

编者按: 木塑复合技术是近年来业界研究的热门课题之一, 作者综述了PE、PP、PVC基木塑复合材料的配合技术的研究进展, 为业界提供了理论基础。



木塑复合材料配合技术的研究进展

TECHNOLOGY ADVANCES OF WOOD/PLASTICS COMPOSITES COMPOUNDING

文/陈慧宁 陈福林 岑 兰

摘 要: 综述了近年来国内外聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)基木塑复合材料的配合技术的研究进展。对包括基体塑料的组成, 木质材料的品种、来源、用量, 相容剂和加工助剂等影响木塑复合材料的性能的主要因素进行了分析讨论。

关键词: 木塑复合材料 聚乙烯 聚丙烯 聚氯乙烯 相容剂 研究进展

Abstract: Reviewed the recent progress in the research field of home and abroad compounding technique of the Polyethylene (PE), Polypropylene (PP) and Poly(vinyl chloride) (PVC) based wood-plastic composite materials. Discussed the composition of the matrix plastic, and the species, origin, usage, compatibility agents, processing aids of wood materials which had main impact on the performance of the wood-plastic composites.

Keywords: Pwood-plastic composite Polyethylene Polypropylene Poly(vinyl chloride) Compatibilizer Technology advances

木

塑复合材料(WPC)是由木粉或木纤维与热塑性聚合物复合, 通过熔融加工成型得到的新型材料。木塑复合材料兼备热塑性塑料和木材的主要优点, 具有防腐、防潮、防虫蛀、尺寸稳定性高、不开裂、不翘曲等优点。木塑复合材料的开发应用使塑料树脂或废旧塑料和木材加工废弃物等再资源化, 有助于解决白色污染和弥补森林资源不足^[1]。

随着多国的森林资源贫乏、木材供应紧缺, 木塑材料自然受到越来越多的重视和应用。木塑仿木制品在国外已广

泛应用于建材、包装、运输、装饰等方面^[2]。近年来, 在国内外木塑复合材料制品的技术开发和应用发展迅速^[3]。但是, 与国外相比, 我国木塑复合材料的研究起步较晚, 目前还存在木塑产品的木粉填充量小, 成本较高, 性价比低, 在市场上缺乏价格竞争优势等较大的差距^[4]。

木塑复合材料由塑料基体、木质材料及添加剂三部分组成。由于木质材料在高温下容易分解, 所以用作基体的塑料必须有较低的熔点, 目前研究和实际应用较多的是PP、PVC、PE等热塑性树脂及其废旧回收料。而聚苯乙烯(PS)

及PS基木塑复合材料的脆性大, 因此对PS基木塑复合材料研究和应用较少。

添加剂是一些赋予复合材料加工性能或特殊性能的助剂, 如偶联剂、相容剂、稳定剂、发泡剂、阻燃剂等。木塑复合材料的组成对制品的性能、加工过程和成本等方面有着很大的影响。

不同基体的特点

PE的拉伸强度、刚度和表面硬度较小, 但与其他聚合物相比, PE的低温柔韧性、抗曲挠性、耐水性和耐化学腐蚀

性能优良,价格低廉,加工性能优异。其中,与低密度聚乙烯(LDPE)相比,高密度聚乙烯(HDPE)具有更高的拉伸强度、刚度和表面硬度,与人们对木塑复合材料所要求的性能,如类似木材的质感相吻合。因此目前以HDPE树脂及其废旧回收料为基体的木塑复合材料占了大部分,并且多用于室外构件。

PP熔体的黏度小,温敏性不大,加工性能良好。与HDPE相比,它有更高的拉伸屈服强度、拉伸强度、表面硬度和刚度。但是低温易脆裂,PP基木塑复合材料的耐候性不如PE基木塑制品,这使它的应用受到了一定限制。PP基木塑复合材料主要用于汽车内饰制品、日用消费类和建筑型材。

PVC具有刚性大、强度高、价格低廉等优点,具有良好的着色性和黏结性,但是它的热稳定性、耐老化及耐寒性差,加工性能不良。这些缺点可通过加入各种添加剂、共混、共聚等方法克服。PVC熔体强度高,适合于制备木塑发泡复合材料。目前PVC基木塑复合材料主要应用在室内装饰材料。

Najafi等^[5]在研究树脂与木粉各占50%的PP和HDPE基木塑复合材料的性能时发现,与HDPE基木塑复合材料相比,PP基的木塑复合材料有更高的刚性和硬度,但无缺口冲击强度较低。雷文等^[6]的研究结果表明,随着木粉含量的增加,HDPE基和PP基木塑复合材料的拉伸强度和弯曲强度都下降较大,而PS基木塑复合材料拉伸强度是增加的。其中HDPE基木塑复合材料的拉伸模量的提高幅度大于PP基木塑复合材料。马建立等^[7]使用PP、PE塑料合金颗粒,与木纤维共混制备木塑复合材料。在PP质量分数为30%时,合金材料的力学性能最佳。通过PE和PP共混挤出形成的塑料合金基本克服了由于老化降解造成的材料性能下降的缺陷。两者共混改性,在一定比例范围内可以表现出正的协同效应。

总的说来,木塑复合材料的塑料基

体可以是新料或回收料。采用新料成本比较高,但是制品的性能稳定、加工性能好。而再生料的成本较低,尽管再生塑料多发生过降解,与新料制备的复合材料相比,利用再生塑料制备的复合材料的力学性能降低有限。对于木塑复合材料研究者和生产者,需要综合考虑基体的种类、新料或再生料的成本和加工性能以及木塑复合材料的使用目标,然后设计再生料的适宜用途,做到物尽其用。

木质材料对木塑复合材料的影响

木塑复合材料用的木质材料在选择上一般没有严格的要求。可以应用于木塑复合材料的木质材料包括木纤维、木粉和非木材植物纤维等。但对于木粉和木纤维目前还没有明确的分类方法。木质材料品种多、其主要化学组成也有区别。木纤维有废木粉、刨花、锯木,非木材植物纤维包括粉碎处理的稻秆、大麻、亚麻、竹粉、果壳粉等。

美国林业产品实验室比较了木纤维和木粉对PP的增强效果。结果显示,在木纤维或木粉含量为40%时,木纤维的增强效果明显好于木粉。利用热磨方法制备的木纤维柔软、蓬松、流动性极差,需要采用开炼机或高速混合机等设备先将纤维与塑料混炼,然后采用注塑或模压法成型,而不适于一步法直接挤出成型工艺^[8]。挤出成型方法制造木塑复合材料具有效率高,成本低的优点,因此目前一般工业化生产中多用木粉填充、挤出成型的方法。

木塑复合材料是高填充的复合材料,木粉的品种、用量、粒径、含水率、是否预处理过等因素都会对木塑复合材料的性能产生影响。

木粉来源的影响

不同来源的木粉如松木、杉木、杨

木和非木材植物纤维,它们构成的主要化学成分:纤维素、半纤维素、木素和油提取物等的含量不同,导致生产出的木塑材料性能有明显区别。

赵永生等^[9]指出,木塑复合材料的力学性能与木粉种类、粒度相关。同为60目的木粉,云杉木粉比杨木粉有更多的细胞腔裸露在表面,微细纤维裸露更多,木粉与塑料的界面接触更充分,因而用云杉木粉填充的木塑复合材料力学性能比较高。赵娟等^[10]研究指出,填充木粉制得的HDPE基木塑复合材料性能最好,竹粉制得的次之,花生壳粉制得的比竹粉要差一点,稻壳粉制得复合材料综合力学性能最差。

稻壳外表面有光滑的、角质化的二氧化硅膜,形成一种非极性的表层结构。此种结构在生产木塑复合材料挤出过程中能起到一定的润滑作用,而且实验证明松木粉与稻壳粉并用的PVC基木塑复合材料的力学性能高于单独用松木粉木塑复合材料^[11]。

木粉粒径的影响

有研究结果说明,当木粉目数在80~120目范围时,复合材料的经济性、加工性能和物理机械性能较好^[12]。

Rozman等^[13]分别用以纤维形式存在(RWF)和以细粉末形式(RWP)存在的橡胶原木与HDPE混合制备复合材料。结果显示,RWP/HDPE复合材料的拉伸强度比RWF/HDPE复合材料的拉伸强度要高。从以RWF填充的复合材料的性能较差可以知道,纤维较多容易产生团聚,使复合材料的应力集中严重,较容易产生裂纹。Khalil等^[14]研究了使用不同用量和不同粒径的木粉和回收PP制备的木塑复合材料的力学性能和吸水性能。结果表明使用粒径小的(150目)木粉填充的复合材料的力学性能明显比60目和40目的好。

不同粒径的木粉具有不同的表面粗糙度和长径比。一般来说,木粉的长径

比随着木粉粒径的增大而增大,大的长径比有利于提高木塑复合材料的力学性能。但粒径过大的木粉中容易形成空洞缺陷,使材料在承受拉伸力作用时在这些缺陷处形成应力集中;粒径过小的木粉容易产生团聚,不容易分散均匀。

木粉用量的影响

在一般的参考文献中,木塑复合材料的木粉用量,有的用相对于塑料基体的质量份数(phr)表示,有的用相对于塑料基体的质量百分数(%)表示,还有的用相对于复合材料的总质量百分数(%)表示。木粉用量或含量的表示方法不一,对于参考者来说比较混乱。

在木塑复合材料中,随着木粉含量的增加,填料-填料间作用力增大,而聚合物-填料间作用力减少,这不利于能量的传递和扩散,降低了树脂基体吸收冲击能量和变形能力,使得复合材料韧性变差^[15]。

Laurent等^[16]制备硬质PVC/木粉木塑复合材料,测试木粉加入量对复合材料熔融特征的影响。实验结果显示木粉的加入,延长了PVC基体的塑化时间,延迟了树脂颗粒的破坏并显著地提高了熔融温度。且塑化时间随着木粉加入量的增加而延长。

木粉属于轻而硬质的颗粒材料,少量填充于塑料基体时,所得木塑制品没有木材的质感,而且材料成本高。所以,只有在木粉用量较大时才能显示出木塑复合材料的优点和价格优势。为了降低成本和使复合材料更有木质感,人们都在研究尽量实现木粉的高填充。但是由于木粉与塑料的相容性不好,木

粉加入量多会导致复合材料的某些力学性能下降而且加工困难。如何达到木粉的高填充、复合材料的物理机械性能和加工性能以及制造成本的综合平衡,木粉的用量是一个关键因素。

木粉预处理的影响

为了消除或降低木粉的表面极性化程度从而达到提高木粉和塑料基体界面粘合性的目的,目前主要有两种方法:一是对木粉进行预处理的物理或化学



改性,二是直接在复合材料中加入偶联剂或相容剂。

对木质材料进行包括蒸汽喷发、放电处理、碱金属溶液处理^[17]等物理方法改性或乙酰化、表面接枝和界面偶合等化学方法^[18, 19]预处理,可以降低其表面极性化程度,在一定程度上改善了木粉与树脂的相容性,提高复合材料的拉伸强度、抗冲击强度和弹性模量等力学性质。

碱金属溶液浸泡木粉后,能漂洗掉木粉的木质素而且能提高木纤维的分散性。乙酰化是在木粉表面通过对极性官能团进行酯化、醚化等改性处理,使其生成疏水的非极性化学官能团,使木粉

表面与塑料表面的溶解度相近,以降低塑料基材与木质材料表面间的相斥性,达到提高界面的粘合性的目的^[18, 19]。

界面偶合是纤维与偶联剂形成共价键来改变界面粘合性。如用硅烷、异氰酸酯、钛酸酯等偶联剂处理木质材料。许多偶联剂都被研究用于改善木塑复合材料的力学性能,但那些能够明显提高

复合材料界面相容性的偶联剂仍然是非常有限的^[20]。这是因为木粉为非均质、疏松状物质,容易局部吸附低分子量的水状偶联剂,在工业生产

过程中很难使偶联剂以单分子层的形式均匀分散在木粉表面。而且偶联剂价格较高,只有在用量较大时才有较好的改性效果。

刘涛等^[21]使用钛酸酯偶联剂、油酸酰胺、聚氨酯预聚物

三种表面改性剂处理木粉。结果表明,对木粉填料进行表面处理



后,复合材料的力学性能有了不同程度的提高,在改性剂用量为4.0~6.0份时其力学性能出现峰值。综合来看,当使用4.0份聚氨酯预聚物或6.0份油酸酰胺对木粉进行表面处理后的复合材料的力学性能优于其它体系。

Yongsheng等^[22]用木粉和有机蒙脱土(OMMT)与PVC混合制备木塑复合材料。用硅烷偶联剂对木粉和OMMT进行改性。结果表明,用1.5份硅烷偶联

剂处理木粉,木塑复合材料的冲击强度和拉伸强度都有不同程度的提高。加入0.5%OMMT后,对于有经过硅烷偶联剂处理的复合材料的力学性能得到了提高。另外过多的OMMT和硅烷偶联剂会使复合材料的力学性能下降。

与直接在复合材料中加入偶联剂或相容剂的方法相比,蒸汽喷发、放电处理、碱金属溶液处理、乙酰化、表面接枝等方法都存在工艺复杂、生产成本低,或造成环境的二次污染等问题,工业化应用前景不好。

相容剂的影响

木塑复合材料是高填充的材料,而亲水性的木质材料与疏水性的聚烯烃相容性比较差,影响了木塑复合材料的性能,此外,氢键的作用也导致木纤维之间的作用力增强,从而影响木纤维在塑料基体中的分散。因此,在木塑复合材料的研制中需要解决的最大问题是如何使木质材料和塑料基体之间具有良好的界面相容性。改善两者相容性的方法用得较多的是添加相容剂,相容剂一般有接枝改性聚合物型、低分子量偶联剂型、复合型等。其中用得最多,最有效的方法是添加接枝改性聚合物相容剂。这类相容剂是热塑性弹性体表面接枝极性单体,如马来酸酐(MAH)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)等。

马来酸酐接枝物

马来酸酐是聚合物反应接枝最常用的单体之一,马来酸酐接枝聚合物相容剂品种也较多。如马来酸酐接枝PE(PE-g-MAH)、马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-g-MAH)、马来酸酐接枝苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物(SBS-g-MAH)、马来酸酐接枝PP(PP-g-MAH)、马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(POE-g-MAH)等。

到目前为止,关于在木塑复合材料中采用马来酸酐接枝聚合物相容剂的研究非常多,其提高复合材料性能也尤为显著。因为马来酸酐接枝物分子内含有两种不同结构的物质,其分子链一端的酸酐基团能够与木粉中纤维素的羟基发生酯化反应,减少纤维素中羟基,降低木质材料的极性;同时,另一端的大分子链,通过与树脂基体的缠结作用使木质材料与基体有很强的界面结合。

Han-Seung Yang等^[23]以PE为基体,稻糠粉和木纤维为填料,比较不同相容剂的增容效果。以PE-g-MAH为相容剂的复合材料,其拉伸强度和模量较PP-g-MAH为相容剂的好,这是由于相容性和湿润性提高与PE-g-MAH有较好的应力分散。3%PP-g-MAH增容的复合材料的缺口冲击强度稍下降,PE-g-MAH为相容剂的复合材料相对较韧。

Salemane、Danyadi等^[24-26]都研究了使用PP-g-MAH作为相容剂时制品性能的变化。加入相容剂后,PP和木粉的界面相容性得到改善,颗粒引起的应力集中和产生缺陷的几率大大降低。随着相容剂用量增加,加工流动性能和冲击强度都提高。复合材料的弯曲强度、拉伸强度、硬度都是提高到一定程度趋于平缓。

陈广汉等^[27]以POE-g-MAH作为相容剂,制备PVC/木粉木塑复合材料。结果显示加入POE-g-MAH,改善了PVC和木粉的结合能力,提高了复合材料的拉伸和冲击强度,还改善了材料的加工性能。POE是聚烯烃弹性体,是很好的增韧改性体。POE-g-MAH具有增容和增韧的双重作用。

其他高聚物

除了马来酸酐类相容剂外,很多学者也致力于开发一些新的高聚物作为相容剂,也取得了一定的成果。

很多新的能作为相容剂的高聚物与马来酸酐接枝聚烯烃都是分子链上含有

极性和非极性两种物质。

Karmarkar等^[28]研究发现,异丙烯基二甲基苄基异氰酸酯接枝聚丙烯(TMI-g-PP)能够改善PP与木纤维的相容性,加入TMI-g-PP后复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别提高了45%和85%,但是复合材料的断裂伸长率和冲击强度下降。

Cheng Zhang等^[29]发现亚甲基联苯二异氰酸酯(PMDI)和乙烯基-N-甲酰胺接枝聚丙烯(VFPP)都能够提高PP/木粉复合材料的强度和硬度。而且加入PMDI的效果比加入VFPP的效果更好。当PMDI和VFPP一起使用时,更能增加PP/木粉复合材料的断裂强度和弹性模量和降低复合材料的吸水率。

有研究表明,把某些相容剂复合使用会得到更好的增容效果。李兰杰等^[29]采用乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)和HDPE-g-MAH混合作相容剂,对HDPE基的木塑复合材料有很好的相容作用,随着相容剂的用量增加,复合材料的力学性能有明显的提高。

加入相容剂能加强木粉和树脂的粘接强度,从而改善木塑复合材料的性能,但是也不是说用量越多越好,而是有个最佳用量。相容剂用量太少,对填料表面的包覆不完全,起不到理想的增容效果;用量太多,在木质材料表面形成多分子层,易造成填料和树脂之间界面结构不均匀性,降低复合材料的力学性能。相容剂的最佳用量与塑料基体的品种、木粉和相容剂的品种和用量有关。例如,因为PVC的极性比PP、PE大,少量的增容剂也能够提高基体与木质材料的界面粘合^[28]。

其他添加剂

为了克服加工过程中的困难,或者赋予木塑复合材料新的功能,通常在复合材料中加入一些添加剂,例如润滑剂、分散剂、紫外线稳定剂、发泡剂、阻燃剂等。尽管添加剂在聚合物配方中的用量

较小,但对制品加工和应用性能的改善和提高却有举足轻重的作用。随着木塑复合材料应用领域的不断拓宽和加工成型技术的不断进步,添加剂的类别和品种也呈增加之势。

润滑剂和分散剂

只有在木粉用量较大时才能显示出木塑复合材料的优点和价格优势。但是,木粉有较强的自聚作用,大量填充时造成木塑复合材料在熔融温度下流动困难,木粉在基体中分散不均匀。提高加工温度有利于复合材料熔体的流动,然而在加工温度过高时木质材料容易焦化,塑料基体也容易热氧分解,而且熔体温度越高,传递给木粉的剪切力越小,越不利于木粉的分散^[30]。

因此,要实现木塑复合材料的木粉填充量大,并具有良好的加工性能和物理机械性能,除了提高基体与木质材料的相容性外,在有限的加工温度范围内,使木粉能够在塑料基体中快速而均匀地分散也是关键技术之一。但是到目前为止,对木塑复合材料成型加工过程中木粉在塑料基体中的分散问题还没有引起足够重视,鲜见有关系统而深入地研究木粉在木塑复合材料中的分散的报道。

木塑复合材料常需加入润滑剂来降低熔体与加工机械之间以及熔体内部的摩擦与粘附,改善流动性,促进加工成型,提高制品的表面质量。一般润滑剂包括烃类(PE蜡、石蜡、氧化PE蜡等)、脂肪酸、脂肪醇、脂肪酰胺、脂肪酸酯等。美国Struktol公司介绍了许多新的润滑剂,如用于PVC/木粉复合材料的TPW-012,用于聚烯烃/木粉复合材料的TPW-101,与传统的硬脂酸相比生产率可提高20%~25%。TPW-113是一种不含金属元素的新润滑剂,TPW-113润滑剂中包含了偶联剂能明显改善加工性能^[31]。

宋国君等^[33]研究了四种不同润滑剂

(PE蜡、硬脂酸和硬脂酸锌)对复合材料的影响。与其他润滑剂相比,PE蜡具有更好的润滑作用和分散作用。适量的PE蜡能稍微提高复合材料的力学性能。而硬脂酸锌的加入虽然提高了复合材料的冲击性能但大大降低了拉伸和弯曲强度。

以脂肪酸、脂肪酸皂、脂肪润滑、增酸盐为主要组分的润滑剂,同时也是良好的分散剂。这些助剂容易被吸附在填料粒子上,起到隔离、润滑、增塑作用,致使填料粒子聚集体破碎和提高其分散性。酯型润滑剂既能提高填料的分散性又能很好的改善木塑复合材料的润滑性,但是含硬脂酸锌的润滑剂对于复合材料的某些性能有着潜在的不利影响^[34]。润滑剂的化学惰性和润滑作用大,它们的使用有可能明显削弱高聚物基体之间、基体与填料之间的物理相互作用,从而降低复合材料的物理机械性能^[35]。从以往的研究结果看,对于木塑复合材料的加工性能的基础研究,特别是对于木粉的分散性还远远不够。需要研究新型的能够提高复合材料熔体加工性能而不降低复合材料的力学性能的加工助剂。

稳定化添加剂

木塑复合材料制品的加工和应用环境复杂,导致其老化降解的因素很多,如氧、光、热、微生物、高能辐射等。根据诱发因素的老化机理各不相同,稳定化添加剂一般包括抗氧剂、光稳定剂、热稳定剂、防霉剂等。稳定剂的用量一般不会超过树脂量的1%。

抗氧剂

随着木塑复合材料的应用范围的扩大,现在很多产品是在室外使用的。氧化现象既会影响到聚合物的表现,例如褪色、泛黄、失重、表面开裂粉化等,又会导致制品的机械性能下降。加入抗氧剂是为了抑制或延缓聚合物在制造、加工和使用过程中氧化降解。目前已有

大量商品化的抗氧剂可用于稳定聚烯烃材料,然而对于木塑复合材料,这些助剂的效果如何,报道还比较少,所以有必要来研究这些助剂对WPC使用时性能改善是否有功效。

热稳定剂

一般没有特别说明,热稳定剂都是专指PVC加工使用的稳定剂,因为PVC的热稳定性较差。木塑复合材料中比较常用的是钙/锌稳定剂和稀土热稳定剂。钙/锌复合稳定剂是国内外普遍认为较安全的产品,但是钙/锌羧酸盐的相互络合性弱,稳定体系的效果稍差,因此在合成过程中通常要添加一些辅助稳定剂来改善钙和锌羧酸盐的性能^[36]。稀土稳定剂因其具有无毒、高效、多功能、价格适宜等优点,适用于软、硬质及透明与不透明的PVC制品。加入稀土复合热稳定剂还能改善复合材料的抗紫外线性能。

防霉剂

某些木塑制品虽然并不暴露在空气阳光下,但却要长期处于潮湿、阴暗的环境下,导致出现发霉现象。使用防霉剂既能保护塑料组分又能保持其表现,或者既能保护木纤维组分防止腐烂又能降低吸湿性。Beologic公司发现使用抗霉菌剂或使用更长的木质纤维可以有效减少霉菌生长。另外,据Houghton密歇根科技大学森林资源学院报道较高的润滑剂含量有利于霉菌生长,加入2%至5%的硼酸锌或1%至1.5%的四氯异丙苯腈可以抑制霉菌生长。

发泡剂

尽管木塑复合材料存在很多优点,也已经工业化生产,目前研究的主要是解决树脂和木粉的相容性问题,加入相容剂是可以提高复合材料的强度,但这类方法仍不能很好的提高材料的冲击性能,然而使用挤出发泡成型材料能较好的改善材料的冲击强度和韧性,因为木塑复合材料发泡形成的气泡能有效阻止材料中原有裂纹扩展,使裂纹尖端

变钝。另外泡孔的存在使材料密度降低到接近木材。由于发泡剂,树脂用量减少,那样成本降低;此外发泡复合材料更具有木质感,并便于安装。目前,大约全部WPC制品的20%以上(多为木粉/PVC)是发泡材料。偶氮二甲酰胺(AC)适用范围极广,是接近理想发泡剂性能的综合性能极佳的发泡剂产品。4,4'-二磺酰肼二苯醚(OBSH)也是较好的发泡剂。Reedy International生产了专门用于木塑复合牌号为SAFTEC TFPE-504发泡剂,它气体产生率高,用量少,降低了生产成本。

着色剂

着色剂用来提供类似木材的外观和耐紫外光性能。它是木塑复合材料生产中很重要的添加剂。木塑制品加入着色剂,不仅能显示出鲜艳美丽的色彩外观或特殊的光学效果,而且也可以改善其耐候性。美国Americhem公司已经工业化生产了多种着色剂,并不断对其进行改性。Techmer PM公司已引进了似红木、似柚木以及褐色、白色和黑色着色剂,可用于聚烯烃、PVC与木纤维组成的复合材料。

增塑剂

增塑剂是一类用来增加聚合物树脂塑性,赋予制品柔软性的助剂,主要用于熔融流动黏度较高的PVC。常用的增塑剂有邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、癸二酸二辛酯(DOS)等。DOP是性价比最高的增塑剂,其性能已接近理想增塑剂的性能。

孔展等[37]在木粉/PVC复合材料中使用了DOP。研究指出,DOP的加入,使材料的玻璃化温度和脆化温度降低,而材料的韧性增强冲击强度提高。DOP的最佳用量是20%。但由于加入增塑剂会使木塑复合材料的刚性降低,因此在木塑复合材料的生产中很少会使用增塑剂。

增强填料

现在填充剂不仅仅是只用于降低成本了,很多是可以用于增强复合材料的,如玻璃纤维、碳纤维、无机纳米材料以及长径比较大的填料。近几年,有学者尝试采用玻璃纤维、蒙脱土、纳米碳酸钙、纳米二氧化硅等填料对木塑复合材料进行增强增韧改性。

美国滑石供应商-Luzenac公司研制出,滑石粉部分代替木纤维能使木塑复合材料有更好的性能。而且能大大提高产量。Lei yong等^[38]用纳米粘土去增强松木粉/HDPE复合材料。实验证明,加入2%纳米粘土后,复合材料的结晶温度,结晶速率和结晶度都下降了。加入1%纳米粘土使复合材料的拉伸强度、拉伸模量、伸长率和弯曲强度都提高了,冲击强度却下降了7%,但是不会随着粘土加入量的增加而继续下降。Tungjitpornkull等使用玻璃纤维增强PVC基木塑复合材料,玻璃纤维分数分别是10,20,30份。结果显示随着玻璃纤维含量的增加,复合材料的各项力学性能逐渐增加,只有断裂伸长率有轻微的下降。

长径比大的填料来说,木塑复合材料受到外力时,外力首先作用于填料

上,由于这类填料比聚合物有更高的力学性能,可以发挥增强作用。由于木粉存在大量的孔洞,对一些纳米材料有较强的吸附作用,所以纳米材料用于填充木塑复合材料就起到增强的作用。但由于其容易团聚,不容易分散均匀,而且经表面处理都会使成本较高,因此生产应用比较少。

结束语

由于木塑复合材料具有单纯的木材和塑料无法比拟的诸多优点,越来越受到国内外的广泛关注,其应用领域不断拓宽,使用场合对它的要求也越来越高。

因为木塑复合材料的配合技术,是根据复合材料的使用性能、一定加工工艺条件下的加工性能和制造成本的总体要求,确定胶料中的各种组分及其配比的过程,重点是如何保持这三者的综合平衡。合理的材料配合能保证制品满足一定的性能要求,适应相应的加工工艺,成本合理。

木塑复合材料是塑料基体、木质材料及多种添加剂构成的多相体系,各个组分之间有着复杂的物理和化学作用。在进行材料配方设计之前,应充分了解所要求的复合材料的性能和耐久性及其对应的测试方法,了解加工工艺性能要求,以及基体、木质材料与其它添加剂的相互关系,才能从种类繁多的材料中作出适当的选择。如何达到木粉的高填充、复合材料的物理机械性能和加工性能以及制造成本的综合平衡,让木塑复合材料造福人类,还有待人们进行深入探讨。■

参考文献

1. 谭寿再,孔萍,吴健文等.再生聚丙烯/木粉复合材料性能研究[J].木材工业,2006,11(6):14-17.
2. Ivan Lerner. High Durability and Low Maintenance Boost WPC Prospect[J]. Chemical Market Reporter, 2003,64(22):12.
3. Markarian, Jennifer. Wood-plastic composites: Current trends in materials and processing[J]. Plastics, Additives and Compounding, 2005, 7(5):20-26.
4. 雷彩红,雷芳,陈福林.户外木塑复合材料的研究进展[J].塑料,2007,31(1):22-26.
5. Najafi, S.K., Hamidinia, E., Tajvidi, M. Mechanical properties of composites from sawdust and recycled plastics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006,100(5):3641-5.

6. 雷文, 余旺旺, 任超等. 几种木塑复合材料的性能对比[J]. 塑料科技, 2008, 36(3):40-45.
7. 马建立, 赵由才, 任天斌等. 利用废旧PE/PP制备木塑复合材料的研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(8):56-59.
8. Forest Products Laboratory. Wood and book-wood as an engineering material[J]. Washington: US Department of Agriculture, 1999, 10-28.
9. 赵永生, 朱复华, 薛平等. 木粉对PVC木塑复合材料力学性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17(6):12-15.
10. 赵娟, 崔怡, 李丙海. 木质填料种类及含量对木塑复合材料性能的影响[J]. 塑料科技, 2007, 35(9):46-52.
11. 林建国, 黄旭东, 徐伟. 稻壳粉在木塑产品中的应用[J]. 广东塑料, 2006, 1: 39-41.
12. 李兰杰, 刘得志, 陈占勋. 木粉粒径对木塑复合材料性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17(5):21-24.
13. Rozman, H. D., Kon, B. K., Abusamah, A. Rubberwood-high-density polyethylene composites: Effect of filler size and coupling agents on mechanical properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(10):1993-2004.
14. Khalil, H. P. S. A., Shahnaz, S. B. S., Ratnam, M. M. Recycle polypropylene (RPP) - wood saw dust (WSD) composites - part I: the effect of different filler size and filler loading on mechanical and water absorption properties[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2006, 25(12):1291-1303.
15. 王玉环, 黄汉雄, 张婧婧. HDPE/木粉复合材料性能的研究[J]. 塑料科技, 2007, 35(9):66-70.
16. Laurent M., Matuana, Jae-Woo Kim. Fusion Characteristics of Rigid PVC/Wood-Flour Composites by Torque Rheometry[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2007, 13(1):7-13.
17. Mansour, S. H., El-Nashar, D. E., Abd-El-Messieh, S. L. Effect of chemical treatment of wood flour on the properties of styrene butadiene rubber/polystyrene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(6):5861-5870.
18. Brandt Christopher W., Fridley. Effect of load rate on flexural properties of wood-plastic composites[J]. Wood and Fiber Science, 2003, 35(1):135-147.
19. Susan E. S., Indrek W. Wood fiber/polyolefin composites. Composites Part A, 2004, (35): 321-326.
20. Cheng zhang, Kaichang Li, John simonsen. Improvement of interfacial adhesion between wood and polypropylene in wood-polypropylene composites[J]. Adhesion Sci. Technol, 2004, 18(14):1603 - 1612.
21. 刘涛, 洪风宏, 武德珍. 木粉表面处理对PVC/木粉复合材料性能的影响[J]. 中国塑料, 2005, 19(1): 27-30.
22. Zhao, Yongsheng, Wang, Kejian, Zhu, Fuhua. Properties of poly(vinyl chloride)/wood flour/montmorillonite composites: Effects of coupling agents and layered silicate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(12):2874-2883.
23. Han-Seung Yang, Michael P. Wolcott, Hee-Soo Kim. Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites[J]. Composite Structures, 2007, 79:369~375.
24. Salemane, M. G., Luyt, A. S., Thermal and mechanical properties of polypropylene-wood powder composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(5):4173-4180.
25. Correa, C. A., Razzino, C. A., Hage Jr., E. Role of maleated coupling agents on the interface adhesion of polypropylene-wood composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2007, 20(3):323-339.
26. Danyadi, L., Renner, K., Szabo, Z. Wood flour filled PP composites: adhesion, deformation, failure[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2006, 17(11):967-974.
27. 陈广汉, 陈福林, 雷彩红等. POE-g-MAH在木粉/PVC复合材料中的应用研究[J]. 塑料, 2007, 36(1): 43-46.
28. Karmarkar, A., Chauhan, S. S., Modak, J. M. Mechanical properties of wood-fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group, Composites[J]. Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(2):227-233.
29. 李兰杰, 刘得志, 胡娅婷等. 聚乙烯热熔胶增容聚乙烯基木塑复合材料的研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(10):39-43.
30. Burke, Jonas. Fixing the mixing in wood-plastic profiles[J]. Plastics Technology, 2006, 52(2): 47-48.
31. Additive developments aid growth in wood-plastic composites[J]. Plastics Additives and Compounding, 2002:88-104.
32. 方晓钟, 黄旭东, 钟世云. 润滑剂对PE木塑复合材料力学性能和加工性能的影响[J]. 上海塑料, 2006, 6(2):24-26.
33. 宋国君, 王海龙, 王立等. HDPE-g-MAH增容HDPE/木粉复合材料润滑剂的优选和热性能研究[J]. 塑料工业, 2006, 34(12):53-56.
34. Li, T. Q., Wolcott, M. P. Rheology of wood plastics melt. Part 2: effects of lubricating systems in HDPE/maple composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46(4): 464-473.
35. Kundu, P. P., Kukreja, T. R. Surface modification of carbon black by vegetable oil - Its effect on the rheometric, hardness, abrasion, rebound resilience, tensile, tear, and adhesion properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 84(2):256-260.
36. 潘朝群, 康英姿. 绿色环保PVC热稳定剂的研究进展[J]. 弹性体, 2006, 16(6):56-60.
37. 孔展, 张卫勤, 洪筱茜等. PVC/木粉复合材料的挤出研究[J]. 现代塑料加工应用, 2007, 19(2):27-30.
38. Lei, Yong, Wu, Qinglin, Clemons, Craig M. Influence of nanoclay on properties of HDPE/wood composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(6):3958-3966.
39. Tungjitpornkull, S., Chaochanchaikul, K., Sombatsompop, N. Mechanical characterization of E-chopped strand glass fiber reinforced wood/PVC composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2007, 20(6):535-550.

陈慧雪：女，党员，硕士研究生，广东工业大学材料与能源学院。

广东工业大学

邮编 510006