

# 木材—热塑性塑料复合材料的进展<sup>1)</sup>

肖泽芳 赵林波 谢延军 王清文

(东北林业大学, 哈尔滨, 150040)

**摘要** 回顾了木材—塑料复合材料(简称 WPC)的发展历史,介绍了 WPC 的生产工艺方法,总结了木塑复合材料性能中的不足和生产中存在的问题,展望了其未来的发展趋势和前景。

**关键词** 木材;木塑复合材料;热塑性塑料;废弃塑料;偶联剂;复合材料;WPC

**分类号** S781

**Review for Development of Wood Plastic Composites** Xiao Zefang, Zhao Linbo, Xie Yanjun, Wang Qingwen (Northeast Forestry University, Harbin 150040, P. R. China) // Journal of Northeast Forestry University. —2003, 31(1). —39~41

With the development of related technologies, a new type of material, wood and plastic composites (WPC), is becoming one of the important replacements of solid wood products. This article reviews the evolutionary history of WPC and introduces the processing methods. Meanwhile summarizes the defects in performances of WPC and problems in the process of products, and also looks out its future.

**Key words** Wood; Wood and plastic composites; Thermoplastic; Waste plastic; Coupling agent; Composite material; WPC

目前,木塑复合材料的制造方式主要有两种:一种是将塑料单体或者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,所得复合材料称为塑合木(wood polymer composites, 简称 WPC);另一种是将木材以刨花、纤维、木粉的形态作为增强材料或填料添加到热塑性塑料中,并通过加热使木材与熔融状态的热塑性塑料进行复合而得到的一种新型复合材料,称为木材—热塑性塑料复合材料(Wood and Thermoplastic Composites, 亦有为数不少的文献忽略“热塑性”而称之为 Wood Plastic Composites, 均缩写为 WPC)。木材—热塑性塑料复合材料是近年来木塑复合材料研究的重点,本文主要讨论此种复合材料的研究进展。

## 1 历史和前景

二战时期就出现了将木粉作为填料与塑料复合而成的木塑复合材料。但是由于木粉和塑料的相容性差,所以当木粉的比例过大时所得复合材料的性能较差。改善材料的界面相容性一直成为后续研究的主要目标之一。1963年, Bridgeford 发明了一种含有铁阳离子和过氧化氢的催化反应系统,将不饱和的单体接枝到木材纤维上,来改善木材纤维和塑料之间的相容性,其他研究者进一步研究和开发了此方法<sup>[1]</sup>。Meyer (1968)可能是第一位将偶联剂(当时被称为横向联合剂)应用于木材纤维和塑料复合材料(WFPC)中的学者。Gaylord (1972)利用马来酸酐在自由基引发下使木材纤维和聚乙烯(PE)或者聚氯乙烯(PVC)复合,并申请了专利。偶联剂的发展使木材纤维和高聚物的界面特性较以前有了很大的改善,复合材料的物理和力学性能有所提高。

从20世纪80年代开始,偶联剂成为WPC的研究热点。从1980年到1990年产生了一系列的偶联剂专利,其中包括异氰酸酯和马来酸(MA)<sup>[1]</sup>,邻苯二甲酸酐,聚亚甲基聚苯基异氰酸酯(PMPPIC),马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP),马来酸酐改性的苯乙烯—乙烯—丁烯(SEBS—MA)和硅酸盐类等40

多种偶联剂。这些偶联剂可分为有机偶联剂,无机偶联剂,有机—无机偶联剂三大类。实验证明,有机类偶联剂效果较好。目前最为常用的有机偶联剂是MAPP和PMPPIC。20世纪90年代,在保持WPC性能良好的情况下如何降低偶联剂的成本成为此领域的热门话题。因为在WPC的生产成本中,偶联剂的成本大约占30%,这使得其难于被广大消费者接受。

木材—热塑性塑料复合材料的商业应用始于20世纪50年代中期。1973年Sonneson Plast AB公司销售商品名为Sonwood<sup>®</sup>的PVC/木粉复合材料。它首先是由木粉和PVC复合制成片状,然后挤塑成型。25年前一种被称为Woodstock<sup>®</sup>的WPC在意大利兴起,它是使用50%的木粉和50%的聚丙烯(PP)混合而成,然后被挤塑成薄的单板,再加热模压成型,最后成为福特汽车的内饰板材。木塑复合材料优异的性能以及其传统的塑料生产加工方法使得Woodstock<sup>®</sup>产品具有价格低廉、强度好、硬度高等特点,所以Woodstock<sup>®</sup>至今仍然被广泛使用。

20世纪90年代,WPC制品蓬勃发展,美国市场对木材—热塑性塑料复合材料产品的需求迅速增长(Roger M. Rowell 1998)。据1999年《An Investigation of the Potential to Expand the Manufacture of Recycled Wood Plastic Composite Products in Massachusetts—Technical Report #19》报道,美国目前WPC产品销售量近 $1.5 \times 10^6$  t/a,比两年前增加了两倍。主要的产品是地板块、盘子、汽车内饰板、窗框、栅栏和装饰材料。据Kline公司最近的调查报告显示,用来填充和增强热塑性塑料及热固性塑料的天然纤维是增长最快的聚合物填料之一。预计北美对用作塑料填料的木材纤维需求在汽车应用领域的年增长率为15%~20%,占纤维总量的75%,而在某些建材应用领域的年增长率达到50%,木材纤维占纤维总量的75%。据2001年的《6th International Conference On Wood Fiber—Plastic Composites》中报道,预期到2005年,美国对WPC材料的需求量将突破 $1.5 \times 10^6$  t/a,这些材料的主要制品将是地板材料。新的应用领域,如墙体材料等,也将会占重要的比例。

在我国,20世纪80年代中期,福建林学院杨庆贤等开始对木粉和废旧塑料的复合进行了初步的探索研究并开发了几种产品,在此研究中两种材料通过物理方法进行混合(杨庆贤,1992)。这可能是我国在木材—热塑性塑料复合材料研究

1) “863”和“948”资助项目。

第一作者简介:肖泽芳,女,1976年7月生,东北林业大学材料科学与工程学院,在读硕士研究生。

收稿日期:2002年8月26日。

责任编辑:张玉。

方面迈出的第一步。20世纪80年代末,中国林科院木材工业研究所开始了对木材纤维和PP纤维复合材料的研究。研究的内容包括材料的机械性能改善,加工设备,生产工艺。他们在木材纤维和聚丙烯纤维复合中采用酚醛胶(PF)作为胶粘剂,来提高材料的结合能力。对材料使用了预处理进行预处理以改善材料间相容性。由于其目标产品是汽车的门衬板,因此采用了空气铺装热压成型的加工方法,工艺与中密度纤维板的生产方式相似。由于产品的性能不稳定,随后中国林科院木材工业研究所又对材料的力学性能、工艺影响参数和材料之间相容性的提高等内容进行了研究<sup>[2-4]</sup>。

在提高材料间的相容性方面,我国进行了一些研究。中国林科院木材工业研究所对木材和苯乙烯(PS)接枝共聚过程中官能团和表面极性的变化进行了研究<sup>[5]</sup>,使用顺丁烯二酸酐和丁二酸酐经过酯化反应来降低表面极性,效果良好。上海交通大学高分子材料研究所用马来酸酐接枝聚丙烯作为偶联剂应用于纸粉或纤维素填充的PP体系中,并对提高材料相容性的机理进行了分析<sup>[9]</sup>。廖兵等以氢氧化钠和丙烯腈接枝改性木纤维对PVC/木纤维复合材料的力学性能的影响进行了研究<sup>[7]</sup>。我国台北学者<sup>[8,9]</sup>也同步开展了WPC的研究,但是对木粉和废弃塑料复合材料的研究较早,力图通过这种WPC来解决台北的废塑料问题。

在产品商业化方面,加拿大未来技术有限公司于1998年将木塑材料技术在我国出售;安徽蒙城县铝塑型材有限公司与蒙城县铝塑研究所合作,研究建设的木塑材料生产线申请了国家专利;无锡南丰塑业有限公司研制的组合式木塑托盘通过了由中国包装协会组织的技术鉴定,并申请了国家专利。北京化工大学和北汽对福田汽车进行了WPC产品专用设备的开发。此外,山东、浙江等也有企业对木塑材料的生产工艺及专用设备进行研究开发。

我国在回收材料生产WPC和WPC材料回收方面起步较晚,在这方面的研究较少。发达国家的许多学者在这方面作了大量的实验。实验研究表明<sup>[10-12]</sup>,由回收塑料与木材复合而成的WPC性能同新塑料所制得的WPC性能差别不大。木材纤维和PP、PE等热塑性塑料的复合材料不仅可以利用回收木纤维和回收塑料来生产,而且其自身可以回收利用,并具有和新原材料生产的复合材料相类似的强度和物理性质。生产设备不用经过改动或经过较小的改动即可生产回收材料的复合材料。但是利用回收塑料和回收木纤维生产的复合材料还面临很多的问题<sup>[12]</sup>,例如,利用熔融混合法生产的回收材料的WPC的冲击性能有所下降(但对大多数的应用领域影响不大),弯曲性能不好,需要进一步改善;尽量改进工艺以经济的模式生产回收材料的复合材料,降低原料的回收成本等。这将开辟新的回收塑料的市场。目前在发达国家相对于利用原材料来说这种回收材料的价格依然较低。在美国已有专门利用回收材料生产WPC的公司,例如维吉尼亚州温彻斯特的Trex公司一直是WPC的主要生产厂家,其销售量1997年比1993年增加了350万美元。此公司主要利用回收塑料和粗糙的木材纤维来生产复合材料。此外还有Mobile Oil公司等其他公司,主要利用废弃阔叶材或者针叶材的剩余物(锯末)和废弃的杂货袋来生产WPC,主要产品是室外地板块和花园围栏。目前,在美国注册的WPC生产公司和技术出售公司还不断增加。

回收材料生产WPC和WPC材料回收都面临着良好的市场。但是我们要根据我们的国情来选定我们的研究方向。在美国,木质基材料是垃圾的主要成分,约占废品总质量的40%;第二大废品——塑料约占垃圾质量的10%,但体积上占30%(U. S. Congress Office of Technology Assessment)。其他发达国家与美国情况类似。因此,美国等发达国家更重视研究废弃木材和新塑料WPC性能改善的途径。由于木材

资源匮乏,我国在20世纪70年代就提出用塑料替代部分木制材料。尤其是在包装材料方面,塑料已成为使用量最大的原料([www.ntem.com.cn](http://www.ntem.com.cn), 2002)。丢弃的一次性餐盒、水杯、塑料袋、编织袋、食品袋等已造成资源的严重浪费并构成了对环境的威胁。因此,我国利用回收材料制造WPC的主要研究方向应当立足于如何提高木材和回收塑料复合材料的性能,不断拓展利用回收塑料制得的复合材料的应用领域。目前东北林业大学正在研究利用回收塑料和热磨纤维制造WPC的配套技术。我国在塑料的利用上还会加大力度增加产量。目前废弃材料的回收利用已成为我国关注的问题,WPC良好的性能必将为我国废弃塑料回收利用开辟新的途径。

## 2 加工工艺

### 2.1 原料

WPC的主要成分有4种:①热塑性塑料;②木材纤维/木粉/刨花;③偶联剂;④添加剂。

目前常用的塑料主要分为两大类。一类是热固性塑料,即预聚体或低聚物经引发聚合交联固化后转变为不溶不熔的材料,因此很难再回收利用。另一类塑料是热塑性塑料,它具有受热熔融、冷却固化的特点,循环使用对其性能影响不大。在限定的加热温度范围之内,这个过程可以被重复多次,因此近年来国际上着重研究用热塑性塑料作为WPC的原料。在这些热塑性塑料中,主要用PE、PP、PVC和PS等熔融温度低于200℃的塑料和木材进行复合。这是因为大多数木材纤维的降解温度在200℃以下,超过此温度,木纤维的强度将因降解而下降<sup>[13]</sup>。

木材与塑料复合时,它们的形状、大小、树种对复合材料强度均有影响<sup>[14]</sup>。其中,纤维状刨花的增强作用最好,它增强了塑料的强度,使复合材料成为一个不可分割的垫子,从而更好地保留了塑料和木材的原始特征。木材纤维的增强作用次之,最后是木粉。目前木粉/刨花/木材纤维的常用大小为20~400目。树种对复合材料的强度影响不是很大,主要的区别在于阔叶材和针叶材,一般由阔叶材所得到的木粉/木材纤维/刨花的复合材料的强度要大于以针叶材为原料制得的复合材料。

偶联剂是指能改善填料与高分子材料之间界面特性的一类物质。其分子结构中一般存在两种有效的官能团:一种官能团可与憎水性的高分子基体发生化学反应或有较好的相容性;另一种官能团可与亲水基团形成键结合。这样偶联剂具有桥梁作用,可以改善高分子材料和填料之间的界面性能,提高界面的粘合性,从而提高复合材料的性能。在WPC中,木材为亲水性物质,而塑料为憎水性物质,二者界面相容性差,因此要得到性能良好的复合材料必需对材料进行改性<sup>[15-18]</sup>。目前主要使用的方法是用偶联剂对木材纤维进行预处理。预处理的方法有4种,为浸泡、喷洒、搅拌和混合。其中喷洒法最为常用,这种方法节约偶联剂,同时偶联剂的分布较为均匀。偶联剂的添加量通常为木材纤维/木粉/刨花质量的1%~8%<sup>[11]</sup>。由于偶联剂的成本较高所以会直接影响到产品的价格,因此应根据产品的用途来调整偶联剂的添加量。

添加剂包括抗氧化剂、润滑剂、着色剂、抗紫外线剂等,这些添加剂是塑料生产中常用的助剂。还可以加入氢氧化铝来提供阻燃性能,添加氧化镁使木材不易热解等有特殊作用的助剂来进一步改善材料的性能。

### 2.2 生产工艺

在WPC的生产中,对木材和塑料进行改性处理是十分重要的,目前常用的改性的工艺流程如图1所示<sup>[1]</sup>。

图1中,工艺(B)的效果较好,在提高预处理效果的情况

下, 相对成本较低。所以这种两步处理的方法较为常用。

目前常用的复合方法主要分为两类: 第一类使用挤塑的方法使木材与塑料充分混合, 然后挤出成型。第二类利用空气铺装或者是无纺编制法进行混合然后热压成型<sup>[19]</sup>。



图1 WPC常用的原料改性工艺流程示意图

**挤出成型法:** 挤塑是塑料加工中最主要的加工方法之一, 它是一种低消耗高产出的生产工艺。WPC的挤出工艺为: 木材纤维/木粉/刨花由特殊的喂料器在塑料熔融时连续喂料, 木材纤维/木粉/刨花在双螺杆挤出机的熔融段被充分混合。此时木材中的水分由真空泵带走。在混合充分后, 混合物在一定压力下从模口挤出, 制成型材或板材。这种挤塑可以挤出性能均一的材料。使用这种加工方式的木材需要干燥, 以防止复合材料中出现气泡, 同时木材纤维/纤维状刨花的长径比要小, 以免在加工时有大量的木材纤维/纤维状刨花交缠成团, 影响产品质量, 也使设备易受损伤。在挤塑加工工艺中温度、转速是主要的参数。如果温度太高, 木材纤维会很快降解, 其力学强度降低, 颜色变深, 从而影响复合材料的强度。一般加工温度都在  $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$  之间。转速和木材纤维在挤塑机中的停留时间对材料的影响很大, 如果转速太快, 剪切力增大, 大量的木材纤维和刨花被剪断, 而且两种材料混合不均匀; 如果转速过慢, 木材纤维和刨花在挤塑机中停留时间太长也会使部分木纤维或刨花降解。

**空气铺装和无纺编制技术:** 木材纤维/纤维刨花和塑料纤维利用空气铺装形式或者利用无纺编制技术依靠机械力将两种纤维聚集并交织成网状或者垫子状, 然后熔融或者热压成型。另外, 热固性的树脂也能被混入这个网状垫子中来增加热塑性塑料和木材纤维/纤维状刨花的结合强度。这种加工工艺可以将木材纤维/纤维状刨花的添加量增加到 95%, 并且木材纤维/纤维状刨花可以有较大的长径比。在无纺编制工艺中, 压力和温度是主要的参数。以上的两种生产工艺给木材和塑料的复合方法带来了很大的灵活性, 它们可以生产出从几毫米到几十厘米厚的材料。可以根据不同的要求来选择性能和成本以及形状适合的加工方法。

### 3 问题与展望

WPC 有很多的优点, 例如: 可以被染色或者喷漆, 强度较好, 阻水性能良好, 维修成本低, 防腐防霉性能好, 加工成型较为容易等。但是 WPC 还存在着一些缺点, 例如: 耐热性不好, 冲击强度小, 密度大等。这些缺点限制了 WPC 的使用寿命和应用范围。为了提高材料的性能, 目前的研究方向主要集中在以下几个方面:

① 减小 WPC 的密度。目前 WPC 的密度约为普通木材的 2 倍。可使用塑料生产中的微细发泡法对复合材料中的塑料进行发泡来减小 WPC 材料的密度, 这样在房间隔板和家具方面就可以减少用材量, 同时降低了生产成本。

② 研究开发适宜于 WPC 中木纤维/纤维状刨花和塑料复合的设备。例如, 改进设备中木纤维/纤维状刨花的进料系统, 提高挤塑设备的生产能力, 开发木纤维/纤维状刨花经济的生产工艺和控制木材含水率的方法。

③ 生产高木材填充量的 WPC 以降低复合材料的成本。同时加强对高木材含量的复合材料的阻水性能、防腐性能、着色性能以及抗紫外线性能等方面的研究。

④ 拓宽使用回收塑料和木材复合材的应用领域和回收塑料的种类。

以上是目前 WPC 发展普遍面临的问题。我国除上述问题之外, 还要积极加强: 复合材料的界面研究, 尽量提高材料的力学强度; 积累大量必要的 WPC 材料性能基础数据, 尽快制定 WPC 的测试和产品标准; 加强市场调查, 对可利用开发产品的市场深度进行评估, 认真分析国内行情和市场走向, 引导 WPC 健康发展。

### 参 考 文 献

- John Z Lu, Wu Qinglin, Harold S. Chemical Coupling in Wood Fiber and Polymer Composites: A Review of Coupling Agents and Treatments. *Wood Science and Technology*, 2000, 32(1): 88~104
- 中国林科院木工所木质纤维复合材料专题组. 聚丙烯纤维对木/塑纤维复合材料性能影响的初步研究. *木材工业*, 1997, 11(6): 5~11
- 中国林科院木工所木质纤维复合材料专题组. 木/塑纤维复合材料力学性能平衡性初探. *木材工业*, 1997, 12(3): 19~20
- 中国林科院木工所木质纤维复合材料专题组. 木纤维复合工程材料工艺试验研究. *木材工业*, 1998, 12(4): 16~17
- 阎昊鹏, 秦特夫. 木材表面非极性化原理的研究 II. 木材与苯乙烯接枝共聚过程中化学官能团和表面极性的变化. *木材工业*, 1998, 13(6): 19~21
- 张祥福, 陈信忠, 袁新恒. 纤维素填料增强聚丙烯的性能. *中国塑料*, 1998, 12(2): 31~36
- 廖兵, 黄玉惠, 赵树录, 等. 接枝改性木纤维对聚氯乙烯/木纤维复合材料力学性能的影响. *应用化学*, 1996, 13(5): 65~67
- 黄彦三, 陈欣欣, 黄清吟, 等. 木粉/塑料复合材料之理学性质及劣化特性探讨. *台湾: 林产工业*, 2000, 19(2): 249~254
- Peng W T, Huang Y S, Chen Y S. Research and Development of Wood/Plastic Composite Materials (I) Physical and Mechanical Properties of the Composites of Sander Dust, Saw dust, Shaving Fines and Polypropylene. *Bull Taiwan For Res Inst New Series*, 1994, 9(2): 161~190
- Liang Beihong, Laurence Mott, Stephen M. Shaler, et al. Properties of Transfer-Molded Wood-Fiber/Polystyrene Composites. *Wood Science and Technology*, 1994, 26(3): 382~389
- John A Youngquist, George E Myers, James H Muehl, et al. Composites from Recycled Wood and Plastics. *EPA Project Summary*, 1995, 1~9
- Peter Hedenberg, Paul Gatenholm. Conversion of Plastic/Cellulose Waste into Composites I. Model of the Interphase. *Journal of Polymer Science*, 1995, 56: 641~651
- Jochen Gasan, Andrzej K Bledzki. Thermal Degradation of Flax and Jute fibers. *Journal of Applied Polymer Science* 2001, 82: 1417~1422
- 郭润德, 童筱丽. 木粉、木纤维填充改性聚烯烃塑料研究. *浙江工业大学学报*, 1995, 23(1): 23~26
- 黄丽, 白绘宇, 姜志国, 等. 表面改性剂对植物纤维/聚丙烯复合材料力学性能的影响. *北京化工大学学报*, 2001, 28(3): 85~87
- Sebe G, Brook M A. Hydrophobization of Wood Surfaces: Covalent Grafting of Silicone Polymers. *Wood Science and Technology*, 2001 (35): 269~282
- John A Youngquist. The Marriage of Wood and Non-wood Materials. *Forest Products Journal*, 1995, 45(10): 25~28
- John Simonsen, Rodeny Jacobsen and Roger Rowell. Wood-Fiber Reinforcement of Styrene-Maleic Anhydride Copolymers. *Journal of Polymer Science*, 1998, 68: 1567~1573
- Andrzej M Kzysik, John A Youngquist, Georg E Myers, et al. Wood-Polymer Bonding in Extruded and non-woven wood composite panels. *Forest Products Research Society*, 1991, 183~189