



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113305958 A

(43) 申请公布日 2021.08.27

(21) 申请号 202110654339.3

(22) 申请日 2021.06.10

(71) 申请人 广东省林业科学研究院
地址 510520 广东省广州市天河区广汕一路233号

(72) 发明人 王颂 谢桂军 曹永建 赖敏婷
马红霞 高婕 李兴伟

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司 44245

代理人 张耿语

(51) Int. Cl.

B27K 3/08 (2006.01)

B27K 3/10 (2006.01)

B27K 3/50 (2006.01)

B27K 5/00 (2006.01)

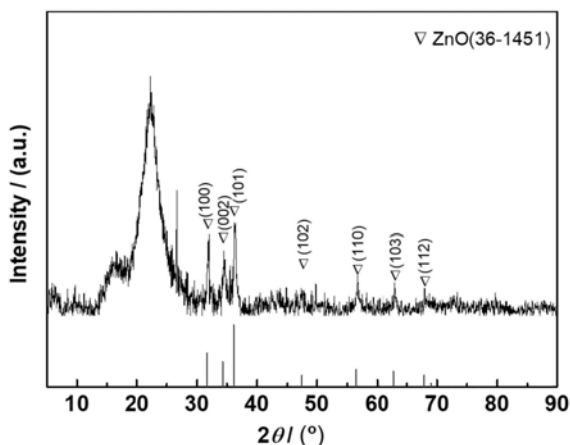
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54) 发明名称

一种利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法

(57) 摘要

本发明属于无机材料合成领域,特别涉及一种利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法。该方法通过先真空加压浸渍方式把锌氨前驱液浸入木材,再采用微波辐射作为加热能源处理湿的浸渍木材,使溶剂介质实现分子水平上的搅拌,无需热传导,可在很短时间内基本达到均匀加热,仅在2min~10min即可原位生成纳米氧化锌,极大程度地缩短了反应时间,并降低了处理温度。制备的纳米氧化锌改性木材完全保持了原有木材的结构和纹理,并且几乎不变色,同时对设备要求不高,制备工艺简单易实现,能从多方面减低能耗节约能源,可广泛应用于对木材抗紫外性、阻燃性、抗菌性等有较高要求的环境和场所。



1. 一种利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 锌氨浸渍液制备

将醋酸锌固体在搅拌条件下加入乙醇胺溶液中,完全溶解后,依次加入聚乙二醇和酚醛树脂预聚体,得到锌氨浸渍液;

(2) 木材试样浸渍处理

将质量烘至恒定的木材完全浸没在步骤(1)配制的锌氨浸渍液中,再放入密闭的浸注罐,在真空条件下保持一段时间后,再在高压条件下保压,而后取出,得到浸渍木材;

(3) 浸渍木材的微波热处理

将步骤(2)取出的浸渍木材直接转移到微波设备中进行微波处理,而后冷却至室温,取出木材,即完成微波热处理原位合成纳米氧化锌改性木材的制备。

2. 根据权利要求1中所述的利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的锌氨浸渍液中,锌离子浓度为 $0.6\text{mol/L}\sim 1.0\text{mol/L}$ 。

3. 根据权利要求2中所述的利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的锌氨浸渍液中,聚乙二醇、醋酸锌与乙醇胺的摩尔比为 $0.5:1:6\sim 0.5:1:12$ 。

4. 根据权利要求3中所述的利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的锌氨浸渍液中,酚醛树脂预聚体质量分数为 $0.3\%\sim 5\%$ 。

5. 根据权利要求1中所述的利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的在真空条件下保持一段时间的条件为在真空度 $-0.01\text{MPa}\sim -0.09\text{MPa}$ 条件下保持 $30\sim 60\text{min}$ 。

6. 根据权利要求2中所述的利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的在高压条件下保压的条件为在 $1\sim 1.5\text{MPa}$ 下保压 $40\text{min}\sim 10\text{h}$ 。

7. 根据权利要求1中所述的利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的微波处理辐射范围 $1000\text{W}\sim 2000\text{W}$ 。

8. 根据权利要求7中所述的利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法,其特征在于:微波处理温度下限为 $145^{\circ}\text{C}\sim 185^{\circ}\text{C}$,温度上限为 $155^{\circ}\text{C}\sim 195^{\circ}\text{C}$ 。

9. 根据权利要求8中所述的利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法,其特征在于:微波热反应时间为 $2\text{min}\sim 10\text{min}$ 。

10. 根据权利要求9中所述的利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法,其特征在于:微波转盘转速为 $50\sim 80$ 转/分钟。

一种利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机材料合成领域,适用于木材中纳米防护材料的原位制备,特别涉及一种利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法。

背景技术

[0002] 广义而言,纳米材料是指三维空间尺寸中至少有一维处于纳米量级(1~100nm)的材料,具有独特的结构和物化性质,利用无机纳米颗粒的量子尺寸效应、表面效应等性质,可赋予木材新的功能。纳米氧化锌颗粒制备尺寸可控,具有良好的尺寸稳定性、刚性和热稳定性,其较宽的能隙带及较高的激子束缚能决定了其具有抗紫外线性能;表面存在的电子空穴和缺陷使其具有氧化还原能力,可以用作光催化降解剂和抗菌剂等,这些特性使得纳米氧化锌成为木材改性及防护的一种优良材料。

[0003] 因而,如何在木材中原位合成纳米氧化锌成为尤为重要的一环,如果采用常规的药液浸渍结合传统热处理方法,即使把热处理温度提高至200℃,XRD表征结果证明在木材中仍没有原位生成纳米氧化锌(见图1)。所以必须开发其他有效的制备技术,本发明采用微波辐射热处理方式代替常规热处理,使得分子水平的加热和反应成为可能,极大地提高了反应效率和速率,既操作简便,又切实在木材中原位合成了纳米氧化锌,是功能性改性木材的切实可行的方法。

发明内容

[0004] 为克服现有技术的缺点和不足,本发明的目的在于提供一种利用微波辐射在木材中原位合成纳米氧化锌的方法,从而解决现有方法只能在木材表面原位合成纳米氧化锌,以及常规的浸渍—热处理方法无法在木材中原位制备纳米氧化锌的两个技术问题。此种制备方法可以在木材中原位制备纳米氧化锌,且对设备要求不高、操作简单、耗时短、能耗低,适于木材中原位制备纳米防护材料。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0006] 一种利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 锌氨浸渍液制备

[0008] 将醋酸锌固体在搅拌条件下加入乙醇胺溶液中,完全溶解后,依次加入聚乙二醇和酚醛树脂预聚体,得到锌氨浸渍液;

[0009] (2) 木材试样浸渍处理

[0010] 将质量烘至恒定的木材完全浸没在步骤(1)配制的锌氨浸渍液中,再放入密闭的浸注罐,在真空条件下保持一段时间后,再在高压条件下保压,而后取出,得到浸渍木材;

[0011] (3) 浸渍木材的微波热处理

[0012] 将步骤(2)取出的浸渍木材直接转移到微波设备中进行微波处理,而后冷却至室温,取出木材,即完成微波热处理原位合成纳米氧化锌改性木材的制备。

[0013] 优选的,步骤(1)中所述的锌氨浸渍液中,锌离子浓度为0.6mol/L~1.0mol/L。

- [0014] 优选的,步骤(1)中所述的锌氨浸渍液中,聚乙二醇、醋酸锌与乙醇胺的摩尔比为0.5:1:6~0.5:1:12;
- [0015] 优选的,步骤(1)中所述的锌氨浸渍液中,酚醛树脂预聚体质量分数为0.3%~5%。
- [0016] 优选的,步骤(2)中所述的在真空条件下保持一段时间的条件为在真空度-0.01MPa~-0.09MPa条件下保持30~60min。
- [0017] 优选的,步骤(2)中所述的在高压条件下保压的条件为在1~1.5MPa下保压40min~90min。
- [0018] 优选的,步骤(3)中所述的微波处理条件为:保持微波辐射范围1000W~2000W,温度下限为145℃~185℃,温度上限为155℃~195℃,微波热反应时间为2min~10min。
- [0019] 更优选的,步骤(3)中所述的微波处理条件为:转盘转速为50~80转/分钟。
- [0020] 上述醋酸锌、乙醇胺和聚乙二醇均为分析纯。
- [0021] 上述酚醛树脂预聚体为太尔胶粘剂(广东)有限公司制备。
- [0022] 本发明与现有技术相比,具有如下优点和有益效果:
- [0023] 与常规浸渍-热处理方法基本无法实现木材中原位合成纳米氧化锌相比,本发明通过先真空加压浸渍方式把锌氨前驱液浸入木材,再采用微波辐射作为加热能源处理湿的浸渍木材,使溶剂介质实现分子水平上的搅拌,无需热传导,可在很短时间内基本达到均匀加热,仅在2min~10min即可原位生成纳米氧化锌,极大程度地缩短了反应时间;同时热处理温度也有所降低,在145℃(下限)~155℃(上限)即可生成纳米氧化锌。本发明制备的纳米氧化锌改性木材完全保持了原有木材的结构和纹理,并且几乎不变色,同时对设备要求不高,制备工艺简单易实现,能从多方面减低能耗节约能源,可广泛应用于对木材抗紫外性、阻燃性、抗菌性等有较高要求的环境和场所。

附图说明

- [0024] 图1为在 $Zn(OH)_2$ (0.1mol) + EA (20mol) + $(NH_4)_2SO_4$ (0.6mol), 锌:DEA \approx 1:200, 药液质量分数0.169% (CZn0 \approx 0.02M) 条件下浸渍, 200℃热处理的样品的XRD图。
- [0025] 图2为实施例1中制备的原位合成纳米氧化锌的杨木粉XRD图。
- [0026] 图3为实施例2中制备的原位合成纳米氧化锌的杉木粉XRD图。
- [0027] 图4为实施例1中制备的杨木的剖面电镜图。
- [0028] 图5为实施例2中制备的杉木的剖面电镜图。

具体实施方式

- [0029] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。对于未特别注明的工艺参数,可参经常规技术进行。
- [0030] 在下列实施例中,无水醋酸锌选用上海麦克林生化科技有限公司的分析纯试剂;乙醇胺为中和盛泰公司的工业级试剂;聚乙二醇购自广东光华科技股份有限公司;超支化聚合物酚醛树脂为太尔胶粘剂(广东)有限公司制备。
- [0031] 实施例1
- [0032] 本实施例提供一种利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法。

[0033] (1) 锌氨浸渍液制备

[0034] 将称量好的醋酸锌固体在常温搅拌条件下加入到乙醇胺溶液中,完全溶解后,再依次加入聚乙二醇和酚醛树脂,其中锌离子浓度为 0.8mol/L ,聚乙二醇、醋酸锌与乙醇胺的摩尔比为 $0.5:1:10$;酚醛树脂质量分数为 0.5% 。

[0035] (2) 木材试样浸渍处理

[0036] 木材选用杨木,尺寸为 20mm (径向) $\times 20\text{mm}$ (弦向) $\times 20\text{mm}$ (纵向),烘箱内 60°C 烘至质量恒定,然后把处理好的木材试样完全浸没在步骤(1)配制的锌氨浸渍液中,放入密闭的浸注处理罐,保持在真空度 -0.09MPa 下处理 30min 后,再以 1.5MPa 保压 40min 后取出。

[0037] (3) 浸渍木材的微波热处理

[0038] 将步骤(2)取出的湿的木材试样转移到微波干燥杀菌设备中,设定微波辐射为 2000W ,温度下限为 155°C ,温度上限为 165°C ,处理时间为 4min ,转盘转速为 80转/分钟 ,冷却至室温,取出木材,即完成微波热处理原位合成纳米氧化锌改性木材的制备。

[0039] 取制得的纳米氧化锌改性杨木碾制成粉末,利用XRD对粉末样品的金属晶型和粒径进行表征,见图2。图2的XRD谱图表征中,可以看到改性木材出现了典型的六方晶型纤锌矿 ZnO 特征峰,分别为 $(100):2\theta=31.8^\circ$, $(002):2\theta=34.5^\circ$, $(101):2\theta=36.4^\circ$,这与粉末标准(JCPDS 36-1451)完全相符。

[0040] 实施例2

[0041] 本实施例提供一种利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法。

[0042] 本实施例与实施例1不同的是,步骤(2)所述的树种为杉木,其它与具体实施例1相同。取制得的纳米氧化锌改性杉木碾制成粉末,利用XRD对粉末样品的金属晶型和粒径进行表征,见图3。图3的XRD谱图表征中,可以看出改性杉木木材出现了典型的六方晶型纤锌矿 ZnO 特征峰,分别为 $(100):2\theta=31.6^\circ$, $(002):2\theta=34.4^\circ$, $(101):2\theta=36.3^\circ$,这与粉末标准(JCPDS36-1451)完全相符。

[0043] 实施例3

[0044] 本实施例提供一种利用微波在木材中原位合成纳米氧化锌的方法。

[0045] 本实施例与实施例1不同的是,步骤(3)所述的微波处理时间为 6min ,其它与具体实施例一相同。

[0046] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

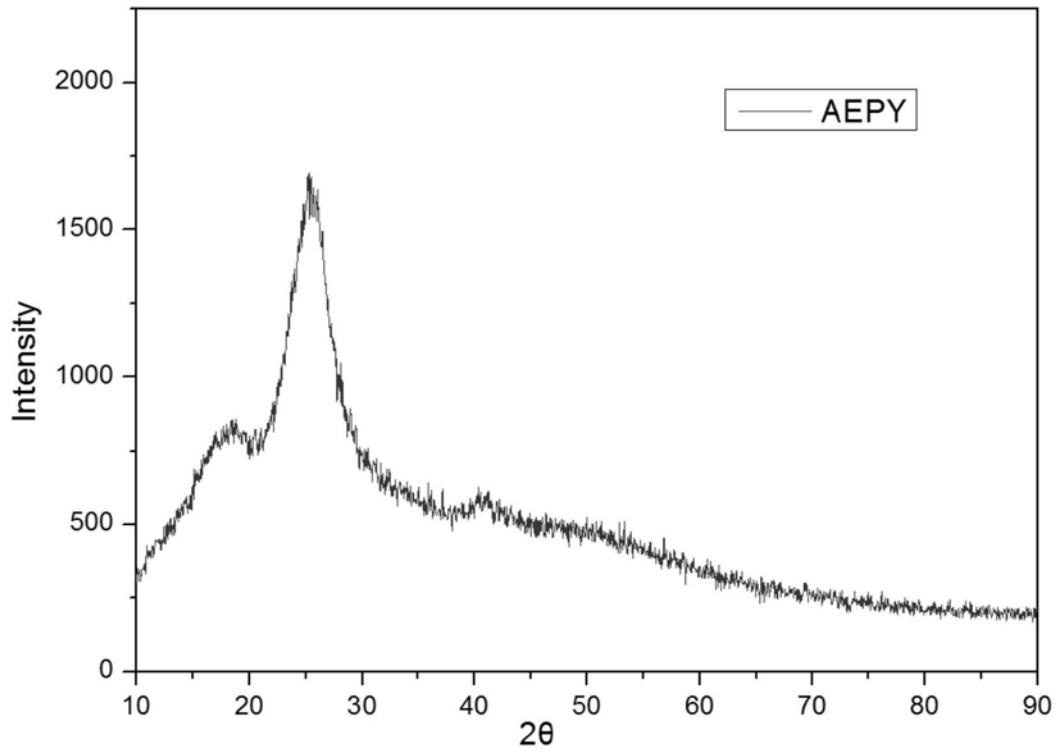


图1

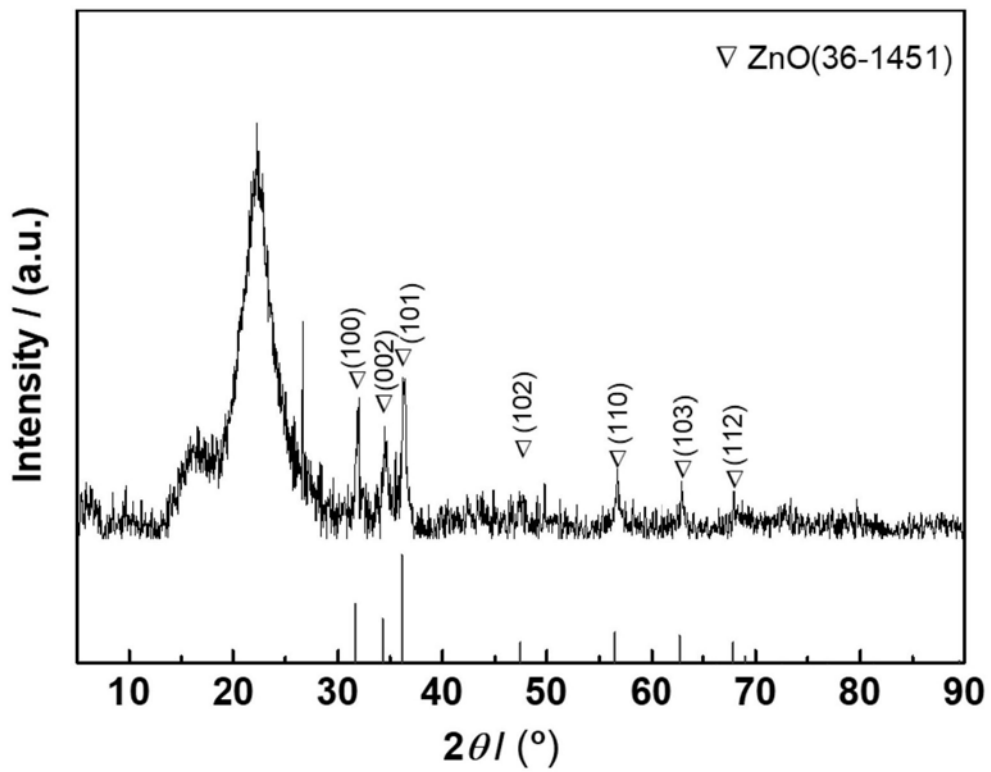


图2

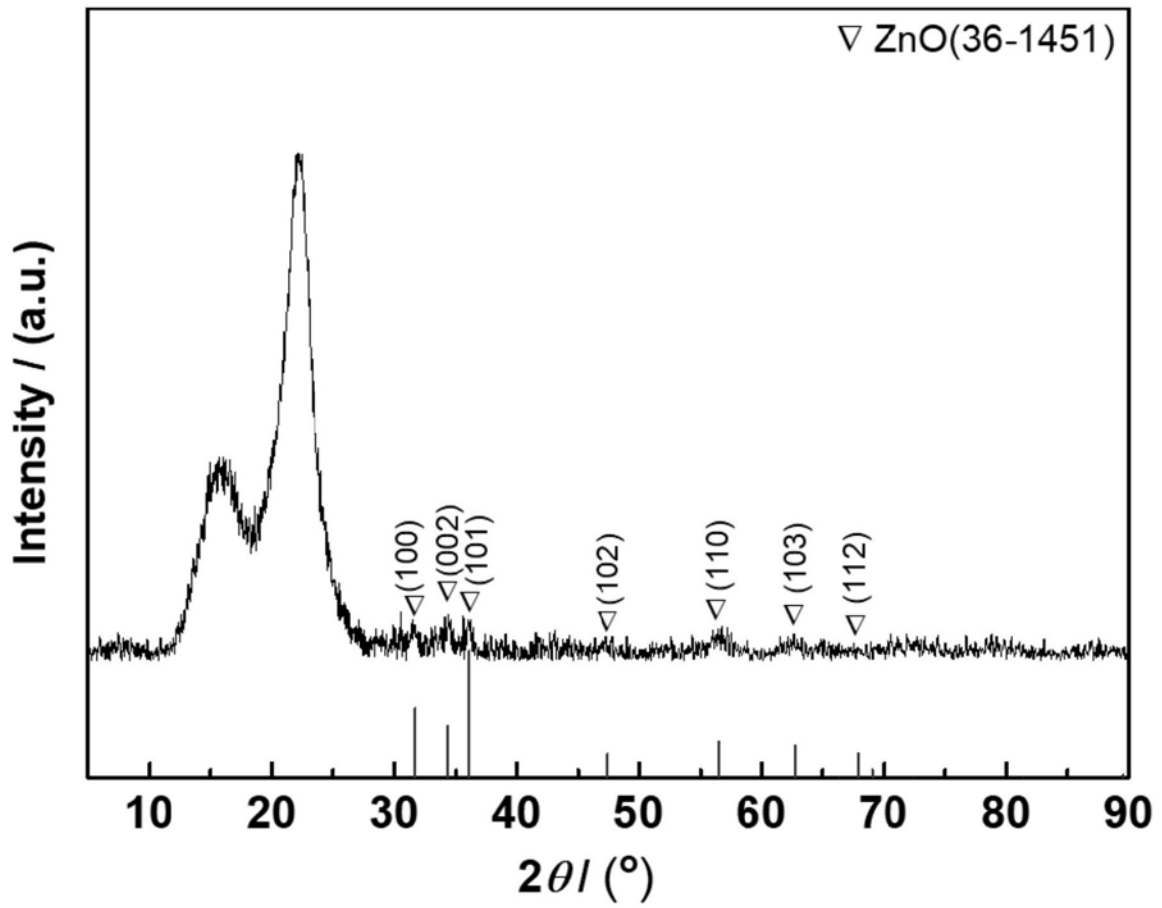


图3

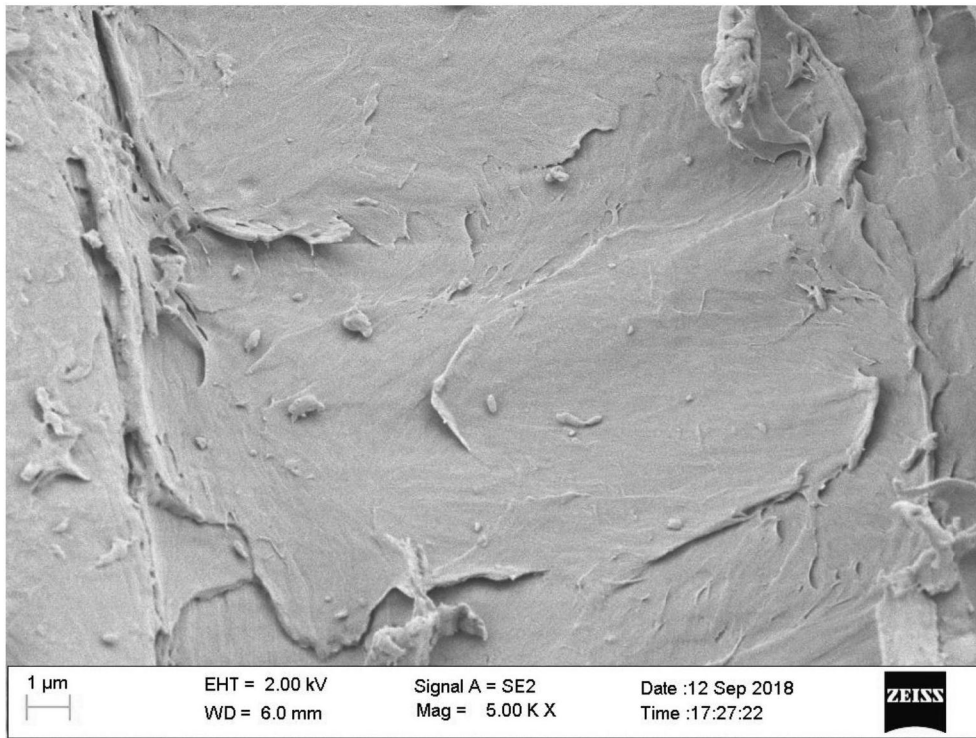


图4

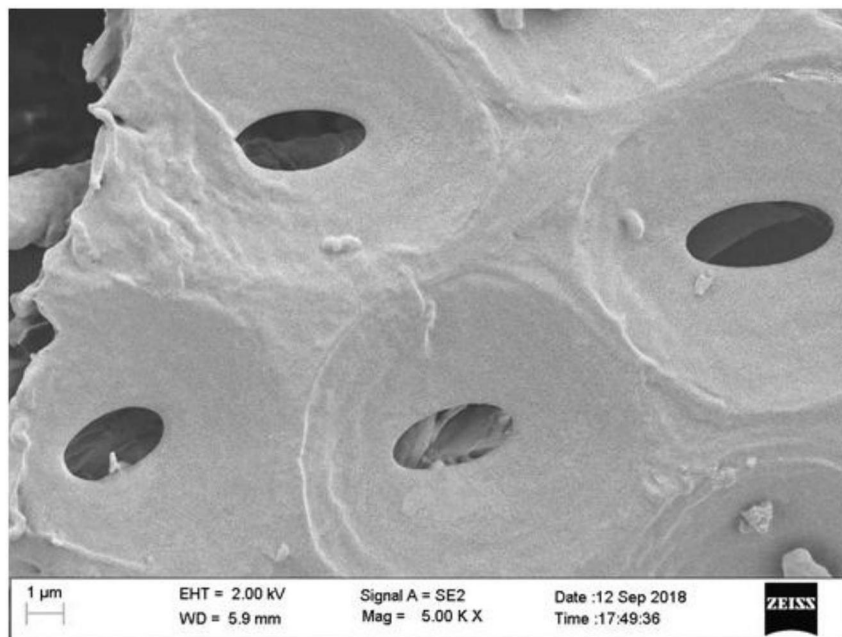


图5