

桉木基复合材料研究进展*

李怡欣 曹永建 马红霞 谢桂军 李兴伟 李万菊

(广东省林业科学研究院/广东省森林培育与保护利用重点实验室, 广东 广州 510520)

摘要 桉树作为我国主要的人工林树种之一, 具有品种多、生长速度快等优点, 在缓解我国木材供需矛盾上发挥了重要作用。由于桉木存在高生长应力、节疤、易变形开裂等劣势, 目前工业上主要用作纸浆、纤维板或胶合板和单板层积材的芯板, 其利用方式单一, 附加值较低。近年来研究者们以桉木与塑料、竹材等材料为原料制备复合材料, 展现出良好的尺寸稳定性、力学性能、阻燃性、抗菌性等性能, 有效地提高了桉木的利用价值, 拓宽了桉木在人造板、集装箱等领域的应用。文章分别介绍了桉木/塑料、桉木/竹、桉木/水泥、桉木/无机物4种复合材料, 并对其制备工艺、性能等方面的研究进展进行综述。

关键词 桉木基复合材料; 木塑复合; 木竹复合; 桉木利用

中图分类号: S781 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-2053 (2017) 06-0114-05

Progress on Eucalyptus-based Composite Materials

LI Yixin CAO Yongjian MA Hongxia XIE Guijun
LI Xingwei LI Wanju

(Guangdong Academy of Forestry/Guangdong Provincial Key Laboratory of Silviculture, Protection and Utilization, Guangzhou, Guangdong 510520, China)

Abstract *Eucalyptus* plays a significant role in releasing the contradiction between wood supply and demand owing to the wide variety and fast growth. However, disadvantages such as high growth stress, knots, deformation and cracks have resulted in low utilization efficiency and limited forms of utilization. In industry, eucalyptus woods are mainly used as pulp and coreplates for plywoods and laminated veneer lumbers. Recent years has seen fabrication of various composite materials based on eucalyptus woods, which greatly enhanced properties such as dimensional stability, flame retardancy, mechanical properties and antibacterial properties. The composite materials have enabled higher utilization efficiency of eucalyptus woods and opened up more possibilities of eucalyptus woods in fields of wood-based panels, containers and so on. In this review, progress on eucalyptus/plastics composites, eucalyptus/bamboo composites, eucalyptus/cement composites and eucalyptus/inorganics composites is discussed.

Key words Eucalyptus-based composite materials; eucalyptus/plastics composites; eucalyptus/bamboo composites; utilization of eucalyptus woods

桉树 (*Eucalyptus*) 具有生长速度快、品种多、干形通直、密度高、材质细等优点, 是世界上最重要的人工树种之一^[1]。我国从20世纪90年代开始大规模种植桉树, 到2017年全国桉树

* 基金项目: 广东省省级科技计划项目“珍贵树种培育创新团队建设”(2016B070701008)。

第一作者: 李怡欣(1990—), 女, 助理工程师, 主要从事木材防腐剂研究, E-mail: yixinli2016@163.com。

通信作者: 李万菊(1987—), 女, 助理研究员, 主要从事木竹材功能性改良研究, E-mail: liwanju2011@126.com。

人工林面积达到 450 万 hm^2 , 年产桉树木材超过 3 000 万 m^3 , 接近全国木材产量的 30%; 目前我国木材年消费量超过 5 亿 m^3 , 桉树产业在缓解我国木材供需矛盾、保证木材安全方面发挥了重要作用^[2]。

相较于松树、杨树、杉树等人工林树种而言, 桉木材存在高生长应力、节疤、容易变形、开裂、干燥困难等缺点, 导致其利用率低, 利用方式单一^[3]。目前我国桉树木材多应用于纸浆和人造板(胶合板、纤维板、刨花板)领域^[4-6], 附加值不高。材料的复合化是材料科学发展的重要趋势, 是新材料研究中普遍应用的方法。复合材料由多种不同性质的材料经过合理的配置而成, 可兼具其中多种材料的优良性能^[7]。多年来, 国内外研究者通过将桉树木材与其他材料复合, 在改良速生桉木材材性、提高木材强度、拓宽桉木的应用范围、提高其附加价值方面做出了努力的探索。本论文从桉木/塑料复合材料、桉木/竹复合材料、桉木/水泥复合材料、桉木/无机物复合材料 4 个方面对桉木基复合材料的研究进展进行综述。

1 桉木/塑料复合材料

木塑复合材料(wood-plastic composites, WPC)是以聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯以及它们的共聚物等热塑性塑料和木粉、植物秸秆等木质粉料为原料, 经挤压、注塑或压制成型得到的复合材料^[8]。WPC 既保持了木材的天然外观, 又有较好的尺寸稳定性, 不易开裂和变形, 具有较好的耐水性、耐候性, 可应用于建筑水泥模板、室外包装材料、复合地板基材、楼梯板等。由于其生产原料可以是废弃的塑料、木材及农作物废弃物, 并且生产过程中以各种热塑性塑料代替传统胶粘剂, 因此其应用有助于资源的回收利用, 避免了甲醛释放, 环境友好。

1.1 桉木粉/塑料复合材料

桉木粉可充分利用回收的木材、余料、木屑等被废弃的木料, 因此利用桉木粉制备木塑复合材料, 环保且价格低廉。郭艳玲等^[9]利用聚砜醚(PES)和桉木粉制备了可应用于选区激光烧结(SLS)技术的廉价材料——PES/桉木复合材料。对 SLS 原形件进行石蜡浸渗处理后, 其力学性能较渗蜡前得到改善, 抗拉强度、弯曲强度、及冲击强度分别提高了 87 倍、5.7 倍及 2.5 倍, 可满

足作为普通塑料功能件的使用要求。宋丽贤等^[10]通过混合、混炼、模压成型等步骤, 利用聚氯乙烯(PVC)树脂与预处理后的废旧桉木粉制得木塑复合材料, 并研究了木粉粒径和填量对复合材料力学性能的影响。发现当木粉粒径为 70~80 目, 木粉填量为 20% 时, 该复合材料的拉伸强度、冲击强度最佳。徐开蒙等^[11]用巨尾桉(*Eucalyptus grandis* × *E. urophylla*)等 5 种树种的木粉与聚氯乙烯(PVC)混合, 制备不同的木塑复合材料, 并分析腐朽菌对复合材料微观形貌及界面结合的影响。人工模拟加速试验结果表明, 巨尾桉/PVC 复合材料对采绒革盖菌(*Coriolus versicolor*)的耐腐性为 II 级, 对绵腐卧孔菌(*Poria vaporaria*)的耐腐性为 I 级。Ayrilmis 等^[12]将不同温度的饱和蒸汽处理的赤桉(*E. camaldulensis*)木纤维与聚丙烯(PP)粉末按 1:1(质量比)混合, 制成尺寸稳定性良好的桉/PP 木塑复合材料。随着桉木纤维热处理的温度升高、时间延长, 材料的厚度膨胀率(TS)和吸水性(WA)显著降低。当桉木纤维热处理条件为 180 °C、40 min 时, 复合材料的 28 天 TS 和 WA 分别降低 60% 和 31%。但由于半纤维素在热处理过程中发生水解, 因此该 WPC 板的抗弯强度(MOR), 弹性模量(MOE)和内结合强度均有所下降。陈继尊等^[8]将废弃印刷电路板非金属粉末(废 PCB 粉)、桉木粉填充改性聚丙烯(PP), 以制备低成本的 PP 木塑复合材料。研究分析了在不同的 PCB 粉、桉木粉配比下, 复合材料的结晶性能、维卡温度、热稳定性、熔体流动速率、阻燃性能等。结果表明当 PCB/桉木粉按 2:1(质量比)比例协同填充改性 PP 时, 复合材料的综合性能较好。

1.2 桉木单板/塑料复合材料

除了将桉木粉、木纤维和塑料熔融共混, 近年来也有研究者以桉木单板和塑料薄膜为原料, 采用人造板工艺热压—冷压方式制备桉木单板/塑料复合材料。任从容等^[13]以巨尾桉木和高密度聚乙烯(HDPE)膜为原材料, 制备三层木塑复合材料, 并优化了热压温度、热压压力、热压时间和塑料添加量等参数。在最优工艺下, 所制备的巨尾桉/PE 膜复合材料的胶合强度、静曲强度、弹性模量符合 GB/T 9846.3—2004 II 类胶合板的标准。

李雪菲等^[14]以邓恩桉(*E. dunnii*)木单板为

基材,通过聚丙烯(PP)膜进行胶粘,制备木塑复合材料,在最优工艺条件下,其耐水胶合强度满足GB/T 9846.3—2004标准中I类胶合板的要求。王丹丹等^[15]制备了邓恩桉木单板/聚氯乙烯(PVC)膜复合材料,并加入一定量的硅烷偶联剂KH550,改善了复合材料的界面相容性,提高了耐水性能和力学性能。

2 桉木/竹复合材料

我国的竹类资源十分丰富,其面积和产量均居世界首位^[16]。据国家林业局数据^[17],2013年全国大径竹产量18.77亿根,小杂竹产量956.21万t。木竹复合材料是以竹材和木材为主要原料,通过加工成相同或不同的结构单元形式,在其他一些辅助材料配合下,经过组合、胶接等相应加工工艺制成的一种复合板材^[18]。木竹复合材料比模量高、比强度大,不仅能够在很大程度上保持原材料的纹理方向,充分发挥竹木的各自优点,而且可以降低生产成本,增加速生木材附加值,可广泛应用于家具、地板等建材等行业中^[19]。开发性能优良、价格低廉的桉木/竹复合材料,更充分地利用桉木、竹材资源,是对我国匮乏的森林资源的重要补充。

余养伦等^[16]选用毛竹(*Phyllostachys heterocycla* var. *pubscense*)和尾叶桉(*E. urophylla*)为原料制备竹桉复合材料,基于毛竹竹条和桉树单板基本物理力学性能、表面润湿性能、胶合性能和板坯热传导性能等,对复合材料的重组技术的结构和工艺进行了优化。王成阳^[20]以柳桉(*E. saligna*)单板和苦竹(*Pleiolobatus amarus*)、五叶斑竹(*P. bambusoides*)、四季竹(*Oligostachyum lubricum*)等小径级竹材制备竹木复合夹芯板,分析了不同竹材、不同胶粘剂、是否用射线辐照处理等因素对竹木复合夹芯板的含水率、胶合强度、弹性模量、静曲强度、浸渍剥离等性能的影响。翟志忠等^[21]制备了两种含桉木的新型竹基复合材料,用于制备集装箱底板结构,底板的厚度、力学性能、胶合性能和浸渍剥离性能符合国标要求。以桉木、竹席、竹帘为原料制备的复合材料,其MOR纵向值、MOR横向值、MOE纵向值、MOE横向值、胶合强度分别超出国标要求值的24%、9%、2%、29%、12%,生产成本较传统组坯结构底板降低16%。以人工林杨木、马尾松(*Pinus*

massoniana)、桉木、竹帘制备的复合材料,MOR纵向值、MOR横向值、MOE纵向值、MOE横向值、胶合强度分别超出国标要求值的28%、38%、6%、48%、18%,生产成本降低了21%。该桉木/竹基复合材料有望为集装箱底板结构的创新以及降低生产成本提供技术支持。张泽前^[22]以柳桉多层胶合板为基材、碳纤维发热纸为发热单元、刨切薄竹为表层,制备竹木电热复合板,分析了胶黏剂种类、热压时间、电热纸品类、竹单板层数等工艺参数对竹木电热复合板的胶合强度、尺寸稳定性的影响。在采用最优工艺条件,即选用改性MF胶、NL-110型电热纸、2层竹单板,热压时间2.0 min/mm时,竹木电热复合板的胶合强度较试验平均值提高48%,耐热长度收缩率、耐热宽度收缩率分别较试验平均值减少16%、8%。

3 桉木/水泥复合材料

纤维水泥板,是以木纤维和水泥为主要原料,经搅拌、成型、加压和养护制成的一种复合材料。与传统的建筑材料相比,具有防潮、防腐、防火及良好的隔音、隔热等性能。其木材来源主要是采伐剩余物(如小径材、枝桠)、加工剩余物(边皮、木芯、碎单板及其他下脚料),以及回收的旧木材等。利用桉木纤维制备水泥纤维板,有利于提高桉木的利用价值,节约能源消耗,具显著的经济效益和社会效益^[23]。

Coutts等^[24]对比了阔叶材(柳桉、巨桉*E. grandis*,桉木纤维的质量分数占8%)纤维/水泥、针叶材(辐射松*P. radiata*)纤维/水泥复合材料的力学性能,发现两者的抗弯强度相近(20 MPa),而前者由于纤维较短,其断裂韧性低于后者。Semple等^[25]探究了5种西澳大利亚桉树(*E. polybractea*, *E. horistes*, *E. kochii* ssp. *plenissima*, *E. angustissima*, *E. loxophleba* ssp. *lissophloia*)用于制备桉木/水泥复合材料的可行性,发现木材会在一定程度上阻碍硅酸盐水泥的水化过程,但与水泥仍有一定的相适性。而由于桉木碎屑的颗粒尺寸和长宽比较小,所制得板材的弯曲性能,如弹性模量和静曲强度,均不如用辐射松/水泥制作的板材和商用板材。郝聪杰^[23]采用半干法制备桉木纤维/水泥板。研究结果表明:经化学处理的桉木纤维对水泥的阻凝作用较小,与水泥有较好的相适性,可直接用于制备水泥纤维板;分

析了木灰比和水灰比对板材的实际密度、静曲强度、弹性模量、24 h 吸水厚度膨胀率等性能的影响; 利用优化条件制备的桉木纤维/水泥板, 达到了《GB/T 24312—2009 水泥刨花板》优等品的要求。Garcez 等^[26]用巨桉锯末和水泥制备了轻质的桉木纤维/水泥复合材料。研究结果发现, 当水灰比不变时, 材料的密度与抗压强度和弹性模量成正比, 与木材占比成反比。加入超增塑剂有利于水泥颗粒分散和水化, 有助于改善复合材料的机械性能。

4 桉木/无机物复合材料

将无机物作为增强体, 分散到木材基体中, 可制备木材/无机复合材料。利用所填充的无机物的特性, 复合后的木材可获得良好的尺寸稳定性、力学强度、阻燃性、抗腐朽性等^[27]。有关杨木、杉木与无机物复合的研究较多, 例如杨木与 TiO₂、ZnO 复合可提高木材的抗菌性、耐候性^[28], 与硅酸盐复合可提高抗变弹性模量和阻燃效果^[29]; 杉木与硅酸铝复合可提高尺寸稳定性^[30], 与 K₂CO₃-SiO₂ 溶胶复合可提高阻燃性能^[31]。

目前关于桉木/无机物复合材料的报道较少。张钰雯^[32]以速生桉木材为主要原材料, 采用溶胶-凝胶法在木材内部生成 SiO₂, 制备桉木/SiO₂ 复合材料。当浸渍时间为 9 d 时, 木材中 SiO₂ 含量最高。得益于 SiO₂ 可支撑细胞腔、强化细胞壁、可吸收紫外线等特性, 复合材料的吸湿膨胀率可达到 0.1% 以下, 在 72 h 加速老化的实验中其耐老化性能提高了 1.9 倍, 气干材接触角达到 130° 以上。研究还表明, SiO₂ 复合的桉木生材的主要物理力学性能优于气干材。

5 总结

桉树是我国主要的速生树种之一, 改善桉木性能、拓宽桉木利用范围, 对生态文明建设和经济发展具有重要的现实意义, 是顺应国家供给侧结构性改革的必要之举。材料复合是一种可行的路径, 它使得来源丰富、价格低廉的桉木与塑料、竹材、水泥等材料各自扬长避短, 提升了桉木的利用价值, 使桉木在实际生产和生活中能够发挥更大作用, 是值得研究者们继续探索的领域。

参考文献

- [1] 陈李花, 曾炳山, 吕成群, 等. 中国桉树人工林可持续经营的问题与对策[J]. 广东林业科技, 2009, 25(2): 78-83.
- [2] 彭科峰. 桉树产业年产木材量超3000万立方米[EB/OL]. (2017-9-20) <http://www.caf.ac.cn/news/xwzx/201709/2017-09-20-13-51.html>.
- [3] 曹永建, 李兴伟, 王剑菁, 等. 高温干燥处理对桉树木材抗干缩性能的影响研究[J]. 广东林业科技, 2015, 31(2): 78-83.
- [4] 吴盛富. 桉树生产单板型人造板[J]. 人造板通讯, 2001(11): 23-24.
- [5] 邓拥军, 房桂干, 韩善明, 等. 不同桉木化学机械法制浆性能的研究[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(1): 63-69.
- [6] 吴章康, 张宏健, 黄素涌, 等. 桉树中密度纤维板性能研究[J]. 云南林业科技, 2001, 1(1): 58-60.
- [7] 查朝生. 安徽省竹木复合材料的开发与利用[J]. 世界竹藤通讯, 2008, 6(2): 39-42.
- [8] 陈继尊. 废PCB粉改性聚丙烯复合材料结构与性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [9] 郭艳玲, 姜凯译, 辛宗生, 等. 木粉/PES复合粉末选择性激光烧结成形及后处理技术研究[J]. 电加工与模具, 2011(6): 29-32.
- [10] 宋丽贤, 张平, 姚妮娜, 等. 木粉粒径和填量对木塑复合材料力学性能影响研究[J]. 功能材料, 2013, 17(44): 2451-2454.
- [11] 徐开蒙, 冯静, 施庆珊, 等. 不同树种木粉/PVC复合材料天然耐腐蚀性对比研究[J]. 林产工业, 2016, 43(2): 13-17.
- [12] AYRILIMIS N, JARUSOMBUTI S, FUEANGVIVAT V, et al. Effect of thermal-treatment of wood fibres on properties of flat-pressed wood plastic composites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(5): 818-822.
- [13] 任从容, 韦文榜, 李雪菲, 等. 巨尾桉/聚乙烯膜制备复合材料工艺研究[J]. 木材加工机械, 2014(5): 29-32; 47.
- [14] 李雪菲, 任从容, 韦文榜, 等. 桉木单板/聚丙烯膜复合材料的制备工艺及力学性能[J]. 东北林业大学学报, 2015, 43(2): 87-90.
- [15] 王丹丹, 曹阳, 王翠翠, 等. 硅烷偶联剂对桉木单板-聚氯乙烯膜复合材料性能的影响[J]. 北京林业大学学报, 2016, 38(2): 120-123.
- [16] 余养伦. 竹桉复合材料优化重组技术的研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2007.
- [17] 国家林业局. 中国林业统计年鉴2013[M]. 北京: 中国林业出版社, 2014.
- [18] 张建, 汪奎宏, 李琴, 等. 竹木复合利用的发展现状与建议[J]. 林产工业, 2006, 33(5): 12-15; 24.
- [19] 陈卫民, 李新功, 吴义强, 等. 天然钙镁矿物质粉填充竹

- 木复合材料热裂解性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2): 594-600.
- [20] 王成阳. 竹材夹芯板制造工艺的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2011.
- [21] 翟志忠, 陈玉和, 赵斌, 等. 新型结构竹木复合集装箱底板的生产技术[J]. 木材工业, 2011 25(5): 44-46.
- [22] 张泽前. 竹木电热复合板的湿热老化研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2015.
- [23] 郝聪杰. 半干法水泥纤维板的生产工艺与性能研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2011.
- [24] COUTTS R, MICHELL A J. Wood pulp fiber-cement composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, 37: 829-844.
- [25] SEMPLE K E, CUNNINGHAM R B, EVANS P D. The suitability of five Western Australian mallee eucalypt species for wood-cement composites [J]. *Industrial Crops and Products*, 2002, 16(2): 89-100.
- [26] GARCEZ M, GARCEZ E, MACHADO A, et al. Assessment of mix proportions for developing lightweight cementitious composites with wood wastes [J]. *Revista Árvore*, 2017, 41(1): 1-9.
- [27] 刘波, 张双保, 曹永建, 等. 木材—无机质复合材料的制备方法及其改性[J]. 木材加工机械, 2005, 16(4): 37-40.
- [28] 高鹤, 梁大鑫, 李坚, 等. 纳米TiO₂-ZnO二元负载木材的制备及性质[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(6): 1075-1081.
- [29] 陈志林, 王群, 左铁镛, 等. 无机质复合木材的复合工艺与性能[J]. 复合材料学报, 2003, 20(4): 128-132.
- [30] 陈泽君, 范友华, 胡伟. 杉木改性复合木材的制备及性能研究[J]. 湖南林业科技, 2008, 35(2): 12-14.
- [31] 叶箐箐, 赖俊英, 钱晓倩, 等. 碳酸钾与硅溶胶复合对木材阻燃改性研究[J]. 新型建筑材料, 2011, 38(9): 24-27.
- [32] 张钰雯. 速生桉木材材性改良的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.