

# 木塑复合材料的研发与进展

郑景新<sup>1,2</sup>, 庞浩<sup>1</sup>, 陈永<sup>1,2</sup>, 廖兵<sup>1</sup>

1.中国科学院广州化学研究所, 中国科学院纤维素化学重点实验室, 广州 510650;

2.中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要:** 木塑复合材料是一种环保型材料, 用途非常广泛, 是现代材料工业发展的主要方向之一, 了解其发展动态是十分必要的。文章主要讨论了影响木塑复合材料结构性能的主要因素, 介绍了国内外对木塑界面增容的各种改性方法。

**关键词:** 木塑复合材料; 相容性; 界面改性

中图分类号: TU532

文献标识码: A

文章编号: 1004-1672(2008)03-0001-04

**Development and Progress of Wood-Plastic Composite(WPC) / Zheng Jing-xin et al // Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences**

**Abstract:** Wood-Plastic Composite is a new environmentally friendly material for wide use and research on it indicates one of the main orientations for development of modern material industry. It is quite essential to know the research trend and application prospect. Basic factors affecting structural performance of wood-plastic composite were reviewed and various modification methods for interfacial of wood-plastic composite made at home and abroad were presented.

**Key Words:** wood-plastic composite; compatibility; interfacial modification

木塑复合材料(Wood-Plastic Composites, WPC)是一种以植物纤维填充热塑性塑料通过挤出等加工成型的复合材料。植物纤维一般采用废弃的木屑、秸秆粉、甘蔗渣粉、稻壳粉等。选用植物纤维作为木塑复合材料的增强填充物, 主要是因为植物纤维比较廉价、来源广、易降解、密度小, 具有较高的刚度和强度, 而且植物纤维具有多孔性, 在一定工艺条件下, 熔融的塑料基体可以渗入到植物纤维的细胞空腔中, 达到增强改性的目的。

## 1 木塑复合材料结构性能影响因素

木塑复合材料的成型制备是一个受到多种因素影响的复杂过程, 植物纤维和塑料的表面特性、纤维所含或吸附的化学成分、塑料的理化性能指标、木塑复合途径等都能对木塑复合材料的性能产生影响。在木塑复合材料加工制造过程中, 各种工艺因素(如温度、压力、螺杆转速、原料配比、原料形态、表面处理等)对木塑复合材料性能有很大的影响。本文主要从原料的选择与配比、植物纤维填充量及粒径、木/塑界面相容性、挤出工艺的调控几个方面论述影响木塑复合材料结构性能的因素。

### 1.1 原料的选择与配比

木塑复合体系基本组成为基体树脂和植物纤维, 再辅以各种助剂。基体树脂常采用热塑性塑

料, 依据不同的产品要求选择不同的塑料基体。目前, 采用PE、PVC作为基体的木塑复合材料的研究已成熟, 已得到市场化应用, 以PP为基体的木塑复合材料正在研究开发之中。在PE基的木塑复合材料中; 植物纤维可大量添加, 最高添加量可达75%~80%; 而在PVC基体的木塑复合材料中, 植物纤维的添加量很少, 一般只有30%左右, 因为PVC的流动性较差, 如果植物纤维这种刚性材料的添加量过多, 容易造成挤出困难。植物纤维在基体塑料熔体中的分散性也是木塑复合材料性能优劣的一个重要因素。熔体的黏度低, 植物纤维在熔体中的分散就好; 黏度高, 则纤维在熔体中易聚结成团。选择高的熔融流动指数(MFI)的塑料基体将明显有助于植物纤维的分散。研究表明<sup>[1]</sup>高熔融流动指数(MMFI)的HDPE木塑材料的力学性能明显优于低熔融流动指数(LMFI)的HDPE木塑材料。SEM显示, MMFI-HDPE木塑材料中植物纤维分布更加均匀。

为降低成本和环保的要求, 木塑复合材料常采用回收的废旧塑料作为塑料基体。由于各种回收塑料中含有各类助剂小分子, 这在一定程度上影响了产品的性能。回收塑料的分类较为麻烦, 因此各类塑料在混合使用的过程中要解决好它们之间的相容性。

近年来,采用微发泡技术,即在复合体系中加入发泡剂发泡来调节材料的密度,改善产品外观、性能,逐渐成为人们关注的热点。也有报道将复合材料直接浸入 $\text{CO}_2$ 中发泡<sup>[2]</sup>和利用木纤维中本身的湿气( $\text{H}_2\text{O}$ )作为发泡剂发泡<sup>[3]</sup>。有实验表明<sup>[4]</sup>,低的黏度和高的气体浓度是制备高空隙率发泡样品的必然条件。因此选择一种合适的发泡剂不仅可以降低成本,同时也可以增加弹性,减少脆性,降低导热系数,但经过发泡的产品的拉伸强度在一定程度上降低了。

### 1.2 植物纤维的填充量及粒径

植物纤维的加入量对材料的拉伸强度和弯曲模量影响较大,对冲击强度也有一定的影响,而对密度影响不大。随着植物纤维用量的增加,材料的弯曲强度增加,冲击强度略有减小,拉伸强度先上升后降低<sup>[5]</sup>。随着植物纤维用量的增加,两者界面结合力减弱,颗粒引起的应力集中及产生缺陷的几率加大,材料受到冲击后不能很好地分散外应力。此外,由于植物纤维填料在进行加热混合时不容易打散,使其不能在塑料基体中均匀地分散,从而影响材料的性能。

植物纤维的粒径对材料性能的影响,目前学术界还存有争议。一方面认为<sup>[6]</sup>随着粒径的减小,复合材料的冲击强度、弯曲强度和弯曲模量的变化均呈上升趋势。因为粒径越小,越容易混合塑炼,同时植物纤维与树脂接触面积增大,使之与基体的结合力增大,从而改善了力学性能。但另一方面认为<sup>[7]</sup>虽然植物纤维细度越细,均一性越好,但纤维长度和长径比会大大下降。木材的强度主要取决于纤维素,并与纤维素的取向度有关,纤维的取向度越高,强度越好,刚性越强。在木塑材料中,考虑到纤维的长度及取向时,Kelly提出纤维有一个临界长度 $L_c$ ,小于 $L_c$ ,应力则无法传递到纤维上,纤维起不到增强的作用。

### 1.3 木/塑之间的界面相容性

植物纤维与塑料之间的相容性对木塑材料的力学性能有直接的影响。当植物纤维与基体树脂复合时,虽然依靠高速混合得到了宏观上混合均匀的体系,但由于植物纤维上含有很多羟基,使纤维具有很强的吸水性和极性。热塑性塑料基体界面一般是非极性的,因此两者界面相容性很差,微观上呈非均相体系,两相存在十分清晰的界面,粘接力差。当材料受到外部应力时,塑料上受到的应力不易传递到植物纤维上,导致纤维与塑料间的缺陷逐渐扩

大,长期以往,纤维易从材料中析出,吸湿而使材料膨胀,使得材料的机械性能和尺寸稳定性变差<sup>[8]</sup>。

通过添加增容剂可以改善相间结构,增强界面的相容性,降低相界面张力,增加相间的粘合强度。然而添加的各种增容剂的用量对材料力学性能的影响也很大。用量太少时,植物纤维表面的包覆不完全,难以形成良好的增容剂分子层,起不到有效的改善界面相容性的效果,而且对植物纤维表面易反应的羟基官能团消耗不够,材料易吸湿变形;增容剂用量太多,则会出现过剩的情况,植物纤维覆盖过多的增容剂,形成多分子层,易造成植物纤维与树脂之间界面结构的不均匀性,而且一般增容剂的力学性能都弱于塑料基体,过多会造成材料的力学性能下降<sup>[9]</sup>。

### 1.4 挤出工艺的调控

木塑复合材料在挤出成型过程中,温度、压力、螺杆转速的调控相当重要。植物纤维属于一种刚性材料,加入到塑料基体中,会使混合体系的黏度升高,黏度高,植物纤维在熔体中易聚结成团。温度的升高有利于熔融体系的流动,但过高的温度会使植物纤维降解、焦化,导致产品力学性能降低,外观颜色较深。一般植物纤维在 $200^\circ\text{C}$ 以上时便开始出现降解、焦化,所以设定温度一般高于塑料基体熔融温度,而低于 $200^\circ\text{C}$ 。木塑熔融体系达到口模时,必须保证一定的压力,没有足够的挤出压力,会造成制品的强度缺陷,也不利于物料在挤出口模时的制品定型。

木塑混合体系在挤出过程中,螺杆转速过快,混合体系在挤出机中停留时间太短,得不到充分混合;转速过慢,虽能使植物纤维与塑料基体之间得到充分的混合,但植物纤维在挤出机内停留的时间过长,容易发生焦化降解,而且过慢的转速严重降低生产效率。因此,合适的转速既能保证木/塑之间的充分混合,又能尽可能提高生产效率。

## 2 木塑复合材料的改性处理

采取各种植物纤维或塑料表面改性措施,使两者表面分子的溶解度参数或表面极性达到相近的数值,以利于界相分子的扩散、相互缠绕和融合,这是木塑界面改性处理的出发点。植物纤维中各种小分子成分对界面的相容性也有不良影响,前期对植物纤维进行处理,以及采用和选择合适的工艺参数都是提高木塑复合材料的界面结合性能,改善复合材料的物理力学性能的重要考虑因素。

### 2.1 木/塑界面粘合机理

木纤维-塑料界面粘合机理比较被大家认同的有:界面分子的机械互锁、相互扩散、界面分子吸附界面共价键的形成。当木塑复合温度高于塑料玻璃态转变温度时,在适合的压力下,黏流态树脂与木纤维相互扩散、渗透或部分与之反应,从而与其相互交联融合,形成木塑复合界面。待复合界面温度降到树脂玻璃态转变温度以下时,便形成了具有一定力学强度的木塑复合材料。

从上面木塑复合材料的形成过程可以看出,影响木塑界面相容性重要因素之一就是植物纤维与塑料基体的理化及表面性质,如塑料的玻璃态转变温度、表面自由能和表面极性等。较低的塑料表面自由能和玻璃态转变温度将会促使其与植物纤维充分扩展、渗透,并与其形成良好的界面机械互锁。塑料基体表面极性与植物纤维表面极性越接近,木塑复合界面中的两种材料的相容性越好,界面粘合强度越高。

## 2.2 界面改性方法

植物纤维表面的改性方法分为物理方法和化学方法。物理方法主要包括热处理法、碱处理法、电晕放电技术、蒸汽喷发处理等。此类方法主要改变纤维的结构和表面性能,但不改变纤维的化学组成。物理方法用于原料的前处理,效果不是很明显,用者不多。化学方法主要是通过化学反应减少纤维素分子羟基数目,在纤维素分子和高聚物分子之间形成物理和化学键交联,主要包括相容剂法或偶联剂法、表面接枝法等。化学改性方法改变了植物纤维表面的化学结构,有利于纤维在基体树脂中的均匀分散,提高了纤维与基体树脂间的粘结。王澜,胡乐满等<sup>[10]</sup>将木纤维加入冰醋酸与浓硫酸混合溶液中先进行酯化反应,生成纤维素醋酸酯后,再与PP混合挤出。经冰醋酸处理的木塑复合材料的力学性能均比未处理的体系有明显提高。

目前使用最多的是采用偶联剂或增容剂来改善两者界面相容性。增容剂分子内含有两种不同链段的物质:一端与热塑性高聚物极性相似,可与热塑性高聚物有较好的相容性;另一端主要存在于植物纤维区,通过氢键或偶极-偶极作用力等与植物纤维素分子化学键合。两端的结点处于两相界面附近,使木-塑相间的界面能减小,界面状况得到明显改善,界面粘合强度增大。

增容剂分为两类:一类分子量较高,是由各种活性化合物改性接枝的高分子链聚合物,如马来酸酐接枝高密度聚乙烯(MA-g-HDPE)、接枝聚丙烯链

(MA-g-PP)等。高分子链与基体树脂分子交联缠绕,官能团与纤维素分子羟基发生酯化反应<sup>[11]</sup>。因此一个好的相容剂必须具备:①与纤维素羟基官能团反应性好;②拥有一条非极性链,能与基体树脂分子很好地相容。

另一类是分子量较低的偶联剂,主要用来对植物纤维进行前期处理,与纤维素羟基反应,减少纤维素的羟值,降低植物纤维的极性。常用偶联剂有硅烷偶联剂、钛酸酯类偶联剂以及铝酸酯类偶联剂等。硅烷偶联剂具有 $\text{RSiX}_3$ 的结构,R为同非极性有机物结合的乙烯基、甲基丙烯酰氧基、环氧基、胺基等;X为同极性植物纤维相结合的甲氧基、乙氧基和氯等基团。它同植物纤维形成硅烷键,从而将纤维与塑料基体结合起来。Laurent M-Matuana等<sup>[12]</sup>采用氨基型硅烷偶联剂(A-1100)处理植物纤维表面,从电子得失、酸碱性界面机理研究PVC/木纤维复合材料张力性能。形成的复合材料张力、断裂伸长率、冲击性能都有明显的提高。Magnus Bengtsson等<sup>[13]</sup>采用乙烯基-三甲氧基硅烷作为偶联剂,交联高密度聚乙烯与木粉。交联复合材料的强度、冲击性能和蠕变特性均优于未加硅烷偶联剂复合材料。

钛酸酯类偶联剂是一种使无机物同有机物以及在有机物间具有化学结合作用的有机钛化物。钛酸酯类偶联剂的亲有机部分通常为 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$ 长链烷基,它可与聚合物链发生缠绕,借分子间力结合在一起,因此特别适用于热塑性塑料长链的缠绕,可转移应力应变,提高冲击强度、伸长率、剪切强度,同时还可在保持其抗拉强度的情况下增加其填充量。廖兵等<sup>[14]</sup>采用钛酸酯偶联剂(TC-POT, TC-PBT)和丙烯腈接枝改性白杨木纤维,发现它们均能大大改善木/塑界面相容性,但采用丙烯腈接枝改性比钛酸酯偶联剂改性能提高复合材料的机械性能。这归结于木纤维的晶形结构易被接枝丙烯腈破坏,无定形态纤维增强了纤维与LLDPE之间的粘结性。

铝酸酯类偶联剂能在纤维表面形成有机质皮膜。它的热稳定性优于钛酸酯类偶联剂,并可在填料表面起化学作用,最终在界面发生粘合和交联作用。但铝酸酯类偶联剂成本较高,在生产中的应用较少。

采用高分子包覆方法也是提高界面相容性的一种方法,它将含有一定量水分的植物纤维粉,与引发剂和聚合促进剂的浸渍剂(即一些不饱和有机化合物)混合,引发聚合。这些浸渍剂可能与纤维素、半纤维或木质素发生接枝聚合,也可能彼此自聚,在



植物纤维粉粒外形成一层高分子包覆层, 包覆的植物纤维成了亲油性, 与树脂亲和性较好, 从而提高了它的相容性。

### 3 加工工艺

木塑复合材料主要有四种加工工艺: ①挤出注塑法; ②无纺布成型法; ③人造板加工方法; ④实木浸注聚合法。

挤出注塑法是采用传统的塑料制品生产工艺, 该方法适用于植物纤维以粉状形态出现, 要求混合体系有一定的黏度及流动性, 与塑料基体熔融混合后挤出或注塑加工成型材。此方法可连续性生产, 操作方便, 生产效率高, 目前应用最为广泛。

无纺布成型法也叫非气流铺装成型法, 即将木纤维与塑料基体在常温下混合, 木纤维及其他纤维状材料经混合后通过针刺工段, 用薄型无纺布托衬而制成纤维相互缠绕的低密度板坯, 可根据最终产品的需求和要求, 将一块或数块板坯热压成最终产品, 主要用于汽车内饰件材料。

人造板加工方法类似于普通刨花板的生产工艺, 将木质材料与回收塑料混合(铺装)后再热压复合而制成。塑料既是传统人造板的改性剂也完全替代了传统人造板的粘合剂, 该法适于植物纤维含量比较高的复合材料的生产<sup>[15]</sup>。

实木浸注法即以木材为基质的塑合木, 将塑料单体或低聚合度树脂浸入到实体木材中, 通过加热或辐射引发塑料单体或者低聚合度树脂在木材中进行自由基聚合。此方法研究的历史较早, 采用的树脂单体有苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙酯、丙烯腈等乙烯类单体。然而此种方法制备工艺复杂, 不利于商业化应用。Loo-Teck Ng等<sup>[16]</sup>采用 $\gamma$ -射线引发注入木材中的MMA自由基聚合, 制作木塑材料。Rashmi R.Devi,Iliao Ali等<sup>[17]</sup>采用在软木中注入单体苯乙烯、交联剂GMA、引发剂AIBN等引发聚合交联对软木进行改性。

### 4 结语

在全球森林资源日益枯竭, 社会环保意识日渐高涨和对木材应用提出了更高要求的形势下, 利用废旧塑料盒废弃的植物纤维作为主要原料的木塑复合材料的开发显得尤为重要。其性能的研究既可以增强物理机械性能为出发点, 制备结构用材料, 也可以从实用角度研究, 从而扩展材料的应用范围。推动木塑产业的发展, 可以带动一系列相关产业的

发展, 如废弃物的回收处理、木/塑界面改性剂或相容剂的研发、木塑专用加工设备的制造等。

### 参考文献:

- [1] P.W.BALASURIYA,L.Ye,Y.-W.Mai. Mechanical Properties of Wood Flake-Polyethylene Composites. Part I : Effects of Processing Methods and Matrix Melt Flow Behaviour[J]. Composites: Part A,2001,32:619-629.
- [2] LAURENT M.MATUANA,CHUL B.PARK,JOHN J.BALATINECZ. Cell Morphology and Property Relationships of Microcellular Foamed PVC/Wood-fiber Composites[J]. POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 1998,38,(11):1862-1872.
- [3] GHAUS RIZVI,LAURENT M.MATUANA ,CHUL B.PARK. Foaming of PS/Wood Fiber Composites Using Moisture as a Blowing Agent[J]. POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 2000,40,(10):2124-2132.
- [4] LAURENT M.MATUANA,CHUL B.PARK,JOHN J.BALATINECZ. Processing and Cell Morphology Relationships for Microcellular Foamed PVC/Wood-Fiber Composites[J]. POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 1997,37,(7):1137-1147.
- [5] 黄兆阁,陈国昌,李少香,等. 稻壳粉填充聚乙烯复合材料的研究[J]. 塑料科技, 2005,33(2):62-64.
- [6] 孔展,张卫勤,方吕,等. PVC/木粉复合材料的性能研究[J]. 塑料工业, 2005,33(10):17-20.
- [7] 陈耀庭,徐凌秀. 天然纤维复合仿木材料的设计与开发[J]. 塑料助剂,2003,(3):16-21.
- [8] Y.Geng,K.Li,J.Simonsen. Effects of a New Compatibilizer System on the Flexural Properties of Wood-Polyethylene Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2004,91: 3667-3672.
- [9] 薛平,张明珠,何亚东,等. 木塑复合材料及挤出成型特性的研究[J]. 中国塑料, 2001,15(8):53-59.
- [10] 王澜,胡乐满,董洁,等. 提高木塑复合材料相容性的研究[J]. 上海塑料, 2004,9(3):32-36.
- [11] P.W.Balasuriya,L.Ye,Y.-W.Mai et al. Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. part2: Interface Modification[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002,83: 2505-2521.
- [12] Laurent M. Matuana,Raymond T.Woodhams,John J.Balatinecz et al. Influence of Interfacial on the Properties of PVC/Cellulosic Fiber Composites [J]. POLYMER COMPOSITES, 1998,19,(4):446-455.
- [13] Magnus Bengtsson,Kristiina Oksman. Silane crosslinked wood plastic composites: Processing and properties[J]. Composites Science and Technology, 2006,66:2177-2186.
- [14] BING LIAO,YUHUI HUANG,,GUANGMIN CONG. Influence of Modified Wood Fiber on the Mechanical Properties of Wood Fiber-Reinforced Polyethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997,66:1561-1568.
- [15] 王正,郭文静,高黎. 木塑复合刨花板性能、应用及发展趋势[J]. 人造板通讯, 2005,12(5):12-15.
- [16] Loo-Teck Ng,John L.Garnett,Shahroo Mohajerani. Role of additives in wood-polymer composites. Relationship to analogous radiation grafting and curing processes[J]. Radiation physics and chemistry, 1999,55:633-639.
- [17] Rashmi R.Devi,Iliias Ali,T.K.Maji. Chemical Modification of Rubber Wood with Styrene in Combination with a Crosslinker: Effect on Dimensional Stability and Strength Property[J]. Bioresource Technology, 2003,88:185-188.

收稿日期: 2007-12-11

基金项目: 本研究受广东省自然科学基金团队项目(E06200692)、广东省科技计划项目(B3693002)支持

作者简介: 郑景新, 在读硕士, 主要从事材料加工改性研究; 单位地址: (510650) 广州市天河区兴科路368号, Email: zjx430321@163.com