

○ 于丽丽 曹金珍 著



EFFECTS OF POST-TREATMENTS ON LEACHING

后处理对ACQ-D处理材流失性 影响及固着机理研究

AND FIXATION MECHANISM OF ACQ-D TREATED WOOD

北京林业大学优秀博士
论文基金资助丛书

中国环境科学出版社

北京林业大学优秀博士论文基金资助丛书

后处理对 ACQ-D 处理材流失性影响 及固着机理研究

**Effects of Post-treatments on Leaching and Fixation
Mechanism of ACQ-D Treated Wood**

于丽丽 曹金珍 著

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

后处理对 ACQ-D 处理材流失性影响及固着机理研究/
于丽丽, 曹金珍著. — 北京: 中国环境科学出版社, 2012.8

(北京林业大学优秀博士论文基金资助丛书)

ISBN 978-7-5111-1060-2

I. ①后… II. ①于…②曹… III. ①杉木—人工林—木材防腐—研究 IV. ①S791.27

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 155140 号

责任编辑 周 煜
责任校对 扣志红
封面设计 玄石至上

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)
印装质量热线: 010-67113404

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2012 年 11 月第 1 版
印 次 2012 年 11 月第 1 次印刷
开 本 850×1168 1/32
印 张 6.25
字 数 160 千字
定 价 25.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

北京林业大学优秀博士论文基金资助丛书

编辑委员会

主 任：尹伟伦

副主任：马履一

委 员（按姓氏笔画）：

刘俊昌 余新晓 吴 斌 张启翔 李凤兰

李俊清 俞国胜 赵广杰 骆有庆 贾黎明

续九如 蒋湘宁 翟明普

秘 书：王兰珍

序 言

科学技术水平是知识经济时代评价一个国家国力的重要标准。科技水平高则国力强盛，无论在政治、经济、文化、信息、军事诸方面均会占据优势；而科技水平低则国力弱，就赶不上时代的步伐，就会在竞争日趋激烈的国际大舞台上处于劣势。江泽民同志在庆祝北大建校 100 周年大会上也强调指出：“当今世界，科学技术突飞猛进，知识经济已见端倪，国力竞争日益激烈。”因此，提高科学技术水平，提高科技创新能力已为世界各国寻求高速发展时所共识。我国将“科教兴国”作为国策也表明了政府对于提高科技水平的决心。博士研究生朝气蓬勃，正处于创新思维能力最为活跃的黄金年龄，同时也是我国许多重要科研项目中的中坚力量，他们科研成果水平的高低在一定程度上影响着一个高校、一个科研院所乃至我国科研的整体水平。国务院学位委员会每年一度的“全国百篇优秀博士论文”评选工作是对我国博士研究生科研水平的集体检阅，已被看作是博士研究生的最高荣誉，对激励博士勇攀科技高峰起到了重要的促进作用。北京林业大学不仅积极参加“全国百篇优秀博士论文”的推荐工作，还以此为契机每年评选出三篇校级优秀博士论文并设立专项基金全额资助论文以丛书形式出版，这是一项非常有意义的工作，对推动学校科研水平的提高将发挥重要作用。

从人才培养的角度来看，如何提高博士研究生的创新思维能力和综合素质，高质量地向社会输送人才备受世人关注。提高培养质量的措施很多，但在培养中引入激励机制，评选优秀博士论文并资助出版，不失为一种好方法。博士生和导师可据此证明自

己的学术能力，确立自己的学术地位；也可激励新入学的研究生尽早树立目标，从而在培养的全过程严格要求自己，提高自身的素质。

因学科的特殊性，要想出色完成林业大学的博士论文有许多其他学科所不会遇到的困难，如研究周期长、野外条件难以严格控制、工作条件艰苦等。非常欣慰的是北京林业大学的博士生们不仅克服困难完成了学业，而且已经有人中选“全国百篇优秀博士论文”。而该丛书资助出版的“校级优秀博士论文”所涉及的研究领域、研究成果的水平也属博士论文中的佼佼者，令我欣喜。对这些博士生所取得的成果我表示祝贺，同时也希望他们以及今后的同学们再接再厉，取得更好的成绩报效祖国。

中国工程院副院长、院士

沈国舫

2002 年 8 月 10 日

摘 要

为了提高水载型木材防腐剂胺溶铜季胺盐-D 型 (ACQ-D) 中有效成分铜的抗流失性, 本论文采用热空气、热水、微波、蒸汽等四种后处理方法加速处理材中铜的固着, 并考察了在不同的后处理过程中各种影响因素对 ACQ-D 杉木处理材的抗流失性、顺纹抗压强度及铜的化合价转变的作用效果。通过 FTIR 光谱分析及应力松弛分析等手段考察了 ACQ 组分在杉木处理材中的固着机理。通过野外埋桩试验, 进一步考察了后处理对 ACQ-D 处理杉木及樟子松的野外耐久性的影响, 旨在为人工林速生材杉木在防腐市场中的广泛应用提供可靠的依据。

本研究结果归纳如下:

(1) 在热空气后处理过程中, 温度、处理时间、相对湿度、保持量以及通风条件下的氧气含量及风速等都会对 ACQ-D 杉木处理材中铜的抗流失性产生重要影响。高温高湿 (如 70℃、相对湿度为 80%) 的热空气后处理可以有效提高 ACQ-D 杉木处理材中铜的抗流失性, 在此过程中, 部分二价铜转化为一价铜, 并且化合价转化率随热空气温度及处理时间的增加而升高。通风条件对铜的抗流失性的影响与氧气浓度及风速有关, 氧气浓度下降会增加铜的流失率, 而在氧气含量充足的条件下, 风速一方面通过促进热量传递对铜的固着过程起积极作用, 另一方面则由于水分的快速蒸发而使处理材的温度降低, 从而不利于铜的固着。

(2) 热水后处理过程也可以有效加速 ACQ-D 处理材中铜的固着, 并且处理材中铜的化合价转化率随热水后处理温度及处理

时间的增加而升高,较高的化合价转化率与较低的铜的流失率相对应。微波及蒸汽后处理虽然可在短时间内明显降低 ACQ-D 杉木处理材中铜的流失率,但仍无法有效提高处理材的抗流失性。微波强度、后处理时间的增加和包膜处理是提高铜的抗流失性的有利因素。在本研究使用的蒸汽后处理条件中,蒸汽温度、处理时间对铜的抗流失性影响均较小。

在微波及蒸汽后处理过程中铜的化合价转变较低,铜的流失率与 ACQ-D 杉木处理材中铜的化合价转化率相关性不大。本研究中除蒸汽后处理外,其余后处理都不会明显降低处理材的顺纹抗压强度。

(3) 从 FTIR 谱图中可见,木质素及半纤维素是 ACQ-D 组分在木材中进行固着反应的主要场所。处理材在不同组分、不同溶液温度条件下进行的应力松弛表明,ACQ 组分与木材 matrix 区的反应分两个阶段进行:在应力松弛较快的阶段 I,ACQ 组分主要与 matrix 区中的羟基形成氢键结合;在应力松弛较慢的阶段 II,Cu 进一步渗透到不易进入的区域(如纤维素中的准结晶区)与木材形成氢键结合。极差和方差分析表明,虽然 ACQ 不同组分会竞争在处理材中的反应场所,但木材成分与 Cu 之间的反应仍然是处理材中的主要反应。

(4) 通过比较气干(AD)、高温干燥(DO)、高温高湿(HC)、热水(HW)等后处理工艺的 ACQ-D 处理樟子松和杉木的野外埋桩试验结果可以发现,杉木的天然耐久性优于樟子松,不同后处理的效果受树种、试验场所及试材埋桩位置等条件的影响。但是,在两个试验场地,经 HC 后处理的 ACQ-D 处理杉木及樟子松均表现出良好的耐腐及抗白蚁能力。与土壤接触的试材中铜的流失比不接触土壤部分的高得多,广州试验场由于气候和土壤类型的影响,试材中铜的流失及腐朽等问题更为显著。另外,通过对试验 20 个月后试材的顺纹抗压强度的比较可知,HC 和 HW 后处理材的顺纹抗压强度变化不大,而 AD 和 DO 的下降明显,尤其是对

樟子松来说下降尤为显著。因此,与樟子松相比,杉木在野外埋桩试验中表现得更好。

关键词: 杉木 (*Cunninghamia lanceolata* Hook.); 胺溶铜季胺盐-D型 (ACQ-D); 铜流失; 后处理; 固着机理

ABSTRACT

In order to improve the leaching resistance of the active ingredient of copper in alkaline copper quat-type D (ACQ-D) wood preservative, hot air, hot water, microwave and steaming post treatments were performed in this study to accelerate the fixation process of copper in ACQ-D treated Chinese fir, and investigate the different factors on copper leaching, the compression strength parallel to grain and the valence conversion of copper in treated wood during different post-treatments. The fixation mechanism of ACQ constituents in treated wood was determined with the help of FTIR analysis and tensile stress relaxation analysis. Furthermore, the effects of post-treatments on ACQ-D treated Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata* Hook.) and Mongolian Scots pine (*Pinus sylvestris* Linn. var. *mongolica* Litv.) were evaluated by field test. The purpose of this study is to provide some useful information for the widely use of plantation-grown wood Chinese fir in the wood preservation market.

The results of this study were summarized as follows:

(1) During hot air post-treatments, the important factors on copper leaching from treated wood include temperature, treatment duration, relative humidity, copper retention, the oxygen concentration and air velocity in air ventilation condition. Hot air post-treatments with higher temperature and relative humidity could improve the leaching resistance of copper in ACQ-D treated Chinese fir effectively, and part of cupic copper could convert to cuprous

forms during this process. The percentage of copper conversion would increase as the temperature increased. The effects of air ventilation on copper leaching are associated with the oxygen concentration and air velocity, and more copper would be leached out as the oxygen concentration decreased. With sufficient oxygen concentration, air velocity would promote the heat transfer to accelerate the fixation process of copper, but it would also result in the fast evaporation of water from the treated wood and decrease the fixation temperature, which is a adverse effect on copper fixation.

(2) Hot water post-treatments could also accelerate the fixation process of copper in ACQ-D treated Chinese fir effectively, and the percentage of copper conversion would increase as the temperature and treatment duration increased. The lower copper leaching is corresponded with the higher copper valence conversion. Copper leaching from the treated wood could be reduced significantly after a short duration of microwave or steaming post-treatments, but could not be reduced effectively. The copper leaching resistance in the treated wood could be improved as the microwave power and treatment duration increased and also for the samples wrapped. The effects of steaming temperature and treatment duration on copper leaching are negligible in this study.

The valence conversion of copper changed slightly during microwave and steaming post-treatments, which results in no strong correlation between the percentage of copper leaching and valence conversion of copper in treated wood. In this study, except for steaming post-treatment, the other three post-treatments could not reduce the compression strength parallel to grain of ACQ-D treated Chinese fir significantly.

(3) From FTIR spectra analysis, lignin and hemicellulose are

the major fixation sites in ACQ-D treated wood. The stress relaxation curves obtained from treated wood impregnated in different ACQ solutions with different constituents and temperatures showed that the complex interactions between the components of ACQ solutions and wood matrix: in rapid phase I, the splitting of the easily accessible hydrogen bonds (mainly in the matrix) are prevalent by interaction with components of ACQ solution; in slow phase II, Cu penetrates deeper in less accessible regions (e.g., in paracrystalline regions of cellulose) and renders possible further relaxation. The results of range and variance analysis reveal that the formation of complexes with Cu is still the major reaction in wood although the competitions among ACQ constituents for reaction sites exist.

(4) From the field test results of ACQ-D treated Mongolian Scots pine and Chinese fir after air drying (AD), high temperature drying (DO), high humidity and temperature condition (HC) and hot water (HW) post-treatments, it was found that the natural durability of Chinese fir is better than Mongolian Scots pine, and the effects of post-treatments would be affected by wood species, test site and the exposure locations of the treated wood. However, in these two test sites, both ACQ-D treated Mongolian Scots pine and Chinese fir displayed excellent decay and termite resistance performance after HC post-treatment. More copper has been leached out from the treated wood in-ground than from the samples above-ground and the serious copper leaching and poor biological performance were found in Guangzhou test site, which are due to its climate conditions and soil type. Additionally, after comparison of the compression strength parallel to grain after 20 months outdoor exposure, slight reduction was found in treated wood after HC and HW post-treatments, while the obvious reduction was found in treated wood after AD and DO

post-treatments, especially for Mongolian Scots pine. Therefore, compare to Mongolian Scots pine, Chinese fir has better performance in field test.

Key words: Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata* Hook.); alkaline copper quat-type D (ACQ-D); post-treatment; copper leaching; fixation mechanism

目 录

1	绪论	1
1.1	引言	1
1.2	加速防腐剂中有效成分固着的影响因素	4
1.3	铜胺(氨)防腐剂与木材成分间的相互作用研究	14
1.4	本研究的目的是和意义	24
1.5	本书结构	25
2	热空气后处理对 ACQ-D 杉木处理材中铜固着的加速作用 ..	27
2.1	引言	27
2.2	材料与方法	29
2.3	结果与分析	38
2.4	小结	64
3	热水后处理对 ACQ-D 杉木处理材中铜固着的加速作用	67
3.1	引言	67
3.2	材料与方法	69
3.3	结果与分析	73
3.4	小结	85
4	微波后处理对 ACQ-D 杉木处理材中铜固着的加速作用	88
4.1	引言	88
4.2	材料与方法	89
4.3	结果与分析	91

4.4 小结	101
5 蒸汽后处理对 ACQ-D 杉木处理材中铜固着的加速作用	103
5.1 前言	103
5.2 材料与方法	105
5.3 结果与分析	107
5.4 小结	114
6 ACQ 组分在处理材中的固着反应机理	116
6.1 引言	116
6.2 材料与方法	118
6.3 结果与分析	123
6.4 小结	137
7 经过不同后处理的 ACQ-D 处理材的野外埋桩试验	139
7.1 引言	139
7.2 材料与方法	140
7.3 结果与分析	144
7.4 小结	161
8 结论与建议	163
8.1 结论	163
8.2 建议	167
8.3 创新点	168
参考文献	169
致 谢	182

1 绪论

1.1 引言

木材是当今世界公认的可再生、可持续利用的生物材料。由于木材具有大自然赋予它的独特美感以及优越的材料特性,使其深受人们的喜爱,有木材存在的空间使人们工作、学习、生活感到舒适和温馨。然而,由于木材自身所具有的营养成分,使其在一定的温度、湿度等条件下极易遭受真菌、细菌及各种虫害的破坏(周惠明,1991),使木材发生腐朽或变色,给木材的生产及加工利用带来严重的经济损失。木材防腐处理可提高木材的抗菌杀虫等性能,从而防止木材的破坏,延长木材的使用寿命,是节约木材资源、提高木材利用效率、增加木材产品功能的重要途径。根据国内外大量试验结果统计,经防腐处理后的木材,其使用寿命是未经处理的5~6倍(蒋明亮等,2002)。对于户外用材,由于长期置于易于发生腐朽及虫害的条件下,还要经受比较恶劣的气候条件,因此,只有经过一定的防腐处理,才能保证其长期安全地在户外使用。尤其是近年来,我国的天然林资源已无法满足人们日益增长的需要,而我国却拥有着丰富的人工林资源,由此,我国木材工业也面临以利用天然林木材为主向利用人工林速生材为主的战略转变(王恺等,2002)。可以预见,人工林速生材将是今后我国主要的木材原料。而速生人工林木材一般材质疏松,密度较低,易腐朽、虫蛀、霉变、使用寿命较短。因此,对人工林速生材进行一定的防腐处理势在必行。

使用防腐方法处理木材在世界范围内已有悠久的历史，尤其是在美国，早在 17 世纪，早期的移民就开始利用木材防腐处理保护自己的住宅和其他建筑物免受破坏 (Freeman et al., 2003)。现代木材防腐工业的发展虽然仅有 200 多年的历史，但是却发展迅速。从 1830 年发明 Bethell 满细胞法以来，各种改进的木材防腐处理工艺不断出现，如能提高防腐剂渗透深度和均匀程度的李宾空细胞法、其改良方法——劳莱空细胞法，在处理过程中可以加速水溶性防腐剂成分在木材中固着的 MSU 改良空细胞法，以及其他一些改良工艺方法，如：振荡加压方法 (OPM)、交互式加压方法 (APM)、多阶段式加压方法 (MPP) 等 (Evans, 2003)，这些新型处理工艺的出现，不仅提高了防腐剂成分在木材中的渗透性，而且有利于加速防腐剂成分在处理材中的固着进程，从而降低其流失到环境中所造成的危害，极大地促进了现代木材防腐工业的发展。

到目前为止，最为常用的木材防腐方法仍然为化学药剂防腐。木材防腐剂主要包括油类防腐剂、油载型防腐剂、水载型防腐剂和气体防腐剂四类。由于具备使用方便、溶剂成本低、处理材表面干净、不增加可燃性等优点，水载型防腐剂是目前使用最广泛的木材防腐剂，包括单一型和复合型两类，复合型抗菌杀虫效果更全面一些。目前所使用的水载型防腐剂主要有酸性铬酸铜 (ACC)、砷酸铜铵 (ACA)、砷酸锌铜铵 (ACZA)、铬化砷酸铜 (CCA)、烷基氨化合物 (DDAC) (AAC)、硼酸盐氧化物 (SBX)、氨 (胺) 溶季铵铜 (ACQ)、二甲基二硫代氨基甲酸铜 (CDDC)、柠檬酸铜 (CC) 等。大部分水载型防腐剂的有效金属成分为铬、砷和铜，其中 ACZA 防腐剂中还添加了锌成分，而 ACQ、CDDC、CC 防腐剂中则不含有铬和砷成分。近年来在木材防腐行业使用最多的当属 CCA 防腐剂及其有力替代者——ACQ 防腐剂。根据 AWWA-08 P5 中的规定，现在 CCA 仍在继续使用的为 C 型，ACQ 主要为 A、B、C、D 四种类型，其中 A 型、B 型、D 型的差异仅