

木塑复合材料应用与研究进展

林翔¹, 李建章¹, 毛安¹, 赵金平², 李黎¹

(1. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083; 2. 北新集团建材股份有限公司, 北京 100083)

摘要: 介绍了国内外有关木塑复合材料的应用与研究现状, 阐述了木塑复合材料研究开发的关键问题, 论述了木塑复合材料改善复合界面相容性的方法, 分析了木塑复合材料的加工工艺与配方设计。

关键词: 木塑复合材料; 应用; 研究进展

中图分类号: TS653

文献标识码: A

文章编号: 1001-036X(2008)01-0046-04

A summary of application and research of wood-plastic composite

LIN Xiang¹, LI Jian-zhang¹, MAO An¹, Li Li¹, ZHAO Jin-ping²

(1. Faculty of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. Beijing New Building Material Public Limited Company, Beijing 100096, China)

Abstract: This paper summarizes the application and research of wood-plastic composites, analyses the main problems about the research of wood-plastic composites, and discusses the methods to improve the interface characteristic and the processing technique of wood-plastic composite.

Key words: wood-plastic composite; application; research

木塑复合材料是经过预处理的木质纤维或木粉与热塑性塑料树脂和其它材料复合而成的一种新型材料。具有如下优点: (1) 耐酸碱、耐化学品、耐盐水性好; (2) 可以在低温下使用; (3) 耐紫外光; (4) 不腐烂、不开裂或翘曲等; (5) 机械性能好、价格便宜、加工方便、可回收; (6) 无甲醛等有害气体释放等。木塑复合材料是一种应用广泛、附加值高的新型环境友好材料, 是现代材料工业发展的主要方向之一。

国外对木塑复合材料的研究起步较早, 技术开发和应用发展迅速。为了降低成本, 提高可再生资源利用的比例, 高比例木质纤维(木粉)的木塑复合材料在近几年发展起来。木质成分含量的增加, 给制备工艺和界面相容性的提高增加了难度, 所以, 如何改善木质填充物与塑料

基体间的界面相容性成为该材料的关键技术之一^[1]。

国内对木塑复合材料的研究起步较晚, 但发展十分迅速, 取得了一些阶段性的成果。目前国内工业化生产PP/木粉和PE/木粉复合材料技术已趋成熟, 生产PVC/木粉复合材料技术也处于起步阶段^[2]。但在保证拉伸、弯曲和冲击强度等物理机械性的同时, 降低生产成本, 扩大原材料的供应范围, 满足大规模工业生产的需要等技术方面的课题, 还没有得到很好解决。

1 木塑复合材料的应用现状

木塑复合材料既具有热塑性塑料的易成型性, 又有类似木材的二次加工性, 如可切割、能粘接、可涂饰, 且具有抗虫蛀、耐老化、吸水性小、可重复利用等优点, 故被广泛应用于各个领域。

1.1 包装行业

木塑复合材料目前在国际上应用最广的产品是托

收稿日期: 2007-09-05

作者简介: 林翔(1982-), 硕士生, 主要研究方向: 木质复合材料。

基金项目: 国家林业局重点项目“木质聚合复合新材料(聚合木)开发”(2006-55)。

盘。北美地区托盘用量每年高达2亿多个,日本托盘用量每年约600万个,其中木塑托盘产品已经占到近一半市场。中国物流与采购联合会托盘专业委员会预测,近几年内,我国木托盘的平均使用量将会突破8000万个/年,木塑托盘也将占据一定市场份额^[3]。

1.2 铁路轨枕

目前,木塑复合材料铁路轨枕因成本偏高用量不大,但却很有前景。如何进一步降低成本,已成为是否能推广应用的关键^[4]。

1.3 建筑行业

木塑复合材料在建筑行业主要用做回廊板、窗户和门板、混凝土水泥模板等,其中发展最为迅速的是回廊板。虽然这种回廊板比加压处理的木材价格高,但它不需要太多维护,不易开裂,有良好的环境亲和性^[5]。

建筑门窗是另一个重要应用领域,木塑异型材在隔热保温、防腐、装饰等方面都优于传统建材。PVC是生产窗户构件最常用的热塑性原料,也有用其他塑料的,如Certain-teed公司将PVC的芯子与填充了木材的PVC表层一起挤出,产品表层可涂饰或染色^[7];国内一家木塑门窗企业生产的木塑门窗采用了ACR改性PVC和国际先进的软硬复合成型挤出技术,产品充分体现了木材与塑料两种材料的优点^[8]。

1.4 园林庭院

园林庭院方面主要用于制造室外桌椅、庭院扶手及装饰板、露天地板、废物箱等。

1.5 汽车内装饰件^[9]

在汽车内装饰方面,美国“福特”,德国“奔驰”、“奥迪”、“宝马”,日本“丰田”,法国“雪铁龙”,瑞典“沃尔沃”等名牌轿车的内装饰基材,均在不同程度上使用了木塑复合材料。从近几届国际汽车博览会推出的轿车零部件产品看,采用木塑复合材料制造轿车内装饰件基材,已经成为此类产品发展的趋势。

2 木塑复合材料研究中的关键问题

木塑复合材料制造的关键技术有:(1)在木粉/木纤维高填充量的情况下(有时高达80%~90%),如何保证制品的使用性能^[10];(2)在高木粉/木纤维填充量的情况下,如何确保材料有高的流动性,以保证成型加工性能。为此,必须解决几个方面的问题^[11]:(1)制品的成

型设备及成型工艺。由于基体的流动性比较差,往往导致填充物的分散不均匀,需提高木粉/木纤维在体系中共混分散的能力及建立足够的成型压力;(2)塑料、木粉/木纤维种类及各种添加剂的选择与改性,以提高塑料与木粉/木纤维之间界面结合力。两相复合界面往往成为应力集中区,极性、亲水性的木材与非极性、疏水性的热塑性塑料之间缺乏良好的相容性,因此提高复合材料力学性能的关键是提高界面的相容性。

3 木塑复合材料加工工艺与配方

木塑复合材料的加工成型要求主辅材料品质良好,工艺配方和模具设计合理,挤出设备及其辅助设备具有优良的性能。其工艺条件随着挤出机的结构、主辅材料质量、材料配比等的不同而不同。塑料基料在成型过程中受热和剪切力的作用,容易发生老化而引起材料降解,致材料脆性增大,强度下降;木质填料在成型过程中易被烧焦,也会使材料失去使用价值。因此,木塑复合材料成型的工艺条件以及原料的处理是工艺技术的关键^[12]。

3.1 加工工艺

目前,工业化生产中所采用的主要成型方法有:挤出成型、注射成型和热压成型。由于挤出成型加工周期短、效率高、工艺简单,因此应用更广泛。挤出成型工艺由单螺杆或双螺杆挤出机挤出成型,可连续挤出任意长度的板材。该工艺又可分为单一挤出和复合挤出两种。复合挤出是在木塑板材的外表同步挤出一层纯塑料表层,成为特殊场合使用的木塑板材^[13]。

3.2 工艺配方

配方是决定木塑复合材料性能的关键。根据塑料和木粉/木纤维的特点以及木塑复合材料的使用要求及其成型加工工艺要求,设计配方时主要考虑^[12]:(1)木粉/木纤维:提高复合材料的刚度,并使之有木质感;(2)加强剂:提高复合材料的强度;(3)偶联剂:提高木粉/木纤维和基体树脂之间的界面结合力;(4)稳定剂和抗氧化剂:减缓塑料和木粉/木纤维在加工过程中的降解和碳化;(5)润滑剂:提高体系的分散性和物料的流动性。

4 改善复合界面相容性的方法

木质材料主要是由纤维素、半纤维素和木素组成的

不均匀、各向异性的天然高分子复合材料,同时含有多种抽提物等成分,因此界面特性十分复杂^[14]。由于纤维素、半纤维素和木素等含有大量的极性羟基和酚羟基官能团,其表面表现出很强的化学极性。因此,在研制木质纤维—塑料复合材料时,需要解决的最大问题是如何使亲水的极性木质表面与疏水的非极性塑料基材界面之间具有良好的相容性,从而使木质材料的表面层与塑料的表面层之间达到分子间融合,产生比原来单一材料更加优良的性能。为达到这一目的,国内外在这方面开展了很多研究工作。

4.1 界面融合剂处理

改进两种不同性质的界面融合性的一种方法是加入界面融合剂^[15]。其原理是界面融合剂中的一些组份与其中的一种聚合物相融,另一些组份与另一种聚合物相融,最终达到两聚合物之间的融合。这种方法同样可以用在木塑复合材料体系中,以改善木材填充物与聚合物基材之间的粘合性能。虽然用这种方法不能使两种材料达到完全的融合,但可以降低界面的能量,从而使木材与塑料聚合物之间的界面间达到较好粘合^[16-17]。

4.2 对塑料表面进行预处理

对塑料基材进行的化学改性方法有,在自由基存在条件下用顺丁烯二酸酐(MA)对聚乙烯进行加成反应,将MA上的极性基团引入到非极性的聚乙烯分子中,使改性后的聚乙烯具有一定的极性^[18]。在与木材复合时,用这种改性聚乙烯可提高木塑复合材料的力学强度^[19]。但这种改性方法在聚乙烯分子链上极性基团的接枝率较低,并在改性过程中容易产生MA或聚乙烯的自聚,在接枝共聚反应中存在许多副反应,从而影响改性效果。

4.3 对木粉/木纤维表面进行预处理

预处理有物理方法和化学方法。

其中物理方法有放电处理^[23],如低温等离子放电、溅射放电、电晕放电等。低温等离子放电处理主要引起化学修饰、聚合、自由基产生等变化。等离子体的作用包括质子的获得以及不稳定基团的生成,从而使醇、醛、酮、羧酸等的官能团发生变化;溅射放电处理主要引起物理方面的变化,比如表面变得粗糙等,以增强界面间的粘结性能;电晕放电是通过改变纤维素分子的表面能来降低复合材料的熔融粘度。放电处理可以降低纤维聚

合物熔体的粘度以改善复合材料的力学性能。

其它的方法还有拉伸、压延、混纺等,用来改变纤维的结构和表面性质,以利于复合过程中纤维的机械交联。

化学方法主要是在木材表面通过对极性官能团进行酯化、醚化、接枝共聚等进行改性处理,使其生成非极性化学官能团并具有流动性,使木材表面与塑料表面相似,以降低塑料与木质材料表面之间的相斥性,达到提高界面粘合性的目的^[20]。木材的醚化包括甲基醚化和羟乙基醚化等。木材的甲基醚化,一般是通过甲基氯与经过碱处理的木材反应;羟乙基醚化是木材与环氧乙烷或2-氯乙醇在碱存在条件下反应^[21, 22]。

4.4 化学处理

化学处理是通过化学反应减少木材表面羟基数目,在木材/聚合物之间建立物理和化学键交联。通过在木粉/木纤维表面形成一层憎水性薄膜从而提高其与聚合物的相容性和促进木粉/木纤维的均匀分散。目前常用的有采用偶联剂、增容剂和单体预浸渍聚合等方法^[24]。

4.4.1 偶联剂处理

目前有超过40种的偶联剂用于木塑复合材料制备。这些偶联剂可分为三类:有机类、无机类和有机无机杂化类。常用的有机偶联剂包括异氰酸酯、酸酐、酰胺、酰亚胺、硅烷、环氧化物、丙烯酸盐、有机酸等。一般偶联剂的添加量为木粉的添加量的1%~8%^[25]。

偶联剂能使塑料与木粉/木纤维表面间产生强的界面结合,同时能降低木粉/木纤维吸水性,提高木粉/木纤维与塑料间相容性与分散性,使复合材料力学性能提高^[26]。如硅烷偶联剂可以提高塑料与木粉/木纤维的粘结力,改善木粉/木纤维的分散性,减少吸水性;而碱性处理木粉/木纤维则只能改善木粉/木纤维分散性,不能改善木粉/木纤维吸水性及与塑料的粘结性^[27]。

在解释硅烷作为偶联剂提高复合材料的性能的几种理论中,最普遍被接受的是化学键理论。这个理论认为^[23],具有双官能团的硅烷分子,通过化学键与纤维素分子相连,其有机官能团与聚合物连接,在复合材料的界面上形成由共价键连接的连续体。许多因素影响偶联剂的结构,进而影响复合材料的力学性能,这些因素包括硅烷的结构、干燥条件等。除硅烷的化学结构外,溶

剂的分散性能、引发剂等都会引起各种化学反应以及界面间的物理作用^[29]。

另外,对于同一种偶联剂,不同的热塑性聚合物对复合材料性能的影响不同,影响程度与聚合物本身的结构有关^[30]。

4.4.2 接枝共聚

对塑料或木粉/木纤维进行接枝处理是一种有效的改性方法,即在引发剂作用下,马来酸酐、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等单体被引发生成游离基,与合成高聚物或与木质材料表面接枝共聚,提高相容性。主要的官能性单体有马来酸酐(MA),丙烯酸(AA),缩水甘油基甲基丙烯酸(GMA)等^[24]。

阎昊鹏^[31]用 H_2O_2 引发苯乙烯单体分别接枝不同木粉及其三大主要成分。研究表明,在引发剂作用下,虽然木材中的纤维素和半纤维素不与苯乙烯反应,但由于木素与苯乙烯接枝共聚,改性后木材表面能降低,有利于提高木-塑相容性。

王澜^[32]用LDPE-g-MAH接枝物来改善木粉与聚乙烯之间的相容性,结果表明,LDPP-g-MAH接枝物的加入改善了木粉与聚乙烯之间的相容性。随其加入量的增加,材料的力学性能逐步提高,当它的加入量为总量的20%~30%时,材料的强度达到最高值。

4.4.3 碱金属溶液膨胀处理及取代反应

碱化处理是用碱金属溶液对木粉进行处理。其效果主要取决于碱金属溶液的类型及溶液的浓度。木粉表面常吸附一些灰尘杂质,且木粉含小分子化合物^[34]。在混炼过程中,这些小分子物质会渗出到木粉表面,从而在界面处形成弱边界层,削弱界面相互作用。在对木粉/木纤维的碱化处理过程中,这些杂质均可被碱消耗或者被淋洗掉,不仅减少了弱边界层的影响,而且有利于融合剂的活性基团与木粉表面羟基反应。

据报道,木质纤维填料在碱金属溶液中浸泡48小时后,未处理前的球状抽提物将消失,而形成许多空腔^[35]。这些空腔增强了聚合物与木粉填料的“锁紧力”。由于一些化学键的断裂,使复合材料的表面变得粗糙,这也增强了界面间的相容性。

李兰杰^[6]研究表明,在融合剂(HMA100)超过总量2%后,碱化处理的木粉填充复合材料的拉伸强度比未碱

化处理的高。

4.4.4 乙酰化法

通过对木粉/木纤维进行乙酰化处理,可降低木粉/木纤维表面的极性和亲水性,提高其与非极性基体树脂的相容性^[24]和分散性。

5 木粉/木纤维对木塑复合材料性能影响

木粉/木纤维的形态、尺寸、微观结构、化学组成等决定了木粉/木纤维的物理、化学性质,直接影响着木塑复合材料的性能。木粉/木纤维的分散情况对两相界面起着重要的作用,一般来说木粉/木纤维分散越均匀,两相接触面就越大,制品的力学性能就越高^[28]。

【参考文献】

- [1]伍德.北美木塑复合材料市场动态[J].国际木业,2004,2:8-10.
- [2]苑志伟,魏若奇.塑木生产技术与废塑料利用[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [3]刘磊.绿色环保物流器具—塑木复合托盘[J].物流技术与应用,1999,4(3):39-43.
- [4]席军,刘廷华.木塑复合材料的生产应用现状[J].塑料制造,2006,3-5.
- [5]高黎,王正.木塑复合材料的研究、发展与展望[J].人造板通讯,2005,2:5-8.
- [6]李兰杰,胡娅婷,刘得志.木粉的碱化处理对木塑复合材料性能的影响[J].合成树脂及塑料,2005,22(6):53-56.
- [7]Craig Clemons,朱家琪.美国木塑复合材料的历史、现状及展望(续)[J].人造板通讯,2002,11:19-21.
- [8]泽雁.木塑复合共挤型材门窗[J].新型建筑材料,2001,2:30-33.
- [9]王力,宋国君,王海龙.热塑性木塑复合材料研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2006,4(3):10-12.
- [10]薛平,丁筠.木塑复合材料发展现状及前景[J].建材工业信息,2003,12:6-8.
- [11]方晓钟,薛平.木塑复合材料的研发与产业发展[J].化学建材,2006,2:13-14.
- [12]蔡红珍,彭思来,柏雪源.木塑复合材料的加工技术[J].山东理工大学学报(自然科学版),2006,5(3):103-106.
- [13]蔡绍祥,喻云水.木塑复合材料的应用及其发展前景[J].西部林业科学,2005,2:113-117.
- [14]葛明裕,彭海源,戴澄月,加热法制造木塑复合材的研究[J].林业科学,1983,19(1):64-71.
- [15]秦特夫.改善木塑复合材料界面相容性的途径[J].世界林业研究,1998,3:46-51.
- [16]Sjoerdsma S D et al. Dynamic mechanical properties of polystyrene/low density polyethylene blends[J]. Polymer, 1980,21:1469-1474.
- [17]Nishimoto Metal. Miscibility of blends of Polymers based (下转第28页)

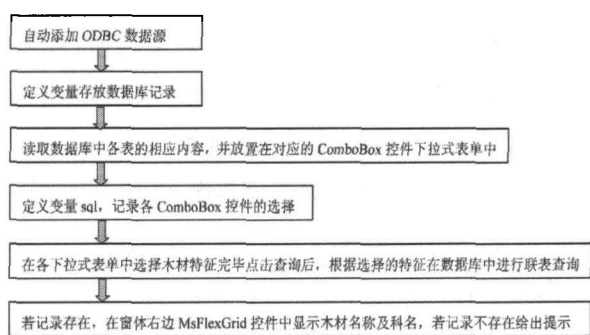


图3 木材特征的逆向检索流程

3.4 软件打包

通过以上的研究, 基于VB单机版的中国主要阔叶材信息系统便已完成。为了使其他的计算机能用到此项信息系统, 必须进行软件的打包操作。

打包的目的是将系统做成一个可执行的安装程序, 打包后的程序在任何符合运行环境的电脑上均可以释放使用, 打包工具使用的是Installshield。

4 小结

本研究建成的信息系统涵盖了我国主要阔叶材全面和翔实的木材性质和加工利用资料, 能实现中国主要阔叶材按树种名称的宏观构造和微观构造正向查询, 按用途和特征的逆向检索, 具有很强的实用性、可扩展性和安全性。同时该系统的建成将这些珍贵资料的使用群体从少数的科研人员扩大到从事林产品设计与制造工作的技术人员和最广泛的计算机用户, 使有限的木材资源得到了充分高效利用。

【参考文献】

- [1]程放, 王艳君, 陆熙娴. 木材综合信息数据库查询系统的研究[J]. 木材工业, 1995, 9(4): 16-19.
- [2]安源, 周玉成, 赵辉. 计算机化木材标本馆的网络设计与实现[J]. 林业科学, 2006, 42(9): 114-118.
- [3]姜笑梅. 浅谈如何正确识别木材[J]. 人造板通讯, 2002, (1): 13-14.
- [4]陈鹏. VB访问数据库方法简介[J]. 计算机时代, 1998, (8): 33.
- [5]何欣, 宋雅杰, 王瀛. VB数据对象的访问方式[J]. 河南大学学报, 2001, 31(1): 39-42.
- [6]江柏伦. VB访问数据库的方案比较[J]. 华南金融电脑, 2003, (4): 56-58.
- [7]程放, 王艳君, 陆熙娴. 木材综合信息数据库查询系统的研究[J]. 木材工业, 1995, 9(4): 16-19.
- [8]安源, 周玉成, 赵辉. 计算机化木材标本馆的网络设计与实现[J]. 林业科学, 2006, 42(9): 114-118.
- [9]姜笑梅. 浅谈如何正确识别木材[J]. 人造板通讯, 2002, (1): 13-14.
- [10]陈鹏. VB访问数据库方法简介[J]. 计算机时代, 1998, (8): 33.
- [11]何欣, 宋雅杰, 王瀛. VB数据对象的访问方式[J]. 河南大学学报, 2001, 31(1): 39-42.
- [12]江柏伦. VB访问数据库的方案比较[J]. 华南金融电脑, 2003, (4): 56-58.
- [13]造板通讯, 2004, 11: 9-13.
- [14]薛平, 张明珠, 何亚东. 木塑复合材料及挤出成型特性的研究[J]. 中国塑料, 2001, 8: 53-59.
- [15]赵永生, 朱复华, 薛平. 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.
- [16]殷小春, 任鸿烈. 对改善木塑复合材料表面相容性因素的探讨[J]. 塑料, 2002, 31(4): 24-25.
- [17]许民, 谭海彦, 姜晓冰, 赵博. 偶联剂对木塑复合材料性能的影响[J]. 林产工业, 2006, 4: 30-32.
- [18]阎昊鹏, 秦特夫. 木材表面非极性化原理的研究[J]. 木材工业, 1999, 13(6): 19-21.
- [19]王澜, 胡乐满, 董洁. 提高木塑复合材料相容性的研究[J]. 上海塑料, 2004, 3: 32-36.
- [20]BLEDZKI A K, REIHMANE S, GASSAN J. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites[J]. J Appl Polym Sci. 1996. 59: 1329-1333.
- [21]赵义平. PVC/木粉填充体系的研究[J]. 天津轻工业学院报, 2001, 8: 33-35.
- [22]M S Sreekala, M G Kumarand, S Thomas. Oil palm fibers: morphology, chemical composition, surface modification, and mechanical properties [J]. J Appl Polym Sci. 1997, 66: 821-835.
- [23]on styrene, acrylonitrile and methyl methacrylate[J]. Polymer, 1989, 30: 1279-1286.
- [24]王建军, 郭文静, 王正. 木纤维—聚乙烯复合材料中聚乙烯改性的研究[J]. 木材工业, 1995, 9(2): 10-13.
- [25]王正, 郭文静, 王建军. 木塑复合材料板制造工艺的因子研究[J]. 林产工业, 1996, 23(2): 8-9.
- [26]J George, M S Speekala, S Tomas. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites [J]. Poly Eng Sci, 2001, 41: 1471.
- [27]Youngquist J A et al. Dimensional stability of acetylated Aspen flake board[J]. Wood and Fiber Science, 1986, 18(1): 90-98.
- [28]吴书泓, 孙振莺. 前处理方法对杨木木粉改性反应以及改性木粉热流动性的影响[J]. 木材工业, 1995, 9(6): 17-20.
- [29]L Matuana Malanda, C B Park, J J Balatincez. Production of microcellular foamed PVC/ wood fibre composites: Processing and cell morphology relationship [J]. J Cell Plast, 1996, 32: 449.
- [30]藤国敏, 张勇, 万超瑛, 王如寅. 木塑复合材料的界面改性方法[J]. 化工新型材料, 2005, 33(5): 7-9.
- [31]苑会林, 李运德, 闫雪晶. 木粉填充聚氯乙烯发泡体系的力学性能研究[J]. 聚氯乙烯, 2002, 6: 29-23.
- [32]薛平, 王哲, 贾明印. 木塑复合材料加工工艺与设备的研究[J]. 人

(上接第49页)