木塑复合材料的研究进展与发展前景

沈凡成 贾润礼

(中北大学塑料研究所,太原,030051)

摘 要 综述了木塑复合材料的分类及特点,指出了木塑复合材料研究中的关键问题,如木质和塑料复合界面的相容性等及其解决方法,介绍了木塑复合材料的加工工艺和配方设计,展望了木塑复合材料的发展前景。

关键词 木塑复合材料 相容性 前景 加工工艺 配方设计

Research Progress and Prospect of Wood-Plastic Composites

Shen Fan-cheng Jia Run-li

(Research Institute of Plastics, North University of China, Taiyuan, 030051)

Abstract: The classification and characteristics of wood-plastic composites were summarized, and the key issues in wood-plastic composites research, such as composite interface compatibility between wood and plastics and others were discussed. The solutions for the above problems were summed up. In addition, the processing technologies and formulation design for wood-plastic composites were introduced. Finally, the prospects for wood-plastic composites were also pointed out.

Keywords: wood-plastic composites; compatibility; prospect; processing technology; formulation design

木塑复合材料(Wood-Plastic Composites,简称WPC)是利用废弃木材、农作物秸秆等经粉碎而制成粉体后,与塑料一并作为原料,再加入各种助剂,经热压复合或熔融挤出等加工工艺而制作的一种高性能、高附加值的新型复合材料。近年来,由于木塑复合材料的木质材料正在扩大向各种植物纤维材料发展,因此,从广泛意义上讲,木塑复合材料是以各种植物纤维为基体,与不同塑料形成的一类新型复合材料顺。该材料具有植物纤维和高分子材料两者的优点,能替代木材,可有效地缓解我国森林资源贫乏、木材供应紧缺的矛盾,主要应用在建材、汽车工业、货物的包装运输、仓储业、装饰材料及日常生活用具等方面。由于植物纤维的可再生性、可被环境消纳性,所以WPC是一种极具发展前途的绿色环保材料,其生产技术也被

认为是一项有生命力的创新技术。

1 木塑复合材料的分类及其特点

1.1 木塑复合材料的分类

从材料的基体与功能体结合方式来说,木塑复合材料主要分为三类:(1)木质材料-塑料复合材料。此类材料以木质材料与功能体(聚合物单体)之间或在木质材料内部的功能体的化学合成反应为主要特征;(2)木纤维(木粉)-塑料复合材料。即通常讲的木塑复合材料,此类材料以木质材料与高相对分子质量的聚合物复合,结合方式以两种材料表面(或界面)物理结合为主;(3)木材-塑料合金复合材料。将木质材料用一种聚合物的单体或预聚物浸泡,然后再使浸入的单体或预聚物在木质材料中聚合。一般来说,这种聚合物不能进入木质材料的细胞壁,而是存在于细胞腔内。此种聚合材料的细胞壁,而是存在于细胞腔内。此种聚合材料的细胞壁,而是存在于细胞腔内。此种聚合材料比木材具有更高的强度、刚性、耐磨性及其他一

些优良的物理性能,可制成地板、乐器、运动设备及装饰材料等^[2]。

1.2 木塑复合材料的特点

木塑复合材料是植物纤维与塑料的有机结合,兼有植物纤维和塑料两种材料的特性,有效地满足了相关领域的材料需求。该材料的主要特点:(1)表面硬度和耐磨性能较木材明显改善;(2)尺寸稳定性好,不开裂,不翘曲,吸水性和吸湿性能低;(3)耐热性能较高;(4)不需涂饰,具有独特的光泽;(5)耐腐蚀性好,不怕虫蛀,不易吸湿变形;(6)耐候性好;(7)重复加工性能好,可锯、可刨、可粘结、可用钉子或螺钉固定,且容易维修;(8)可重复使用和回收利用,与环境较友好。总之,该材料可归结为原料资源化、产品可塑化、使用环保化、成本经济化和回收再生化五大特色,是一种资源节约型、环境友好型材料。

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)在木纤维高填充量的情况下(最高时达 80%~90%),如何保证制品的使用性能^[4];(2)在木纤维高填充量的情况下,如何确保材料的流动性好,以保证成型加工性能。针对以上情况,必须解决以下几个问题^[5]:(1)制品的成型设备及成型工艺。由于木纤维的流动性差,往往导致填充物的分散不均匀,需提高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、木纤维种类及各种添加剂的选择与改性,以提高塑料与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、亲水性的木纤维与非极性、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复合界面的相容性。

3 提高木塑复合材料界面相容性的方法

木纤维与热塑性塑料进行复合时,由于木纤维含大量的羟基,表面具有强极性和吸水性,而聚合物的表面一般是非极性或极性很小,大多是疏水性的,因此木纤维与树脂基体界面间不能形成很好的粘合,复合材料力学性能较低;同时,木纤维分子内含氢键,加热时会聚集在一起,使其在复合材料中分散不均,影响其性能。改善木塑界面的相容性及混合的均匀性是制备优良性能复合材料

的关键^[67]。目前,改善复合界面相容性的主要方法 有对原材料进行表面预处理和用改性剂提高复合 界面相容性。

3.1 原材料表面预处理

3.1.1 塑料表面预处理

由于塑料和木纤维的极性不同,为了改善两者之间的相容性,必须使其极性相近。通过对塑料进行表面处理使其极性增加,达到改善界面相容性的效果。具体方法是采用相容剂来改变塑料的极性,也可以把塑料和添加剂直接加入双螺杆挤出机,使塑料在熔融状态下发生接枝反应等改变极性。例如在自由基存在的条件下用顺丁二烯二酸酐(MA)对聚乙烯进行接枝反应,将 MA 上的极性基团引入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,可以提高木材/聚乙烯木塑复合材料的力学强度^[6]。

3.1.2 木纤维表面预处理

利用物理或化学的方法,对木纤维的表面进行处理,改变木纤维表面的结构和性能,以改善其与塑料的相容性。

物理方法有放电处理,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改性、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、羧酸等官能团发生变化。溅射放电处理主要引起物理方面的变化,如表面变得粗糙等,可增强界面间的粘结性能。电晕放电是通过改变木纤维素的表面能来降低复合材料的熔融粘度。放电处理可以降低木纤维/聚合物熔体的粘度以改善复合材料的力学性能。其他的方法还有拉伸、压延、混纺等,用来改变木纤维的结构和表面性质以利于复合过程中木纤维与塑料的复合^[8]。

化学方法主要是通过对木纤维表面极性官能团进行酰化、醚化、接枝共聚等处理,使其生成非极性化学官能团并具有一定的流动性,使木纤维表面与塑料表面相近,以降低塑料与木纤维表面之间的相斥性,达到提高界面粘合性的目的¹⁹。

酰化处理是用酸酐、酰氯等活性酰基化试剂 处理木纤维,使其表面的纤维素、半纤维素分子的 部分羟基与之反应生成酯。由于强极性的羟基被 弱极性的酯基取代,部分结合氢键被破坏,木纤维 表面的极性降低,从而提高了木塑之间界面的相 容性[10]。秦特夫[11]用乙酸酐对不同木纤维及其主要成分进行了酰化处理。红外光谱(IR)测定表明,酰化度随木纤维的不同有差别:酰化后木质素、纤维素和半纤维素都有新的弱极性酯(-COO-)官能团生成,极性官能团羟基(-OH)数量减少;木质素酰化程度大于纤维素;半纤维素在酰化过程中结构会发生分解。光电子能谱(ESCA)测定表明,不同木纤维表面化学特征有很大差别,说明酰化法也可降低木纤维的极性。

木纤维的醚化包括甲基醚化和羟乙基醚化等。木纤维的甲基醚化,一般是通过甲基氯与经过碱处理的木纤维反应;羟乙基醚化是木纤维与环氧乙烷或 2-氯乙醇在碱存在条件下反应[12]。

接枝共聚是指马来酸酐、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等单体在引发剂的作用下生成自由基,与塑料或木纤维表面进行接枝共聚,从而引入与基体相容性较好的分子链。阎昊鹏***(在有机溶剂中用 H₂O₂ 引发苯乙烯单体分别接枝木纤维的不同组分。研究表明:在引发剂作用下,木纤维有较高的接枝率,这是因为木纤维中的木质素与苯乙烯接枝共聚,而纤维素和半纤维素则不与苯乙烯反应。改性后木纤维的临界表面张力均低于改性前,即木纤维表面能降低。

3.2 改性剂提高复合界面相容性

3.2.1 加入相容剂

用于 WPC 的相容剂主要是带有酸酐基团和 羧基的高分子树脂,如马来酸酐接枝聚丙烯(PPg-MAH)、异氰酸酯、亚甲基丁二酸酐等。相容剂 所带酸酐和羧基基团能与木纤维表面的羟基反应 产生化学联结、而其非极性或弱极性的高分子链 与树脂相容,从而增加木塑间的相容性。相容剂 与木粉的配比也存在一个最佳值,相容剂的用量 恰好能覆盖所有木纤维表面最为理想,过少不能 充分发挥相容作用,过多则由于相容剂本身的力 学性能较差,复合材料的性能会降低。陈国昌[13]利 用 PP-g-MAH 对聚丙烯基木粉进行改性研究。结 果表明, 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,复合材料的弯曲强度、拉伸强度、断 裂伸长率、硬度、维卡软化温度、加工流动性和冲 击强度均有不同程度的提高。相容剂的用量对木 塑复合材料的综合性能和加工性能也有影响,以 用量为木粉质量的 10%左右性能最佳。吴远楠 [14] 比较了乙烯/醋酸乙烯酯共聚物 (EVA)、乙烯/丙烯酸共聚物 (EAA)、PP-g-MAH、PE-g-MAH 对 HDPE基 WPC 的改性效果,发现 EAA、PP-g-MAH 和 PE-g-MAH 均能显著提高复合材料的力学强度,其中以 PP-g-MAH 的改性效果最好。

3.2.2 加入偶联剂

偶联剂能使塑料与木纤维表面间产生强的界 面结合,同时能降低木纤维吸水性,提高木纤维与 塑料间相容性与分散性, 使复合材料力学性能提 高。偶联剂分子具有两个或两个以上的官能团,一 个官能团与纤维素的羟基作用,另一个官能团与 聚合物的官能团作用。硅烷偶联剂和钛酸酯偶联 剂是应用最广泛的两类偶联剂,一般偶联剂的添 加量为木粉添加量的 $1\%\sim8\%^{[6,8]}$ 。 廖兵 $^{[15]}$ 用钛酸酯 偶联剂处理木纤维增强 LLDPE, 发现其拉伸性能 高于未经处理的木塑复合材料, 而且随着纤维含 量的增加,拉伸强度提高。用硅烷偶联剂 A-172 处 理木纤维时,木纤维与聚合物之间的结合力增强, 复合材料的拉伸强度也提高。Laurent M Matuana[16] 采用氨基型硅烷偶联剂(A-1100)处理木纤维表面, 从电子得失、酸碱性界面机理研究 PVC/木纤维复 合材料拉伸强度,形成的复合材料强度、断裂伸长 率、冲击性能都明显提高。

3.2.3 加入润滑剂

常用的润滑剂有硬脂酸(HSt)、白油、石蜡等, 主要通过与木粉混合,均匀地覆盖在木粉表面,从 而提高其与聚合物分子的粘接。方晓钟凹讨论了两 种润滑体系在 PE 基木塑复合材料中的应用,测试 了材料的力学性能和加工性能。结果发现,在润滑 剂用量约为 2%,并保持物料较快塑化、形成较大 的挤出压力时,才能使 PE 基木塑复合材料获得较 高的挤出速度和较好的外观质量,产品的力学性 能则基本不受润滑剂品种的影响。Li T Q[18]考察了 不同润滑剂对木粉/HDPE 复合材料流动性能的影 响。研究表明,酯类润滑剂不仅能提高木粉在基体 中的分散性,还能够起到很好的外增塑效果。同时 还发现,酯类润滑剂和马来酸酐接枝聚乙烯(PEg-MAH) 在提高复合材料力学性能方面有很好的 协同效果,增塑有两方面作用,一是外增塑,二是内 增塑。

3.2.4 加入表面活性剂

表面活性剂能降低木质纤维和塑料基体的表面活化能,从而促进两者更好的结合。杨鸣波[19]使用一种含酯键的表面活性剂处理秸秆粉,制备了秸秆/PVC 木塑复合材料,研究结果表明秸秆/PVC 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度随秸秆含量增加而下降,但下降幅度较小。所选用的处理剂对复合材料的力学性能及加工性能有较好的改善作用。

3.3 其他方法

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含有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,包覆的植物纤维呈亲油性,从而提高与塑料的相容性^[20]。

4 木塑复合材料的加工工艺与配方设计

4.1 加工工艺

生产木塑板材主要有以下三种工艺路线:

- (1) 挤出成型工艺。由单螺杆或双螺杆挤出机 挤出成型板材。该工艺又可分为单机挤出和双机 复合挤出。复合挤出是在木塑板材的外表同步挤 出一层塑料表层,成为特殊应用的木塑板材。
- (2) 热压成型工艺。这是可成型一定规格的不连续板材,其加工工艺类似于中密度纤维板的成型工艺。
- (3) 挤压成型工艺。挤出机和压机联用的一种挤出和加压的同步工艺。成型的板材长度比热压成型板材长,制品的综合性能优于挤出工艺的板材。木塑复合材料加工工艺控制的关键是防止在混炼和成型加工过程中塑料及锯末的热降解和焦烧。锯末作为有机物热稳定性较差,其中的半纤维素和木质素容易分解,有氧存在时200 ℃左右即发烟变色。因此,在木塑复合材料的配方及生产工艺中,解决木粉与塑料树脂的界面结合是技术关键。木塑复合材料的连续混炼制造技术,是利用辐射技术将木粉、木屑与热塑性塑料结合,并利用连续混炼技术制成高强度的复合材料[21]。

4.2 配方设计

配方是决定木塑复合材料性能的关键之一。

根据塑料和木纤维的特点和木塑复合材料的使用要求及其成型工艺要求,设计配方时除恰当选择木纤维和塑料外,还根据需要添加^图:(1)增强剂:提高复合材料的强度;(2)偶联剂:提高木粉木纤维和塑料之间的界面结合力;(3)稳定剂和抗氧化剂:减缓塑料和木纤维在加工过程中的降解和炭化;(4)润滑剂:提高体系的分散性和流动性。

5 木塑复合材料的发展前景

5.1 应用领域

木塑复合材料兼有木材和塑料的优点。不仅有像天然木材那样的外观,而且克服了其不足,具有防腐、防潮、防虫蛀、尺寸稳定性高、不开裂、不翘曲等优点,比纯塑料硬度高,又有类似木材的加工性,可进行切割、粘接,用钉子或螺栓固定连接,可涂漆。因此,其应用领域非常广泛,具体如下^[4]:

- (1)家具,桌椅板凳、沙发、床柜、书架、衣柜、茶几、屏风、盆架、刀柄、盘、栅、报纸架等。
- (2)建筑,活动房屋、窗框、门板、门褴、混凝土模板、楼梯拍手、墙壁、天棚、装饰各种异型材、地板等。
- (3)工业,化工及公共场所的耐腐工棚、装饰板、地板、通道、台架以及铸造模型、机器罩、水泵壳、电器用材等。
- (4)车辆船舶,汽车等内装材、风扇罩、仪表架等部件、大车内装材、船舶内装和隔热材等。
- (5)包装运输,各种规格的工业用托盘及各种搬运周转箱、插车货板等。
- (6)其他,农用大棚支架及用桶、钓鱼用舢板、水产箱、教学用品、枪托、球拍、滑雪板、高尔夫球棒、舞台用品以及各种模型等。

5.2 市场前景

据统计,我国城市人口每年产生的废旧塑料达 2 400~2 800 kt,每年由于木材加工余下的废弃木粉量达数百万吨,其他天然纤维如稻糠等的产量上千万吨,这些资源如能得到有效开发和利用,价值可观[²²]。

在国家循环经济政策的鼓励和企业潜在效益需求的双重推动下,全国性"木塑热"逐渐兴起。我国的天然木材资源不丰,木质制品的市场需求量与日俱增,巨大的市场需求和技术突破必然会不断拓宽木塑复合材料的市场通道[23]。木塑复合材料

以其节约木材、保护环境、独特的防水、耐腐特性等优点,受到了人们的喜爱和重视,具有广阔的发展前景。

6 结语

近年来,全球的森林资源日趋枯竭,社会环保意识日益增强,同时对木材的应用也提出了更高的要求,因而木塑复合材料受到了人们的广泛关注。由于它具有独特性能,世界上主要工业国家都积极致力于这种产品的工业化。更加重要的是,木塑复合材料生产技术既符合国家经济形势发展的需要,也符合国家的产业政策,而且产品使用范围广。因此,木塑复合材料是一种极具发展前途的绿色环保材料,也是一项有生命力的创新技术,具有广阔的市场前景、良好的经济效益和社会效益。

参考文献

- [1] 高黎,王正.木塑复合材料的研究、发展及展望[J].人造板通讯.2005, (2): 5~8
- [2] 鲁礼娟. 我国木塑复合材料的生产现状及发展趋势[J]. 木材加工机械,2008, (6): 40~42
- [3] 徐伟海,刘志佳,丁杰,等.木塑复合材料研究进展的刍 议[J].国际木业,2007, 6: 32~35
- [4] 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
- [5] 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
- [6] 崔益华,周叶青,石斌.木塑复合材料的界面研究进展[J]. 复合材料新进展, 2006: 29~37
- [7] 刘涛,何慧,洪浩群,等.木塑复合材料研究进展[J].绝缘 材料, 2008, 41 (2): 38~41
- [8] 林翔,李建章,毛安,等.木塑复合材料应用与研究进展 [J].木材加工机械,2008, 1: 46~49

- [9] 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: 1 471
- [10] 王志玲,王正.木塑复合材料界面增容研究的进展[J].木 材工业,2005, 19(3): 14
- [11] 秦特夫,阎吴鹏.木材表面非极性化原理的研究[J].木材工业,1999, 13(4): 17~ 20
- [12] Youngquist J A. Dimensional Stability of Acetylated Aspen Flake Board [J]. Wood and Fiber Science, 1986, 18(1): 90~98
- [13] 陈国昌,李超勤,刘莉,等.相容剂对聚丙烯/木粉复合材料的影响[J].塑料, 2005, 34(2): 67
- [14] 吴远楠,武军.不同增容剂对 HDPE 基木塑复合材料力 学性能的影响[J].包装工程,2006, 27(6): 85~86, 103
- [15] 廖兵,黄玉惠,陈鸣才.改性木纤维对 LDPE 和木纤维复合材料力学性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3): 123~125
- [16] 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
- [17] 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: 24~26
- [18] Li T Q, Wolcott M P. Rheoloy of Wood Plastics Melt [J]. Polym Sci, 2006, 46: 464
- [19] 杨鸣波,李忠明,冯建民,等.秸秆/聚氯乙稀复合材料的 初步研究[J].材料科学与工程,2000, 18(4): 27~29
- [20] 郑景新,庞浩,陈永,等.木塑复合材料的研发与进展[J].化 学建材,2008, 24(3): 1~4
- [21] 王颖.木塑复合材料研究概况[J].上海塑料,2007, 4: 6~
- [22] 林建国,浦鸿汀.木塑复合材料的研究和应用进展[J].广 东塑料,2006, 3: 17~20
- [23] 雄戈.塑木复合材料的技术进步及应用拓展[J].国外塑料,2008, 26(11): 70~73

RoHS 指令禁令再次扩大范围

日前,根据欧洲议会报告起草人提交的 RoHS 指令修订报告,欧盟电器设备中将另外禁用 7 种物质。指令附件四中的禁用物质清单将覆盖所有溴化和卤化阻燃剂、PVC、氯化增塑剂,以及 3 类邻苯二甲酸盐 DEHP、BBP、DBP。 该禁令将在 RoHS 指令正式生效 42 个月后实施,使业界有足够的时间寻找替代品或寻求豁免。

此外,RoHS 指令下一次修订中将要出现在候选物质清单中的物质还包括砷的化合物、铍和铍的化合物、三氧化二锑、氧化镍、双酚 A、非阻燃剂和增塑剂有机氯和有机溴。

RoHS 报告起草人 Jill Evans 在 2009 年 11 月 18 日由 非政府组织 Chem Sec 组织的会议上表示,新增的限制符合 欧盟委员会 2008 年的修订意见,并提出要逐步淘汰所有卤化阻燃剂和 PVC。

以苹果、索尼爱立信为代表的电子电器产品公司公开表示支持扩大 RoHS 指令的覆盖范围,并主张将范围扩大到所有卤化物质。两家公司的代表均表示正在逐步淘汰溴化阻燃剂和 PVC 在其产品中的使用。他们认为通过立法限制这些物质的使用将十分有益。

但也有行业人士指出,诸如苹果、索尼爱立信之类的公司无法影响其他电子电器公司的市场策略。欧洲溴化阻燃剂工业小组 (EBFRIP)主席 Willem Hofland 指出,溴化阻燃剂在测试和控制方面比现有的替代物更为完善,而且有些已经通过了欧盟风险评估。他强调,重点应是要避免 RoHS 指令与 REACH 法规之间的矛盾。