

“竹材液化新材料”专栏

编者按:浙江省是我国竹材资源大省,也是竹产业发展大省。为了合理利用小径竹材和竹产品加工过程中产生的大量剩余物,浙江省林科院竹材液化新材料团队与南京林业大学合作,对竹材液化技术进行了重点研究,开发出利用竹材液化制备发泡材料的技术。该发泡材料可与木单板、竹材或玻璃纤维复合,进一步制成具有阻燃型、轻质高强的墙体工程材料,为我国竹产业提供发展新路径。本刊2012年开辟“竹材液化新材料”专栏,陆续报道此项研究的重点技术成果,为企业开发新品和技术升级提供参考。

## 竹材液化制备墙体新材料的研究进展

刘乐群<sup>1</sup>, 孙丰文<sup>2</sup>, 刘杨<sup>1,2</sup>, 钱华<sup>1</sup>

(1. 浙江省林业科学研究院, 浙江杭州 310023; 2. 南京林业大学, 江苏南京 210037)

**摘要:** 分析我国竹材加工利用现状,介绍浙江省林业科学研究院与南京林业大学合作研发的“小径竹液化发泡制备轻质高强度墙体工程材料技术”的背景及主要技术内容。该技术利用小径竹及竹材加工剩余物,在催化液化及液化产物树脂化、液化树脂制备发泡材料,及液化树脂与其他材料复合等方面,具有突破性技术。

**关键词:** 竹材加工; 液化; 墙体材料

中图分类号: S795; TQ351

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654(2012)01-0015-05

## Overview of Bamboo Liquefaction Research and Its Applications

LIU Le-qun<sup>1</sup>, SUN Feng-wen<sup>2</sup>, LIU Yang<sup>1,2</sup>, QIAN Hua<sup>1</sup>

(1. Zhejiang Forestry Research Institute, Hangzhou 310023, Zhejiang, China;

2. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

**Abstract:** This article reviewed the bamboo liquefaction and utilization research in China and concludes that bamboo utilization efficiency should be improved. It also introduced a project called “Manufacturing technology of light-weight and high-strength wall materials by liquefaction and foaming from small-diameter bamboo” with goals of utilizing small diameter bamboo and bamboo processing residues. A series of technical difficulties were overcome in bamboo catalytic liquefaction, forming process, and wall material preparation. The new material with its advantages of flame-retardant, light-weight, and high-strength showed great potential in the bamboo product industry.

**Key words:** utilization of bamboo; liquefaction; wall material

竹林资源是再生性很强的森林资源,竹子从竹叶、竹杆到竹根,可以全部科学利用。竹材优越的加工特性,决定了在森林资源培育与加工利用、生态环境

境保护中,具有重要的作用。我国竹材资源十分丰富,现有竹林面积720多万 $\text{hm}^2$ ,散生和丛生杂竹面积300多万 $\text{hm}^2$ ,年产农用和商用竹1800万t,小径杂竹1180万 $\text{t}^{[1]}$ 。广泛分布的竹林资源和较高的资源产出供应量,为竹材加工业的快速发展,提供了充足的资源保障。

收稿日期: 2011-08-16; 修改日期: 2011-12-01

基金项目: 浙江省重大科技专项(优先主题)农业项目(2008C12037)。

作者简介: 刘乐群(1962—),男,浙江省林业科学研究院高级工程师。

然而,我国竹材资源的工业化利用,还存在许多亟待解决的问题。竹材利用率低是较突出的问题,除竹碎屑板产品外,其他竹制产品的原料利用率均低于50%,个别产品仅有20%~25%<sup>[2]</sup>。另一方面,随着各种竹产品制造业的快速发展,加工剩余物数量亦快速增加,仅浙江省安吉县,每天产生的剩余物多达2 000 t,未得到有效地利用。

竹材液化是指在某些有机物的存在下,将竹材转化为液体的热化学过程。相对竹材的其他加工利用方法,液化技术的原料适用范围更广,小径竹及竹材加工剩余物均可利用。液化产物可用来制造生物胶黏剂、燃料油、模塑材料、环保泡沫材料、纤维材料等,具有较好的生物可降解性,可替代石油制品。因此,发展竹材液化技术,对于提升竹资源的利用价值、节省石油资源,均具有重要意义。

### 1 竹材加工利用基本状况

国家林业局“2010年全国林业统计分析报告”的数据显示,目前全国竹胶板总产量超过400万m<sup>3</sup>,竹地板产量超过3 500万m<sup>2</sup>,竹业总产值超过900亿元。竹材的工业化利用主要集中在物理利用,以及诸如竹炭、竹醋液等简单化学利用方面,利用率较低,竹材液化技术亦尚未达到工业化利用程度。

#### 1.1 传统的竹材物理加工利用

20世纪80年代初问世的三层结构竹胶合板,是较早的竹材工业化产品;同期较为成功的工业化产品包括:竹篾积成胶合板,用于汽车车厢板和货运列车车厢垫板;多层交错结构的竹胶合板,用于建筑模板。

目前,竹材的直接加工产品已有100多种,主要包括:竹地板、竹胶合板、竹模板、竹纤维板、竹刨花板、竹重组材、竹家具、竹结构房屋等。

#### 1.2 传统的竹材化学利用

产品主要包括竹炭、竹活性炭和竹醋液。

浙江省的竹炭生产规模和质量,名列全国前茅。竹炭制备有窑式烧制法和干馏热解法2种方法。后者能够进行可控式生产,周期短,竹炭得率高,而且能得到较多的竹醋液和竹焦油副产物。通过干馏热解法得到的竹炭,可以制作高导电率竹炭,用以生产电磁屏蔽材料、静电屏蔽材料和电热材料等功能型新型材料。

竹材活性炭的研制起步较晚,基本沿用木质活性炭的技术,但结合竹材的结构特点又有所不同。目前,竹活性炭的制备主要向两个方向发展,一是制备应用范围较广、性能普通且价格低廉的活性炭;二是制备性能优良、用途特殊的高性能活性炭。国内外都在积极研究开发高比表面积的新型竹活性炭<sup>[3]</sup>。

竹材活性炭产品与木材活性炭一样,存在明显的产业发展局限性,表现在资源和能源消耗偏高,资源综合利用产业链较短,不宜作大规模的产业布局。

#### 1.3 改性利用新技术

竹材虽具备许多优良特性,同时亦存在一些缺陷,组成成分的极性特征以及分子间氢键的存在,导致与非极性高分子材料的表面相容性差,限制了竹材加工方式和应用领域的拓展,但通过改性技术可以克服。现有改性技术有:

1) 表面强化改性技术,通过一定的表面浸渍或强化处理技术,提高竹材表面硬度、使用性能。目前主要技术有:高压压缩、表面浸渍胶或树脂固化、表面浸渍硅化物或纳米级金属表面渗透等。

有研究表明,通过密实化竹黄,可使竹材表面自由能提高19%<sup>[4]</sup>。在压缩率为10%的条件下,竹材的MOR和MOE,分别比未处理对照气干竹材增加了28.55%和29.44%<sup>[5]</sup>。在研究浸渍PF胶前后的竹材弯曲性能的变化规律试验中,干态试件的MOR和MOE,均随塑化压力增大而增加<sup>[6]</sup>;沸水煮后,PF胶处理的塑化试件的MOR和MOE损失最小。

2) 竹材表面非极性化改造技术,旨在破坏或取代竹材分子结构中的极性基团,使其具有非极性材料的特性,从而实现竹材与竹材、竹材与非极性高聚物之间,在常态下的无胶粘合。

对木材的表面非极性化改造研究已有十余年,竹材的研究时间则很短。已有研究显示,在竹纤维苯甲基化改性研究中,氯化苯扩散渗入竹纤维内与羟基发生取代反应,接枝率达143.68%,经100℃压片试验,获得耐水性较优的棕黄色塑片材<sup>[7]</sup>。

在浙江省林科院“人工林木材表面性能改造技术研究”项目中,对竹篾条进行了非极性化改性处理,然后分别与竹篾条、聚乙烯高分子材料热压,获得胶合强度超过2.63 MPa的无胶竹篾板,以及内结合强度达2.08~6.59 MPa的竹塑复合板产品,其耐水性均

达到Ⅰ级。此外,将竹材加工剩余的竹屑等废料,改性成纤维增强材料,按5%的质量比,用于中纤板的生产中,胶黏剂和防水剂的用量均可减少10%。在相同的热压工艺条件下,制造的纤维增强中纤板的各项理化性能明显提高,且单位成本下降。

这些研究证明,通过化学改性,竹材中的羟基被取代后,其纤维结构发生去晶化现象,稳定的分子结构被破坏,分子间作用力降低,达到良好的热塑性改性效果,从而实现对竹材的非极性化改造。

竹材表面非极性化改造技术是目前比较前沿的技术研究成果,对其进行深入持续的研究以及产业化推广,将可能实现竹材加工领域步入无胶化时代的重大变革。主要问题是:改性机理研究不够深入,改性剂回收技术尚不成熟,改性成本较高,有待继续研究。

#### 1.4 液化技术

国内外对木材的液化研究已经几十年。早期的液化在高温高压条件下进行,能耗大,对设备耐压要求高,液化率低。为实现温和条件下的液化,有研究尝试对木材先进行化学改性、再液化处理的方法,但由于操作过程复杂,成本高,如今已经弃用。研制新型催化剂,合理使用有机溶剂,选择适宜的温度、压力直接液化,成为目前主要的液化技术方案。常用液化溶剂有:苯酚液化剂、醇液化剂和环碳酸酯液化剂。

苯酚液化产物主要用于制造热固性和热塑性酚醛树脂,以及酚醛树脂泡沫塑料和碳纤维材料。多元醇或环碳酸盐液化产物可制造生物质聚氨酯、环氧树脂胶,或与环氧树脂共混,制造新型环境友好胶黏剂。

借鉴木材液化技术,我国从2000年以来,逐渐开展竹材的液化技术研究,已取得一定进展。

以毛竹屑等原料液化得到的多羟基化合物为基料,有机酸为交联剂,成功制备新型聚酯型无甲醛木材胶黏剂,替代酚醛胶,用于Ⅱ类胶合板生产。其成本与酚醛胶相当,用胶量可减少50%。目前,竹材液化制备生物质胶黏剂的技术已产业化应用,为食品类木包装材料提供了一种安全可靠的新型胶黏剂<sup>[8]</sup>。

用竹材苯酚液化产物与甲醛反应,制得的胶黏剂固化温度低于酚醛胶黏剂,在140℃热压温度下制备的胶合板,其胶合强度值达到GB/T 9846.3-2004《胶合板第3部分:普通胶合板通用技术条件》规定的Ⅰ类胶合板的要求<sup>[9]</sup>。

用竹材苯酚液化产物与合成剂混合加热,可获得纺丝液,在纺丝机中采用熔融纺丝工艺制备的初始纤维,经稳定化处理、水洗干燥,得到力学性能较好的碳纤维原丝<sup>[10]</sup>。

竹子和聚乙烯在超临界乙醇中,在共液化的工艺技术条件下,共液化率高于竹材的单独液化率<sup>[11]</sup>。

## 2 竹材液化制备墙体新材料的研究背景及历程

### 2.1 研究背景

1) 符合国家对资源综合利用的时代要求。

资源的综合利用,是我国一项重大的技术经济政策。包括竹材在内的农林生物质材料的综合开发利用,被列为《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》农业领域的优先主题。利用农作物秸秆开发生物质能源,是《农业科技发展规划(2006—2020)》和《农业生物质能产业规划》的重要任务和主要内容,同时也是林业产业政策鼓励发展的重要方向之一。浙江省《关于加快培育农业高科技产业的指导意见》,明确地将“农业生物质(基)新材料产业”,作为加快培育浙江农业高科技产业的发展重点。

2) 符合竹产业开发高值产品的发展要求。

近年来,我国竹材加工科技发展步伐缓慢,一方面竹材工业现有的技术和设备,仍局限于利用大径竹材,而小径竹由于径小、壁薄,难以工业化利用,多数处于野生自生自灭状态。另一方面竹材加工剩余物,除了少量用于制造刨花板和燃料外,大部分没有得到有效和高值利用。因此,开发小径竹等低值资源,形成高效高值产业,改变目前高度消耗竹材资源的加工方式,对于我国竹产业的可持续发展至关重要。

浙江省自然资源人均占有量处于全国下游水平,而竹材资源优势明显,竹产业发达。全省竹林面积83.34万hm<sup>2</sup>,其中:毛竹林71.60万hm<sup>2</sup>,毛竹总立竹量20亿株;杂竹林11.74万hm<sup>2</sup><sup>[12]</sup>,年生产毛竹1.3亿根,小杂竹25.29万t。竹产业年产值达280亿元,全省年加工用毛竹达2亿根,年制造竹胶板67万m<sup>3</sup>,竹炭202万t,竹醋液4500t,竹地板650万m<sup>2</sup>。目前,在浙江省的竹产业中,亦存在对小径竹和笋竹林地废弃杂竹的利用较薄弱的问题。因此,最大限度地发挥浙江省竹材的资源优势、加工技术优势和科研优势,转化为新材料产业优势,势在必行。

### 3) 符合开发新型环保墙体材料的要求。

传统墙体材料黏土砖体积小,施工速度慢,容量大,致使建筑物自重大,抗震性差,能耗高,尤其毁田严重,且不适应现代高层建筑技术发展要求。发达国家从 20 世纪 40 年代,就实现了从黏土砖为主向,向各种轻质、高强、保温、环保的多功能墙体材料并举的转变。我国实心黏土砖在墙体材料中的比例,1992 年时超过 91%,近 20 年过去仍达 49%<sup>[18]</sup>以上,各种新型轻质墙体材料在整个墙体材料中的比例低于 1%<sup>[18]</sup>。

我国汶川大地震和加勒比岛国海地的大地震夺去了数十万人的生命,抗震性差的砖砌体混凝土预制板建筑结构房屋几乎全部倒塌是主因。同样的大地震,发生在日本和新西兰,除海啸原因外,伤亡人数极少,与日本和新西兰等国家高标准保障住宅建设质量,大量使用新型抗震缓冲建筑墙体材料有关。

利用小径竹液化发泡制备的新型墙体材料,具有高强、抗震缓冲、阻燃等性能特点,推广应用到广大农村城镇住房建设领域,将开创竹材新型墙体材料产业的新格局,是竹材转化利用的社会价值的体现。

## 2.2 研发历程

### 2.2.1 研发方向的确立

1987 年,浙江省林业厅确立将竹材工业作为林业工业重点发展的目标。笔者曾组织有关专家协助浙江省龙游压板厂制定了全国第一部竹材工业的企业标准,并于 1988 年申请制定国家林业行业标准。在原第二汽车制造厂的大力协助下,完成了全国首部两项竹材工业化产品的林业行业标准(LY/T1072—1992《竹篾积成胶合板技术条件》)和 LY/T 1073—1992《竹篾积成胶合板物理力学性能测试方法》的制定,并成功地推动竹篾积成胶合板产品获得铁道部的认可,被青岛四方车辆厂、南京浦镇车辆厂等用作货车专用垫板,其强度、韧性及抗冲击性能均超过了钢板和其他工程塑料。随着竹材高档装饰贴面板和家具用板等技术改造项目的实施,推动了浙江省竹材工业的快速发展。在参与多项省级竹材新产品研发工作的基础上,确立了竹材高附加值加工的新方向。

以“人工林木材表面改性技术研究”林业科研项目为平台,通过研究竹材分子结构中极性基团取代改性机理,成功研制了自粘合的竹集成材板方材、竹单板装饰材等材料。这些新型材料不仅保留竹材的自

然外观,还具有非极性材料的特性。特别是非极性改性竹屑作为中纤板增强材料,既提升板材力学性能,又降低生产成本,是竹材转化利用的重大创新。

通过生物质材料液化机理、树脂化工艺和液化产物制备发泡材料技术的研究,开发的花生壳液化及其胶黏剂制备、秸秆液化发泡材料制备等技术,为本项目的研究奠定坚实的基础。

经过系统归纳浙江省竹材工业发展历程,评估竹材科技开发成果的先进与不足,总结竹材传统物理加工、传统化学利用、竹材非极性化改造及转化利用等技术特点,笔者研发团队锁定研究方向。由于生物材料的基本成分是木质素、纤维素和半纤维素,可以根据其特性合理转化,成为能够替代石化原料的活性物质,制备生物质能和生物质新材料。因此,确立了利用小径竹、杂竹及竹材加工废料等低值生物质材料,通过液化树脂化,制备新型墙体材料的研究方向。

围绕小径竹和竹加工剩余物等生物质材料的化学转化、制备生物质新材料的核心,研究大分子肢解、分子重组和催化降解技术,使小径竹和竹材加工剩余物转化,成为能够替代石化原料、具有高反应活性的小分子;进而通过再聚合,形成具有较高内结合强度的热固性树脂,并在特定发泡条件下,制成不同性能的发泡材料,探索该发泡材料用于生产复合轻质高强度工程材料、保温材料 and 包装缓冲材料的技术。

### 2.2.2 研究内容的创新

1) 通过分析毛竹加工剩余物和小径竹的化学成分与组成结构,探究液化催化反应机理、催化剂合成技术、助溶剂种类、液固比、液化温度与时间等因素,对液化效果以及液化产物化学结构的影响规律,优化液化反应工艺。

2) 研究液化产物的树脂化工艺以及阻燃树脂的制备工艺,研究改性剂与阻燃剂的品种与用量、反应液 pH 值、树脂化反应温度与时间,对树脂性能的影响规律,探讨液化产物树脂化反应动力学和机理。

3) 探究发泡剂与发泡工艺,包括发泡剂的配方、填料类型、发泡方法与工艺参数等,对发泡材料的空隙结构、均匀性与密度的影响规律,优化发泡工艺。

4) 系统评价竹材液化发泡材料的隔声、保温、缓冲、阻燃、回收再利用以及降解等性能,为开发轻质墙体材料、保温材料和包装缓冲材料提供依据。

5) 应用小径竹液化发泡材料与木单板、竹材或玻璃纤维复合,制备阻燃型轻质高强度墙体工程材料。确定以木单板、竹材或玻璃纤维为表层,以小径竹与竹材加工剩余物液化发泡材料为芯层的复合板,作为轻质高强度工程材料的最佳结构和工艺,并研究设计制备小径竹液化发泡材料的示范生产线。

### 3 竹材液化制备新墙体材料的性能特点及效益分析

#### 3.1 性能特点

通过合成催化剂、液化降解和分子重构等技术,使各类小径竹材,转化成为高反应活性的小分子材料,可替代高成本的石化原料,制备类似于酚醛树脂和聚氨酯的阻燃型发泡树脂,其阻燃性能、保温性能均优于聚氨酯发泡树脂。

发泡材料主要技术性能指标:表观密度:0.04~0.08 g/cm<sup>3</sup>;抗压强度:0.2~0.5 MPa;吸水率:0.15~0.2 kg/m<sup>3</sup>;热导率:0.025~0.035 W/(m·K);阻燃性能:难燃级。

墙体材料主要技术性能指标:体积密度:0.10~0.15 g/cm<sup>3</sup>;表面硬度:45~55 MPa;抗压强度:3.0~5.0 MPa;抗弯载荷:1 500~2 500 N;空气隔声量:35~50 dB;阻燃性能:难燃级;平均吸声系数(125~4 000 Hz):0.35~0.70。

#### 3.2 效益分析

项目设计的小规模示范线年生产能力100 t,按发泡材料表观密度0.10~0.15 g/cm<sup>3</sup>的低要求组织生产,试验阶段每t产品的生产成本为5 610元。其构成为:

原料(小径竹及竹屑)230元、辅助材料(合成催化液剂、发泡剂、表面活性剂等)4 300元、表面复合材料(玻璃纤维)600元、水电费230元、人工费120元、设备折旧费130元。

若将生产线扩大到1万t/年的正常生产规模,使用连续式模铸设备,在满足各项技术性能的基础上,表观密度降低至0.04~0.08 g/cm<sup>3</sup>,生产成本可降到4 200元/t以下,比聚氨酯塑料泡沫材料生产成本低40%左右。在排除管理、财务、销售和税收等各项费用后,利润率仍高于20%。

项目的研究成功,将使浙江省12.95万hm<sup>2</sup>的杂竹林,年产25.29万t的小径竹,得到全面的开发

和工业化利用。对林业、林农、竹区财政均有重大的现实意义。

设计制备小径竹液化发泡材料的中试示范生产线,对促进竹材行业步入新的化学利用时代,起显著的技术示范推动作用,并可培养专业的科研队伍,为竹材化学利用产业的发展,提供有力的技术支撑。

### 4 结语

生物质材料液化发泡制备生物质新材料,是自主创新核心技术,突破了传统高温高压液化技术难于产业化的难题,探索出利用小径竹液化发泡新材料,生产复合轻质高强度墙体工程材料、保温材料和包装缓冲材料等新材料的产业化路径。

该方式对提升我国农林生物质资源的综合利用技术水平,促进生态农村建设和农村经济发展,均具有重要意义。

### 参考文献:

- [1] 于文吉.我国高性能竹基纤维复合材料的研发进展[J].木材工业,2011,25(1):6-8,29.
- [2] 罗辉,蒋新元,李湘洲,等.竹材加工剩余物制备竹炭研究进展[J].环境科学与管理,2008,33(12):156-160.
- [3] 余梅芳,胡晓斌,王康成,等.KOH活化制备高比表面积竹活性炭研究[J].浙江林业科技,2006,26(3):17-20.
- [4] 江家伍,王传贵,沈亮亮.毛竹材密实化表面性能研究[J].安徽农学通报,2008,14(12):79-81.
- [5] 孙照斌.热压干燥对竹材密度和强度的影响[J].木材加工机械,2006(2):18-20.
- [6] 程秀才,张晓冬,张齐生,等.浸渍塑化竹材弯曲性能的研究[J].竹子研究汇刊,2008,27(4):41-43,57.
- [7] 孙金余,王溪溪,许磊,等.竹纤维苯甲基化的改性研究[J].生物质化学工程,2007,41(4):35-38.
- [8] 郑丹丹,刘玉环,林向阳,等.竹废料开发利用探讨[J].福建林业科技,2005,32(2):153-157.
- [9] 孙丰文,李小科.竹材苯酚液化及胶黏剂制备工艺[J].林产化学与工业,2007,27(6):65-70.
- [10] 张建辉,赵广杰.竹材液化物碳纤维原丝优化制备工艺[J].林产工业,2010,37(3):49-52.
- [11] 彭锦星,邵千钧,陈丰农,等.基于超临界乙醇的竹子与聚乙烯共液化研究[J].太阳能学报,2009,30(8):1139-1144.
- [12] 浙江省林业厅.浙江省森林资源状况及其功能价值[N].浙江日报,2011-01-16(12).
- [13] 费继业.论述新型建筑材料的使用发展趋势[J].建材与装饰,2010(10):1-2.

(责任编辑 向琴)