

纳米 SiO₂/乳化蜡改性 CuAz 处理材的表面稳定性研究

王妙云¹, 于丽丽¹, 何承鹏²

(1.天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457; 2.贵州省仁怀市申仁包装印务有限责任公司, 仁怀 564500)

摘要:为提高铜唑(CuAz)处理材的户外使用寿命,采用不同比表面积的紫外线吸收剂纳米 SiO₂及疏水剂乳化蜡溶液对其进行改性处理,考察其在户外放置24个月后的尺寸变形、表面颜色及润湿性变化。结果表明:经过老化实验后,不同比表面积的纳米 SiO₂改性处理均可有效保证处理材表面颜色不会被严重削弱;仅经过纳米 SiO₂改性的 CuAz 处理材,其变形程度大于未改性的处理材,而采用乳化蜡及较小比表面积纳米 SiO₂改性的 CuAz 处理材,其抗变形能力增强,试材表面颜色更加稳定,且其表面润湿性明显下降。

关键词: CuAz 处理材; 纳米 SiO₂; 乳化蜡; 变形; 色差

水溶性铜唑(CuAz)防腐剂中不含砷、铬等危害人体健康的致癌元素,且具有高效、广谱、低毒等特点,因此被广泛应用于室内外建筑结构材料的防腐处理^[1]。但是,铜唑(CuAz)防腐剂主要成分是二价无机铜盐、无机硼和三唑化合物,其自身不含有疏水性成分和耐候性成分^[2],因此当 CuAz 防腐处理材长期暴露于户外复杂的气候条件下时,尤其是在雨水及紫外线(UV)的作用下,木制品表面极易发生色变、裂纹、翘曲等现象,大幅缩短木制品的使用寿命^[3-6]。为了提高防腐处理材的户外稳定性,研究人员曾利用乳化蜡对 CuAz 及胺溶季铵铜(ACQ)防腐剂进行改性处理,在经过一年的户外暴露实验后,这两种防腐处理材的吸水性均有不同程度的下降,而且可有效降低防腐处理材的干缩湿胀性,与未添加乳化蜡的防腐处理材相比,其在户外的开裂、翘曲、变形等现象明显减少^[7-8]。

纳米 SiO₂是一种无毒、无味、无污染、化学稳定性高的非金属功能材料,其具有抗紫外线、提高材料强度、抗老化和耐化学性等特性^[9-10]。郭伟等^[11]采用纳米 SiO₂对蜂蜡进行改性处理,探讨不同纳米 SiO₂含量对烫蜡后木材表面耐紫外光性能的影响,

发现纳米 SiO₂的添加能有效增强木材表面对紫外光的耐久性,当纳米 SiO₂加入量为2%时,改性后的蜂蜡处理材表面色差值最小,木材表面疏水性增强,对提高烫蜡后花梨木表面紫外线耐久性的效果最好。李佳淇等^[12]以纳米 SiO₂粉末为囊壁,以有机防腐剂碘丙炔正丁胺甲酸酯(IPBC)为囊芯,采用真空共混法制备纳米 SiO₂-IPBC 微胶囊木材防腐剂,并对橡胶木进行防腐处理,处理材在经紫外线照射 60 min 后仅产生轻微黄变,这表明纳米 SiO₂的引入明显改善了 IPBC 防腐剂的耐光老化性能。

在前期研究基础上,本文采用铜唑(CuAz)防腐剂对南方松试材进行加压浸注处理,经纳米 SiO₂/乳化蜡改性后,对 CuAz 处理材在户外应用过程中的变性、色差及表面润湿性进行分析。以期探明 CuAz 防腐处理材在户外应用过程中耐候性较好的改性工艺,为提高 CuAz 防腐处理材的户外使用寿命、降低后期维护成本提供技术支持。

1 实验

1.1 原料与试剂

南方松试材(*Pinus spp.*),无明显缺陷,规格为

基金项目:国家自然科学基金项目(31400499);天津科技大学教育教学改革研究项目(KY202313)

通信作者:于丽丽,副教授, yulilucky@tust.edu.cn。

100 mm×60 mm×10 mm, 气干至平衡含水率(8%~10%)。

亲水型气相纳米SiO₂, BET比表面积分别为60、150、200、380 m²/g, 含量不少于99.8%, 粒径7~40 nm, 分析纯, 购于天津市大茂化学试剂厂; 磷酸三钠(Na₃PO₄, 分子量163.94), 分析纯, 购于天津市大茂化学试剂厂; 铜唑防腐剂(CuAz), 活性成分为3.9%戊唑醇及96.1%二价铜离子, 在防腐剂中所占质量分数为15%; 乳化蜡溶液, 固含量为40%, 实验室自制。

1.2 仪器与设备

MW-D20型实验室超纯水器, 北京盈安美诚科学仪器有限公司; AL104型电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; AMM-12T型多位置磁力搅拌器, 天津奥特赛恩斯仪器有限公司; KQ-300DE型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; C-30型玻璃仪器气流烘干机, 上海互佳仪器设备有限公司; 真空加压罐(定制), 江西省丰城市化工机械有限公司; BPS-50CL型恒温恒湿箱, 上海一恒科学仪器有限公司; NH310型色差仪, 深圳三恩驰科技有限公司; Nicolet 6700型傅里叶红外光谱仪, 赛默费世尔科技(中国)有限公司; VCAOptima型接触角测量仪, 美国AST公司。

1.3 实验方法

1.3.1 纳米SiO₂水溶液的制备

根据预实验结果, 当纳米SiO₂与助溶剂磷酸三钠的质量比为1:10时, 可保证不同比表面积的纳米SiO₂颗粒在水溶液中具有最好的分散效果。纳米SiO₂水溶液的配制步骤如下: 首先, 将4个200 mL的烧杯放置在(103±2)°C干燥箱中干燥至质量恒定, 称量并记录其质量。然后, 在4个烧杯中分别加入100 g去离子水、0.6 g磷酸三钠和0.6 g不同类型的纳米SiO₂(纳米SiO₂的BET比表面积分别为60、150、200、380 m²/g), 并用磁力搅拌器搅拌至纳米SiO₂颗粒完全分散于水溶液中。

1.3.2 试材制备

将南方松试材置于(103±2)°C干燥箱中, 每隔6 h测定一次试材质量, 干燥至两次称量的质量差不超过试材质量的5%。然后, 按照表1所示的制备条件, 采用真空加压浸注方法依次将CuAz防腐剂、不同类型的纳米SiO₂/乳化蜡溶液浸注到试材之中。

CuAz防腐剂的真空加压浸注操作步骤如下: 先将南方松试材置于真空加压罐中, 对其抽真空处

理, 真空度达到-0.1 MPa后保持1 h; 然后, 打开装置的进液阀, 吸入CuAz防腐剂, 待罐内充满CuAz防腐剂后关闭进液阀, 并用加压泵使罐内压力增加至0.8 MPa, 保持1 h; 加压完成后, 打开进气阀, 使装置内部恢复至大气压水平, 取出试材并将其置于(103±2)°C干燥箱中, 每隔6 h测定一次试材质量, 干燥至两次质量差不超过试材质量的5%。同样, 利用真空加压浸注法分别浸注纳米SiO₂、乳化蜡溶液, 每个处理条件均采用5个试材, 浸注后试材的质量取平均值。

表1 纳米SiO₂/乳化蜡改性CuAz处理材的制备条件

编号	处理条件
T1	CuAz/纳米SiO ₂ (60)改性防腐剂处理
T2	CuAz/纳米SiO ₂ (150)改性防腐剂处理
T3	CuAz/纳米SiO ₂ (200)改性防腐剂处理
T4	CuAz/纳米SiO ₂ (380)改性防腐剂处理
T5	CuAz/纳米SiO ₂ (60)/乳化蜡改性防腐剂处理
T6	CuAz/纳米SiO ₂ (150)/乳化蜡改性防腐剂处理
T7	CuAz/纳米SiO ₂ (200)/乳化蜡改性防腐剂处理
T8	CuAz/纳米SiO ₂ (380)/乳化蜡改性防腐剂处理
T9	CuAz防腐剂处理
T10	CuAz/乳化蜡改性防腐剂处理

1.3.3 天然老化实验

为了检验不同纳米SiO₂/乳化蜡改性处理条件对CuAz防腐处理材户外耐候性的影响, 将T1—T10组试件平铺于天津科技大学(滨海校区)户外屋顶, 在自然条件下进行为期24个月的天然老化实验。该地区的全年平均气温为12.3 °C, 高温极值为40.9 °C, 低温极值为-18.3 °C, 平均年降水量为566.0 mm。

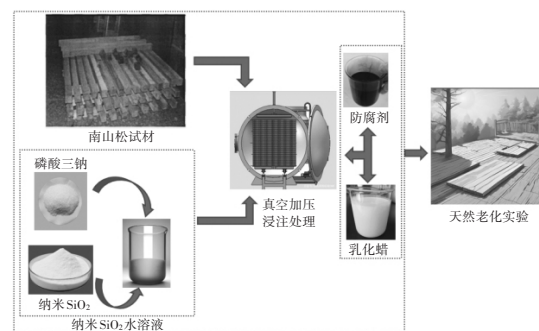


图1 CuAz处理材户外老化实验流程图

1.3.4 试材外观评价

将经过24个月老化实验的试材取回, 与未经老化实验的试材进行对比, 肉眼观察试材表面的开裂、翘曲情况, 并对试材的裂纹数量及翘曲程度进行直观评价。

1.3.5 色差分析

用NH310型色差仪测定试材的材色,采用国际照明委员会(International Commission on Illumination, CIE)的CIELab颜色体系计算色差^[13]。其中, L^* 为明度指数,100表示完全白,0表示完全黑; a^* 为红绿色度指数,正值表示颜色偏红,负值表示颜色偏绿,0为中性色; b^* 为黄蓝色度指数,正值表示颜色偏黄,负值表示颜色偏蓝,0为中性色。每个试材在其中一条对角线上等距离取3点,测定试材相对未处理材表面的色度指数变化,并取其平均值,按式(1)计算试材的表面色差。

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

式中: ΔL^* 为明度指数差值,正值表示试样相较于对照样更明亮,负值表示试样相较于对照样更暗; Δa^* 为红绿色度指数差值,正值表示试样颜色相较于对照样偏红,负值表示试样相较于对照样偏绿; Δb^* 为黄蓝色度指数差值,正值表示试样颜色相较于对照样偏黄,负值表示试样颜色相较于对照样偏蓝; ΔE^* 为总色差,数值越大,表示色差越大。

1.3.6 表面水接触角测量

采用接触角测量仪测定试件表面的静态水接触角,每个试件上随机选取5个测试点,结果取平均值。

1.3.7 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测定

采用 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪进行测定。经过两年户外暴露且经过不同处理的试材,粉碎后过100目筛子,称取约2 mg 100目样品,与约160 mg 溴化钾粉末混合,然后在玛瑙研钵中多次研磨成细粉,干燥后压制成片。最后,将压片后的样品放入样品室,采用iD1模式扫描16次,分辨率为 4 cm^{-1} ,测试扫描范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 试材变形情况分析

图2为户外老化实验前后的试材外观情况。从图2可以看出:经过24个月的户外老化实验,所有试材均出现了不同程度的开裂和翘曲现象。这主要归因于试材在户外环境中遭受了紫外线、风雨、微生物等复杂环境因子的协同作用,导致其内部主要组分(如纤维素、半纤维素、木质素等)发生不同程度的降解,进而显著降低其细胞壁的力学性能;尤其是在水分与光照的作用下,试材极易发生湿胀及干缩,从而让木材细胞壁更易暴露于光降解作用

环境中,最终引发处理材发生开裂、翘曲、变色等劣化现象^[14-15]。

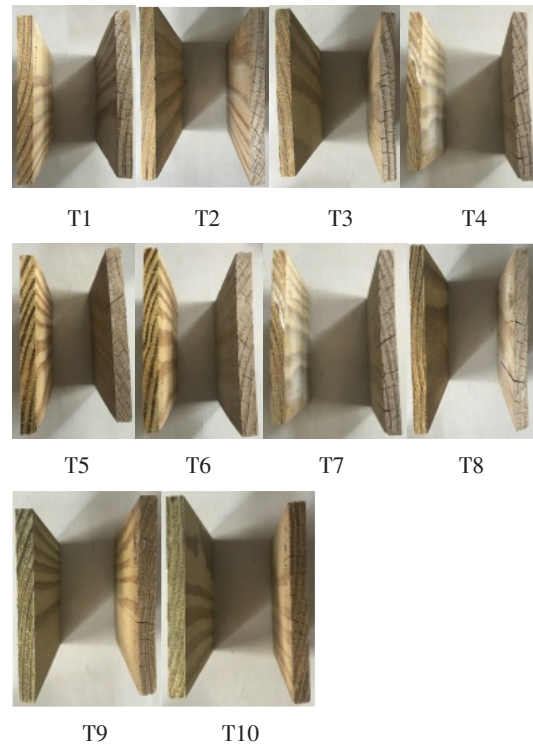


图2 老化实验前后试材的外观情况

改性处理方法对CuAz处理材的外观变形影响较大,与CuAz防腐处理(T9)相比,使用乳化蜡改性处理(T10)可明显降低处理材的裂纹数量和翘曲程度,这是因为石蜡本身具有较强的疏水性。张斌等^[16]的研究也表明,木材防腐剂中含有的石蜡质量分数升高,处理材的吸水率将依次降低,木材防水效率则随之增强。经过乳化的石蜡分子量减小,更易于进入处理材的内部,从而提高处理材的尺寸稳定性^[17]。仅经过纳米 SiO_2 改性的CuAz处理材,老化实验后翘曲明显,裂纹数量大于未改性的CuAz防腐处理材,且纳米 SiO_2 的比表面积越小,处理材的裂纹数量越多。这可能是由于在户外使用过程中,高比表面积纳米 SiO_2 暴露在外面的表面原子数量更多,这些表面原子具有较高的活性,虽然其具有较强的亲水性,但其同时也能够有效吸收紫外线,延缓处理材的光催化降解进程,从而使处理材表现出更强的抗变形能力^[18]。

乳化蜡改性对于改善添加了较小比表面积纳米 SiO_2 的CuAz处理材的抗变形能力作用明显,如T5及T6组试材;而对添加了较大比表面积纳米 SiO_2

的CuAz处理材,如T7及T8组试材,则作用不明显。这可能是因为,较高比表面积的纳米SiO₂亲水性较强,在乳化蜡/CuAz溶液的真空加压浸注处理中,更易迁移出处理材所致。

2.2 试材表面颜色变化分析

图3展示了老化实验前后各组试材相对未处理材的表面色度指数差值变化。从图3可以看出:与仅经过CuAz防腐剂的试材T9相比,除了T3、T6组试材外,其他改性处理试材表面的明度指数(L^*)均有不同程度的增加,这可能是因为乳化蜡及纳米SiO₂的添加使得CuAz防腐剂溶液颜色变浅所致。经过户外老化实验后,T3、T6、T8三组试材的 L^* 值分别增加了0.78%、0.83%及10.10%,其余组试材的 L^* 值均有不同程度的下降,尤其是T9及T10组,降幅分别达到18.55%及27.28%。这表明,在老化过程中,虽然由于木质素及其衍生物的降解会生成深色醌类化合物,导致材面亮度降低,但纳米SiO₂的添加有助于提高处理材的抗光变色性能^[19-20],但纳米SiO₂的比表面积会影响作用效果。从老化实验结果可以看出:纳米SiO₂比表面积较大有助于保持处理材的 L^* 值。与T9相比,乳化蜡的添加使得处理材表面 a^* 值与 b^* 值下降(T10);而添加纳米SiO₂的各组试材, a^* 值与 b^* 值均有不同程度的增加。经过老化实验后,T9、T10组试材的 a^* 值明显增加, b^* 值则明显降低,说明试材变红、变蓝,即在变暗的同时,呈现CuAz防腐剂的蓝色,这主要是由于在户外老化过程中,试材中的木质素及其他组分中含有的发色基团和助色基团,能够吸收紫外光并产生自由基,而自由基性质不稳定,极易与邻近分子发生氧化、降解等反应,生成有色物质,导致木材变色^[21]。添加纳米SiO₂的各组试材 a^* 值变化差异较大,除了T2、T3两组试材的 a^* 值分别增加了19.21%和14.75%以外,其余各组试材经过老化实验后均呈现下降趋势;而 b^* 值则均呈下降趋势,但下降程度差异明显。这表明,不同类型的纳米SiO₂改性,会影响CuAz处理材老化过程中其组分的光降解过程。

从图3(a)可以看出:在浸注CuAz防腐剂后,仅有T4组试材的 ΔL^* 值为正值,其他组试材均为负值,说明CuAz处理使材色相比未处理材偏暗。与T9组试材相比,除了T3组试材的 ΔL^* 值略有下降外,其余试材的 ΔL^* 值均不同程度地增加,这表明乳

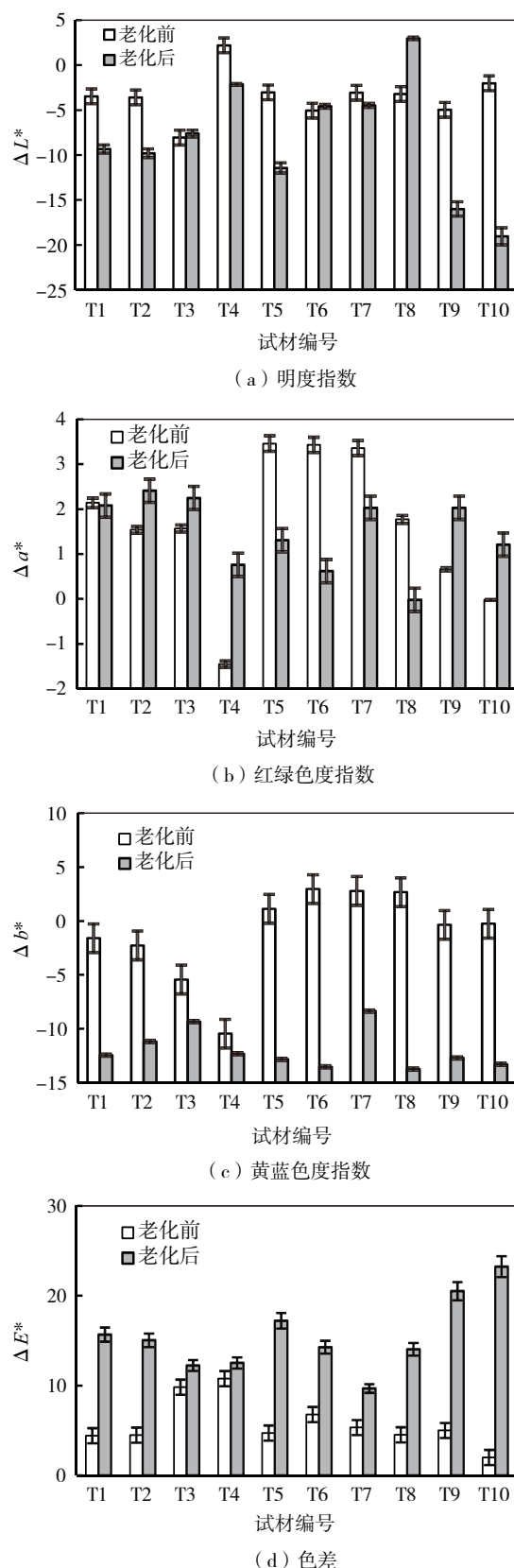


图3 老化实验前后CuAz处理材相对未处理材的表面色度指数差值变化

化蜡及纳米 SiO₂ 的添加,会提升试材的亮度。经过老化实验后,T9及T10组试材的 ΔL^* 值下降明显,分别下降了57.18%及73.78%,而T3、T6及T8三组试材的 ΔL^* 值均高于老化实验前的试材,其余经过乳化蜡及或纳米 SiO₂改性的试材, ΔL^* 值虽有不同程度下降,但下降幅度均明显小于T9或T10组试材。这表明,经过不同比表面积的纳米 SiO₂改性处理,可有效保证处理材的亮度不会被严重削弱。

从图3(b)可以看出:老化实验前,只有T4及T10组试材的 Δa^* 值为负值,材色较未处理材偏绿,其余试材的 Δa^* 值均为正值,材色较未处理材偏红。老化实验后,各组试材的 Δa^* 值变化不大或呈增加趋势,表明试材表面颜色趋于红色,这主要是由于木质素发生光降解产生的苯氧自由基与氧反应,致使愈创木基单元脱甲基产生醌类物质所致^[22]。而经过乳化蜡/纳米 SiO₂共同改性的试材, Δa^* 值则会明显降低,材色接近于未处理材,这表明,在户外老化过程中,乳化蜡/纳米 SiO₂共同改性更利于保证 CuAz 处理材色泽的长期稳定。

从图3(c)可以看出:老化实验前,CuAz处理材和仅经过乳化蜡或纳米 SiO₂改性的试材,其 Δb^* 值均为负值,材面偏蓝,而经乳化蜡/纳米 SiO₂共同改性的试材,其 Δb^* 值为正值,材色偏黄。老化实验后,所有试材的 Δb^* 值均为负值,材色偏蓝,呈现 CuAz 溶液的颜色,这可能是因为紫外线的作用下,含有发色基团及助色基团的木质素及其他成分会加速降解,使得木材本身的颜色变成浅灰色,从而使处理材表面最终呈现出 CuAz 溶液的颜色^[23-24]。

从图3(d)可以看出:老化实验前,除了T4组试材外,其余组试材的 ΔE^* 值均小于10%,说明不同改性处理未明显改变南方松表面的颜色特征。但是老化实验后,各组试材的 ΔE^* 值明显增加,表面颜色发生明显变化的主要原因为太阳光照射、氧气、污染物、风吹雨淋等气候因素,这会加速 CuAz 处理材中发色基团或助色基团的改变,如碳-氧(C=O)、碳-碳(C=C)共轭双键结构、羟基(-OH)、甲氧基(-OCH₃)等,极易发生化学键断裂和重新组合^[25-26]。其中,T10组试材的 ΔE^* 值增加最为明显,与未老化前相比升高了10倍左右,而经过纳米 SiO₂改性的试材, ΔE^* 值变化均小于T9组试材,其中T3、T4、T7组试材的 ΔE^* 值增加均小于1倍,这也证明了在户外应用过程中,纳米 SiO₂对于提高 CuAz 处理材的材色

稳定性起到了重要作用,且比表面积较大的纳米 SiO₂抗光变色效果更好。

2.3 试材表面润湿性分析

图4为户外老化实验前后试材表面的静态水接触角变化情况。从图4中可以看出:未进行老化实验前,CuAz处理材表面的静态水接触角为92.2°(未处理材为80.1°),这与鲍敏振等的研究结果一致,即经铜唑处理后,木材表面的静态水接触角显著增加^[27]。这可能是因为,木材经过铜基防腐剂处理后,铜离子对木质素具有较高的亲和力,木质素中的酚羟基是铜离子的主要键合位点,铜离子在处理过程中占据了一些对水分的吸附位点,从而在一定程度上影响了木材的表面自由能,降低了防腐处理材表面的亲水性^[28-29]。经乳化蜡改性处理后,CuAz处理材表面的静态水接触角提升至119.9°,表明乳化蜡对增强该处理材的疏水性效果显著。而经纳米 SiO₂改性处理的试材,除了T6、T7组外,静态水接触角均低于90.0°,尤其是仅由纳米 SiO₂改性的试材,静态水接触角下降最明显,这可能是由于本研究采用的是亲水性纳米 SiO₂所致。

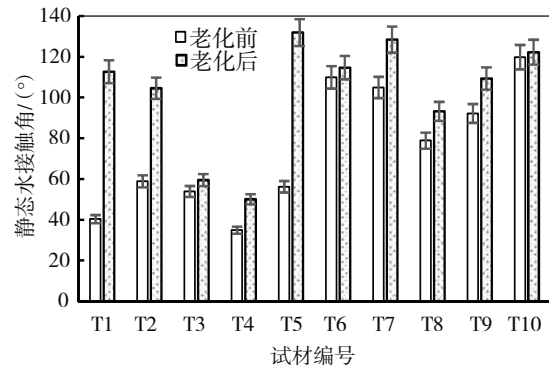


图4 老化实验前后试材表面的静态水接触角变化

老化实验后,所有 CuAz 处理材表面的水静态接触角均有不同程度地增加,即处理材表面的润湿性降低。这可能是由于,在老化过程中,沉积在管胞壁上的 CuAz 固体颗粒会逐渐渗入次生壁微纤丝中^[30],而微米级固体沉积物覆盖在细胞腔中^[31],不仅增加了木材表面的孔隙度,同时也提升了木材表面的粗糙度。此外,铜基防腐剂中的铜离子与木材之间会发生相互作用,这也会增加木材表面的粗糙度^[32]。张玉静等^[33]研究也表明,防腐处理材的表面粗糙度增大,润湿性降低。总体而言,经乳化蜡与纳米 SiO₂共同改性的试材,其表面的静态水接触角

增加更明显。此外,不同比表面积的纳米SiO₂也会影响处理材表面的静态水接触角。老化实验前,除了T1、T5组外(纳米SiO₂的比表面积为60 m²/g),其余处理材的润湿性均随比表面积的增大而增大。而经过老化实验后,除了T7组的静态水接触角比T6组略有增加以外,试材的润湿性总体呈随纳米SiO₂比表面积增大而增大的趋势。这主要是因为,较高比表面积的纳米SiO₂,其吸附能力较强,从而使试材表面更易吸收水分。

2.4 FTIR 分析

图5为户外老化实验前后试材的傅里叶变换红外光谱图。由图5中主要的吸收带变化情况可知,其中3400~3200 cm⁻¹处的吸收峰归属于CuAz处理材中的羟基(O—H)伸缩振动^[29],2900~2800 cm⁻¹处的吸收峰归属于木质素、乳化蜡的烷基(C—H)伸缩振动,1740~1700 cm⁻¹处的吸收峰归属于处理材中的羰基(C=O)伸缩振动,1200~1000 cm⁻¹处的吸收峰归属于纤维素/半纤维素的C—O振动及纳米SiO₂中的Si—O—Si伸缩振动。

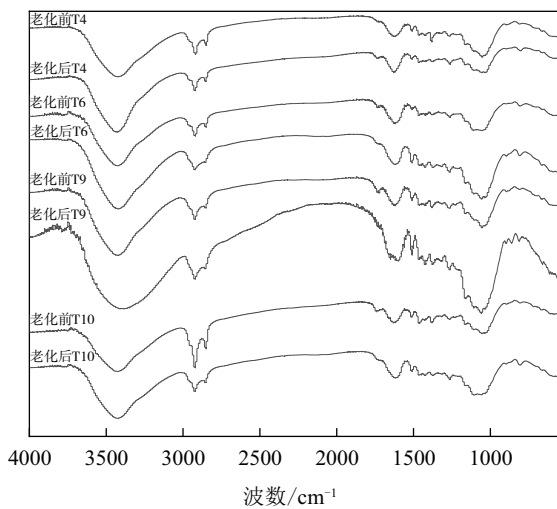


图5 老化实验前后试材的傅里叶变换红外光谱图

对比发现,T9及T10组试材老化降解更显著。T9组试材经过老化后,其吸收峰强度波动更大,尤其是2000~1500 cm⁻¹区间的吸收峰,说明在户外光线、水分的侵蚀下,木质素、纤维素及半纤维素的C—O、C=O键降解更明显,仅经过CuAz防腐处理不能提供足够的耐候保护。T10组试材经过老化后,吸收峰的强度降幅比T9小,但仍低于T4、T6组试材,这表明,乳化蜡的烷基基团(2900~2800 cm⁻¹)

可以形成表面屏障,但单一蜡层对紫外线及水分的阻隔有限。T4组试材老化前后的吸收峰强度曲线更接近,这表明纳米SiO₂的Si—O—Si键(1200~1000 cm⁻¹)填充到木材孔隙,在减少水分侵入的同时,其较高的比表面积会带来丰富的表面活性位点,捕捉并稳定处理材光降解过程中产生的自由基,中止链式反应的传递,从而减缓木质素的光降解^[34]。T6组试材的老化前后特征峰强度差异最小(全波数区间曲线重合度最高),这表明,乳化蜡可以隔绝外界水分、氧气的降解,纳米SiO₂填充到木材孔隙及蜡层的间隙,可以屏蔽紫外线,起到双重阻碍老化因子(光、水)与木材组分接触的作用,体现出“物理屏障+紫外屏蔽”的协同效应,因此处理材中C—O、C=O键的降解程度最低。

3 结论

(1)仅经过纳米SiO₂改性的CuAz处理材,在老化后翘曲明显,裂纹数量大于未改性的CuAz防腐处理材,且用于改性的纳米SiO₂比表面积越小,处理材的裂纹数量越多。而乳化蜡具有良好的疏水性能,经过乳化蜡及较小比表面积的纳米SiO₂共同改性的CuAz处理材,其抗变形能力得到明显增强。

(2)经过不同比表面积的纳米SiO₂改性处理,均可有效保证处理材表面颜色不会在老化过程中被严重削弱。其中,较大的纳米SiO₂比表面积有助于保持处理材的亮度,而乳化蜡/纳米SiO₂共同改性则更有利于保证CuAz处理材表面颜色的长期稳定。

(3)经过老化实验后,CuAz处理材的润湿性会降低。而经乳化蜡/纳米SiO₂共同改性的CuAz处理材,其表面的静态水接触角增加得更为明显。此外,纳米SiO₂的比表面积变化也会影响CuAz处理材表面的静态水接触角,比表面积较小的处理材表面润湿性相对更低。

(4)CuAz处理材中的官能团在复杂气候因素作用下会发生显著的老化降解。纳米SiO₂与乳化蜡的复合改性,可以实现“物理阻隔+紫外屏蔽”的协同作用,是提升CuAz处理材户外耐候性的有效方式。

参考文献:

- [1] 孙芳利, PROSPER N K, 吴华平, 等. 木竹材防腐技术研究概述[J]. 林业工程学报, 2017, 2(5): 1-8.
- [2] 席丽霞, 马星霞, 蒋明亮. 三唑制剂的防腐及防白蚁性

- 能[J]. 林业科学, 2013, 49(7): 123-128.
- [3] 秦韶山, 雷隆和, 李家宁, 等. UF树脂浸注改性橡胶木的物理力学性质[J]. 林产工业, 2015, 42(4): 14-17.
- [4] WU G F, LANG Q, CHEN H Y, et al. Physical and chemical performance of eucalyptus wood with impregnated chemicals[J]. Bioresources, 2012, 7(1): 816-826.
- [5] 易启睿, 刘敏, 侯秉毅, 等. 铜唑与石蜡防水剂复配处理南方松的耐褐腐性能[J]. 林业科技开发, 2021, 6(2): 101-107.
- [6] 陈利芳, 王剑菁, 马红霞, 等. 防腐树脂增强改性木材力学及耐久性能研究[J]. 河北农业大学学报, 2023, 50(3): 389-395.
- [7] ZHANG J, GAO J, YU L, et al. Dimensional stability of nano-SiO₂/emulsified wax modified CuAz-treated wood after one year outdoor exposure test[J]. Wood research, 2019, 64(6): 965-973.
- [8] YU L, TANG Z, WEI D, et al. Evaluation of the dimensional stability and leaching performance of ACQ/wax treated southern pine[J]. Bioresources, 2016, 11(4): 10201-10212.
- [9] 张二兵, 涂伊静, 叶曼玉, 等. 单宁和纳米SiO₂改性大豆基胶黏剂的制备及其性能[J]. 林产化学与工业, 2022, 42(1): 36-42.
- [10] 朱洁. 纳米ZnO和纳米SiO₂在甘油-水复合塑化体系中对淀粉膜性能的影响[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2021.
- [11] 郭伟, 牛晓霆, 蔡英春, 等. 疏水纳米SiO₂改性蜂蜡烫蜡缅甸花梨木对紫外光的耐久性[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2015, 39(5): 111-117.
- [12] 李佳淇. 纳米SiO₂-IPBC微胶囊防霉剂对橡胶木防霉防光老化研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2023.
- [13] EMMEL P, HERSCH R D. Towards a color prediction model for printed patches[J]. IEEE computer graphics & applications, 2002, 19(4): 54-60.
- [14] 车文博. 水性苯乙烯/丙烯酸共聚物处理木材研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2019.
- [15] 武玥祺, 王哲, 王喜明, 等. 糠醇改性处理对户外用木材耐老化性的影响研究[J]. 林产工业, 2020, 57(6): 23-25, 34.
- [16] 董迎, 王玉娇, 王望, 等. 乳化石蜡/硅烷木材防水剂的制备及性能[J]. 木材工业, 2018, 32(4): 18-21.
- [17] 张斌, 马星霞, 张景朋, 等. 含石蜡水基型有机木材保护复合制剂的性能研究[J]. 浙江农林大学学报, 2022, 39(2): 423-429.
- [18] 杨蕾. 粒度对纳米ZnO电化学性质及光催化性能影响的研究[D]. 太原: 中北大学, 2019.
- [19] 余泓琛, 彭辉, 詹天翼, 等. 木材光老化表征与评价方法研究进展[J]. 世界林业研究, 2023, 36(2): 63-68.
- [20] 莫引优, 符韵林, 乔梦吉, 等. 二氧化硅改良马尾松木材表面性质的效果[J]. 东北林业大学学报, 2011, 39(4): 89-92.
- [21] 曹金珍. 木材保护与改性[M]. 北京: 中国林业出版社, 2018.
- [22] HON D, CHANG S T, FEIST W C. Participation of singlet oxygen in the photodegradation of wood surfaces[J]. Wood science and technology, 1982, 16(3): 193-201.
- [23] KISHINO M, NAKANO T. Artificial weathering of tropical woods, part 2: color change[J]. Holzforschung, 2004, 58(5): 558-565.
- [24] MATSUO M, YOKOYAMA M, UMEMURA K, et al. Aging of wood: analysis of color changes during natural aging and heat treatment[J]. Holzforschung, 2011, 65(3): 361-368.
- [25] WU Y, ZHANG H Q, YANG L C, et al. Understanding the effect of extractives on the mechanical properties of the waterborne coating on wood surface by nanoindentation 3D mapping[J]. Journal of materials science, 2021, 56(2): 1-12.
- [26] 张鹏. 基于大果紫檀的巨尾桉木材颜色定向调控机理[D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
- [27] 鲍敏振, 于文吉, 陈玉和, 等. 铜唑防腐剂对杨木重组木防腐性能及物理力学性能的影响[J]. 浙江农林大学学报, 2020, 37(1): 165-170.
- [28] CAO J Z, KAMDEM P. Moisture adsorption characteristics of copper-ethanolamine (Cu-EA) treated southern yellowpine (*Pinus spp.*)[J]. Holzforschung, 2004, 58(1): 32-38.
- [29] ZHANG J, KAMDEM D P. FTIR characterization of copper ethanolamine-wood interaction for wood preservation[J]. Holzforschung, 2000, 54(2): 119-122.
- [30] CHOUC C K, CHANDLER J A, PRESTON R D. Microdistribution of metal elements in wood impregnated with a copper-chrome-arsenic preservative as determined by analytical electron microscopy[J]. Wood science and technology, 1973, 7(2): 151-160.
- [31] MALDAS D C, KAMDEM D P. Surface characterization of chromated copper arsenate (CCA)-treated red maple[J]. Journal of adhesion science and technology, 1998, 12(7): 763-772.
- [32] TEMIZ A, YILDIZUC A, AYDINI E, et al. Surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test[J]. Applied surface science, 2005, 250(1/2/3/4): 35-42.
- [33] 张玉静, 陈皓钢, 杨章旗, 等. 预处理对马尾松防腐材表面粗糙度和润湿性的影响[J]. 林业工程学报, 2023, 8

(1): 53-58.

[34] LIU B W, JIAO L, YAN C H, et al. Preparation and evalu-

ation of nano silica modified by silane coupling agent[J].

Applied chemical industry, 2023, 52, 1367-1370.

Research on CuAz Treated Wood Modified with Nano SiO₂/Emulsified Wax

WANG Miaoyun¹, YU Lili¹, HE Chengpeng²

(1.College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2.Guizhou Renhuai Shenren Packaging Printing Co., Ltd., Renhuai 564500, China)

Abstract: To enhance the durability of CuAz-treated wood for outdoor applications, ultraviolet-absorbing nano-SiO₂ and hydrophobic emulsified wax solutions were selected to modify the treated wood and to investigate the changes in deformation, surface color change, and wettability after 24 months of outdoor exposure. The results indicated that after the aging test, the surface color of CuAz-treated wood modified with different types of nano-SiO₂ did not change significantly; the deformation of CuAz - treated wood modified with nano - SiO₂ was more severe than that of unmodified CuAz-treated wood, while those modified with both emulsified wax and nano-SiO₂ with a smaller specific surface area showed a significant improvement in deformation resistance, color stability and surface wettability.

Key words: CuAz treated wood; nano SiO₂; emulsified wax; deformation; color difference

(责任编辑:常涛)

《造纸与纤维材料》征稿启事

期刊简介

《造纸与纤维材料》(原《天津造纸》)创刊于1979年,是由天津市教育委员会主管、天津科技大学与天津市造纸学会主办的专业性中文学术期刊(国内统一连续出版物号:CN12-1484/TS,国际标准连续出版物号:ISSN 2097-6011)。

《造纸与纤维材料》以刊发造纸与纤维材料领域新技术、新工艺等科研成果,服务造纸行业技术进步和可持续发展为办刊宗旨。主要刊载制浆造纸新技术、纸基与纤维基功能材料、木质纤维生物质材料的开发与应用、造纸及纸基材料应用中的碳排放管理、制浆造纸废弃物资源化利用与治理等方面的优秀学术论文;设置有特邀专稿、文献综述、研究论文、企业生产、纸文化等栏目。

投稿须知

1. 稿件格式和内容应符合科技论文一般规范,具有与内容一致的中文标题、摘要、关键词,并请附中文标题、摘要、关键词的英文翻译;图表应简洁、美观,表格

采用三线表形式;度量衡单位一律使用中华人民共和国法定计量单位;参考文献按引用顺序著录,格式参照最新国家标准要求。具体参见稿件模板,或咨询编辑部。

2. 来稿请附第一作者和通信作者简介(包括姓名、职称、学历、研究方向、电子信箱、联系电话等)。

3. 稿件应为作者原创,不涉密。请勿一稿多投,2个月未收到本刊回复,作者可自行处理。

4. 作者向本刊投稿即视为同意以下授权:(1)本刊编辑部有权对稿件进行文字修改、删节。(2)本刊刊载论文被国内数据库和检索机构(包括印刷版、光盘版、网络版)收录,不再另行征求作者意见。

联系方式

通信地址:天津市河西区大沽南路1038号天津科技大学109信箱

邮政编码:300222

电子信箱:tjzz@tust.edu.cn

联系电话:022-60601455

投稿网址:https://tjzz.cbpt.cnki.net