纳米壳聚糖-ACQ 复合处理木材中铜的抗流失性研究

云虹, 韩一琳, 刘于莜, 沈哲源

(华南农业大学 材料与能源学院,广州 510642)

摘要:目的 季铵铜 (ACQ) 防腐剂中的铜离子易流失,会对环境和人类健康造成威胁,通过生物改性技术来改善 ACQ 的抗流失性及综合性能。方法 采用离子交联法制备纳米壳聚糖溶液,并对 ACQ 防腐木进行改性,考察纳米壳聚糖-ACQ 复合处理后防腐木的抗流失性及物理特性。结果 当壳聚糖与三聚磷酸钠溶液的质量比为 5∶1 时,壳聚糖纳米粒子的平均粒径为 376 nm;纳米壳聚糖与铜离子优良的螯合性使铜离子的固着率从 87.89%提升至 95.35%;热重结果表明,纳米壳聚糖-ACQ 复合处理后木材在600℃时的炭残留率为 22.03%,处理后木材表面的水接触角达到 69.5°。结论 采用纳米壳聚糖-ACQ 复合处理木材后,铜的抗流失性、热稳定性和疏水性能均得到显著提升。

关键词: 纳米; 壳聚糖; ACQ; 抗流失性

中图分类号: TS69 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2022)13-0061-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.13.008

Anti-loss of Copper in Wood Treated with Nano-Chitosan-ACQ

YUN Hong, HAN Yi-lin, LIU Yu-you, SHEN Zhe-yuan

(College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

ABSTRACT: Copper ions in Alkaline Copper Quaternary (ACQ) preservatives are easy to lose, which threaten the environment and human health. In this paper, the anti-loss and comprehensive performance of ACQ are improved through biological modification technology. Chitosan was used as the research object and the nano-chitosan solution was prepared by ion cross-linking method. ACQ anticorrosive wood was modified by nano-chitosan and the anti-loss and physical properties were investigated. The results show that when the mass ratio of chitosan solution to sodium tripolyphosphate is 5:1, the diameter of nano-chitosan particles is 376 nm; the fixation rate of copper ions is increased from 87.89% to 95.35%. The residual rate of nano-chitosan modified ACQ anticorrosive wood at 600 °C is 22.03%, and the water contact angle is 69.5°. Meanwhile, the anti-loss, thermal stability and hydrophobic properties of nano-chitosan modified ACQ anticorrosive wood have been significantly improved.

KEY WORDS: nano; chitosan; ACQ; anti-loss

季铵铜(Alkaline Copper Quaternary, ACQ)是由美国化学专业公司(CSI)研发的一种环保型木材防腐剂,目前广泛地应用于国内外木材防腐领域^[1]。ACQ 的主要成分是铜盐和季铵盐,具有广谱杀菌性和低毒性等特点^[2]。由于 ACQ 中的铜离子是水溶性

物质,易在使用中流失,因此会对生态环境和人畜健康产生威胁。经实验验证,ACQ在户外用材中的5年流失率达到19%,可见提高ACQ的抗流失性是重要的研究课题[3-4]。工业中一般采用真空加压法将ACQ浸渍于木材内部,铜离子则以物理吸附和化学

收稿日期: 2021-11-12

基金项目:广东省林业科技创新项目(2022KJCX016);广东省林学会科技计划(2020-GDFS-KJ-04)作者简介:云虹(1978—),女,博士,华南农业大学副教授,主要研究方向为木质复合材料及改性。

吸附的方式固定在木材孔隙中[5]。研究人员针对铜类 木材防腐剂的抗流失性进行了研究,发现采用热处理 和微波处理可改变木材的结构,从而提高防腐剂的载 药量[6-7]。此外,通过适当的化学助剂处理,可使防 腐剂中的有效成分与木材中部分官能团产生络合及 交联,从而提高其化学固着率。研究表明,在对杨木 进行乙醇抽提处理后,木材对 ACQ 的吸液率提高了 16.23%, 14 d 后铜的固着率达到 80.06%, 说明乙醇 可改善木材的渗透性,并提高铜离子的抗流失性^[8]。 将氨水和乙醇胺分别添加在 ACQ 和铜唑(CuAz, CA) 中,制备不同配方的含铜防腐剂,结果表明添加氨水 后大大提高了铜的固着率,并远高于添加乙醇胺的防 腐剂[9]。以上方法均难以实现防腐剂的一剂多效。壳 聚糖又称甲壳素,是自然界中仅次于纤维素的第二大 生物材料,对环境和人体无危害性,并具有优良的抗 菌性[10]。壳聚糖和木材纤维素都是由葡萄糖基缩合而 成的链状大分子,彼此之间可以形成大量的氢键,从 而提高木材的力学强度。有学者使用壳聚糖对挖掘出 的饱水古木材进行了加固,结果使木材的耐腐性和顺 纹抗压强度均得到显著提高[11]。由于壳聚糖的分子量 较大、难溶于水, 因此限制了其应用范围。

文中采用离子交联法制备纳米壳聚糖,再将其浸渍到 ACQ 防腐木中。纳米壳聚糖溶液具有优良的渗透性、抗菌性和浸渍性^[12],利用壳聚糖表面丰富的氨基与木材纤维素上的羟基产生氢键交联,同时利用壳聚糖对金属离子极强的螯合性^[13]来改善防腐木中铜离子的抗流失性能,同时提高 ACQ 的防霉防腐效力和抗流失性,实现 ACQ 的一剂多效。

1 实验

1.1 材料与设备

主要材料: 杨木 (*Populus* L.), 临颍县地金汇木业有限公司, 规格(长度×宽度×厚度)为 40 mm×20 mm×5 mm; 三聚磷酸钠, 分析纯, 福晨(天津)化学试剂有限公司; 壳聚糖, 脱乙酰度为 90%, 上海源

叶生物科技有限公司;乙酸,分析纯,广州化学试剂厂;ACQ防腐剂,质量分数为15%,广东省林业科学研究院。

主要仪器设备:集热式磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;定制真空压力罐(10 L),天津市泰斯特仪器有限公司;Zetasizer Nano型激光粒度分析仪,马尔文仪器有限公司;S-570扫描电子显微镜,德国蔡司公司;TG209F1Libra TM型热重分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司;220FS型火焰原子吸收光谱仪,澳大利亚瓦里公司;OCA20型光学接触角测量仪,德国Dataphysics公司。

1.2 方法

1.2.1 纳米壳聚糖的制备

采用离子交联法制备纳米壳聚糖,使壳聚糖中带正电荷的氨基与带负电荷的三聚磷酸钠通过分子间的静电作用相互交联,形成壳聚糖纳米粒子,见图 1。具体方法:先将壳聚糖(CS)溶于质量分数为 1%的乙酸溶液中,制成质量浓度为 1 g/L 的壳聚糖溶液,取 500 mL 壳聚糖溶液在转速为 300 r/s 的磁力搅拌器中,逐滴加入质量浓度为 0.75 g/L 的三聚磷酸钠(TPP)溶液,滴加完毕后再搅拌 30 min,直至分散液出现乳光状态,即得到纳米壳聚糖分散液。考察 CS溶液与 TPP 溶液的质量比分别为 3:1、4:1、5:1 和 6:1 时,纳米壳聚糖粒径的变化情况。

由于纳米壳聚糖具有纳米材料的体积效应、表面效应等优势,因此具有更强的抗菌性和包埋性等[14-15],应用于木材中具有更好的留存率和抑菌性。

1.2.2 壳聚糖改性 ACQ 防腐木的制备

将 ACQ 稀释 (质量分数为 1%), 再将绝干的木片放入真空压力罐中, 真空处理 20 min, 压力为-0.1 MPa。然后,利用大气压强吸入防腐剂,在 0.6 MPa 的压力下保持 1 h。解除压力后立即取出试样,用滤纸吸干其表面多余的液体后风干,待用。将 1.2.1 节中制得的纳米壳聚糖溶液采用上述真空加压法浸渍到已制得的 ACQ 防腐木中。

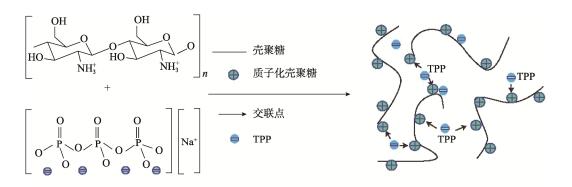


图 1 TPP 与壳聚糖离子交联制备纳米粒子[14]

Fig.1 Cross-linking of sodium tripolyphosphate and chitosan for the preparation of nanoparticles^[14]

1.2.3 表征与测试方法

采用激光粒度分析仪对制备好的纳米壳聚糖溶液进行粒径测试。将适量纳米粒子分散液滴在玻片上进行镀金处理,干燥后采用场发射扫描电子显微镜观察其形貌。将木片充分干燥后磨成粉状,取 2~5 mg木粉于坩埚中,放入 TG-209 热重分析仪进行热重分析,以氮气为介质,升温速率为 10 ℃/min,测试温度为 35~600 ℃。采用接触角测量仪测试处理后木材表面的水接触角。

1.2.4 防腐木的抗流失性测试

根据 GB/T 29905—2013 中木材防腐剂流失实验方法,测试铜离子的固着率。测试方法:取6个试件为1组,置于300 mL 烧杯中,加入90 mL 去离子水,每隔6、24、48 h 更换1次去离子水,然后每隔48 h 更换1次,共计14 d,收集每次更换的滤液,采用火焰原子吸收光谱进行元素分析,并依据式(1)计算铜离子的固着率。

$$G = \left(1 - \frac{c_1 V_1 \times 10^{-6}}{m \times w_2 \times w_3}\right) \times 100\%$$
 (1)

式中: G 为铜离子固着率, %; c_1 为滤出液中铜元素的质量浓度, mg/L; V_1 为滤出液的体积, mL; m 为试件的吸药量, g; w_2 为防腐剂溶液的质量分数, 此处取 1%; w_3 为防腐剂溶液中铜的质量分数, ACQ中 CuO的质量分数为 66.7%, 则 Cu 的质量分数为 53.36%。

2 结果与分析

2.1 壳聚糖与三聚磷酸钠的质量比对纳米 粒径的影响

由表 1 可知, 纳米壳聚糖的粒径随着壳聚糖与三聚磷酸钠的质量比的增大而逐渐减小, 当二者的质量比为 5:1 时达到最小值, 之后随着质量比值的增大而增大。这是因为质量比值过高或过低都会出现氨基与磷酸基搭配比例不均衡的现象, 所产生的粒子不足以交联或不能保证稳定性, 从而产生沉淀^[16-17]。结果表明, 这里壳聚糖与三聚磷酸钠相对最佳的质量比为5:1。由图 2 可知, 制得的纳米壳聚糖溶液出现了明显的丁达尔现象, 说明壳聚糖纳米溶液具有较好的分散性。

表 1 不同质量配比纳米壳聚糖的粒径 Tab.1 Particle size of Chitosan of different volume ratios

CS/TPP 的质量比	平均粒径/nm
3:1	469
4:1	431
5:1	376
6:1	473





a 光源在纳米溶液侧

b 光源在非纳米溶液侧

图 2 纳米壳聚糖溶液丁达尔现象 Fig.2 Tyndall Phenomenon of Nano Chitosan Solution

2.2 纳米壳聚糖对铜离子抗流失性的影响

采用壳聚糖(质量分数 1%)溶液和纳米壳聚糖(质量分数 1%)溶液处理后,ACQ 中铜的固着率见表 2。由表 2 可知,经过壳聚糖和纳米壳聚糖浸渍的防腐木,其铜离子固着率分别比 ACQ 防腐木的铜离子固着率提高了 3.77%和 7.46%。这是由于纳米壳聚糖具有超小粒径,容易进入木材内部孔隙,达到填充和交联的目的,壳聚糖上的氨基与铜离子产生络合,并与木材纤维素上的羟基发生了氢键交联,从而稳定地固着于木材中,而纳米壳聚糖粒子的表面效应增强了在木材中的固着效果,明显提升了 ACQ 中铜的固着率。

表 2 铜离子固着率 Tab.2 Copper fixation rate

防腐木种类	滤液中 Cu 的 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	固着率/%
ACQ	26.75	87.89
壳聚糖处理	15.24	91.66
纳米壳聚糖处理	9.10	95.35

2.3 扫描电镜

由图 3 可知,纳米壳聚糖颗粒基本呈球形,大小均一,分布较均匀,部分纳米粒子有聚集现象。这是由于样品在干燥过程中纳米粒子在氢键作用下发生了部分聚集,粒径为 300~400 nm,与 2.1 中的结果基本一致。

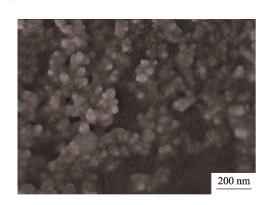


图 3 纳米壳聚糖 SEM 图 Fig.3 SEM image of Nano Chitosan

2.4 热重分析

由图 4 可知,在氮气氛围下,经过壳聚糖处理后防腐木的热稳定性和残留率远高于对照样品。纳米壳聚糖的热分解出现了 2 个阶梯,第 1 阶梯为 200 ℃之前,这是由小分子物质的挥发造成的;第 2 阶梯为 200~360 ℃,这是由纳米壳聚糖的降解造成的。纳米壳聚糖处理木材的分解斜率比对照样品明显减缓,这是由于制备过程中加入的三聚磷酸钠增强了分子间的键能,提高了热稳定性。经壳聚糖和纳米壳聚糖处理后,木材在 600 ℃时的残炭率分别为 20.03%和 22.03%,因此采用纳米壳聚糖处理较壳聚糖处理具有更好的热稳定性。

2.5 接触角

由图 5 可知,当液体滴在 ACQ 防腐木表面时,很快会渗透进木材内部,使木材表面完全润湿,接触角仅为 10.8°;经壳聚糖及纳米壳聚糖浸渍后 ACQ 防腐木表面的液滴呈半球形,接触角分别为 65.1°和

69.5°, 疏水性显著增强。这是因为壳聚糖本身具有良好的成膜性, 可改善木材的疏水性, 从而进一步提高了铜的抗流失性。

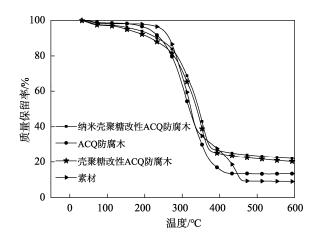


图 4 木材热重曲线 Fig.4 Wood thermogravimetric curve

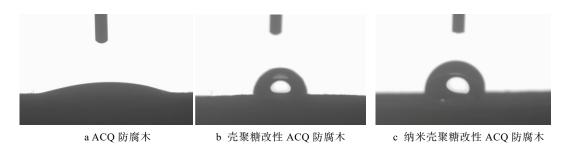


图 5 纳米壳聚糖改性 ACQ 防腐木水接触角 Fig.5 Water contact angle of Nano-chitosan modified ACQ anticorrosive wood

3 结语

采用离子交联法制备纳米壳聚糖溶液,考察了壳聚糖与三聚磷酸钠的质量比对纳米粒径的影响,发现当 CS/TPP 的质量比为 5:1 时,制得的纳米粒子直径为 376 nm, SEM 结果显示,样品颗粒基本呈球形、大小均一、分布均匀;纳米壳聚糖与铜离子优良的螯合性使得铜离子的抗流失性增强,将 ACQ 防腐木中铜离子的固着率从 87.89%提升至 95.35%;经纳米壳聚糖改性 ACQ 防腐木后,其热稳定性高于普通 ACQ 防腐木,且疏水效果也显著提高。

文中的研究结果表明,ACQ 防腐木的抗流失性 得到明显改善,延长了木材的使用寿命,并降低了因 为铜离子流失而带来的环境污染问题,对木材防腐工 艺改良具有借鉴和指导意义。

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. SUN Fang-li, PROSPER N K, WU Hua-ping, et al. A Review on the Development of Wood and Bamboo Preserva-

tion[J]. Journal of Forestry Engineering, 2017, 2(5): 1-8.

- [2] 姚德权. 木材防腐技术在园林景观工程中的应用研究 [J]. 林产工业, 2019, 56(12): 87-89.
 - YAO De-quan. Application of Wood Preservation Technology in Landscape Engineering[J]. China Forest Products Industry, 2019, 56(12): 87-89.
- [3] DLUND M L, JERMER J. Evaluation of Wood Preservatives for Nordic Wood Preservation Class AB[C]// Wyoming International Research Group on Wood Protection (IRG) Annual Meeting, 2007: 12.
- [4] 程秀才, 岳孔, 贾翀. ACQ-D 防腐改性速生杨木防腐剂的流失性试验研究[J]. 安徽农业大学学报, 2018, 45(1): 70-74.

CHENG Xiu-cai, YUE Kong, JIA Chong. Investigation of Preservative Leaching from Ammoniacal Copper Quaternary-Treated Fast-Growing Poplar Wood[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2018, 45(1): 70-74.

- [5] 于丽丽, 高嘉, 杨莹, 等. 新型水基防腐剂在木材中的固着机理研究进展[J]. 林产化学与工业, 2011, 31(4): 117-122.
 - YU Li-li, GAO Jia, YANG Ying, et al. Review on the Mechanisms of the New Water-Borne Preservatives in Treated Wood[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2011, 31(4): 117-122.
- [6] 杨守禄, 罗莎, 吴义强, 等. 铜类木材防腐剂抗流失性能的研究进展[J]. 木材工业, 2016, 30(1): 35-38. YANG Shou-lu, LUO Sha, WU Yi-qiang, et al. Literature Overview on Leaching Resistance of Copper-Based Wood Preservatives[J]. China Wood Industry, 2016, 30(1): 35-38.
- [7] 于丽丽,曹金珍. 水载型木材防腐剂有效成分的加速固着方法[J]. 木材工业, 2007, 21(5): 25-28. YU Li-li, CAO Jin-zhen. Approaches to Accelerate the Fixation of Active Ingredients of Water-Borne Preservatives in Treated Wood[J]. China Wood Industry, 2007, 21(5): 25-28.
- [8] 武枭伟, 云虹, 孙怡敏, 等. 预处理对 ACQ 在杨木中的吸附与固着的影响[J]. 林产工业, 2017, 44(6): 21-24. WU Xiao-wei, YUN Hong, SUN Yi-min, et al. Effect of
 - Pretreatment on ACQ Adsorption and Fixation in Poplar[J]. China Forest Products Industry, 2017, 44(6): 21-24.
- [9] LUPSEA M, MATHIES H, SCHOKNECHT U, et al. Biocide Leaching from CBA Treated Wood—A Mechanistic Interpretation[J]. Science of the Total Environment, 2013, 444: 522-530.
- [10] 俞娟, 徐俊华, 范一民. 壳聚糖抗菌性能研究进展[J]. 林业工程学报, 2018, 3(5): 20-27.

 YU Juan, XU Jun-hua, FAN Yi-min. A Reviewof Anti-bacterial Properties of Chitosan[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(5): 20-27.
- [11] 高景然, 邱坚, 冯净. 剑川县海门口遗址饱水古木壳聚糖法加固处理[J]. 西部林业科学, 2017, 46(3): 37-43.

- GAO Jing-ran, QIU Jian, FENG Jing. Chitosan Reinforcement on Water Archaeological Wood in Haimenkou Ruins[J]. Journal of West China Forestry Science, 2017, 46(3): 37-43.
- [12] O'CALLAGHAN K A M, KERRY J P. Preparation of Low- and Medium-Molecular Weight Chitosan Nanoparticles and Their Antimicrobial Evaluation Against a Panel of Microorganisms, Including Cheese-Derived Cultures[J]. Food Control, 2016, 69: 256-261.
- [13] 孙芳利, 段新芳, 毛胜凤, 等. CMC 系列防霉剂抑菌效果研究[J]. 林产工业, 2004, 31(4): 14-16.

 SUN Fang-li, DUAN Xin-fang, MAO Sheng-feng, et al.
 Anti-Mould Test of CMC Series[J]. China Forest Products Industry, 2004, 31(4): 14-16.
- [14] 谭啸, 邱婷婷, 李若男, 等. 壳聚糖纳米粒子的制备 和在食品抑菌中的研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(23): 347-353. TAN Xiao, QIU Ting-ting, LI Ruo-nan, et al. Recent Progress in the Preparation and Application of Chitosan Nanoparticles as an Antimicrobial in Foods[J]. Food
- [15] ORELLANO M S, ISAAC P, BRESER M L, et al. Chitosan Nanoparticles Enhance the Antibacterial Activity of the Native Polymer Against Bovine Mastitis Pathogens[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 213: 1-9.

Science, 2020, 41(23): 347-353.

- [16] GOKCE Y, CENGIZ B, YILDIZ N, et al. Ultrasonication of Chitosan Nanoparticle Suspension: Influence on Particle Size[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 462: 75-81.
- [17] 王彦, 赖克方, 张巧, 等. 离子凝胶法制备壳聚糖纳米微粒的影响因素分析[J]. 山东医药, 2011, 51(27): 13-15.
 - WANG Yan, LAI Ke-fang, ZHANG Qiao, et al. Analysis of Influencing Factors for the Preparation of Chitosan Nanoparticles by Ionotropic Gelation[J]. Shandong Medical Journal, 2011, 51(27): 13-15.

责任编辑:彭颋