



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102275192 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 13

(21) 申请号 201110231439. 1

CN 101274772 A, 2008. 10. 01, 说明书第 2 页第 1 段.

(22) 申请日 2011. 08. 12

JP 2645801 B2, 1997. 08. 25, 全文.

(73) 专利权人 东北林业大学

地址 150040 黑龙江省哈尔滨市香坊区和兴路 26 号

审查员 刘晓颖

(72) 发明人 许民 赵喜华 王立娟 许士玉 王佳贺

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 韩未洙

(51) Int. Cl.

B27K 3/52 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1459466 A, 2003. 12. 03, 全文.

CN 1459466 A, 2003. 12. 03, 全文.

CN 101323121 A, 2008. 12. 17, 说明书第 2 页.

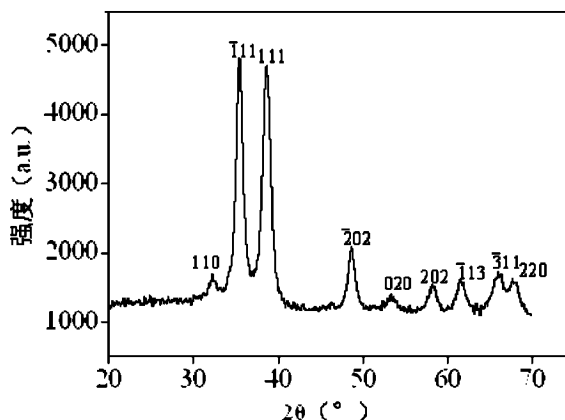
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

木材防腐剂的制备方法

(57) 摘要

木材防腐剂的制备方法, 本发明属于防腐剂领域。本发明要解决现有技术中木材防腐剂存在环境危害大、渗透性差、抗流失性低的技术问题。制备方法如下: 一、将纳米氧化铜与柠檬酸三铵混合, 加入蒸馏水, 搅拌, 得到纳米氧化铜分散液; 二、将壳聚糖加入醋酸溶液中, 然后加入纳米氧化铜分散液, 搅拌; 得到木材防腐剂。本发明的木材防腐剂为黑褐色粘稠状液体, 木材防腐剂对木材腐朽菌褐腐菌——密粘褶菌(Gloeophyllum trabeum)、白腐菌——彩绒革盖菌(Coriolus versicolor)有明显的抑菌效果。



1. 木材防腐剂的制备方法,其特征在于木材防腐剂的制备方法是按下述步骤进行的:
 - 一、将纳米氧化铜与柠檬酸三铵按 1:0.1 ~ 0.5 的质量比混合,加入蒸馏水,蒸馏水的质量与纳米氧化铜和柠檬酸三铵的总质量比为 19 ~ 99 :1,在 20 ~ 50℃下搅拌 20 ~ 50min,得到纳米氧化铜分散液;
 - 二、将壳聚糖加入质量浓度为 0.5% ~ 1%的醋酸溶液中,壳聚糖与醋酸的质量比为 1 : 0.5 ~ 1,然后加入纳米氧化铜分散液,其中壳聚糖与纳米氧化铜的质量比为 0.5 ~ 1.5:1,搅拌;得到木材防腐剂。
2. 根据权利要求 1 所述木材防腐剂的制备方法,其特征在于步骤一所述壳聚糖的粒径为 30 ~ 100 目,分子量 3 ~ 80 万,脱乙酰度为 85% ~ 100%。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述木材防腐剂的制备方法,其特征在于步骤一在 30 ~ 40℃条件下搅拌 30 ~ 50min。
4. 根据权利要求 3 所述木材防腐剂的制备方法,其特征在于步骤二所述壳聚糖与纳米氧化铜的质量比为 0.7 ~ 1.3:1。
5. 根据权利要求 4 所述木材防腐剂的制备方法,其特征在于所述的纳米氧化铜的制备方法如下:将硫酸铜溶液中逐滴滴加碳酸钠溶液,碳酸钠溶液中的碳酸钠与硫酸铜溶液中的铜离子摩尔比为 1.0 ~ 1.8:1;然后在 20 ~ 60℃条件下搅拌 20 ~ 60min,再静置 3h,过滤,过滤后的沉淀物用蒸馏水洗涤 4 ~ 6 次后再用无水乙醇洗涤 3 ~ 5 次,然后在 70 ~ 90℃条件下干燥 3 ~ 4h;然后在 350℃ ~ 400℃的条件下焙烧 1 ~ 2h;得到纳米氧化铜,所制得的纳米氧化铜的粒径为 7 ~ 30nm。
6. 根据权利要求 5 所述木材防腐剂的制备方法,其特征在于碳酸钠溶液中的碳酸钠与硫酸铜溶液中的铜离子摩尔比为 1.2 ~ 1.6:1。

木材防腐剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于防腐剂领域；具体涉及木材防腐剂的制备方法。

背景技术

[0002] 随着我国经济的发展和人民生活水平的提高，社会对木材的需求量日益增加。木材是天然可再生的生物材料，其开发和利用符合环保的要求，但是它的主要缺点之一是容易受到微生物等的侵害，从而影响其使用。木质材料防腐是指用防腐、防虫、防霉、防变色化学药剂进行常压或加压浸注处理原木、板材或木制品。国内外的研究表明，防腐材料的使用寿命为未防腐木材的 5～6 倍，木材防腐不仅可以节约森林资源，而且是林产工业的重要组成部分。

[0003] 当今世界通用的木材防腐剂主要是铜、铬、砷 (CCA)，铜胺 (氨) 季铵盐 (ACQ) 和铜唑 (CA) 等，由于 CCA 中的砷铬都是有毒物质，易对人体造成损害，尤其是室内使用时，对人体的危害更大。现有技术中，已开始由 ACQ、CA 等高效低毒环保防腐剂来替代 CCA，现有技术中的木材防护剂都是杀菌防护成分加氨或胺类溶剂配制而成，杀菌成分和溶剂 (胺、氨) 配制而成，为达到溶解铜化物并达到杀菌防护效果，氨或胺类溶剂是必不可少，这样不仅要消耗大量的溶剂，而且因为胺或氨类溶剂容易挥发而对环境造成污染。另外由于溶剂的挥发往往会把防腐剂部分组分带出而影响防腐剂的固定性能、降低杀菌杀毒效果。

[0004] 对木材进行防腐处理，延长木制品的使用年限，是节约木材、保护森林资源的重要途径之一。我国目前经防腐处理后使用的木材很少，且大多使用的是对人类和环境危害大的传统的木材防腐剂。因此研制和开发新型木材防腐剂是十分必要的。

发明内容

[0005] 本发明要解决现有技术中木材防腐剂存在环境危害大、渗透性差、抗流失性低的技术问题；而提供了木材防腐剂的制备方法。

[0006] 本发明中木材防腐剂是由纳米氧化铜、柠檬酸三铵、蒸馏水、壳聚糖和醋酸溶液制成的，其中，纳米氧化铜与柠檬酸三铵的质量比为 1:0.1～0.5，壳聚糖与纳米氧化铜的质量比为 0.5～1.5:1，壳聚糖和醋酸的质量比为 1:0.5～1，蒸馏水的质量与纳米氧化铜和柠檬酸三铵的总质量比为 19～99:1。

[0007] 本发明中木材防腐剂的制备方法是按下述步骤进行的：

[0008] 一、将纳米氧化铜与柠檬酸三铵按 1:0.1～0.5 的质量比混合，加入蒸馏水，蒸馏水的质量与纳米氧化铜和柠檬酸三铵的总质量比为 19～99:1，在 20～60℃ 下搅拌 20～60min，得到纳米氧化铜分散液；

[0009] 二、将壳聚糖加入质量浓度为 0.5%～1% 的醋酸溶液中，壳聚糖与醋酸的质量比为 1:0.5～1，然后加入纳米氧化铜分散液，其中壳聚糖与纳米氧化铜的质量比为 0.5～1.5:1，搅拌；得到木材防腐剂。

[0010] 本发明的木材防腐剂为黑褐色粘稠状液体，木材防腐剂对木材腐朽菌褐腐菌——

密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum*)、白腐菌——彩绒革盖菌(*Coriolus versicolor*)有明显的抑菌效果。本发明所述防腐剂中铜的固着率很好,具有渗透性好,抗流失性强的优点。采用蒸馏水作溶剂,对环境污染小。本发明制备方法简单。

附图说明

[0011] 图 1 为具体实施方式二十七制备的纳米氧化铜的 XRD 图;图 2 为具体实施方式二十七制备的纳米氧化铜的透射电镜图。

具体实施方式

[0012] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0013] 具体实施方式一:本实施方式中木材防腐剂是由纳米氧化铜、柠檬酸三铵、蒸馏水、壳聚糖和醋酸溶液制成的,其中,纳米氧化铜与柠檬酸三铵的质量比为 1:0.1~0.5,壳聚糖与纳米氧化铜的质量比为 0.5~1.5:1,壳聚糖和醋酸的质量比为 1:0.5~1,蒸馏水的质量与纳米氧化铜和柠檬酸三铵的总质量比为 19~99:1。

[0014] 本实施方式的木材防腐剂为黑褐色粘稠状液体,木材防腐剂对木材腐朽菌褐腐菌——密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum*)、白腐菌——彩绒革盖菌(*Coriolus versicolor*)有明显的抑菌效果。本实施方式所述防腐剂中铜的固着率很好,具有渗透性好,抗流失性强的优点。采用蒸馏水作溶剂,对环境污染小。

[0015] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:所述壳聚糖的粒径为 30~100 目,分子量 3~80 万,脱乙酰度为 85%~100% (脱乙酰度是用实际氨基含量比上理论氨基含量,氨基含量是指质量含量)。其它与具体实施方式一相同。

[0016] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是:所述壳聚糖与纳米氧化铜的质量比为 0.7~1.3:1。其它与具体实施方式一或二相同。

[0017] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是:所述壳聚糖与纳米氧化铜的质量比为 1.2:1。其它与具体实施方式一或二相同。

[0018] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是:所述纳米氧化铜与柠檬酸三铵的质量比为 1:0.2~0.4。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0019] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是:所述纳米氧化铜与柠檬酸三铵的质量比为 1:0.3。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0020] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是:所述壳聚糖和醋酸的质量比为 1:0.6~0.8。其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0021] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是:所述壳聚糖和醋酸的质量比为 1:0.7。其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0022] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是:所述的纳米氧化铜是按下述步骤制成的:将硫酸铜溶液中逐滴滴加碳酸钠溶液,碳酸钠溶液中的碳酸钠与硫酸铜溶液中的铜离子摩尔比为 1.0~1.8:1;在 20~60℃条件下搅拌 20~60min,再静置 3h,过滤,过滤后的沉淀物用蒸馏水洗涤 4~6 次后再用无水乙醇洗涤 3~5 次,然后在 70~90℃条件下干燥 3~4h;在 350℃~400℃的条件下焙烧 1~2h;得到纳米氧化

铜,所制得的纳米氧化铜的粒径为 7 ~ 30nm。其它与具体实施方式一至八之一相同。

[0023] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式九不同的是:碳酸钠溶液中的碳酸钠与硫酸铜溶液中的铜离子摩尔比为 1.2 ~ 1.6:1。其它与具体实施方式九相同。

[0024] 具体实施方式十一:本实施方式与具体实施方式九不同的是:碳酸钠溶液中的碳酸钠与硫酸铜溶液中的铜离子摩尔比为 1.4:1。其它与具体实施方式十相同。其它与具体实施方式九相同。

[0025] 具体实施方式十二:本实施方式中木材防腐剂的制备方法是按下述步骤进行的:一、将纳米氧化铜与柠檬酸三铵按 1:0.1 ~ 0.5 的质量比混合,加入蒸馏水,蒸馏水的质量与纳米氧化铜和柠檬酸三铵的总质量比为 19 ~ 99:1,在 20 ~ 50℃下搅拌 20 ~ 50min,得到纳米氧化铜分散液;二、将壳聚糖加入质量浓度为 0.5% ~ 1%的醋酸溶液中,壳聚糖与醋酸的质量比为 1:0.5 ~ 1,然后加入纳米氧化铜分散液,其中壳聚糖与纳米氧化铜的质量比为 0.5 ~ 1.5:1,搅拌;得到木材防腐剂。

[0026] 本实施方式的木材防腐剂为黑褐色粘稠状液体,木材防腐剂对木材腐朽菌褐腐菌——密粘褶菌(*Gloeophyllum trabeum*)、白腐菌——彩绒革盖菌(*Coriolus versicolor*)有明显的抑菌效果。本实施方式所述防腐剂中铜的固着率很好,具有渗透性好,抗流失性强的优点。采用蒸馏水作溶剂,对环境污染小。制备方法简单。

[0027] 具体实施方式十三:本实施方式与具体实施方式十二不同的是:步骤一中纳米氧化铜与柠檬酸三铵的质量比为 1:0.2 ~ 0.4。其它步骤和参数与具体实施方式十二相同。

[0028] 具体实施方式十四:本实施方式与具体实施方式十二不同的是:步骤一中纳米氧化铜与柠檬酸三铵的质量比为 1:0.3。其它步骤和参数与具体实施方式十二相同。

[0029] 具体实施方式十五:本实施方式与具体实施方式十三或十四不同的是:步骤一中在 30 ~ 40℃下搅拌 30 ~ 50min。其它步骤和参数与具体实施方式十三或十四相同。

[0030] 具体实施方式十六:本实施方式与具体实施方式十三或十四不同的是:步骤一中在 35℃下搅拌 40min。其它步骤和参数与具体实施方式十三或十四相同。

[0031] 具体实施方式十七:本实施方式与具体实施方式十三至十六之一不同的是:步骤一所述壳聚糖的粒径为 30 ~ 100 目,分子量 3 ~ 80 万,脱乙酰度为 85% ~ 100%。其它步骤和参数与具体实施方式十三至十六之一相同。

[0032] 具体实施方式十八:本实施方式与具体实施方式十三至十七之一不同的是:步骤二所述壳聚糖与纳米氧化铜的质量比为 0.7 ~ 1.3:1。其它步骤和参数与具体实施方式十三至十七之一相同。

[0033] 具体实施方式十九:本实施方式与具体实施方式十三至十七之一不同的是:步骤二所述壳聚糖与纳米氧化铜的质量比为 0.8 ~ 1.2:1。其它步骤和参数与具体实施方式十三至十七之一相同。

[0034] 具体实施方式二十:本实施方式与具体实施方式十三至十七之一不同的是:步骤二所述壳聚糖与纳米氧化铜的质量比为 0.9:1。其它步骤和参数与具体实施方式十三至十七之一相同。

[0035] 具体实施方式二十一:本实施方式与具体实施方式十三至十七之一不同的是:步骤二所述壳聚糖与纳米氧化铜的质量比为 1.0:1。其它步骤和参数与具体实施方式十三至十七之一相同。

[0036] 具体实施方式二十二：本实施方式与具体实施方式十三至二十一之一不同的是：步骤二所述壳聚糖与醋酸的质量比为 1:0.6 ~ 0.9。其它步骤和参数与具体实施方式十三至二十一之一相同。

[0037] 具体实施方式二十三：本实施方式与具体实施方式十三至二十一之一不同的是：步骤二所述壳聚糖与醋酸的质量比为 1:0.7。其它步骤和参数与具体实施方式十三至二十一之一相同。

[0038] 具体实施方式二十四：本实施方式与具体实施方式十三至二十一之一不同的是：步骤二所述壳聚糖与醋酸的质量比为 1:0.8。其它步骤和参数与具体实施方式十三至二十一之一相同。

[0039] 具体实施方式二十五：本实施方式与具体实施方式十三至二十四之一不同的是：所述的纳米氧化铜的制备方法如下：将硫酸铜溶液中逐滴滴加碳酸钠溶液，碳酸钠溶液中的碳酸钠与硫酸铜溶液中的铜离子摩尔比为 1.0 ~ 1.8:1；然后在 20 ~ 60℃ 条件下搅拌 20 ~ 60min，再静置 3h，过滤，过滤后的沉淀物用蒸馏水洗涤 4 ~ 6 次后再用无水乙醇洗涤 3 ~ 5 次，然后在 70 ~ 90℃ 条件下干燥 3 ~ 4h；然后在 350℃ ~ 400℃ 的条件下焙烧 1 ~ 2h；得到纳米氧化铜，所制得的纳米氧化铜的粒径为 7 ~ 30nm。其它步骤和参数与具体实施方式十三至二十四之一相同。

[0040] 具体实施方式二十六：本实施方式与具体实施方式二十五不同的是：碳酸钠溶液中的碳酸钠与硫酸铜溶液中的铜离子摩尔比为 1.2 ~ 1.6:1。其它步骤和参数与具体实施方式二十五相同。

[0041] 具体实施方式二十七：本实施方式中本发明的方法通过如下步骤实现：一、配制 0.5mol/L 的硫酸铜水溶液，按硫酸铜中铜离子摩尔数的 1.6 倍向硫酸铜溶液中缓慢滴加 0.4mol/L 碳酸钠溶液，在 40℃ 下充分搅拌 40min，然后静置 3h。过滤，沉淀物用蒸馏水洗涤 5 次，再用无水乙醇洗涤 4 次，置于 80℃ 的环境中干燥 4h；经干燥的沉淀物在 350℃ 的条件下焙烧 2h，即得到纳米氧化铜（见图 1 和 2）。二、按照质量比为 1:0.5 取纳米氧化铜与柠檬酸三铵（生产厂家：天津金瑞特化学试剂有限公司，分析纯），在 20℃ 下搅拌 40min 得到均匀分散的纳米氧化铜水溶液。三、按壳聚糖与纳米氧化铜的质量比为 1:1 配置木材防腐剂。先将一定量的壳聚糖放入 1%（质量）醋酸溶液使其完全溶解。等质量浓度的壳聚糖溶液与纳米氧化铜溶液充分搅拌制成木材防腐剂。

[0042] 按本实施方式制备浓度为 0.8%、1.6%、3.2% 的木材防腐剂，再分别对褐腐菌、白腐菌进行木材（大青杨）处理及防腐实验效果介绍如下：

[0043] 采用《木材防腐剂对腐朽菌毒性实验室试验方法》（LY/T1283-1998）中规定的方法处理供试木块，测定其吸药量和防腐效果，实验结果见表 1、表 2。

[0044] 表 1 防腐剂的耐腐性试验结果

[0045]

防腐剂	药液浓度 (%)	载药量 (kg/m ³)	重量损失率 (%)	耐腐等级
对照	0	0	58.92	IV

[0046]

彩 绒 革 盖 菌	纳米氧化铜 与壳聚糖复 合防腐剂	0.8	0.56	15.18	II
		1.6	1.03	9.06	I
		3.2	1.96	4.21	I
		对照	0	0	59.86
密 粘 褶 菌	纳米氧化铜 与壳聚糖复 合防腐剂	0.8	0.54	41.10	III
		1.6	1.06	21.15	II
		3.2	1.92	13.47	II
		对照	0	0	59.86

[0047] 实验结果表明,当药剂的浓度为 1.6% 时,大青杨试样耐白腐能力达到强耐腐等级,耐褐腐能力达到耐腐等级。由表 1 可以看出,药剂随着浓度的增加,试样的吸药量显著提高,试样的重量损失率逐渐减小。因此,提高药剂浓度,可使防腐效果增强。

[0048] 表 2 防腐剂处理材的抗流失试验结果

[0049]

防腐剂	浓度 (%)	吸 Cu 量 (kg/m ³)	流失量 (kg/m ³)	铜固着率 (%)
纳米氧化铜与壳聚 糖复合防腐剂	0.8	0.23	0.013	94.4
	1.6	0.44	0.015	96.7
	3.2	0.80	0.028	96.5

[0050] 由表 2 可以看出,防腐剂中铜的固着率很好,防腐剂具有渗透性好,抗流失性强的优点。

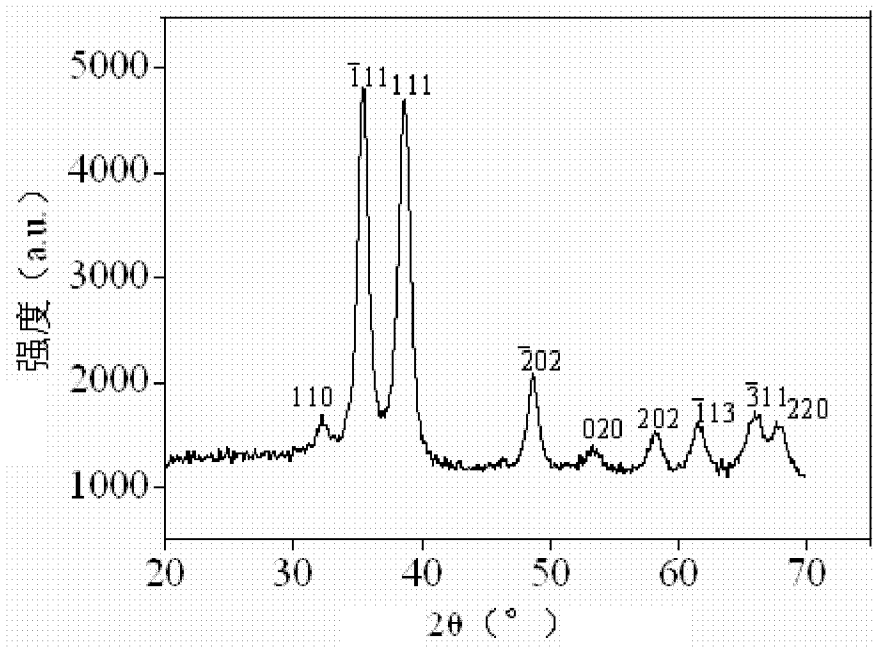


图 1

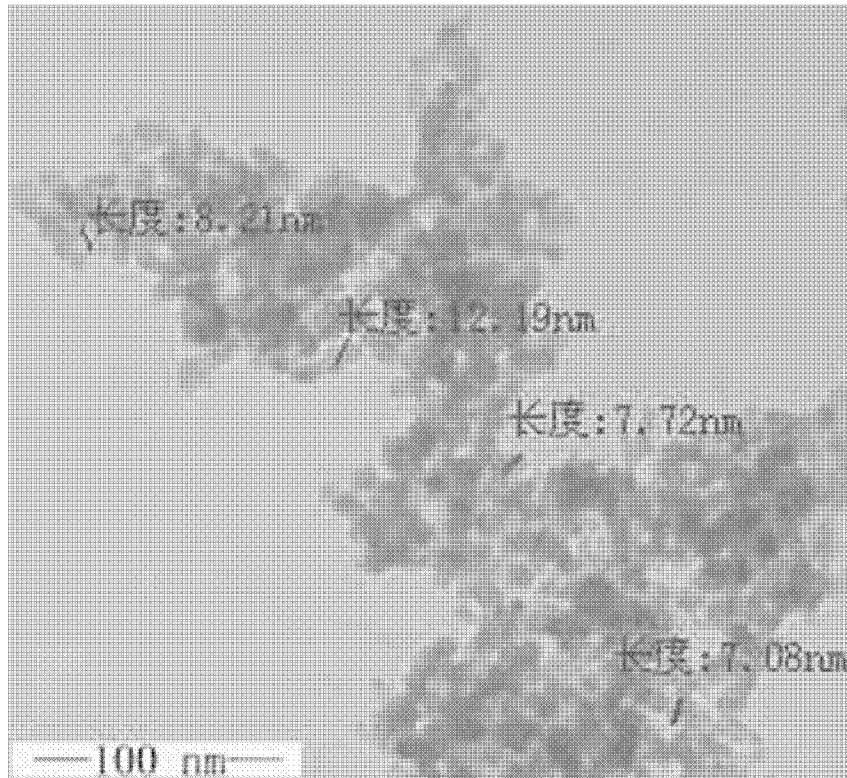


图 2