



木塑复合材制造技术及复合机理

MUSU FUHECAI ZHIZAO JISHU JI FUHE JILI

杨文斌 李 坚 著
刘一星 审

东北林业大学出版社

木塑复合材制造技术及 复 合 机 理

杨文斌 李 坚 著
刘一星 审

东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

木塑复合材料制造技术及复合机理/杨文斌, 李坚著. —哈尔滨: 东北林业大学出版社, 2005.12

ISBN 7-81076-796-8

I. 木… II. ①杨… ②李… III. 木材: 复合材料—研究
IV. ①S781 ②TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 007011 号

责任编辑: 任丹婷

封面设计: 彭 宇



NEFUP

木塑复合材料制造技术及复合机理

Musufuhecai Zhizao Jishu Ji Fuhe Jili

杨文斌 李 坚 著

刘一星 审

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

黑龙江省教育厅印刷厂印装

开本 850 × 1168 1/32 印张 8.125 字数 202 千字

2005 年 12 月第 1 版 2005 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—1 000 册

ISBN 7-81076-796-8

S·435 定价: 25.00 元



主要作者简介

杨文斌，1966年8月出生；1989年7月毕业于原福建林学院木材加工专业，并获工学学士学位；2000年6月毕业于南京林业大学木材工业学院木材科学与技术专业，获博士学位；2000年10月~2002年12月期间在东北林业大学林业工程博士后流动站工作，现为福建农林大学材料工程学院副教授。

从1989年至今一直从事木材加工的教学、科研、科技服务推广等工作。在此期间，主持并完成福建省教委课题两项，分别参加过南京林业大学主持的林业部“九五”攻关项目，福建省科委、福建省计委、福建省教委、福建省林业厅等部门立项的课题研究，以及东北林业大学主持的国家引进项目（“948”项目）《木塑复合材注塑成型技术》及国家863项目《木材—合成高聚物复合材料制造技术》之子课题“木材—合成高聚物复合材料挤出成型技术”的课题研究。现主持国家自然科学基金、福建省自然科学基金、福建省教委重点项目及东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室研究项目各一项，并作为主要参加者正在进行福建省科技厅和福建省发改委下达的关于木塑复合材方向重点课题的研究，任职以来在国内外主要核心刊物上发表论文30余篇。

前 言

随着经济的发展和人口的增加,全球对木材的需求量在不断地增长,天然林原木资源已濒于枯竭,同时,由于木材资源品质的下降、越来越高的木材价格,使得林产品工业越来越迫切地感到需要寻找木材的替代品。

木塑复合技术是近几年来在国内发展较快的一种实用新型技术,国家和各省的科技管理部门都非常重视该项目的研究和开发,2001年国家科技部下达了关于木塑复合技术的“863”及“948”研究课题,2004年9月国家发展和改革委员会高技术产业司下达的“国家重大技术装备研制和重大产业技术开发专项”研究中也把“木塑复合材料”的研发作为其资助的方向之一。

木塑复合材料具有比单一的木质材料或塑料产品更理想的性质。利用木材碎料和废弃塑料进行复合,不仅可以减缓废弃木材和塑料对城市环境的潜在污染问题,也适应了现代材料复合化发展的规律。研究和完善木材与塑料在再生的复合材料中的相融性、探讨利用木质碎料和废弃塑料制造复合材料的可行性及可循环利用性显得尤为重要。有关专家指出,21世纪木材产品的优先发展领域之一就是生产高附加值的、适应不同用途需要的木塑复合材料。本书阐述了固体材料的界面特性、木塑复合材的制造工艺及复合原理,可供相关专业的研究生阅读和生产企业的技术、管理人员学习参考。

限于作者水平,书中疏漏和不足之处在所难免,恳请广大读者不吝指正。

作者

2005年9月

目 录

1 绪 论	(1)
1.1 复合材料概述.....	(1)
1.2 复合材料特点.....	(5)
1.3 研究再生木塑复合材料的背景和意义.....	(7)
1.4 木塑复合材料的分类及国内外研究简况.....	(11)
1.5 再生木塑复合材料的应用前景.....	(17)
2 木塑复合材料的界面	(25)
2.1 材料表界面的定义.....	(26)
2.2 固体表面.....	(30)
2.3 固体表面的自由能.....	(35)
2.4 复合材料界面力学性能的特征.....	(36)
2.5 复合材料界面理论.....	(41)
2.6 木质材料的界面特性与表面分析.....	(52)
2.7 木材的塑料化.....	(84)
2.8 塑料表面改性.....	(91)
3 试验材料与研究方法	(97)
3.1 试验材料及仪器设备.....	(97)
3.2 塑料简介.....	(99)
3.3 异氰酸酯树脂简介.....	(112)
3.4 酚醛树脂简介.....	(117)
3.5 主要研究方法.....	(121)
4 木塑复合材料的润湿性	(128)
4.1 润湿性.....	(128)
4.2 接触角.....	(130)

4.3	固体表面液体流展和渗透随时间的变化率	(134)
4.4	表面自由能	(135)
4.5	木塑复合材料表面润湿性研究	(139)
4.6	四种材料及其复合材表面润湿性的对比	(152)
4.7	本章小结	(153)
5	木塑复合板制造工艺及其性能研究	(154)
5.1	前言	(154)
5.2	木材与回收聚苯乙烯的复合	(157)
5.3	再生聚丙烯与木刨花复合材料主要性能分析 ..	(190)
6	木塑复合材料的复合机理	(197)
6.1	偶联剂在复合材中作用机理的红外光谱分析 ..	(198)
6.2	木塑复合材料界面力学性能的特征	(203)
6.3	界面结合的 DSC 分析	(215)
6.4	界面结合的 DMA 分析	(218)
7	木塑制品的加工技术及相关专利	(233)
7.1	木塑制品的加工技术	(233)
7.2	国内一些木塑复合材料及其制品的专利	(243)
	参考文献	(247)

1 绪 论

1.1 复合材料概述

材料是人类赖以生存和发展的物质基础，是人类进步的里程碑，是多数发明创造的先导。材料的发展是人类文明进步的一种标志，是直接衡量一个国家的科学技术和经济发展的重要因素之一。在人类发展史上，每一项重大新技术的出现，无不与新材料的获得与应用有关，而一种新材料的出现常常会引起相应的生产工艺和生产方式的变革。因此，世界各工业发达国家都把新材料的研究与开发放在十分重要的地位。

当今是多种材料并存的时代，也是新材料迅速发展时期，而复合材料是新材料发展的重点，这主要是因为复合材料可以取各类天然材料之长，补各类天然材料之短，从而通过不同材料的复合可以达到提高材料综合性能、节约资源的目的。事实上，天然材料，包括各种生物体构造，无不以复合的形式存在，因而不同材料的复合是顺乎自然、结构合理的一种形式。复合材料是多学科交叉、互相渗透的产物，特别是不同材料复合后的界面，是当前研究的重点。复合材料主要是以一种材料为基体（如树脂、陶瓷、金属等），加入另一种称之为增强材料的纤维、晶须、颗粒等复合成的一种整体结构物，这种结构物品类繁多，应用很广。复合材料在现代技术中，含有更为广泛的意义，它们以微观或宏观的形式构成的不同化学性质或不同结构的物体，都属于复合材料的内容。复合材料是人类进步与发展的里程碑，21 世纪就是

一个复合材料的时代。

就材料而言，不论是金属、无机非金属或高分子物，都有其优缺点，有些强而脆，有些弱而韧。为了改变材料单一的发展方向，打破材料之间的界限，就形成了一门以化学、物理学为基础的跨行业的综合性学科——复合材料学。同时这也是一门多学科相互渗透的应用科学技术。

复合材料和常规材料有着完全不同的特点。复合材料是一种多相的材料，主要包括基体相和增强相。这种相的细节非常复杂，而且通常随着加工过程而变化。

复合材料的设计自由度大，可以成为高性能的结构材料、可以成为性能优越的功能材料，也可以成为结构、功能一体化的构件。复合材料是材料科学与材料工程相结合的产物，把材料组成、结构、制造工艺、性能及在使用过程中的表现诸因素进行优化，按需要进行设计，采用新工艺或新技术，制造出性能优异的复合材料。

当前不同复合材料处于不同发展阶段，有的已经非常成熟，得到了广泛应用，如玻璃钢和树脂基复合材料；有的正处于开发阶段，由于其工艺性能与价格等因素，只有在某些结构件的关键部位得到一定程度的应用，如金属基复合材料；而更多的复合材料品种尚处于研究阶段，有不少科学技术问题还有待解决，如陶瓷基复合材料、功能复合材料以及木塑复合材料等。因此，复合材料的研究与开发是一个广阔领域。

随着现代科学技术的迅猛发展，不仅对材料性能的要求越来越高，而且各种不同的要求之间有些甚至是相互矛盾的。在这种情况下，任何一种单一的材料都难以同时满足需要，于是，各种高性能复合材料便应运而生。

所谓“复合”即含有多元多相组合之义。简单地说，复合材料就是两种或两种以上不同性能、不同形态的组分材料通过复合

手段组合而成的一种多相材料。从复合材料的组成与结构分析,其中有一相是连续的称为基体相,另一相是分散的、被基体包容的称为增强相。增强相与基体相之间有一个交界面称为复合材料界面,复合材料的各个相在界面上可以物理地分开。通过在微观结构层次上的深入研究,发现复合材料界面附近的增强相和基体相由于在复合时复杂的物理和化学原因,而变得具有不同于基体相又不同于增强相组分本体的复杂结构,同时发现这一结构和形态会对复合材料的宏观性能产生影响,所以界面附近这一结构与性能发生变化的微区也可作为复合材料的一个相,称为界面相。因此确切地说,复合材料是由基体相、增强相和界面相组成的。

广义上,由两种或两种以上不同性质或不同组织构成的材料都可称为复合材料。然而,从工程概念上,将复合材料的范围划得比较窄,是指以人工方式将一种或多种性质不同又可性能互补的材料复合起来做成的新材料,它具有比该复合材料中任何单一材料更优越的综合性能。在这种新材料中,所有组成个体之间互相渗透、互相依赖,处于不可分割的状态,各自发挥自身的作用,而且达到性能互补和取长补短的目的。

复合材料与每个人都息息相关,人的躯体是由骨骼与肌肉两种性质完全不同的“材料”组成的,这可以说是一种巧夺天工的“复合材料”;大自然中的“复合材料”不胜枚举,又比如,由木质素与纤维素组合而成的木材、竹材以及各种农作物秆、茎、壳等均是一种完美的复合材料,它们之所以在数千年的历史演变中得以保存,完全是生物进化过程中最佳选择的结果。复合材料(Composite Materials)这一词的使用,尤其是它成为引起人们注目的材料,虽然是在第二次世界大战后开始的,但“复合”的思想却可以追溯到很久很久以前。可以说,自古以来人类就不仅会使用天然的材料(如木材、竹等),而且还会用简易的方法制造复合材料。如在脆弱的材料中掺加少量纤维状添加剂以提高其强度

和韧性等。追根溯源，复合材料的故乡应该在中国，敦煌壁画里的泥胎、宫殿建筑里原木表面的披麻覆漆、享誉海内外的福建脱胎漆器，乃至民间建筑里的稻草掺入泥水中做成的泥坯，按现在的看法都属复合材料。现在我们身边常见的以砂、砾石为廉价骨料，以水和水泥固结的混凝土，则是土木、建筑领域不可缺少的材料，它大约在 100 年以前就开始使用了。5 000 年前中东地区的先人，就已经知道用芦苇为增强材料并以沥青作为基体的复合材料来造船。我国在吴越春秋时代就懂得了制作金属基复合材料，其中的代表作是越王剑。此剑虽埋在地下已有几千年，到出土时仍然光亮锋利，寒光夺目。说明此剑在铸造时所用材料有很强韧和优异的耐腐蚀性。可以说，复合材料的发展经历了古代—近代—现代的过程，它对人类社会生活和科技进步起着重要作用。

在近代，复合材料的发展始于 20 世纪 40 年代，于 20 世纪 50 年代开始得到了迅速发展。在 20 世纪后期的大半个世纪，复合材料作为一种新材料，无论在品种开发上还是在广泛应用上，其发展都是非常迅速的。我国从 1958 年开始发展复合材料，40 多年来我国复合材料的发展也是非常迅速的，在日益深化的实践中，复合材料自身也已经形成完整的科学体系。但就我国目前实际情况来看，与国外相比最明显的差距是在国民经济各部门中的广泛应用还远远不够。

当然，真正现代意义上的复合材料是在第二次世界大战中出现的。当时在“比铝轻、比钢强”这一宣传口号下，玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂，即所谓的玻璃纤维增强塑料，被美国空军用于制造飞机的构件，并在 1950~1951 年传入日本，随后便开始了复合材料在民用领域的开发利用。最近几十年来，复合材料的地位越来越重要，以至有人预言：“公元 2000 年以后，复合材料将比单一材料占有优先的位置。”

1.2 复合材料特点

复合材料与传统材料相比有下述特点：

(1) 可设计性。复合材料与传统材料相比的显著特点是它具有可设计性。材料设计是最近 20 年才提出的新概念，复合材料的性能可设计性是材料科学进展的一大成果，复合材料的力学、机械及热、声、光、电、防腐、抗老化等物理、化学性能都可按制件的使用要求和环境条件要求，通过组分材料的选择和匹配以及界面控制等材料设计手段，最大限度地达到预期目的，以满足工程设备的使用性能。

(2) 材料与结构的同一性。复合材料尤其是纤维增强复合材料，与其说是材料倒不如说是结构更为恰当。传统材料的构件成型是经过对材料的再加工，在加工过程中材料不发生组分和化学的变化，而复合材料构件与材料是同时形成的，它由组成复合材料的组分材料在复合成材料的同时也就形成了构件，一般不再由“复合材料”加工成复合材料构件。由于复合材料的这一特点，因而其结构的整体性好，可大幅度地减少零部件和连接件数量，从而缩短加工周期，降低成本，提高构件的可靠性。

(3) 发挥复合效应的优越性。复合材料是由各组分材料经过复合工艺形成的，但它并不是几种材料简单的混合，而是按复合效应形成新的性能，这种复合效应是复合材料仅有的。

(4) 材料性能对复合工艺的依赖性。复合材料结构在形成的过程中有组分材料的物理和化学的变化，过程非常复杂，因此构件的性能对工艺方法、工艺参数、工艺过程等依赖性较大，同时也由于在成型过程中很难准确地控制工艺参数，所以一般来说复合材料构件的性能分散性也是较大的。

(5) 材料在加工过程中不发生组分间的化学变化，构件与材

料是同时形成的产品（或结构物）。这一特点，使材料结构整体性好，可以大大地节省零部件和复杂性连接件的数量，从而缩短加工周期，降低了成本，提高了构件的可靠性。

（6）用复合材料制成的产品或构件，在长期交变荷载条件下工作，其疲劳强度极限要高于金属材料，通常金属材料的疲劳强度极限是其拉伸强度的 30% ~ 50%，而碳纤维增强聚合物基复合材料的疲劳极限为其拉伸强度的 70% ~ 80%。因此复合材料具有较长的使用寿命和较大的破坏安全性，如图 1-1 所示（黄丽，2001）。

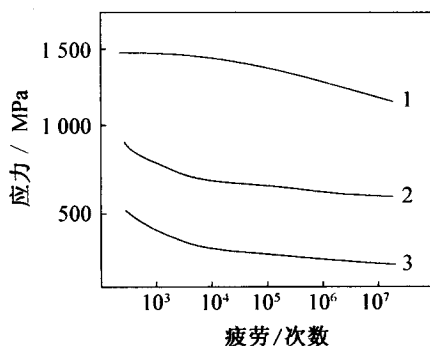


图 1-1 几种材料的疲劳曲线

1. 碳纤维复合材料；2. 玻璃纤维复合材料；3. 铝合金

（7）复合材料产品发生破坏时，不会像金属或陶瓷等传统材料那样发生突然破坏，而是经历基体损伤、开裂、界面脱胶，部分纤维首先断裂，其他纤维仍承受一定荷载，从而延缓突然发生灾难性的破坏或者在产品的局部发生破坏而不致造成大面积碎片爆破现象，如高压气瓶的破坏特征。

1.3 研究再生木塑复合材料的背景和意义

随着经济的发展和人口的增加,全球对木材的需求在不断地增长。以价廉、量大的天然原木作为原料的时代已经过去了,必须愈来愈多的依靠其他途径来解决工业用材的需求,不断地开发新产品、新工艺。开发的主要方向就是提高原料的利用效率,扩大原料的利用范围。当今社会面临着快速变化的经济和环境需求,使得要“以更少的代价生产更多的产品”的林产品工业面对越来越多的压力。在实践方面,这意味着林产品工业必须提高木材资源的使用效率和出材率,使逐渐减少的林地生产出更多的木材,同时在竞争强烈的国际市场中使用环境友好的生产工艺和技术。此外,由于木材资源质量的下降、越来越高的木材价格以及世界对林产品需求量的增长,使得林产品工业越来越迫切地感到需要寻找木材的替代品。

由于世界人口及废弃物的增加,固体废弃物的处理已经成为世界范围的难题。据美国环保署(EPA)估计,美国在1986年全年所产生的城市固体废弃物(MSW)就超过16亿t,同时以每年略超过1%的速度递增。据分析,废弃物中42%是木材资源或其他纤维素材料,如纸、纸板、织物和木材及6%的塑料。如果以重量计,则纸板、木材和塑料在1988年分别为0.718亿t、0.065亿t、0.144亿t(总量1.79亿t)。美国到1997年为止,每年用于处理废弃物的资金超过1200亿美元。在最近的15年内,我国城市生活垃圾量以每年8%的速度增长,北京和上海更以每年10%的速度增长。1993年全国500多个城市中的生活垃圾量达到8700多万t,处理费用高达40多亿元。1994年北京市城市生活垃圾搬运量达476万t,而其中的各种废弃木质材料约占4%,上海市每年随着居民的拆迁,有大量的废旧家具无法处理,

成为潜在的污染源。可以预见,废弃木质材料作为城市生活垃圾中的一部分在我国一些大、中型城市中将会成为一个棘手的问题。城市垃圾的构成主要受地理条件、生活习惯、居民生活水平和民用燃料结构的影响。我国的城市垃圾在产量上迅速增加的同时,垃圾构成也发生了很大的变化,表现为有机物增加,可燃物增多,可利用价值增大。

由表 1-1 可见,影响城市垃圾组分的一个重要因素是燃料消费结构。中国是以煤为主要燃料的国家,一次能源的 75% 是煤炭。煤炭不仅广泛应用于工业生产,同时也是家庭燃料的重要组成部分,大部分家庭做饭、取暖均以煤炭为主要燃料,造成城市垃圾中含有大量的煤炭,垃圾有机物含量较少。

但是,近年来随着城市集中供热和煤气化的普及,民用燃料的结构发生了重大变化,同时也带来了城市垃圾组分的变化。

表 1-1 不同城市(燃煤区)垃圾成分

地区	城市	有机组分/%	无机组分/%	废 品 1%					
				纸类	金属	塑料	玻璃	布类	小计
南方	南宁	17.02	78.6	1.61	0.64	1.09	0.43	0.61	4.38
	南京	26.28	68.2	3.18	0.34	0.47	0.72	0.81	5.52
	上海	31.96	60.7	2	2.7	1.35	1.06	0.23	7.34
	重庆	16.8	79.54	0.75	0.94	0.68	0.84	0.42	3.66
北方	太原	10.86	86.38	1.57	0.3	0.17	0.21	0.51	2.76
	吉林	4.8	93.7						2.1
	天津	22.26	69.52						9.12
	沈阳	37.97	60.79	0.35	0.17	0.09	0.24	0.21	1.06
	哈尔滨	30.68	66.02	1.7	0.5	0.24	0.49	0.72	3.15

表 1-2 不同城市(燃气区)垃圾成分

地区	城市	有机组分/%	无机组分/%	废 品 1%					
				纸类	金属	塑料	玻璃	布类	小计
南方	南宁	46.01	45.76	2.77	1.06	1.22	2.36	0.82	8.23
	南京	64.77	18.33	9.61	1.93	1.49	1.89	1.98	16.9
	上海	80.3	7.54	3.47	2	1.86	1.74	3.09	12.16
	重庆	63.91	19.91	2.9	1.19	2.12	1.95	2.01	10.18
北方	太原	83.22	4.12	6.97	1.13	1.6	1.37	1.59	12.66
	吉林	62.04	27.26						10.7
	天津	78.98	5.88						15.14
	沈阳	86.94	9.34	1.91	0.41	0.27	0.71	0.42	3.72
	哈尔滨	63.92	20.22	11.04	0.66	1.73	2.07	0.36	15.86

对比表 1-1 和表 1-2 可知, 燃煤地区垃圾中的无机成分明显高于燃气区, 而燃气区垃圾中的有机组分和可回收废品的比例明显高于燃煤区, 变化最大的组分就是垃圾中的煤灰量。另一方面, 燃煤区居民的水平往往也低于燃气区的。在燃气区, 由于垃圾中的煤灰量的减少, 其余成为主要组分, 因此, 垃圾的含水量相对增加。

固体废弃物的处置与资源化研究被列为 1995 年国家自然科学基金项目指南中“材料与工程学部”资助及鼓励研究领域。城市垃圾的再资源化及有机废弃物的降解与再生利用也被“材料与工程学部”列为国家自然科学基金“九五”优先资助领域。

然而, 传统的处理城市废弃物的方法不再满足当前环境的需求。在美国, 只有 10% 的城市废弃物得以回收, 余下的进行填埋或焚烧。这种被动的方法不仅浪费大量的资源, 而且还造成空气、土壤污染及其他方面的环境危害。

除此之外,大量的工业固体废弃物也需要进行回收利用。Youngquist 指出,大量被烧掉或用其他方法处理的木框架、锯屑、刨花、木片、废木料,其他的以废物形式存在的生物质材料如森林间伐材、纸浆厂剩余物、被处理的木材和其他工业资源等都是生产高附加值产品的潜在资源。Liang - BH 也指出,在大多数所使用的塑料中,聚苯乙烯(EPS)广泛地应用于包装、容器等用具及其他许多可处理的产品中,而这些产品最终均被遗弃在垃圾掩埋场。1995 年我国塑料消费量达 1 100 万 t,1996 年全国塑料制品总产量达 1 574 万 t,1997 年已达 1 630 万 t 以上,年消耗量还在以每年 14% 的速度增加。据不完全统计,我国 1995 年各种塑料包装制品的产量为 202.55 万 t,占包装总产量的 12.1%。塑料包装基材是我国近几年来塑料包装行业的发展重点,平均每年增长率为 14.17%。1996 年塑料包装材料的产量为 243 万 t,其中发泡塑料 150 万 t,用于发泡塑料餐具 5 万 t,塑料容器 211 万 t,塑料薄膜为 241 万 t。只有约 95 万 t (不包括民间收集量)的塑料包装容器被回收利用,其余大多数都进入城市垃圾中。我国每年直接用于工业缓冲减震包装的聚苯乙烯材料的需求量约 1 000 多万 m^3 ,这无疑是个触目惊心的数字。由于 EPS 泡沫衬垫多为一次性使用,消费者买回商品后,泡沫衬垫无法处理,只好丢弃到垃圾箱或马路边。大量的废弃物是“白色污染”的主要源头之一。它们正引起人们的极大关注,漠视其存在或进行不恰当的处理,将会造成一些严重的危害,例如(internet 资料):

(1) 环境中的废弃塑料不易腐烂,堆放造成垃圾场增多,污染点增加。

(2) 虽然焚烧塑料垃圾可以获得一些能量,但会产生大量的二氧化碳,还会产生氯化氢、二恶英等有害物质,处理不当会给环境造成二次污染。

(3) 塑料薄膜如农膜进入土壤,不易分解,阻止土壤的透气