



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113319959 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 15

(21) 申请号 202110583931.9

B27K 3/52 (2006.01)

(22) 申请日 2021.05.27

B27K 5/00 (2006.01)

B27J 1/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113319959 A

审查员 龙颖

(43) 申请公布日 2021.08.31

(73) 专利权人 南京林业大学

地址 210037 江苏省南京市龙蟠路159号

专利权人 桂东众意竹木开发有限公司

(72) 发明人 何文 曹济舟 王新洲 程大莉

李新功 赵铁球 袁志凯 刘福清

(74) 专利代理机构 南京君陶专利商标代理有限公司

公司 32215

专利代理师 李国政

(51) Int. Cl.

B27K 9/00 (2006.01)

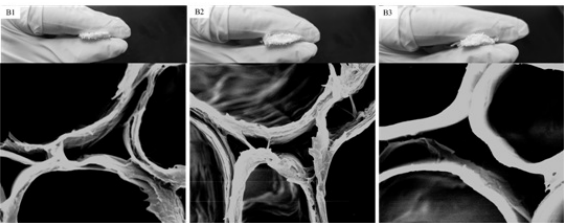
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种微纤化竹材的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种微纤化竹材的制备方法,从竹材微观尺度利用的角度,针对竹材维管束分布沿竹壁横截面呈梯度分布、而分布不均的特征,对竹壁从外侧到内侧进行多级分层,然后利用化学法去除每层竹片细胞组织之间的胞间层,获得由薄壁细胞和纤维为单元的微纤化竹片,通过对每层竹片处理工艺的研究,最终获得整块竹材的微纤化处理方法。该方法从竹材微观利用的角度出发,制备出具有微米径级的薄壁细胞和纤维为单元的微纤化竹材,既能充分利用竹材微米纤维的比表面积大和强度高的特点,又容易实现定向重组的目的,为高性能竹基重组复合材料的制备提供一种优质的原材料。



1. 一种微纤化竹材的制备方法,其特征是包括以下步骤:

- (一) 竹筒预处理及剖分;
- (二) 配置乙酸-过氧化氢溶液并优化溶液浓度与反应温度;
- (三) 优化乙酸-过氧化氢溶液反应时间;
- (四) 优化不同厚度竹片反应时间;
- (五) 制备微纤化竹材;

所述步骤(一)竹筒预处理及剖分包括:将竹筒剖分成宽度为4~6cm的竹片,去除竹青和竹黄,根据竹壁横截面中维管束的分布梯度将竹材沿壁横截面由外到内进行多级剖分,靠近竹壁横截面外层、即维管束分布多的区域,剖分成厚度最薄的竹片,随着维管束分布数量的下降,剖分竹片的厚度依次增加;按照此原则,将竹壁沿横截面从外侧到内侧剖分成3~5层不同厚度的竹片;

所述步骤(二)配置乙酸-过氧化氢溶液并优化溶液浓度与反应温度包括:将99.8%乙酸和30%过氧化氢按照体积比 1:1 混合,用蒸馏水定容稀释至不同体积浓度的乙酸-过氧化氢溶液,以硫酸作为催化剂;称取定量竹粉分别加入不同浓度的乙酸-过氧化氢溶液中反应;将体积浓度为100%的乙酸-过氧化氢溶液分别在不同温度下反应;通过分析木质素分离对半纤维素和纤维素质量的影响,优化乙酸-过氧化氢溶液浓度与反应温度;

所述步骤(三)优化乙酸-过氧化氢溶液反应时间包括:利用乙酸-过氧化氢溶液对步骤(一)中不同厚度的竹片分别进行脱木素处理,采用步骤(二)确定的溶液浓度和反应温度,以乙酸-过氧化氢溶液的脱木素时间为变量,分别建立脱木素时间与每层竹片中残留木质素含量变化的关系;

所述步骤(四)优化不同厚度竹片反应时间包括:采用微观电子显微镜观测每层竹片中组织细胞的胞间层随残留木质素含量减小的变化情况,并以薄壁细胞和纤维的胞间层基本被移去为标准,即为每层竹片达到了微纤化处理的目的,结合步骤(三)中脱木素时间与残留木质素含量的关系判断每层不同厚度竹片实现微纤化处理所需的时间;

所述步骤(五)制备微纤化竹材包括:依据上述步骤得到的反应条件对不同厚度的竹片进行微纤化处理,将获得的不同厚度的微纤化竹片分别用热熔线进行捆扎,然后再按各层微纤维化竹片在竹壁的结构顺序进行重新排列组合,并用热熔线捆扎成条,即为微纤化竹材。

一种微纤化竹材的制备方法

技术领域

[0001] 本发明是一种微纤化竹材的制备方法,属于竹、木材加工技术领域。

背景技术

[0002] 竹材,作为仅次于木材的全球最重要森林资源,因其独特的生态功能和经济价值,被广泛应用于多个领域,如能源、环境、纺织和化工等。目前,竹材人造板仍是竹材加工利用领域的主要产品,该产品是从宏观结构上将竹材加工成竹条、竹篾、竹帘、竹席、竹刨花等单元形式而胶合成型。但因竹材存在直径小、中空、壁薄等缺点,导致加工过程中竹材利用率低,产品质量不稳定,产品档次不高、附加值低等问题。近年来,竹重组材的出现在一定程度上解决了这些问题,该材料主要是通过机械疏解的方式将竹材加工成主要以毫米细度为单位的纤维化片状材料,然后浸渍树脂定向重组成型。尽管竹重组材在竹材利用率以及力学强度方面均有明显提高,而其单元形式仍然是以宏观利用为主,因此,在微观利用的角度,还未充分发挥出竹材的优势。

[0003] 随着工业的发展,微纳米材料由于其尺寸和强度效应,逐渐从金属电子加工领域拓展到生物质材料方向。近年来,相关研究人员已经从竹材中分离出竹原纤维、微/纳米纤维素等单元材料。竹原纤维(原生竹纤维)是采用机械物理分丝、化学或生化脱胶、开松梳理相结合的方法分离而成单根的纤维,主要应用在纺织、汽车配件等领域。竹材微/纳米纤维素是利用化学方法去除半纤维素和木质素后将纤维素分离成单根的微纤丝或纳米纤维素,具有比表面积大、力学强度高、生物相容性好等特点,目前在树脂增强、食品包装、生物吸附、电子器件、绿色储能以及医药胶囊等方面均有广泛研究和报道。然而,由于纤维在分离过程中工艺复杂,存在生产成本低、难以规模化生产等问题。同时,竹原纤维或竹材微/纳米纤维素均是单一纤维的形式存在,不利于定向成型制备高性能复合材料。

发明内容

[0004] 本发明提出的是一种微纤化竹材的制备方法,其目的在于针对现有技术存在的缺陷,利用竹材维管束分布沿竹壁横截面呈梯度分布,而分布不均的特征,制备出具有微米径级的薄壁细胞和纤维为单元的微纤化竹材。

[0005] 本发明的技术解决方案:一种微纤化竹材的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (一)将竹筒剖分成宽度为4~6cm的竹片,去除竹青和竹黄,根据竹壁横截面中维管束的分布梯度将竹材沿壁横截面由外到内进行多级剖分,靠近竹壁横截面外层(即维管束分布多的区域)剖分成厚度较薄的竹片,而随着维管束分布数量的下降,剖分竹片的厚度也逐渐增加。按照此原则,将竹壁沿横截面从外侧到内侧剖分成3~5层不同厚度的竹片。

[0007] (二)将乙酸(99.8%)和过氧化氢(30%)按照体积比 1:1 混合,用蒸馏水定容稀释至不同体积浓度的乙酸-过氧化氢溶液,以硫酸作为催化剂。称取定量竹粉分别加入不同浓度的乙酸-过氧化氢溶液中,在设定温度下反应一定时间;将体积浓度为100%的乙酸-过氧化氢溶液分别在不同温度下反应一定时间;通过分析木质素分离对半纤维素和纤维素质

量的影响,优化乙酸-过氧化氢溶液浓度与反应温度。

[0008] (三)利用乙酸-过氧化氢溶液对步骤(一)中不同厚度的竹片分别进行脱木素处理,采用步骤(二)确定的溶液浓度和反应温度,以乙酸-过氧化氢溶液的脱木素时间为变量,分别建立脱木素时间与每层竹片中残留木质素含量变化的关系。

[0009] (四)采用微观电子显微镜观测每层竹片中组织细胞(薄壁细胞与纤维)的胞间层随残留木质素含量减小的变化情况,并以薄壁细胞和纤维的胞间层已基本被移去为标准,也即为每层竹片达到了微纤化处理的目的,结合步骤(三)中脱木素时间与残留木质素含量的关系判断每层不同厚度竹片实现微纤化处理所需的时间。

[0010] (五)依据上述步骤得到的反应条件对不同厚度的竹片进行微纤化处理,将获得的不同厚度的微纤化竹片分别用热熔线进行捆扎,然后再按各层微纤维化竹片在竹壁的结构顺序进行重新排列组合,并用热熔线捆扎成条,即为微纤化竹材。

[0011] 本发明的有益效果:竹材主要由维管束和薄壁组织构成,竹材横截面的维管束分布密度从外到内逐渐减小,维管束主要由厚壁细胞(纤维)组成,纤维细胞壁较厚,脱木素分离胞间层相对难度较大;而薄壁细胞的胞间层较薄,分离相对容易。因此要采用化学法对整块竹材进行微纤化处理十分困难,容易出现大量薄壁细胞组织散落,而维管束中的纤维很难分离的状况,不能真正实现微纤化竹材的目的。针对竹材维管束沿竹壁从外到内呈梯度分布的特征,本发明提出对整块竹材进行多级分层的思路,将竹材沿横截面从外到内按密度分布梯度剖分成不同厚度的竹片,即按密度从高到低而剖分竹片也从薄到厚的原则,然后结合每层竹片的脱木质素工艺研究,通过控制残留木质素含量可实现对整块竹材进行微纤化处理的目的。

附图说明

[0012] 附图1是实施例1中每层竹片残留木质素含量随处理时间的变化曲线示意图。

[0013] 附图2是实施例1中不同厚度竹片脱木素后薄壁细胞变化示意图。

[0014] 附图3是实施例2中每层竹片残留木质素含量随处理时间的变化曲线示意图。

[0015] 附图4是实施例2中不同厚度竹片脱木素后薄壁细胞变化示意图。

具体实施方式

[0016] 本发明涉及一种微纤化竹材的制备方法,从竹材微观利用的角度,针对竹材维管束分布沿竹壁横截面呈梯度分布、而分布不均的特征,对竹壁从外侧到内侧进行多级分层,然后利用化学法去除每层竹片细胞组织之间的胞间层,获得由薄壁细胞和纤维为单元的微纤化竹片,通过对每层竹片处理工艺的研究,最终获得整块竹材的微纤化处理方法。该方法从竹材微观利用的角度出发,制备出具有微米径级的薄壁细胞和纤维为单元的微纤化竹材,既能充分利用竹材微米纤维的比表面积大和强度高的特点,又容易实现定向重组的目的,为高性能竹基重组复合材料的制备提供一种优质的原材料。包括以下步骤:

[0017] (一)将竹筒剖分成宽度为4~6cm的竹片,去除竹青和竹黄,根据竹壁横截面中维管束的分布梯度将竹材沿壁横截面由外到内进行多级剖分,靠近竹壁横截面外层(即维管束分布多的区域)剖分成厚度较薄的竹片,而随着维管束分布数量的下降,剖分竹片的厚度也逐渐增加。按照此原则,将竹壁沿横截面从外侧到内侧剖分成3~5层不同厚度的竹片。

[0018] (二)将乙酸(99.8%)和过氧化氢(30%)按照体积比 1:1 混合,用蒸馏水定容稀释至体积浓度为50%,65%,85%,100%的乙酸-过氧化氢溶液,以80 mM硫酸作为催化剂。称取定量竹粉分别加入不同体积浓度的乙酸-过氧化氢溶液中(料液比为1:8),在60℃下反应2h,参照美国能源部(NREL)的方法进行分析脱木素处理后每组竹粉的纤维素、半纤维素以及木质素含量,根据木质素脱除程度对纤维素和半纤维素的影响,确定脱木素反应的最佳乙酸-过氧化氢溶液体积浓度为85%。

[0019] 将体积浓度为100%的乙酸-过氧化氢溶液分别在45℃,65℃,85℃下反应2h,参照美国能源部(NREL)的方法进行分析脱木素处理后每组竹粉的纤维素、半纤维素以及木质素含量,根据木质素脱除程度对纤维素和半纤维素的影响,确定脱木素反应的最佳温度为65℃。

[0020] (三)利用乙酸-过氧化氢溶液对步骤(一)中不同厚度的竹片分别进行脱木素处理,采用步骤(二)确定的乙酸-过氧化氢溶液体积浓度为85%,最佳温度为65℃,设置乙酸-过氧化氢溶液的脱木素时间分别为30min,45min,1h,1.5h,2h,3h,4h,5h,6h,然后建立脱木素时间与每层竹片中残留木质素含量变化的关系。

[0021] (四)采用微观电子显微镜观测每层竹片中组织细胞(薄壁细胞与纤维)的胞间层随残留木质素含量减小的变化情况,并以薄壁细胞和纤维的胞间层已基本被移去为标准,也即为每层竹片达到了微纤化处理的目的,结合步骤(三)中脱木素时间与残留木质素含量的关系判断每层不同厚度竹片实现微纤化处理所需的时间。

[0022] (五)依据上述步骤得到的反应条件对不同厚度的竹片进行微纤化处理,将获得的不同厚度的微纤化竹片分别用热熔线进行捆扎,然后再按各层微纤化竹片在竹壁的结构顺序进行重新排列组合,并用热熔线捆扎成条,即为微纤化竹材。

[0023] 下面结合实施例对本发明作进一步说明,下面所述内容只是本发明在试验中的具体事例,其所述内容不构成对本发明保护范围的任何限制。

[0024] 实施例1

[0025] 一种微纤化竹材的制备方法,包括以下步骤:

[0026] (一)将竹筒剖分成宽度为4cm的竹片,去除竹青和竹黄,根据竹壁横截面中维管束的分布梯度将竹材沿壁横截面由外到内进行多级剖分,靠近竹壁横截面外层(即维管束分布多的区域)剖分成厚度较薄的竹片,而随着维管束分布数量的下降,剖分竹片的厚度也逐渐增加。按照此原则,将竹壁沿横截面从外侧到内侧剖分成3层不同厚度的竹片,分别为B1(2mm厚),B2(3mm厚),B3(4mm厚)。

[0027] (二)将乙酸(99.8%)和过氧化氢(30%)按照体积比 1:1 混合,用蒸馏水定容稀释至体积浓度为50%,65%,85%,100%的乙酸-过氧化氢溶液,以80 mM硫酸作为催化剂。称取定量竹粉分别加入不同体积浓度的乙酸-过氧化氢溶液中(料液比为1:8),在60℃下反应2h,参照美国能源部(NREL)的方法进行分析脱木素处理后每组竹粉的纤维素、半纤维素以及木质素含量,根据木质素脱除程度对纤维素和半纤维素的影响,确定脱木素反应的最佳乙酸-过氧化氢溶液体积浓度为85%。

[0028] 将体积浓度为100%的乙酸-过氧化氢溶液分别在45℃,65℃,85℃下反应2h,参照美国能源部(NREL)的方法进行分析脱木素处理后每组竹粉的纤维素、半纤维素以及木质素含量,根据木质素脱除程度对纤维素和半纤维素的影响,确定脱木素反应的最佳温度为65

℃。

[0029] (三)利用乙酸-过氧化氢溶液对步骤(一)中不同厚度的竹片分别进行脱木素处理,采用步骤(二)确定的乙酸-过氧化氢溶液体积浓度为85%,最佳温度为65℃,设置乙酸-过氧化氢溶液的脱木素时间分别为30min、45min、1h、1.5h、2h、3h、4h、5h、6h、8h,然后建立脱木素时间与每层竹片中残留木质素含量变化的关系如图1所示。

[0030] (四)如图2所示,采用微观电子显微镜观测每层竹片中组织细胞(薄壁细胞与纤维)的胞间层随残留木质素含量减小的变化情况,并以薄壁细胞和纤维的胞间层已基本被移去为标准,也即为每层竹片达到了微纤化处理的目的,结合步骤(三)中脱木素时间与残留木质素含量的关系判断每层不同厚度竹片实现微纤化处理所需的时间。

[0031] (五)依据上述步骤得到的反应条件对不同厚度的竹片进行微纤化处理,将获得的不同厚度的微纤化竹片分别用热熔线进行捆扎,然后再按各层微纤维化竹片在竹壁的结构顺序进行重新排列组合,并用热熔线捆扎成条,即为微纤化竹材。

[0032] 实施例2

[0033] 一种微纤化竹材的制备方法,包括以下步骤:

[0034] (一)将竹筒剖分成宽度为4cm的竹片,去除竹青和竹黄,根据竹壁横截面中维管束的分布梯度将竹材沿壁横截面由外到内进行多级剖分,靠近竹壁横截面外层(即维管束分布多的区域)剖分成厚度较薄的竹片,而随着维管束分布数量的下降,剖分竹片的厚度也逐渐增加。按照此原则,将竹壁沿横截面从外侧到内侧剖分成5层不同厚度的竹片,分别为B1(1mm厚),B2(1.5mm厚),B3(2mm厚),B4(2mm厚),B5(2.5mm厚)。

[0035] (二)将乙酸(99.8%)和过氧化氢(30%)按照体积比 1:1 混合,用蒸馏水定容稀释至体积浓度为50%,65%,85%,100%的乙酸-过氧化氢溶液,以80 mM硫酸作为催化剂。称取定量竹粉分别加入不同体积浓度的乙酸-过氧化氢溶液中(料液比为1:8),在60℃下反应2h,参照美国能源部(NREL)的方法进行分析脱木素处理后每组竹粉的纤维素、半纤维素以及木质素含量,根据木质素脱除程度对纤维素和半纤维素的影响,确定脱木素反应的最佳乙酸-过氧化氢溶液体积浓度为85%。

[0036] 将体积浓度为100%的乙酸-过氧化氢溶液分别在45℃,65℃,85℃下反应2h,参照美国能源部(NREL)的方法进行分析脱木素处理后每组竹粉的纤维素、半纤维素以及木质素含量,根据木质素脱除程度对纤维素和半纤维素的影响,确定脱木素反应的最佳温度为65℃。

[0037] (三)利用乙酸-过氧化氢溶液对步骤(一)中不同厚度的竹片分别进行脱木素处理,采用步骤(二)确定的乙酸-过氧化氢溶液体积浓度为85%,最佳温度为65℃,设置乙酸-过氧化氢溶液的脱木素时间分别为30min、45min、1h、1.5h、2h、3h、4h、5h、6h、8h,然后建立脱木素时间与每层竹片中残留木质素含量变化的关系如图3所示。

[0038] (四)如图4所示,采用微观电子显微镜观测每层竹片中组织细胞(薄壁细胞与纤维)的胞间层随残留木质素含量减小的变化情况,并以薄壁细胞和纤维的胞间层已基本被移去为标准,也即为每层竹片达到了微纤化处理的目的,结合步骤(三)中脱木素时间与残留木质素含量的关系判断每层不同厚度竹片实现微纤化处理所需的时间。

[0039] (五)依据上述步骤得到的反应条件对不同厚度的竹片进行微纤化处理,将获得的不同厚度的微纤化竹片分别用热熔线进行捆扎,然后再按各层微纤维化竹片在竹壁的结构

顺序进行重新排列组合,并用热熔线捆扎成条,即为微纤化竹材。

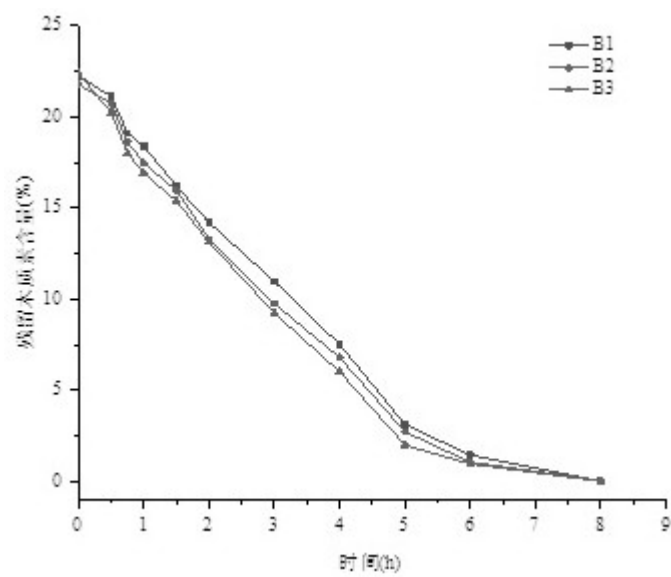


图 1

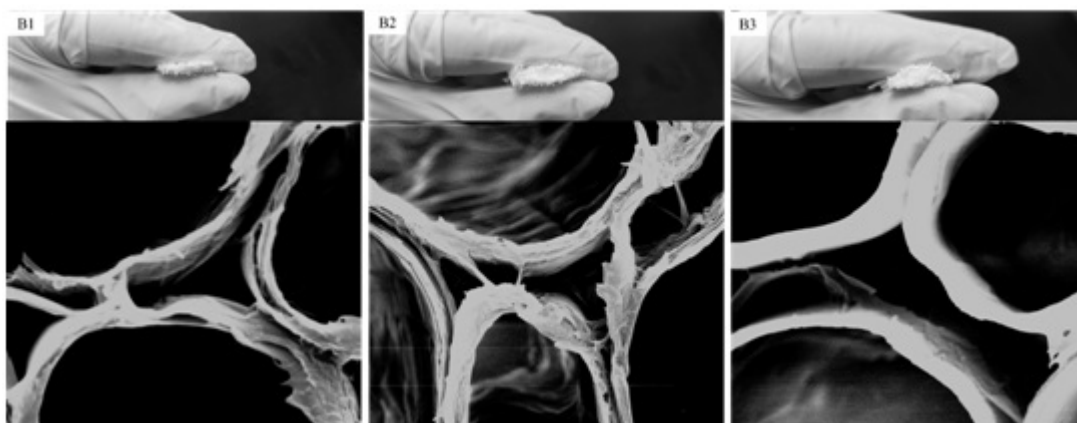


图 2

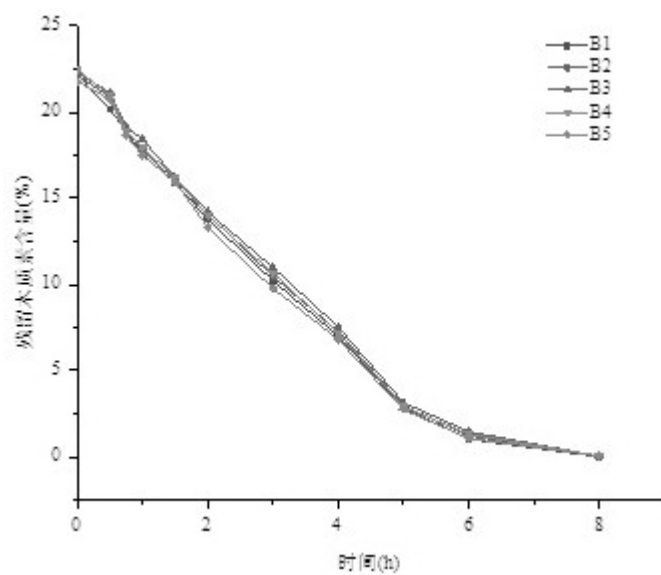


图 3

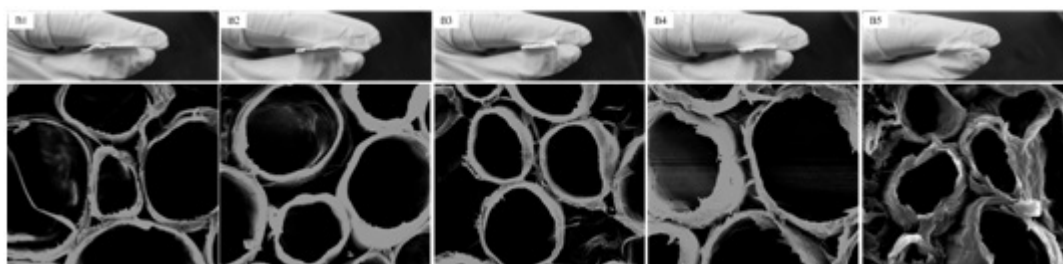


图 4