

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.030

PP 基木塑复合材料热稳定性研究进展

徐冬梅¹, 曾长春²

(1. 徐州工业职业技术学院, 江苏徐州 221140; 2. 徐州同创塑业有限公司, 江苏徐州 221006)

摘要: 分析了聚丙烯(PP)基木塑复合材料中各组分的热稳定性, 综述了PP基木塑复合材料热稳定性的研究进展, 主要是植物纤维、偶联剂、抗氧化剂、阻燃剂、弹性体等对复合材料热稳定性的影响。

关键词: 聚丙烯; 木塑复合材料; 热重分析; 热解特性

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0146-04

Research Progress on Thermal Stability of PP-based Wood-Plastic Composites

Xu Dongmei¹, Zeng Changchun²

(1. Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China; 2. Xuzhou Tongchuang Plastic Co. Ltd., Xuzhou 221006, China)

Abstract: The thermal stability of each component in polypropylene(PP)-based wood-plastic composites was analyzed. The progress of thermal stability of PP-based wood-plastic composites was reviewed and the emphasis was focused on the effects of plant fiber, coupling agent, antioxidant, flame retardant, elastomer on the thermal stability of composites.

Keywords: polypropylene; wood-plastic composites; thermogravimetric analysis; pyrolysis characteristics

木塑复合材料是近年来蓬勃兴起的一类新型复合材料, 聚丙烯(PP)是其中常用的树脂材料。PP基木塑复合材料中, PP赋予材料较高的力学性能以及耐水、耐腐蚀、使用寿命长、原料来源广等特点, 植物纤维赋予材料良好的握钉力和木质感。但是PP基木塑复合材料中的成分(PP、植物纤维、偶联剂、界面结合剂等)大多属于易燃物, 燃烧时释放大量的浓烟及有毒气体, 直接应用于室内存在一定安全隐患。笔者总结了PP基木塑复合材料热稳定性方面的研究进展。

1 PP基木塑复合材料中各组分的热稳定性

PP是一种由丙烯聚合而成的性能优良的半结晶性热塑性塑料。因其无毒、质轻、抗冲击、热稳定性优、易加工等优点, 在汽车、建材、电子电器、家具等方面应用广泛。但PP分子链上大量不稳定叔碳原子上的氢, 使其容易热氧化及降解, 遇氧气会进一步氧化和燃烧^[1]。

PP基木塑复合材料中的植物纤维包括来自稻壳粉的稻壳纤维(主要成分为纤维素、半纤维素、木质素、浸提物及灰分)、竹粉的竹纤维(主要成分为纤维素、半纤维素、木质素及灰分)、木粉的纤维(主要成分为木质素、纤维素、半纤维素及抽提物)和麦秸秆粉等。植物纤维中都含有纤维素、半纤维素和木质素等成分。纤维素为微细纤维, 构成纤维细胞壁的网状骨架, 其热降解温度范围是275~350℃, 半纤维素和木质素则是填充在纤维和微细纤维间的“粘合剂”和“填充剂”, 半纤维素的热降解温度范围是180~350℃, 木质素比木材细胞壁的其他成分热稳定性要好一些。木质素的热

降解的温度范围为250~500℃, 具有较好的耐热性。同时木质素的焦化产物对PP降解时的自由基起到了屏蔽作用, 降低了热释放率, 有利于复合材料的热稳定性和阻燃性。抽取物中的小分子物质会催化聚合物的热降解, 不利于木塑复合材料的热稳定性, 其中半纤维素的热稳定性是最差的^[2]。

此外, PP基木塑复合材料中还会用到改善植物纤维与PP界面结合的相容剂或偶联剂、改善加工流动性的润滑剂、赋予材料阻燃性能的阻燃剂以及防止PP热降解的抗氧化剂等助剂, 这些助剂的热稳定性也将影响到复合材料的热稳定性。

2 PP基木塑复合材料热稳定性研究进展

2.1 PP及纤维对复合材料热稳定性的影响

刘如等^[3]研究了木粉组分对PP木塑复合材料性能的影响。发现木粉中的纤维素在220~240℃范围内发生热降解, 聚合度下降, 在275~350℃时迅速分解, 并生成大量挥发物, 如羟基乙醛、二氧化碳等。而PP的C—C链的热降解初始温度为290~300℃, 反应产生大量挥发物会催化聚合物的热降解, 且纤维素聚合物易燃。因此纤维素对聚合物的热稳定性有一定的负面作用。

高黎^[4]比较了木纤维、PP以及PP木塑复合材料的热性能后发现, 木纤维在热解过程中出现了两次失重峰: 其

联系人: 徐冬梅, 教授, 研究方向为高分子材料加工与改性

收稿日期: 2017-01-18

中 110~200℃ 区间质量相对稳定,210℃ 时质量开始下降,240~360℃ 时分解加速,燃烧热解反应剧烈。而 210℃ 已到 PP 加工的温度区。PP 木塑复合材料受热分解到燃烧并不是单纯物质反应的叠加,它们之间相互促进了热分解和燃烧。

A. De Chirico 等^[5]将木质素和 PP 共混,与添加三聚氰胺、磷酸二氢铵等阻燃剂的共混体系进行了比较,发现木质素的添加提高了 PP 的热稳定性,并降低了热释放速率。木质素的焦化产物对 PP 降解时产生的自由基起到遮蔽作用,从而降低了 PP 的燃烧速率,且木质素的阻燃效果可以与少量常规阻燃剂产生协同作用。

张琳等^[6]将马来酸酐化 1,2-聚丁二烯(MAPB)在过氧化二异丙苯(DCP)的存在下熔融接枝到 PP 上,将其作为木塑复合材料的界面相容剂。结果表明,MAPB 可以提高 PP 的结晶温度和热稳定性,所得木塑复合材料也有较好的力学性能。

孙晓民等^[7]比较了松木粉、竹粉、稻草纤维、稻糠和麦秸纤维等几种用于木塑复合材料的纤维在 180℃ 的干燥特性。通过观察颜色变化、测量失重、分析失重曲线的斜率,得出了竹粉的热稳定性最优。

沈钰程^[8]以蔗渣、松木、稻草、稻壳 4 种不同的天然纤维为增强材料、回收 PP 为基体,马来酸酐接枝 PP(MAPP)为偶联剂,SEBS 为增韧剂,制成天然纤维改性 PP 复合材料。研究发现,MAPP 的添加使得复合材料的热降解温度峰值提高。4 种天然纤维复合材料的热稳定性为:PP/稻壳>PP/稻草>PP/松木>PP/蔗渣。

张扬等^[9]制备了 PP/苧麻纤维(RF)复合材料,考察了 RF 的表面修饰对复合材料性能的影响。发现 RF 的表面修饰可以提高 PP/RF 复合材料的冲击强度和维卡软化点,并降低线膨胀系数和结晶度,其中使用碱处理的 RF 增强复合材料的线膨胀系数最小,马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)修饰后的复合材料结晶度最低。

张波等^[10]研究了剑麻纤维(SF)改性 PP 的热稳定性。发现随着 SF 含量的增加,木塑复合材料的最大热分解温度逐渐提高,其最大值可超出纯 PP 20℃ 左右,这是因为 SF 的加入提高了 PP/SF 木塑复合材料的耐热性。

欧阳彦辉^[11]通过正交实验研究了竹粉、木粉含量对 PP 木塑复合材料热性能的影响。结果表明,随着竹粉、木粉含量的增加,复合材料的起始失重温度下降、失重速率的峰值温度增加,木塑复合材料的热稳定性下降。

孙才英等^[12]利用热重分析(TGA)法和锥形量热仪(CONE)分析研究了木粉含量对木塑复合材料热稳定性和燃烧性能的影响。发现随着木粉含量的增加,木塑复合材料的热稳定性逐渐降低,成炭量明显提高,热释放速率、比消光面

积、烟释放速率的值均低于纯 PP 的值,并且随着木粉含量的增加,其值降低得越明显,说明木粉在一定程度上抑制了木塑复合材料的热释放及烟释放,延缓了木塑复合材料的分解燃烧过程。

A. Gregorova 等^[13]将不同含量的木质素(0.5%~10%),添加到 PP 和回收 PP 中,发现木质素明显提高 PP 和回收 PP 的热稳定性,还影响着复合材料的阻燃性能。

宫敬禹等^[14]以 PP(F401)、杨木粉(100 目)、铝酸酯偶联剂 F-1C、石蜡制成木塑复合材料,以 120℃/h 的升温速率测其维卡软化温度。结果表明,木粉提高了复合材料的维卡软化点,且随着木粉含量的增加,复合材料的维卡软化点也略有增加。

靳洪胜^[15]采用粒径分别为 30 目、60 目、80 目、100 目、200 目的杨木粉与牌号 ZA30S 的 PP 复合并添加硬脂酸、聚乙烯蜡、抗氧剂 1010 等助剂进行共混。发现木粉的粒径对木塑复合材料的热稳定性没有明显的影响。

唐禹等^[16]用密胺包覆木粉,采用红外光谱、扫描电子显微镜和热重分析等手段表征分析后发现,包覆木粉的分解温度从 211.5℃ 提高到 250℃;残炭率从 3.5% 提高到 7%,提高了木粉本身的耐热性,满足较高的加工温度的要求。

2.2 添加剂对木塑复合材料热稳定性的影响

A. A. Morandim-Giannetti 等^[17]研究了偶联剂 MAPP 及木质素木塑复合材料热性能的影响。结果表明,在无偶联剂 MAPP 存在的情况下,木质素的添加能提高复合材料热降解的初始温度和氧化诱导时间,有利于复合材料热稳定性和阻燃性的提高。

张清峰等^[18]将 MAPP、硅烷偶联剂 KH550、钛酸酯偶联剂 NDZ201 用于竹粉的处理,与 PP 制成复合材料,分析了其热稳定性。发现竹粉的热降解导致了第一段热失重(200~400℃),其中用 NDZ201 处理时木塑复合材料热失重温度下降,热失重速率大,对热稳定性有不良影响;MAPP 和 KH550 处理时对木塑复合材料热稳定性没有明显的影响。由 PP 分解引起的第二段失重温度为 400~550℃,采用 MAPP 和 KH550 处理时木塑复合材料在 460℃ 时出现了最大失重速率,比用 NDZ201 处理时提高了 10℃。结果表明 NDZ201 对木塑复合材料的热稳定性有不良影响,起始失重温度和最大失重速率温度均有所下降。

刘艳军^[19]将 POE-g-MAH 添加 PP 复合材料中,发现复合材料的分解温度有了一定程度的提高。

徐建锋等^[20]比较了 MAPP、马来酸酐接枝聚乙烯(MAPE)、超分散包覆剂(YB-510)对 PP/竹粉木塑复合材料界面及热稳定性的影响后发现,三者都能使竹粉均匀地分散在塑料基体中;MAPE 可以提高木塑复合材料的热稳定

性, MAPP 对复合材料的热稳定性没有明显影响, 而 YB-510 对复合材料的热稳定性具有不良影响。

白钢^[21]使用 60~80 目的杨木木粉、聚磷酸铵 (APP)、改性聚磷酸铵 (M-APP)、硅烷偶联剂 KH-570、抗氧剂 1010、异腈酸酯接枝聚丙烯 (m-TMI-g-PP) 制备 PP 木塑复合材料, 采用热重分析仪分析阻燃木粉与 PP 复合材料的热解特性, 并研究不同升温速率对添加 APP, M-APP 对阻燃木塑复合材料热解行为的影响。结果表明, 木塑复合材料热分解的过程主要分为两个阶段, 第一失重阶段为 340~440℃, 第二失重阶段为 460~580℃, 加入阻燃剂之后使得木塑复合材料的第一失重阶段提前了, 第二失重阶段推后。其中加入的 M-APP 的组分与添加 APP 的组分相比, M-APP 降低了复合材料的起始分解温度, 并提高了木塑复合材料的残炭量, M-APP 使木粉最高分解温度由 344.8℃降低到 334.1℃, PP 的最大分解温度由 518.5℃提高到 525.5℃, 残炭量由 19.4% 提高到 21.7%, 说明 M-APP 使木塑复合材料的热降解性更稳定, 即 M-APP 使木塑复合材料的热稳定性下降了。

郭垂根等^[22]比较了改性炭黑 / 膨胀石墨 (EG) / APP 复合阻燃体系与单一阻燃体系对 PP 木塑复合材料的影响, 发现复合阻燃体系可使残炭率从 2.9% 上升到 20.4%, 成炭的保护作用使 PP 的分解温度提高, 达到阻燃的目的。

王林等^[23]采用磷系 / 氢氧化镁阻燃体系对木塑复合材料进行改性, 发现当阻燃剂的用量为 30% 时, 阻燃性能及热稳定性最好。

吴琼^[24]在阻燃木粉中又加入了陶瓷化的组分, 采用 40~60 目的木粉、PP 与 MAPP, 在转矩流变仪中于 175℃、转矩 50 r/s 的情况下熔融混炼。实验表明, 添加陶瓷化组分的 PP 木塑复合材料热降解行为到了很好的改善, 有利于热稳定性的提高。

刘玉桂等^[25]利用膨胀型阻燃剂 IFR 与蒙脱土 (MMT)、硼酸锌 (ZB)、MnO₂ 三种阻燃协效剂复配制备了 PP / 红松木粉复合材料。分析发现, 三种阻燃协效剂与 IFR 间都存在一定的协效性; MMT 的加入降低了热分解过程的热释放量, 并显著提高了材料的残炭量; ZB 的协效性主要体现在热分解的第二阶段, 并使最终的残渣呈现出一种泡状结构; 而 MnO₂ 主要在热分解的第一阶段发挥作用, 可催化 APP 提前分解, 同时降低体系的热解速率, 并使残渣致密化。

宋永明等^[26]研究了 EG 与 APP 对 PP 基木塑复合材料热稳定性的影响。结果表明, EG 和 APP 均可降低材料的热释放率、总热释放率, 并提高材料的成炭量, 但与 APP 相比, EG 的热稳定性好一些。

蔡培鑫等^[27]将 PP、木粉、MAPP、抗氧剂 1010 及抗氧剂硫代二丙酸二月桂酯 (DLTP) 等, 在转速流变仪中于温度

175℃ 情况下混合并塑化制成样品后进行综合热分析。结果表明, 在含有抗氧剂 1010 的条件下, PP 和木塑复合材料都不会被显著氧化, 而当抗氧剂 1010 耗尽后, PP 和木塑复合材料都会发生明显热氧化而使差示扫描量热 (DSC) 曲线上出现放热峰, 使 TG 曲线上出现快速热失重; 抗氧剂对提高木粉的热稳定性没有显著效果; 在木塑复合材料中加入抗氧剂 DLTP 对提高热稳定性具有显著效果。

付菁菁^[28]等采用 TG-DSC, 傅立叶变换红外光谱和体视显微镜分析了发泡剂对 PP / 麦秸秆发泡复合材料性能的影响。发现发泡剂用量及其热分解程度不但影响发泡复合材料的热稳定性、热膨胀性, 还影响到了泡孔结构; 当 AC 发泡剂添加量为 1% 时, 其热分解程度最高, 复合材料具有较好的热稳定性, 泡孔结构均匀, 麦秸秆与基体界面稳定, 线性膨胀系数最小。

宫敬禹^[29]研究了弹性体对 PP 木塑复合材料耐热性能的影响。在木粉含量为 30 份的体系内加入 5 份的乙烯-乙酸乙烯酯塑料 (EVAC), 复合材料的维卡软化点温度降低了 11℃, 与加入苯乙烯-丁二烯-苯乙烯塑料 (SBS) 改性的试样情况相类似。在同样的体系内加入 5 份 SBS 维卡软化点温度为 109.6℃。不同的是, EVAC 的含量在 0~10 份之间变化的时候, 材料的维卡软化点温度呈下降趋势, EVAC 的含量为 10 份时维卡软化点的温度为 104.8℃; 而加入 SBS 的试样未出现明显变化。

蔡培鑫^[30]在实验中增加了增韧剂三元乙丙橡胶 (EPDM) 和 POE 在 PP 木塑复合材料中的用量, 发现木塑复合材料的热膨胀系数增大。在增韧剂用量相等的情况下, POE 对木塑复合材料的线性热膨胀系数影响较 EPDM 小。

3 结语

PP 基木塑复合材料性能优良, 加工过程中的热稳定性问题主要源自植物纤维和各类添加剂, 但都可以通过改性加以控制。

参考文献

- [1] 孙理超. 木塑复合材料的热降解和分层阻燃性能研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016.
Sun Lichao. Study on thermal degradation and flame retardant properties of wood plastic composites [D]. Harbin: Journal of Northeast Forestry University, 2016.
- [2] 刘芹. 小麦秸秆纤维 / 聚丙烯塑木复合材料的研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
Liu Qin. Research on wheat straw fiber / polypropylene wood plastic composites [D]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2015.
- [3] 刘如, 等. 化工进展, 2014, 33(8): 2072-2083.
Liu Ru, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014,

- 33(8):2072-2083.
- [4] 高黎. 木料加工机械, 2007(5):17-20.
Gao Li. Wood Processing Machinery, 2007(5):17-20.
- [5] De Chirico A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2003, 79(1):139-145.
- [6] 张琳, 等. 高分子通报, 2014(6):67-72.
Zhang Lin, et al. Polymer Bulletin, 2014(6):67-72.
- [7] 孙晓民, 等. 上海塑料, 2008(1):26-28.
Sun Xiaomin, et al. Shanghai Plastics, 2008(1):26-28.
- [8] 沈钰程. 四种天然纤维增强聚丙烯复合材料的性能研究 [D]. 浙江农林大学, 2014.
Shen Yucheng. Study on the properties of four kinds of natural fiber reinforced polypropylene composites[D]. Journal of Zhejiang A & F University, 2014.
- [9] 张扬, 等. 中国塑料, 2014, 28(8):47-51.
Zhang Yang, et al. China Plastics, 2014, 28(8):47-51.
- [10] 张波, 等. 桂林理工大学学报, 2010, 30(1):115-119.
Zhang Bo, et al. Journal of Guilin University of Technology, 2010, 30(1):115-119.
- [11] 欧阳彦辉. 木塑复合材料的性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009.
Ouyang Yanhui. Study on properties of wood plastic composites[D]. Hefei:Hefei University of Technology, 2009.
- [12] 孙才英, 等. 燃烧科学与技术, 2011, 17(5):388-393.
Sun Caiying, et al. Journal of Combustion Science and Technology, 2011, 17(5):388-393.
- [13] Gregorova A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89(3):553-558.
- [14] 宫敬禹, 等. 中国塑料, 2010, 24(6):67-71.
Gong Jingyu, et al. China Plastics, 2010, 24(6):67-71.
- [15] 靳洪胜. PP / 杨木粉复合材料的制备及其流变性能研究 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2012.
Jin Hongsheng. Study on preparation and rheological properties of PP / poplar wood powder composites[D]. Zhuzhou:Hunan University of Technology, 2012.
- [16] 唐禹, 等. 化工新型材料, 2017, 45(1):231-233.
Tang Yu, et al. New Chemical Materials, 2017, 45(1):231-233.
- [17] Morandim-Giannetti A A, et al. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(4):2563-2568.
- [18] 张清峰, 等. 杭州师范大学学报, 2009, 8(6):439-447.
Zhang Qingfeng, et al. Journal of Hangzhou Normal University, 2009, 8(6):439-447.
- [19] 刘艳军. 山西化工, 2015(4):12-16.
Liu Yanjun. Shanxi Chemical Industry, 2015(4):12-16.
- [20] 徐建锋, 等. 福建林学院学报, 2013, 33 (2):188-192.
Xu Jianfeng, et al. Fujian Agriculture and Forestry University, 2013, 33(2):188-192.
- [21] 白钢, 等. 北京林业大学学报, 2005, 36(3):43-45.
Bai Gang, et al. Journal of Beijing Forestry University, 2005, 36(3):43-45.
- [22] 郭垂根, 等. 材料导报 B, 2015, 29(4):68-72.
Guo Chuigen, et al. Materials Review B, 2015, 29(4):68-72.
- [23] 王林, 等. 塑料工业, 2012, 40(9):104-107.
Wang Lin, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(9):104-107.
- [24] 吴琼. 陶瓷化阻燃木粉 / PP 木塑复合材料制备与性能研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2013:1-47.
Wu Qiong. Study on the preparation and properties of ceramic flame retardant wood powder / PP wood plastic composites[D]. Harbin:Journal of Northeast Forestry University, 2013:1-47.
- [25] 刘玉桂, 等. 复合材料学报, 2012, 29(2):53-58.
Liu Yugui, et al. Acta Materiae Compositae Sinica Acta Mater Compos Sinica, 2012, 29(2):53-58.
- [26] 宋永明, 等. 林业科学, 2011, 47(7):145-150.
Song Yongming, et al. Scientia Silvae Sinicae, 2011, 47(7):145-150.
- [27] 蔡培鑫, 等. 中国塑料, 2011, 25(5):46-50.
Cai Peixin, et al. China Plastics, 2011, 25(5):46-50.
- [28] 付菁菁, 等. 复合材料学报, 2016, 33(3):470-475.
Fu Jingjing, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3):470-475.
- [29] 宫敬禹. PP 基木塑材料的制备及性能研究 [D]. 重庆: 重庆理工大学, 2010:1-62.
Gong Jingyu. Study on preparation and properties of PP based wood plastic composites[D]. Chongqing:Chongqing University of Technology, 2010:1-62.
- [30] 蔡培鑫. PP 木塑复合材料性能及其影响因素的研究 [D]. 杭州: 杭州师范大学, 2012.
Cai Peixin. Study on properties and influencing factors of PP wood plastic composites[D]. Hangzhou:Hangzhou Normal University, 2012.

阿科玛研发液态热塑树脂

阿科玛研发出一种与热固材料叶片的加工工艺相同的液态热塑树脂 Elium, 并解决了热固复合材料(环氧或聚酯)在其使用寿命终结时难以回收这一难题。

Elium 制造的风机叶片可以回收利用, 可以应用热塑、热接工艺, 这些是环氧树脂做不到的。

Elium 树脂可用于制造热塑性复合材料部件来代替金属件, 力学性能等同于热固材料件, 而比钢铁轻 50%。

通过和 IACMI(先进复合材料生产创新研究院)合作, 在美国已经用 Elium 热塑树脂制成一条 9 米长的风机叶片, 阿科玛的初步测试显示 Elium 制成的叶片抗疲劳性能超过热固材料叶片的 10 倍。
(PUWORLD)