

建筑材用防腐剂配方及其化学性能的试验

张厚培 全先志 王平

(中国林科院木材工业研究所)

摘要 我国CCA系列配方与英国CCA (Tanalith C, Celcure K33)的对比试验表明:我国CCA₃、CCA₆配方抗流失和对金属腐蚀效果接近英国产品;砷含量范围低于美国CCA—C型;国产原料配制的CCA₆抗流失和对金属腐蚀性较好。浸渍处理试验显示,CCA类防腐剂宜采用加压法。PPA油性防腐剂中的五氯酚溶解度、抗“霜”、油漆性能良好;CCB宜于处理门窗及室内木结构。表层化学浸渍处理可使硼在木材中的保留率提高到60—70%。

关键词 水溶性防腐剂;油溶性防腐剂;抗流失;抗“霜”

一、前言

我国每年建筑材消耗量约1000万立方米(按统销材计,不包括农村建房用材),其中门窗材约占20—30%。若仅以门窗用材的10%进行防腐处理计,则每年处理量达20—30万立方米,相当于目前国内防腐处理量的1/2,因此建筑材防腐处理潜力很大。国际上建筑材常用的两类防腐剂为:以CCA为主的水溶性防腐剂和以五氯酚为主的油溶性(或称有机溶剂型)防腐剂。前者美国用量最大,多用于处理电杆、房屋基础和屋架、栅栏、地板、胶合板等;后者以英国为代表,用于处理门窗框。我国自1980年开始对CCA进行了开发研究^[1],应用于坑木处理,取得了良好的效果^[2]。但在建筑材方面的应用还有待完善和改进。本课题就以CCA、CCB(铜、铬、硼)为主的水溶性防腐剂和以五氯酚为主剂的油溶性防腐剂的化学性能进行了试验研究。

二、防腐剂配方和有效成分

(一) CCA(铜、铬、砷) 成分是重

铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和五氧化二砷($\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),纯度均在99%以上。

(二) CCA₆ 成分是砷酸铜($\text{Cu}_3\text{As}_4\text{O}_{15} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),固体含量52%和重铬酸钠,含量99%以上。

(三) CCB(铜、铬、硼) 成分是硫酸铜、重铬酸钠、硼酸(H_3BO_3),纯度均在99%以上。

(四) PPA 成分是五氯酚、有机酸杀虫剂和添加剂。

(五) Celcure K33 英国Rontokil公司产品,棕黑色胶状物,静置分层。

(六) Tanalith C 英国Hickson公司产品,酱黑色胶状物。

三、试验项目

(一) CCA系列配方抗流失试验

CCA中铜是杀菌成分,砷是杀、防白蚁成分,铬可以固着砷、铜;同时也能控制硫酸铜的腐蚀作用。三种成分的比例对抗腐和抗流失影响很大,国外专家和学者对此研究较多。Henry, W. T.^[3]指出,CCA配方中,铬盐含量以氧化铬(Cr_2O_3)在45—51%范

本文于1991年5月14日收到。

国内、砷的含量以氧化物 (As_2O_5) 在 30—38% 时, 处理材的砷化物能较好的固着于木材。该项试验结果成为美国工业用 CCA 防腐剂 C 型的配方标准。Swith, D. N. R.^[10] 室内土壤埋置法试验结果表明, 硫酸铜、重铬酸钾和五氧化二砷分别在 35—45%、 $\geq 40\%$ 、25—15% 时抗菌效果最佳。试验还指出, 配方中重铬酸钾与硫酸铜之比大于 1.9 时, 砷可以得到较好的固着, 这一结果成为英国工业用 CCA 配方的基本依据。该配方砷与砷含量比美国 CCA—C 型要高。鉴于国内对 CCA 开发应用尚处于初期阶段, 根据我国建筑材基本特点, 对其进行抗流失和毒性筛选试验是十分必要的。

试验的药剂配方、材料和方法如下:

1. 九种 CCA 配方成分和比例见表 1。

表1 九种CCA配方的成分和配制比例

成分(%) 配方编号	重铬 酸钠	硫酸铜	五氧化 二砷	以氧化物表示		
				CrO_3	CuO	As_2O_5
CCA ₁	55	35	10	64.9	19.5	15.5
CCA ₂	50	35	15	58.0	19.2	22.8
CCA ₃	45	35	20	51.3	18.8	29.9
CCA ₄	40	35	25	44.8	18.6	36.0
CCA ₅	50	40	10	60.9	23.0	16.0
CCA ₆	45	40	15	54.0	22.7	23.1
CCA ₇	40	40	20	46.9	22.6	30.8
CCA ₈	45	45	10	56.6	26.8	16.5
CCA ₉	40	45	15	49.4	26.3	24.3
*CCA—C	—	—	—	47.5	18.5	34.0

*系美国 CCA—C 型配方比例 (以氧化物表示)。

2. 试验材料和方法 参照美国 AWP 标准方法^[7]。

(1) 试块 马尾松 (*Pinus massoniana*) 边材 (2 × 2 × 2 cm), 健康无节, 年轮和密度较为一致。

(2) 真空吸药处理 试块于 105℃ 烘至恒重, 置于干燥器内。按每种配方药液浓度均取 3% (比较流失试验增加 1.5%、0.75% 两个处理浓度) 分别进行真空吸药处理, 得到三组不同药剂保持量的试块, 每组 10 块, 气干 21 天。

(3) 流失程序 每个配方每种浓度选取 6 个试块, 放置于 500ml 的锥形瓶中, 不断搅动, 按 6、24、48 小时换水一次。取出试块放置 48 小时后, 再重复上述流失程序, 收集前后两次流失水, 分别用蒸馏水定容, 待分析。

(4) 分析方法 测定收集水中的铜、铬、砷含量*。铜、铬采用 PE—703 原子吸收光谱仪测定; 砷在碱性条件下以钼酸铵作显色剂, 采用 PE554 紫外及可见分光光度计测定; 砷采用甲亚胺法进行比色测定。Cu、Cr、As 各元素的实测值按照 AWP 标准^[6] 换算成氧化物含量 (ppm)。

(5) 流失率和固着率计算

$$P_F = 100\% - P_L (\%)$$

$$P_L = \frac{V \times M}{\frac{W_1 - W_2}{D} \times C}$$

式中: P_F —固着率 (%);

P_L —流失率 (%);

V —流失水体积 (ml);

M —流失水中某成分浓度 (mg/ml);

W_1 —吸药前试块重 (mg);

W_2 —吸药后试块重 (mg);

D —处理药液比重 (mg/ml);

C —处理药液浓度 (mg/ml)。

3. 结果与讨论

九种配方的 Cu、As 流失见表 2。

(1) 由表 2 可知, 九种配方的 Cu、As 固着率均在 90% 以上, 说明在此范围内 Cu、As 固着良好。

(2) 配方 CCA₁、CCA₂、CCA₃、CCA₅、CCA₆ 的砷流失率小于 2%, 铜的流失率小于 5%, 是较好的抗流失配方。考虑到砷含量较高时, 抗白蚁效果好, 配方 CCA₂、CCA₃、CCA₆ 是较好的选择, 其五氧化二砷含量分别为 20%、15%、15%。

(3) 上述三种 CCA 配方的溶解性能很好, 不加硫酸等类无机酸, 其溶解度可达到

*流失水的分析委托我院分析中心进行,

表2 九种CCA配方的Cu、As流失率和固着率

药剂配方 编号	流失成分 (以氧化 物计)	吸药总量 (mg)	流失总量 (mg)	流失率 (%)	固着率 (%)
CCA ₁	As ₂ O ₅	76.9	0.8	1.0	99.0
	CuO	99.1	2.4	2.4	97.6
CCA ₂	As ₂ O ₅	116.3	1.0	0.9	99.1
	CuO	100.0	3.4	3.4	96.6
CCA ₃	As ₂ O ₅	155.3	2.7	1.7	98.3
	CuO	100.0	4.6	4.6	95.4
CCA ₄	As ₂ O ₅	189.7	4.6	2.4	97.6
	CuO	97.8	5.9	6.0	94.0
CCA ₅	As ₂ O ₅	73.7	0.5	0.7	99.3
	CuO	108.5	3.6	3.3	96.7
CCA ₆	As ₂ O ₅	114.3	1.2	1.0	99.0
	CuO	112.1	0.9	0.8	99.2
CCA ₇	As ₂ O ₅	159.1	1.7	1.0	99.0
	CuO	117.4	6.8	5.7	94.3
CCA ₈	As ₂ O ₅	73.4	0.3	0.4	99.6
	CuO	122.5	8.4	6.8	93.2
CCA ₉	As ₂ O ₅	107.9	0.9	0.8	99.2
	CuO	118.8	10.9	9.1	90.9

30%，3%溶液的pH值为1.7—1.8。

(二) 配方CCA₃、CCA_(s)与Tanalith C、Celcure K33抗流失比较

由表3可知,CCA₃是抗腐能力较高的配方,CCA_(s)是以电解铜的副产品砷酸铜为原料、根据CCA₃中铜、砷的比例配制的。为了增强抗白蚁能力,提高配方中含砷量,配制了CCA₁₀。上述CCA配方在同等条件下与英国Tanalith C和Celcure K33进行抗流失性的比较试验。

1. 试验材料和方法同(一)

2. 结果与讨论

(1) 配方的固着率、流失率见表3。从表3中可以看出CCA中砷的固着率均达到85%以上,铜在80%以上,表明上述三种配方的Cu、As大部分均能在木材中固着。其中CCA₃、Tanalith C和CCA_(s)的砷在木材中固着较好。综合抗流失试验结果,可以得出如下结论:CCA₂、CCA₃、CCA₆及CCA_(s)是固着性较好的配方,对人畜安全,不会污染

表3 五种CCA及CCB配方的Cu、Cr、As、B流失结果(%)

药剂名称及编号	CCA成分和比率		不同药液浓度处理材的流失率				固着率
	氧化物成分	比率	3%	1.5%	0.75%	平均值	
CCA ₃	CrO ₃	49.2	10.8	8.6	8.7	9.4	90.9
	CuO	18.2	1.9	0.6	1.6	1.4	98.6
	As ₂ O ₅	32.6	1.5	2.6	13.2	2.1~5.7	97.9~94.3
CCA ₁₀	CrO ₃	40.3	4.9	3.5	4.1	4.1	95.9
	CuO	14.5	2.3	3.4	2.2	2.6	97.4
	As ₂ O ₅	45.2	8.9	17.4	23.4	13.1~16.5	86.9~83.5
Celcure K33	CrO ₃	35.3	1.5	1.9	1.6	1.6	98.4
	CuO	19.6	8.7	20.4	7.0	14.5~12.0	85.5~88.0
	As ₂ O ₅	45.1	3.2	12.2	16.6	7.7~10.6	92.3~89.4
Tanalith C	CrO ₃	51.8	6.5	—	—	6.5	93.5
	CuO	18.9	16.4	—	—	16.4	83.6
	As ₂ O ₅	29.3	4.4	—	—	4.4	95.6
CCA _(s)	CrO ₃	46.6	2.3	—	—	2.3	97.7
	CuO	24.0	15.8	—	—	15.8	84.2
	As ₂ O ₅	29.4	0.5	—	—	0.5	99.5
CCB ₃	CrO ₃	51.4	16.9	18.9	19.5	18.5	81.5
	CuO	21.5	4.4	6.1	3.0	4.5	95.5
	B ₂ O ₆	27.1	100	100	71.1	71~100	29~0

环境。CCA₁₀配方砷含量偏高 (As₂O₅·2H₂O 达45%)，抗白蚁效果好,但砷的流失偏大,不宜用于住房建筑材的防腐。

(2) 优选出的CCA配方与美国CCA-C型的比较,见表4。

表4 优选配方与CCA—C型铜、铬、砷元素配比的比较

成分 (氧化物)	CCA 型号 百分比(%)	CCA ₃ , CCA ₆	CCA—C
		CCA (s)	
CrO ₃		46.9~54.0	44.5~50.5
As ₂ O ₅		22.8~32.6	30.0~38.0
CuO		18.2~22.7	17.0~21.0

表中显示优选配方As₂O₅含量比美国CCA—C型要低,铬的含量相对偏高。一般来说,对于国内木材的防腐抗蚁,特别是用于建筑材,采用这些配方是适宜的。

(三) 表层化学处理控制CCB中砷的流失

表3中CCB流失结果显示,砷在木材中保持量只有30%。为了减少砷的流失,试验采用多种化学处理剂进行第二次处理,使其表层具有抗水性或对木材内析出的砷起固着作用。试块尺寸为2×2×2cm,试验结果见表5。

表5 表层化学处理控制砷流失试验结果

编号	处理剂	处理方法	固着率 (%)		
			B	Cu	Cr
1	P ₁ (含石蜡)	浸渍(3分钟)	39	92	94
2	P ₂ (含石蜡)	浸渍(3分钟)	48	94	97
3	P _L (石蜡+蓖麻子油)	浸渍(3分钟)	51	90	93
4	PEM (甲基丙烯酸甲脂+聚乙二醇)	真空浸渍	63	94	99
5	R ₁ (松香)	浸渍	40	99	90
6	R ₂ (含松香)	浸渍	53	99	93
7	PAC (聚乙烯醇+季铵盐)	浸渍	60	99	94
8	UMF (低分子量脲基树脂)	浸渍	64	99	97
9	对照(CCB试块)	—	30	99	90

通过表层处理可以提高CCB处理材中砷的固着率到60%。这种处理方法可以与木材

改性和表面装饰结合进行,从试验结果还可以看到CCB处理材中铜、铬的90%以上固着在木材中,说明表层处理药剂对它们的固着效果没有影响。

(四) 金属腐蚀试验

1. 材料和试验方法

普通碳素钢片 (6×2.4×0.16cm) 10片,表面用细砂纸磨光、酒精擦洗干净,称重 (P₁),放入3%浓度的药液中。4~5个月以后取出,用清水洗去表面铁锈,擦干放入10%柠檬酸铵溶液中煮沸20分钟,待表面去锈,取出擦干。于105℃烘箱中烘1小时,放入干燥器冷至室温后称重 (P₂),按公式(1)或(2)*计算钢片重量损失率(%)和年腐蚀速度(mm/yr.)。

$$\text{重量损失率} = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100(\%) \dots\dots (1)$$

$$\text{年腐蚀深度} = \frac{P_1 - P_2}{F \cdot t \times \frac{P_1}{V}} \times 365(\text{mm/yr}) \dots\dots (2)$$

式中: P₁—试验前钢片重 (g, 精确到0.001g);

P₂—试验后钢片重 (g, 精确到0.001g);

t—浸入药液时间 (天);

F—样片表面积 (cm², 精确到0.01cm²);

V—样片体积 (cm³, 精确到0.01cm³);

2. 结果和讨论

(1) 8种配方对金属腐蚀结果(见表6)

国内金属腐蚀结果的评定普遍采用耐蚀、尚耐蚀、不耐蚀的三级标准^[3],年腐蚀深度分别为<0.1mm、0.1~1.0mm和>1.0mm这种划分耐蚀等级标准的缺点是等级之间差别很大。本试验采用四级标准^[4],其标准等级和腐蚀率如下表:

*年腐蚀深度公式引自《化工机械及设备的腐蚀与防护》一书 (天津大学编写)。

耐 蚀 等 级	年平均腐蚀深度(mm/yr.)
优 良	<0.05
良 好	0.05—0.5
腐蚀较重, 但可用	0.5—1.5
腐蚀较重, 不适用	>1.5

表6 八种防腐剂配方对金属的腐蚀

药剂名称	浸渍时间(天)	重量损失率(%)	年腐蚀深度(mm/yr.)
CCA ₃	196	0.52	0.0074
CCA ₆	196	0.45	0.0067
Tanalith C	196	0.62	0.0031
CCB ₃	196	0.79	0.0116
Celcure K33	196	0.21	0.0090
CCB ₅	196	0.56	0.0084
CCA(s)-1	162	0.10	0.0014
CCA(s)-6	162	3.8	0.0566
蒸馏水	196	3.2	0.0480
自来水	196	3.36	0.0500

药剂浓度均为3%。

根据试验结果, 对照(蒸馏水、自来水)和CCA(s)-6属良好级, 其它配方均属优良级(除CCA(s)-6以外, 其平均腐蚀深度均低于对照5—40倍, 其中CCA(s)-1和Tanalith C最好, CCA₆、CCA₃、CCB₅、Celcure K33、CCB₃次之)。因为这些配方都含有铬盐缓蚀剂, 故都具有极佳的抗腐蚀效果。

(1) CCA加酸对金属腐蚀的影响 据Fox和Ross^[8]的试验研究认为, 美国CCA产品正常年腐蚀率低于0.4mil (0.01mm)。与此相比, CCA配方, 除CCA(s)-6以外均在此正常范围, CCB也在此范围之内。CCA(s)-6因采用硫酸溶解然后加入铬盐, 其腐蚀性超出CCA正常腐蚀范围(>0.01mm/yr.), 同时钢片在浸泡过程中产生淡绿色沉淀, 有待改进其抗腐蚀效果。CCA(s)-1系采用氧化铬(GrO₃)配制, 腐蚀性大大减小, 浸入药液196天的钢片仍完好如新。

(2) 调节pH值, 降低CCA(s)的腐蚀性 Fox和Ross等人^[8]的研究表明, 向CCA中加入不同分量的硫酸, 在某一pH值范围内腐蚀性很大, 但在另一段范围内则较小。据此

调节溶液的pH值以控制其腐蚀是可能的。兹将CCA(s)三个配方在不同pH值时的腐蚀试验结果列于表7。

表7 调整pH后CCA(s)对金属的腐蚀

配 方	浓度(%)	浸渍时间(天)	重量损失率(%)	年腐蚀深度(mm/yr.)
CCA(s)-2	3	162	0.7	0.011
CCA(s)-3	3	162	0.8	0.013
CCA(s)-4	3	162	0.4	0.010
CCA(s)-6	3	162	3.8	0.056

通过酸度调节, 年腐蚀率由0.056降低到0.011mm/yr.以下, 低于对照腐蚀率, 改善了CCA(s)对金属的耐腐蚀性能, 使CCA(s)防腐剂能正常使用。

(五) CCA₃、CCB₅、CCA(s)在浸渍过程中pH值的变化

取马尾松边材试块(2×2×2cm)6个, 浸渍在200ml、浓度为3%防腐药液中(液温15—18℃), 每隔24小时测一次pH值, 并观察是否发生混浊和沉淀。其pH值的变化见表8。

表8 浸渍过程中药液pH值的变化

配 方	浸渍前药液pH值	不同浸渍时间(小时)的pH值				
		24	48	72	96	120
CCA ₃	1.8	2.0	2.2	2.5	3.0	3.0
CCA(s)	1.9	2.5	3.0	3.2	—	3.5
CCB ₅	4.0	4.4	4.5	4.6	—	4.6

由表8可以看出: (1) CCA₃处理液pH值在4天时间里增至3.0, 以后保持平衡, 溶液产生混浊, 有少量绿色沉淀物析出; CCA(s)浸泡4—5天, pH值增至3.5后稳定下来, 溶液混浊, 有沉淀物析出; CCB₅处理液经3天浸渍, pH增至4.6后即告稳定, 溶液无混浊及沉淀物产生。

这些结果表明, 铜、铬类防腐剂浸渍木材, 随着时间的延长pH值升高, 导致药液混浊(如CCA)。因此, 宜于加压处理或短时间(3—4天)浸渍, 否则需要调节溶液的pH值。

(六) PPA处理材表面性能试验

1. PPA抗“结霜”试验

试验方法与结果 取试块(2×2×2cm)三个,浸渍在PPA溶液中,3分钟后取出放置2天,观察木材表面析出物,与浸渍在浓度为3%的五氯酚煤油的对照试块比较。对照试块表面出现白色雪花状覆盖物,PPA试块仍保持素材本色。

2. PPA试块对漆膜干燥的影响

(1) 材料和方法 取PPA处理和未处理试块各三块,表面用醇酸树脂调和漆涂刷,按一定的时间间隔将脱脂棉球放置漆膜上(室温15—18℃,相对湿度27—28%),用吸耳球轻轻吹气。若棉球被吹去且膜面不留棉丝,即为表面已干燥^[5]。实际干燥采用干燥测定器测定。漆膜上放置20×20mm定性滤纸一张,再压上重200g的法码,30秒移去法码,将试块翻转,若滤纸能自由落下,表示已干燥。

(2) 结果 实测素材试样表面干燥时间2小时35分钟,PPA处理试样为2小时5分钟(平均值),提前约30分钟。

四、结论

1. CCA系列配方抗流失和对金属腐蚀试验结果表明,优选配方CCA₃和CCA₆抗流失和对金属腐蚀均达到和接近英国CCA(Tanalith C和Celcure K33)的指标,含砷量低于美国CCA—C型,适合于建筑材防腐。

2. 国产原料砷酸铜配制CCA_(S),能抗流失,对金属腐蚀小,可以用于建筑材防腐处理。

上述CCA防腐剂宜采用加压处理方法。

3. CCB配方中铜、铬能在木材中固着、不易流失,可以用于门窗和室内用材处理。采用表层一次浸渍处理使砷在木材中能保持60—70%,提高防腐效果。

4. PPA油性防腐剂,其五氯酚溶解度好,抗“霜”,油漆性能良好,适用于双真空和浸渍处理门、窗一类木构件。

(责任编辑 袁东岩)

参考文献

- [1] 《木结构防腐剂》课题组,1984,木结构防腐剂研究,木工3号,中国林科院木材工业研究所。
- [2] 鹰潭木材防腐厂,1985,矿用木材防腐剂使用情况调查报告,CCA防腐剂在矿用木材防腐应用技术鉴定会材料。
- [3] 化工部化工机械研究院主编,1989,腐蚀和防护手册 腐蚀理论、试验及监测,化学工业出版社,263—267。
- [4] 左景伊编,1982,腐蚀数据手册,化学工业出版社,70—72。
- [5] 涂料技术培训班编写组,1976,涂料工艺,第九分册,158—161,173—177,石油化学工业出版社。
- [6] AWPA standards, 1985, A11-83, Analysis of treated wood and treating solution by atomic absorption on spectroscopy.
- [7] AWPA standards, 1987, M11-87, Standard method of determining the leachability of wood preservatives.
- [8] Fox, R.F., Ross, A. S., 1987, Effects of the sulfuric acid modification of CCA treating solution, IRG/WP/3415.
- [9] Henry, W. T., Jeroski, E. B., 1967, Relationship of arsenic concentration to the leachability of chromated copper arsenate formulations, proc., AWPA, Vol.63: 187—192.
- [10] Swith, D.N.R., Williams, A.L., 1973, The effect of composition on the effectiveness and fixation of Copper/Chrome/Arsenic and Copper/chrome preservatives, Wood Science and Technology, (1), 60—76.
- [11] Nicholas, D.D., 1973, Wood deterioration and its prevention by preservation treatments, Syracuse University press.

