOT 时,硼的保持率的均值仅为 5.48%,说明在木材内部 BA 与 NaOH 的组合比 BX 和 DOT 更容易与硫酸锌发生反应,生成不溶物。②随着硫酸锌浓度的增大,硼的保持率也随之增大。说明对木材进行真空浸注处理后,木材内部的硫酸锌含量随着硫酸锌浓度的增大而增加,那么硼化物就有更多的机会与硫酸锌发生反应,从而提高了硼化物的抗水流失性。③后处理条件对结果的影响很小,但仍然有一定的趋势,就是处理温度的升高有助于反应的进行。对结果进行分析后得到最佳处理组合为 A₁B₃C₃,即硼酸在硫酸锌浓度为 15%、后处理

条件是 100℃ 处理 1 d 时,处理材中硼的保持率是 3 种硼化物与硫酸锌复合处理材中最高的。

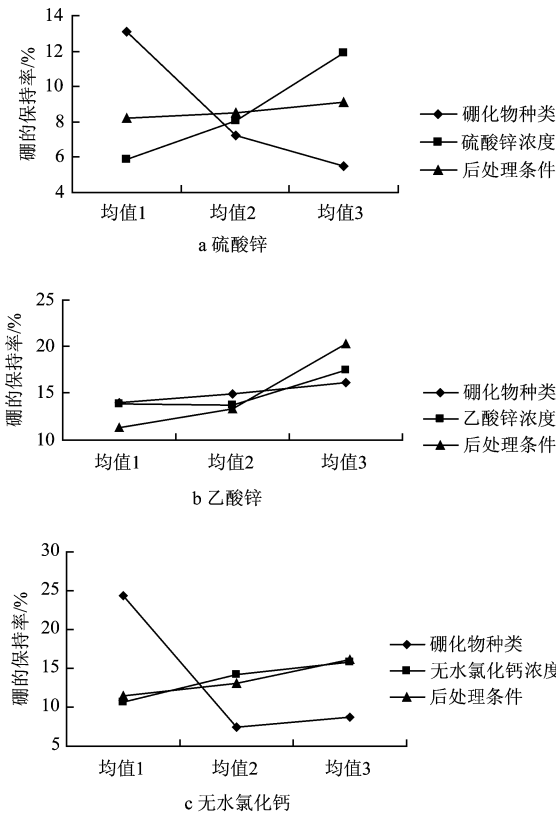


图 1 处理材中硼的保持率的直观分析
FIGURE 1 Intuitionistic analysis of the percentage of boron retention in treated wood

2.3 乙酸锌对硼的保持率的影响

从图 1b 可知:①后处理条件对硼的保持率影响最大,温度越高硼的保持率越高。当试件在 100℃ 条件下处理 1 d 时,硼的保持率均值可达到 20.33%,与后处理条件为 30℃ 处理 3 d 的试件相比,硼的保持率均值相差 9.04%。②乙酸锌浓度对保持率的影响次之。当乙酸锌浓度为 5% 和 10% 时,硼的保持率基本相同;当乙酸锌浓度为 15% 时,硼的保持率均值提高了 4% 左右。③硼化物种类对硼的保持率的影响相对较小。从均值来看,硼的保持率 BA < BX < DOT。说明 DOT 较其他两种硼化物来说更容易与乙酸锌反应,从而生成不溶于水的硼酸锌盐以提高 DOT 的抗水流失性。通过分析,得到最佳处理组合为 A₃B₃C₃,即 DOT 在乙酸锌浓度为 15%、后处理条件是 100℃ 处理 1 d 时,处理材中硼的保持率是 3 种硼化物与乙酸锌复合处理木材中最高的。

2.4 无水氯化钙对硼的保持率的影响

从图 1c 可知,3 因素对硼的保持率的影响顺序与硫酸锌组试验结果一致,同样是硼化物种类 > 氯化钙浓度 > 后处理条件。①BA 与 NaOH 的组合与无水氯化钙复合处理材中硼的保持率最大,均值为 23.64%,而 BX 和 DOT 与氯化钙复合处理材的硼的

保持率的均值分别为 7.47% 和 8.79%。②随着氯化钙浓度的增大, 硼的保持率也随之增大, 15% 比 5% 的氯化钙处理材的硼的保持率均值高 4.43%。③后处理条件对结果的影响相对较小, 100℃ 与 30℃ 处理材的硼的保持率相差 3.91%。通过分析, 得到最佳处理组合为 A₁B₃C₃, 即硼酸在氯化钙浓度为 15%、后处理条件是 100℃ 处理 1 d 时, 处理材中硼的保持率是 3 种硼化物与氯化钙复合处理木材中最高的。

2.5 硼化物种类对硼的保持率的影响

将图 1 中 3 种硼化物和 3 种金属盐复合处理材中硼的保持率进行横向对比可知, BA 与无水氯化钙复合处理材的硼的保持率比与其他两种金属盐复合的效果好, 并且随着氯化钙浓度的增加硼的保持率提高, 最高达到 27.46%; BX 与乙酸锌复合处理时对提高硼的保持率作用最大, 其他两种金属盐对 BX 的固着作用相差不大; DOT 也与乙酸锌复合处理木材时硼的保持率最高, 而与硫酸锌复合处理木材时结果最差, 两者之间硼的保持率的均值相差 10.61%。

3 结 论

木材经过硼化物和金属盐复合处理之后, 硼的抗水流失性比仅用硼化物处理的木材有不同程度的提高。说明硼化物与金属盐在木材内部发生了不同程度的反应, 生成了不同量的不溶于水的硼酸盐, 从而提高了硼的抗水流失性。从试验可得出如下结论:

- 1) 将硼化物和金属盐分两步来处理木材, 让这两种化学物质在木材内部发生反应, 从而提高硼化物的抗水流失性是可行的。
- 2) 通过对结果进行直观分析和方差分析, 得知处理材中硼的保持率都随着金属盐浓度的增大而增大, 也随着后处理温度的升高而相应提高。硫酸锌和无水氯化钙对 BA 的固着效果好于对 BX 和 DOT 的, 而乙酸锌则对 DOT 的固着效果较好。此外通过对均值进行比较分析, 分别得到了 3 组正交试验的最优处理组合。
- 3) 对 3 组最优组合试验结果进行相互比较, 可以得知: 无水氯化钙对硼的固着效果最好, 其次是乙酸锌, 而硫酸锌对硼的固着效果相对较差。
- 4) BA 与无水氯化钙、BX 或 DOT 与乙酸锌复合处理木材时, 硼的保持率比该种硼化物与其他 2 种金属盐复合处理材的高。

参 考 文 献

[1] RAMOS A M, JORGE F C, BOTELHO C. Boron fixation in wood: studies of fixation mechanisms using model compounds and maritime

pine[J]. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 2006, 64(6): 445-450.

[2] 于丽丽, 郭宁, 曹金珍. 通风条件对 ACQ-D 处理杉木中铜固着的加速作用[J]. *北京林业大学学报*, 2009, 30(5): 123-128.

[3] 曹金珍. 国外木材防腐技术和研究现状[J]. *林业科学*, 2006, 42(7): 120-126.

[4] KARTAL S N, IMAMURA Y. Effects of N'-N-(1, 8-Naphthyl) hydroxylamine (NHA-Na) and hydroxynaphthalimide (NHA-H) on boron leachability and biological degradation of wood[J]. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 2004, 62(7): 378-385.

[5] KARTAL S N, AYRILMIS N, IMAMURA Y. Decay and termite resistance of plywood treated with various fire retardants [J]. *Building and Environment*, 2007, 42: 1 207-1 211.

[6] GEZER E D, MICHAEL J H, MORRELL J J. Effects of glycol on leachability and efficacy of boron wood preservatives [J]. *Wood and Fiber Science*, 1999, 31(2): 136-142.

[7] CUI W N, KAMDEM D P. Bioefficacy of boric acid grafted onto wood [C] //30th Annual Meeting of International Research Group on Wood Preservation. Rosenheim, Germany: IRGWP, 1999.

[8] BAYSAL E, SONMEZ A, COLAK M, et al. Amount of leachant and water absorption levels of wood treated with borates and water repellents [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97: 2 271-2 279.

[9] 余丽萍, 曹金珍. 醇类化合物对硼基木材防腐剂抗流失性的影响[J]. *北京林业大学学报*, 2009, 31(增刊 1): 6-10.

[10] THÉVENON M F, PIZZI A, HALUK J P. Potentialities of protein borates as low-toxic, long-term wood preservatives [C] //30th Annual Meeting of International Research Group on Wood Preservation. Rosenheim, Germany: IRGWP, 1999.

[11] PETRIC M, PAVLIC M, CADEZ F. Leaching of the new boron based biocide from coated wood [C] //32th Annual Meeting of International Research Group on Wood Preservation. Nara, Japan: IRGWP, 2001.

[12] TOMAK E D, YILDIZ Ü C, YILDIZ S, et al. The effect of treatments in boron steaming medium on boron leaching and strength properties of wood [C] //39th Annual Meeting of International Research Group on Wood Preservation. Istanbul, Turkey: IRGWP, 2008.

[13] BAYSAL E, YALINKILIC M K. A new boron impregnation technique of wood by vapor boron of boric acid to reduce leaching boron from wood [J]. *Wood Science Technology*, 2005, 39: 187-198.

[14] MANNING J M, LAKS P E. Field performance of borate-containing wood composites [C] //3rd Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium. Kyoto, Japan: PRBCS, 1996.

[15] MANNING J M. Inorganic borates as preservatives for wood composites [C] //5th Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium. Canberra, Australia: PRBCS, 2000.

[16] LIN L, KATOH S. Leachability, decay, and termite resistance of wood treated with metaborates[J]. *Journal of Wood Science*, 2003, 49(4): 344-348.

[17] American Wood-Preservers' Association Standard. E11—2007 Standard method of determining the leachability of wood preservatives [S]. Alabama, USA: American Wood-Preservers' Association, 2007.

[18] KARTAL S N. Leachability of boron from wood treated with natural and semi-synthetic polymers and calcium precipitating agent [J]. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 2003, 61(9): 388-389.

(责任编辑 李文军)