

“大不同”木材保护专刊

ACQ 木材防腐剂的性能改良

陈人望¹, 李惠明¹, 张祖雄¹, 朱 昆²

(1. 上海大不同木业科技有限公司, 上海 200051; 2. 南京林业大学化学工程学院, 南京 210037)

摘要: 针对 ACQ 木材防腐剂现存的防霉、抗金属腐蚀和化学稳定性差等问题, 通过采取添加防霉剂, 更换季铵盐, 调整溶剂配比, 及加入一定的助溶剂和表面活性剂等措施, 进行改良试验研究。测试结果表明, 改良后 ACQ 的防霉、抗金属腐蚀和化学稳定等性能均有较大程度的改善。

关键词: 季铵铜(ACQ); 木材防腐剂; 性能改良; 防霉性能; 抗金属腐蚀; 化学稳定性

中图分类号: S782.33

文献标识码: B

文章编号: 1001-8654(2009)04-0047-03

Performance Improvement of Ammoniacal Copper Quaternary Preservatives

CHEN Ren-wang¹, LI Hui-ming¹, ZHANG Zu-xiong¹, ZHU Kun²

(1. Shanghai Dabutong Wood Industry & Technology Co., Ltd., Shanghai 200051, China;

2. The College of Chemical Engineering of Nanjing Forest University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: Based on evaluation and analysis of Ammoniacal copper quaternary (ACQ) preservative, which was commonly used in wood product preservation industry in China, the authors found that the ACQ preservative exhibited some poor performance in mold inhibition, anti-metal corrosion, and chemical stability. A modified preservative, based on ammoniacal copper quaternary, was developed to improve its performance. The results showed that mold inhibition, anti-metal corrosion, and chemical stability of the modified ACQ preservative were improved considerably.

Key words: ACQ; wood preservation; modify; mold inhibition; metal corrosion; chemical stability

季铵铜(Ammoniacal copper quaternary, ACQ), 是由二价铜、烷基铵化合物、氨或胺等组成的一种环保型木材防腐剂, 最早由美国 Chemical Specialties, Inc. 研制开发, 1992 年列入美国 AWWA(American Wood Protection Association)标准。

我国于 2002 年开始研制 ACQ 防腐剂, 2003 年产品投放市场。通过几年来对国内外各种 ACQ 木材防腐剂的分析及应用实践, 发现现在使用的 ACQ 在防霉、抗金属腐蚀和化学稳定性等方面的性能较差。为此, 笔者所在公司进行了一系列 ACQ 木材防腐剂的改良, 收效显著, 并获专利(200810037803.9, 公开号 CN101279456A), 为今后优质 ACQ 防腐剂

及防腐木的生产, 提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 防霉试验

试材: 樟子松(*Pinus sylvestris* var.), 规格: 50 mm×20 mm×5 mm, 俄罗斯进口。

菌种: 黑曲霉(*Aspergillus niger* V. Tiegh), 桔青霉(*Penicillium citrinum* Thom), 绿色木霉(*Trichoderma viride* Pers. ex Fr.)。上海市工业微生物研究所提供。

药剂: ACQ, 活性成分氧化铜(CuO), 质量分数 10%; 双癸基二甲基氯化铵(DDAC), 质量分数 5%; 总活性成分质量分数 15%。上海大不同木业科技有限公司生产。

收稿日期: 2009-05-04; 修改日期: 2009-06-03

作者简介: 陈人望(1935—), 男, 上海大不同木业科技有限公司总工程师, 高级工程师。

2) 金属腐蚀性试验

试样:铜、钢、铝金属试片, 外购。规格 40 mm×10 mm×4 mm,分 8 组,每组铜、钢、铝各 1 片。

季铵盐:DDAC,质量分数为 70%,江苏如皋万利化工有限公司生产;双癸基二甲基碳铵(DDACO₃),质量分数为 50%,江苏飞翔化工有限公司生产。

溶剂:氨水,质量分数 25%,昆山念路化工有限公司生产;乙醇胺,质量分数 99%,上海启信化学品有限公司生产。

3) 化学稳定性试验

改良 ACQ,上海大不同木业科技有限公司生产;助溶剂 A、表面活性剂 B,外购。

1.2 试验方法与性能检测

1) 防霉性能试验

参照 GB/T 18261-2000《防霉剂防治木材霉菌及蓝变菌的试验方法》进行。

2) 金属腐蚀性试验

先将试片编号,测量试片尺寸(精确至 0.01 mm),然后在干燥箱中干燥至恒重。将上述各种药剂配成质量分数 3%的溶液,按组将试片悬挂浸泡在溶液中,试验装置见图 1。

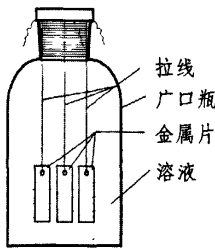


图 1 腐蚀简易装置

Fig. 1 Set-up for simple corrosion test

60 天后取出试片,用清水冲洗其表面,擦干,放入质量分数为 5%柠檬酸铵溶液中煮沸 20 min,除锈擦干,观察其腐蚀状态,并记录结果;然后放入 100 °C 烘箱中烘至恒重。

通过测量金属片试验前后的尺寸、质量,计算其被腐蚀的速度、质量损失率,可以评价 ACQ 对金属片的腐蚀情况。

表 1 ACQ-1、ACQ-2 处理樟子松的防霉性能

Tab. 1 Mold inhibition of Scotch pine samples treated with ACQ-1、ACQ-2

防腐剂	质量分数/ %	吸药量/ (g·m ⁻²)	被害值 D				防治效力 E/%
			黑曲霉	绿色木霉	桔青霉	平均	
ACQ-1	0.5	0.27	0.30	0.00	0.33	0.22	94.5
	0.7	0.45	0.00	0.33	0.5	0.28	93.3
	1.0	0.53	0.00	0.00	0.33	0.11	97.3
	1.25	0.83	0.00	0.00	0.00	0.00	100.0
ACQ-2	0.5	0.25	0.33	1.33	1.33	1.00	75.0
	0.7	0.39	1.00	1.33	0.33	0.89	78.0
	1.0	0.5	1.00	1.00	0.00	0.67	83.3
	1.25	0.78	0.11	0.33	0.00	0.44	89.0

3) 化学稳定性试验

取 ACQ 防腐剂试样 150 mL 放入分液漏斗中,静置 3 天,分别取上、下层试样各 50 mL,测定各自的密度、CuO 和季铵盐质量分数。

参照 SB/T 10432-2007《木材防腐剂铜氨(胺)季铵盐(ACQ)》,检测 ACQ 的化学稳定性。

2 结果与分析

2.1 ACQ 的防霉性能

通过前期大量、细致的防霉试验,测试结果显示,目前国产 ACQ、进口 ACQ 的平均防治效力,分别为 59.8%和 66%,防治效力均较低;国产 ACQ 的吸药量较进口 ACQ 低,是造成国产 ACQ 防治效力较低的主要原因。

为改善 ACQ 的防霉性能,笔者选择了 6 种木材防霉剂单剂,进行了筛选试验。结果显示,6# 防霉剂的防治效力最佳,其次是 5# 防霉剂。故将 5#、6# 防霉剂分别加入 ACQ 防腐剂中,配制了 ACQ-1 和 ACQ-2,并检测其防霉性能,结果见表 1。

由表 1 可见,ACQ-1 与 ACQ-2 的平均防治能力,分别较未改进前的 ACQ 提高了 61.1%和 36.1%。ACQ-1 的防治效力较 ACQ-2 好,说明防霉剂单剂的霉菌防治效力,与其同 ACQ 防腐剂复合后的防治效力,并非完全一致。依据检测结果,本试验选用 5# 防霉剂,作为改良 ACQ 防霉性能的添加剂。

2.2 ACQ 的抗金属腐蚀性

为了最大程度地降低 ACQ 防腐剂对处理设备和金属紧固体的腐蚀性,笔者进行了 ACQ 防腐剂中对金属产生腐蚀的主要成分的确认。首先选择 2 种溶剂,氨水和乙醇胺,进行金属腐蚀性的前期试验。结果显示:对铜而言,氨水的腐蚀性约是乙醇胺的 16 倍;氨水和乙醇胺对铝的腐蚀性基本一致;二者对钢片的腐蚀性均较小。

然后,又进行了 2 种季铵盐对金属腐蚀性的对比试验。结果显示,DDAC 对金属的腐蚀性较 DDACO_3 大,对钢的腐蚀最严重,其次是铝和铜。

依据上述试验结果,为有效改善 ACQ 的金属腐蚀性,笔者采用减少 ACQ 中氨水的质量分数、增加乙醇胺的质量分数;同时,将 DDAC 更换为 DDACO_3 等措施。检测改良前后 ACQ 对金属的腐蚀性,测定结果见表 2。

表 2 改良前后 ACQ 的金属腐蚀性
Tab. 2 Metal corrosion of original and modified ACQ preservatives

防腐 剂	金属 类别	腐蚀 外观	质量损失 率/%	腐蚀速度 ^[1] / ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	腐蚀深度 ^[1] / (mm/a)
国产 ACQ	铜	部分发黑	2.213 3	1.872 1	1.842 6
	钢	发黑	0.286 7	0.202 6	0.234 4
	铝	严重腐蚀	15.104 6	4.457 3	15.075 7
进口 ACQ I	铜	部分发黑	0.492 0	0.415 4	0.408 9
	钢	发黑	1.233 9	0.870 3	0.234 4
	铝	严重腐蚀	14.839 9	4.444 4	15.032 2
进口 ACQ II	铜	部分发黑	3.220 2	2.728 1	2.685 2
	钢	发黑	0.602 5	0.430 8	0.498 6
	铝	严重腐蚀	29.925 0	8.836 6	29.887 5
改良 ACQ	铜	部分发黑	0.738 9	0.630 4	0.620 5
	钢	发黑	0.128 2	0.090 4	0.104 6
	铝	原色	0.022 5	0.006 4	0.021 7

注:防腐剂质量分数均为 3%。

从表 2 可见,改良前国产 ACQ 与进口 ACQ,对几种金属的腐蚀均很严重,尤其对铝,最为突出。改良后 ACQ 对金属的腐蚀性明显降低,铜、钢、铝的质量损失率分别降低 66.6%、55.3%和 99.9%。说明改良 ACQ 防腐剂,对防腐处理设备以及金属紧固件的危害程度显著降低。

2.3 ACQ 的化学稳定性

常规的 ACQ 防腐剂,其上层 DDAC 的质量分数常较下层要高,而下层 CuO 的质量分数则比上层略高。如果配制处理液时混合不均匀,易导致处理溶液有效成分的质量分数不够准确,从而影响防腐木材在使用过程中的各项性能。

笔者根据多年的生产经验,在多次对比试验的基

础上,最终选择添加助溶剂 A 和表面活性剂 B,并且调整配制过程中各组分的加入顺序,使 ACQ 的稳定性得到改善。

具体步骤:

1) 将乙醇胺(或氨水)、碳酸氢铵溶于水,搅拌下加入碱式碳酸铜,使其充分溶解,生成铜络合物。

2) 将助溶剂、表面活性剂和 DDACO_3 混合均匀,缓慢地加入至铜络合物水溶液中,搅拌均匀即可。

改良前后 ACQ 的化学稳定性的检测结果,列于表 3。

表 3 改良前后 ACQ 的化学稳定性
Tab. 3 Chemical stability of original and modified ACQ preservatives

ACQ 指标	改良前		改良后	
	上层	下层	上层	下层
密度/ $(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	1.116 8	1.188 3	1.183 2	1.184 2
CuO 质量分数/%	9.527 3	10.495 1	9.880 8	9.916 5
DDAC 质量分数/%	10.419 7	1.999 8	-	-
DDACO_3 质量分数/%	-	-	5.053 7	5.132 1

由表 3 可看出,改良后的 ACQ,其上、下层的 CuO 和 DDACO_3 的质量分数相差很小,有效解决了 ACQ 的分层问题。

3 结论

1) 通过添加木材防腐剂,ACQ 的防腐性能显著提高。

2) 改良后 ACQ 对金属的腐蚀性明显降低,铜、钢、铝的质量损失率,比改良前降低了 55%~99%,提高了产品与处理设备的使用寿命和使用安全性。

3) 改良 ACQ 的化学稳定性与混溶性提高,分层现象基本解决,避免了因为分层而影响木材的防腐处理效果。

参考文献:

[1] 兰州化学工业公司化工机械研究所. 石油化工实用防腐技术 [M]. 北京:燃料化学工业出版社,1974.

(责任编辑 张一萍、姜 征)