

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.030

木塑复合材料用增容剂研究进展

刘昊¹, 许宏武², 刘宛宜¹, 沈力¹, 张美秀¹, 王野¹

(1. 吉林大学环境与资源学院, 长春 130012; 2. 南京工业大学, 南京 211800)

摘要: 介绍木塑复合材料用增容剂的研究进展, 包括共聚型增容剂、偶联剂型增容剂、复合型增容剂的应用情况, 并对木塑复合材料增容剂的研究前景进行了展望。

关键词: 木塑复合材料; 增容剂; 进展

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)05-0149-04

Advance in Research of Compatibilizer for Wood-Plastic Composite

Liu Hao¹, Xu Hongwu², Liu Wanyi¹, Shen Li¹, Zhang Meixiu¹, Wang Ye¹

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130012, China; 2. Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

Abstract: The advance in research of compatibilizer for wood-plastic composite was illustrated, which included the applications of copolymer compatibilizer, coupling compatibilizer and compound compatibilizer. The research prospect of the compatibilizer was expected.

Keywords: wood-plastic composite; compatibilizer; progress

木塑复合材料是以木粉或其它植物纤维以及热塑性树脂为主要原料经不同方法成型的具有高性能、高附加值的一种新型绿色环保材料, 兼有木材和塑料的优良特性。然而, 由于植物纤维的主要成分纤维素、半纤维素和木质素中含有大量的醇羟基、酚羟基等极性基团^[1], 使植物纤维具有吸水性; 而热塑性树脂多为非极性, 具有疏水性, 所以两者之间的相容性较差, 界面粘结力很小。因此, 改进植物纤维和树脂基体的界面相容性就显得非常重要。加入增容剂是改进相容性较简单且很有效的方法。

应用于木塑复合材料的增容剂主要包括共聚型增容剂、偶联剂型增容剂以及复合型增容剂等, 笔者根据上述的增容剂类型综述了木塑复合材料用增容剂的研究及应用进展情况。

1 共聚型增容剂

共聚型增容剂主要分两类, 一是极性单体和非极性烯烃单体形成的二元或三元共聚物; 二是热塑性弹性体或聚烯烃中接枝了极性单体的接枝共聚物。其中接枝共聚型增容剂是一种行之有效的界面增容剂, 也是在木塑复合材料生产中普遍使用的一种增容剂, 常用的为马来酸酐 (MAH) 接枝共聚物。

国华等^[2]用 MAH 对聚丙烯 (PP)/ 聚乙烯 (PE) 共混物接枝改性, 然后加入木粉制备木塑复合材料。力学性能测试结果表明, 复合材料的冲击强度和弯曲强度均得到大幅度提高; 微观相形态分析表明, 通过接枝改性显著改善了 PP/PE

与木纤维间的界面相容情况。

王宝云等^[3]用 MAH 接枝 PE (PE-g-MAH) 及聚丙烯酸酯 (ACR) 对 PE/ 聚氯乙烯 (PVC) 木塑复合材料进行增容改性。结果表明, PE-g-MAH 能使木塑复合材料的力学性能大幅提高; ACR 能够显著改善材料的加工性能, 使材料的储能模量增大。

张清锋等^[4]将 PE-g-MAH 用于高密度聚乙烯 (PE-HD) 基木塑复合材料。研究发现, PE-g-MAH 含量对木塑复合材料的冲击强度影响显著。当木粉质量分数为 70% 时, 木塑复合材料的冲击强度随 PE-g-MAH 用量的增加而逐渐增大。

雷芳^[5]研究了接枝率均为 0.8% 的 3 种增容剂 PP-g-MAH, MAH 接枝 (乙烯-辛烯) 共聚物 (POE-g-MAH) 以及 MAH 接枝三元乙丙橡胶 (EPDM-g-MAH) 对 PP/ 稻糠复合材料性能的影响。结果发现, 3 种增容剂的加入均可改善稻糠与 PP 的界面结合, 提高复合材料的力学性能。其中 POE-g-MAH 的改性效果最好, 当 POE-g-MAH 用量为 10 份时, 复合材料的拉伸强度比未加增容剂时提高 18.5%, 冲击强度提高 117.1%, 流变性也得到很大改善。

李跃文等^[6]将甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 与 PE、木粉、苯乙烯 (St) 等熔融共混, 在引发剂过氧化二异丙苯 (DCP) 的引发作用下实现了 GMA 与 St 对 PE 和木粉的直接反应增容, 省去预先合成增容剂的步骤。测试结果显示, 经

联系人: 王野, 助理实验师

收稿日期: 2015-03-12

GMA 和引发剂反应增容后,有部分 PE 分子键合到了木粉粒子上,从而增强了木塑两相的结合力,木塑复合材料的力学性能和耐热性均明显改善;St 的加入有利于提高 GMA 的接枝率,导致更多 PE 分子键合到了木粉粒子上。

Li Bin 等^[7]使用 PE-g-MAH 增容剂对 PE/木纤维复合材料进行改性。结果表明,PE-g-MAH 改性后复合材料的冲击强度和拉伸强度均比未改性前显著提高。

Gao Hua 等^[8]用 MAH 接枝改性 PP/PE 并制备了 PP/PE 基木塑复合材料。研究发现,接枝改性处理提高了 PP/PE 共混体系的相容性,增强了木纤维与 PP/PE 间的界面结合力,大幅提高了木塑复合材料的物理力学性能。

A. Karmarkar 等^[9]以异氰酸酯接枝 PP(PP-g-m-TMI)作为增容剂制备 PP 基木塑复合材料。研究表明,PP-g-m-TMI 可有效提升 PP 基木塑复合材料的力学性能,最佳用量时可使拉伸强度提高 45%,弯曲强度提高 85%。

刘文鹏等^[10]研究了 PP-g-MAH 的用量对 PP/木粉复合材料的力学性能的影响。结果表明,PP-g-MAH 使复合材料的力学性能得到提高,其最佳用量为 6 份。

高巧春等^[11]研究了增容剂 PE-HD-g-MAH、丙烯酸酯、Bondyram 5108 对木塑复合材料润湿性及力学性能的影响。结果表明,经增容剂改性后木塑复合材料的表面自由能和非极性都明显增加,表面润湿性和力学性能最好的是 Bondyram 5108 改性体系。

沈澄英^[12]在木粉与 PP 复合体系中添加 PP-g-MAH,发现木粉与 PP 之间的界面结合能有非常明显的改善,PP-g-MAH 增强了木粉和 PP 基体之间的粘合性,使两相结合得更紧密,进而大大提高了木塑复合材料的力学性能。

2 偶联剂型增容剂

木塑复合材料生产中常用的偶联剂型增容剂为低分子硅烷偶联剂。低分子偶联剂分子结构中含有化学性质不同的两个基团,其中一个易与极性基团起化学反应;另一个是亲有机物的基团,能与聚合物基体发生化学反应或生成氢键溶于其中,因此低分子偶联剂可以用于改善木塑复合材料基体与木纤维之间的界面相容性。

许家友^[13]采用异氰酸酯作为反应性偶联剂改性木粉,然后与 PVC 复合制备木塑复合材料。发现加入异氰酸酯可以改善木粉与 PVC 之间的界面粘结作用,提高 PVC 木塑复合材料的力学性能。

李兴艳等^[14]比较了硅烷偶联剂 550 和 560 以及铝酸酯偶联剂对低密度聚乙烯(PE-LD),PE-HD 及 PP 基木塑复合材料的改性效果。研究发现,硅烷偶联剂 550 对木塑复合材料性能改善的程度要大于硅烷偶联剂 560,并且两者的改善效果又明显优于铝酸酯偶联剂。

M. Bengtsson 等^[15]研究了硅烷偶联剂及其含量对木塑复合材料性能的影响。结果表明,随着硅烷偶联剂含量增加,木塑复合材料的表面越来越粗糙;处理后的复合材料的冲击强度有所提高,弯曲弹性模量下降;当硅烷偶联剂质量分数为 2%~3% 时,木塑复合材料的弯曲强度达到最大值,然后随硅烷偶联剂含量的继续增加,弯曲强度反而下降。

K. L. Pickering 等^[16]利用两种硅烷偶联剂对木纤维进行表面改性处理,再与 PE 进行熔融挤出,发现 PE 基木塑复合材料的界面相容性得到了明显改善。

R. Bouza 等^[17]在 PP 基木塑复合材料中分别加入乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂和 PP-g-MAH,发现硅烷偶联剂比 PP-g-MAH 更能提升木塑材料的结晶速度。

G. Grubbström 等^[18]探究了硅烷偶联剂对回收 PE-LD 基木塑复合材料力学性能的影响。结果表明,加入硅烷偶联剂可使木塑复合材料的弯曲强度提高 100%,同时木塑复合材料的冲击韧性和抗蠕变性能也得到了显著提高。傅立叶变换红外光谱分析表明,硅烷偶联剂的 Si—O—C 键在木塑复合体系中起到了桥梁作用,增强了木质填料与 PE-LD 基体间的界面附着力。

胡圣飞等^[19]比较了硅烷偶联剂、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、氯化聚乙烯和 POE-g-MAH 等 4 种改性剂对 PVC/稻壳木塑复合材料力学性能的影响。结果表明,硅烷偶联剂、MMA 均能改善 PVC 与稻壳间的界面相容性,提高 PVC 木塑复合材料的力学性能。其中 MMA 有利于提升木塑复合材料的拉伸强度,硅烷偶联剂有利于提升材料的韧性,加入适量弹性体可以进一步提升材料的韧性。

张波等^[20]合成了含柔性链的大分子偶联剂,用于对剑麻纤维(SF)进行表面处理,然后与 PP 制备木塑复合材料。结果表明,SF 经偶联剂处理后,其复合材料的冲击强度约提高了 50%;通过扫描电子显微镜观察发现,偶联剂处理提高了 SF 与 PP 基体间的界面相容性。

陈元芳等^[21]研究了 PP/杨木粉体系中偶联剂含量、弹性体种类对木塑复合材料流变性能、耐热性和力学性能的影响。发现加入乙烯-乙酸乙烯酯和热塑性丁苯橡胶后,木塑复合材料的加工流变性能和韧性显著提高,而耐热性有所下降。加入铝酸酯偶联剂后,木塑复合材料的各项力学性能都有不同程度提升。

J. G. Gwon 等^[22]使用偶联剂乙烯基三乙氧基硅烷(TEVS)处理已经过碱处理的木粉,然后制备木塑复合材料。结果发现,TEVS 质量分数为 2.5% 时效果最好,可以使木塑复合材料的拉伸强度提高 49%。

3 复合型增容剂

复合型增容剂是将两种或两种以上的增容剂复配使

用,其效果相比使用单一增容剂时显著提高,这可能是因为复合型增容剂中的各组分之间发生了一些良性的物理化学反应,起到了协同改性作用。

朱东锋等^[23]采用硅烷偶联剂 KH-550 和钛酸酯偶联剂 NXT-201 处理木粉,用 MAH 接枝处理 PVC,通过模压成型木塑复合材料。研究发现,使用复配偶联剂处理木粉、马来酸酐接枝 PVC 后再进行复合,所制得的复合材料的物理力学性能明显优于采用单一改性剂处理时的力学性能。

刘玉春等^[24]在研究木粉填充改性多组分废旧塑料专用增容剂时发现,在一定量的混合废旧塑料范围内合理地使用几种混配增容剂,可以兼顾多方面的影响因素,取长补短,从而使木塑复合材料拥有更加优异的性能。

陈登龙等^[25]在研究木粉表面处理方法对木塑复合材料力学性能的影响时发现,采用多种自制偶联剂复配使用,并用固相接枝法进行逐层化学反应来对木粉表面处理,由此制备的木塑复合材料在力学性能上要明显优于其它单一品种偶联剂改性而成的木塑复合材料。

姜洪丽等^[26]将 PE-g-MAH, EPDM-g-MAH, 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)等增容剂用于 PE-HD/木粉复合材料。结果发现,增容剂的加入均可不同程度地改善复合材料的力学性能,其中 PE-g-MAH 对体系的拉伸强度和弯曲强度提高最大,在 PE-g-MAH 质量分数为 10% 时,复合材料的力学性能达到最优;EPDM-g-MAH 使复合材料的冲击韧性明显提高;SBS 对材料界面粘接力的影响不明显;但 PE-g-MAH 和 SBS 复配处理的复合材料的冲击强度提高尤为显著,这可能是由于 PE-g-MAH 和 SBS 在复合体系中发生了协效作用,形成具有柔韧性的中间相所致。

张克宏等^[27]以 PE-g-MAH 和硅烷偶联剂 KH570 为增容剂,研究其对 PE-HD 基木塑复合材料性能的影响。结果表明,PE-g-MAH 和 KH570 可以显著改善木塑复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度;在 PE-g-MAH 和 KH570 的作用下,木粉在塑料基体中的分散均匀,相容性提高,并发生了一定程度的化学键合。

4 结语

木塑复合材料这种新兴的环保材料产品在世界范围内得到越来越多的关注和认可,应用领域非常广泛,其产量和用量都在逐年快速增加。发展木塑复合材料既能减少木材消耗,又可充分利用废弃的木材和塑料,减少环境污染,符合我国政府一贯倡导的资源节约利用政策,顺应建立节约型社会的发展趋势。木塑复合材料用增容剂的研究开发顺应了国家发展战略。近几年木塑复合材料用增容剂的研究进步迅速,尤其是在接枝共聚型增容剂、偶联剂型增容剂、复合型增容剂等方面,从而为木塑复合材料的生产、性能提升提供

了强有力的保证。开发出高效、性能稳定、廉价、制备工艺简单的木塑复合材料用增容剂成为木塑复合材料未来研究的一种发展趋势。

参考文献

- [1] 李坚. 木材科学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
Li Jian. Wood Science [M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.
- [2] 高华, 等. 林业科学, 2010, 46(1): 107-111.
Gao Hua, et al. Scientia Silvae Sinicae, 2010, 46(1): 107-111.
- [3] 王宝云, 等. 塑料工业, 2011, 39(2): 29-32, 36.
Wang Baoyun, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(2): 29-32, 36.
- [4] 张清锋, 等. 中国塑料, 2010, 24(7): 60-63.
Zhang Qingfeng, et al. China Plastics, 2010, 24(7): 60-63.
- [5] 雷芳. 塑料工业, 2008, 36(11): 49-51, 54.
Lei Fang. China Plastics Industry, 2008, 36(11): 49-51, 54.
- [6] 李跃文, 等. 高分子学报, 2012(6): 621-627.
Li Yuewen, et al. Acta Polymerica Sinica, 2012(6): 621-627.
- [7] Li Bin, et al. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(2): 241-246.
- [8] Gao Hua, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(1): 150-157.
- [9] Karmarkar A., et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(2): 227-233.
- [10] 刘文鹏, 等. 现代塑料加工应用, 2006, 18(2): 19-22.
Liu Wenpeng, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2006, 18(2): 19-22.
- [11] 高巧春, 等. 塑料科技, 2011, 39(9): 95-98.
Gao Qiaochun, et al. Plastics Science and Technology, 2011, 39(9): 95-98.
- [12] 沈澄英. 上海塑料, 2012(1): 40-43.
Shen Chengying. Shanghai Plastics, 2012(1): 40-43.
- [13] 许家友. 塑料, 2010, 39(2): 124-125, 34.
Xu Jiayou. Plastics, 2010, 39(2): 124-125, 34.
- [14] 李兴艳, 等. 木材加工机械, 2008, 19(6): 6-8.
Li Xingyan, et al. Wood Processing Machinery, 2008, 19(6): 6-8.
- [15] Bengtsson M, et al. Composites Science and Technology, 2006, 66(13): 2177-2186.
- [16] Pickering K L, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(10): 915-926.
- [17] Bouza R, et al. J Appl Polym Sci, 2008, 109(2): 1197-1204.
- [18] Grubbström G, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(5): 678-683.
- [19] 胡圣飞, 等. 工程塑料应用, 2009, 37(4): 55-58.
Hu Shengfei, et al. Engineering Plastics Application, 2009, 37(4): 55-58.
- [20] 张波, 等. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(3): 35-38.
Zhang Bo, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(3): 35-38.

- [21] 陈元芳,等.材料导报,2010,24(16):104-107.
Chen Yuanfang, et al. Materials Review, 2010, 24(16): 104-107.
- [22] Gwon J G, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(10): 1491-1497.
- [23] 朱东锋,等.材料导报,2011(S2):436-438,443.
Zhu Dongfeng, et al. Materials Review, 2011(S2): 436-438, 443.
- [24] 刘玉春,等.化工新型材料,2001,29(9):54-56.
Liu Yuchun, et al. New Chemical Materials, 2001, 29(9): 54-56.
- [25] 陈登龙,等.橡塑技术与装备,2010,36(10):10-19.
Chen Denglong, et al. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2010, 36(10): 10-19.
- [26] 姜洪丽,等.高分子材料科学与工程,2005,21(2):204-207.
Jiang Hongli, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2005, 21(2): 204-207.
- [27] 张克宏,等.塑料工业,2012,40(10):58-61.
Zhang Kehong, et al. China Plastics Industry, 2012, 40(10): 58-61.

合成树脂与特种新材料行业筹备空前盛会

2015年4月15日,“2015合成树脂及特种化工新材料高层峰会”在北京举行了网站启动仪式,这也标志着本次峰会系列活动正式启动。“2015合成树脂及特种化工新材料高层峰会”将于2015年8月30~9月1日在上海举办,预计出席代表达到近千人,成为化工新材料行业的空前盛会,也被称为化工新材料“千人大会”。

1 跨界联手打造空前盛会

当前,我国石油和化工行业发展的内外部环境已经发生了重大变化,全球竞争日益激烈,我国所拥有的传统优势正在逐步削减。与此同时,随着李克强总理今年首次在政府工作报告中提出鼓励“大众创业、万众创新”,一些与人民群众生活密切相关的领域和材料需求热潮涌动,3D打印等产业方兴未艾。一批新的热门领域正在蓬勃发展,如大飞机、新能源汽车、现代轨道交通等重大工程项目加快实施,这些都对化工新材料应用开发提出了新的、更高的要求。因此,在新常态下,“把握机遇与自主创新”已经成为化工新材料战略发展最重要的主题。

为此,在国家工信部、环保部、科技部、中国石油和化学工业联合会指导下,中国合成树脂供销协会和中国氟硅有机材料工业协会联手主办本次峰会。并联合美国塑料工程师协会(SPE)北京分会、中国合成树脂供销协会不饱和树脂分会、中国合成树脂供销协会加工与应用分会、北京合赢展业会议服务中心、北京会聚信息技术有限公司承办,还得到了中国膜工业协会、中国胶粘剂工业协会、聚氨酯协会、德国塑料加工工业协会(GKV)、美国塑料工业协会(SPI)、日本纳米技术联合会、西班牙塑胶协会、韩国石化协会、中国化工报社等支持。

据会议主办方介绍,本次峰会将运用“互联网+会展”模式,将互联网技术应用在会议展览活动的各个环节,包括在线注册、会议入场、运用智能卡收集参会者资料、对参会代表信息进行统计和分析等。同时彰显低碳会议、绿色会议宗旨。“互联网+会展”模式标志着产业发展大会进入一个新的阶段,也预示着一个代表中国水平和国际水平的新材料产业大会在中国创立、起航。峰会主办方将调动一切资源,运用互联网手段,服务中外企业,把本次峰会打造成加快新材料产业发展的空前盛会。

中国石油和化学工业联合会副会长兼秘书长、本次峰会组委会主任赵俊贵出席启动仪式并致词。他说:“本次峰会有几个特点:一是由多协会联手的全产业链盛会,由化工新材料领域的主要协会和前沿领域的协会联手,同时下游协会

包括中国汽车工业协会、家电协会、胶粘剂协会等联动举办,联合上下游推动新材料在国民经济各领域的应用。二是广邀政府部门、行业、企业、科研界、金融界代表参加,围绕最受关注的产业政策和规划、科技创新、市场应用、产学研结合、资本市场、投资方向及上下游衔接等方面进行广泛探讨、交流与合作。三是体现国际化思路。峰会以更广泛的国际化视野,吸引众多国际化组织参加,将推动中国化工新材料产业在世界范围形成更广泛影响力。”

2 海内外群英荟萃思维碰撞

本次峰会参会代表阵容强大。从国内看,国家部委领导、相关领域院士和权威专家等将应邀参会,带来最权威的产业政策和行业“十三五”发展规划相关信息。中国合成树脂供销协会、中国氟硅有机材料工业协会、中国合成树脂供销协会不饱和树脂分会、中国合成树脂供销协会加工与应用分会骨干会员企业将携最新理念、新产品和解决方案亮相;北京合赢展业会议服务中心、深圳高分子学会将组织高分子材料科研界代表带来最新技术,供产学研对接;北方中冶(北京)工程咨询有限公司、广东章木头塑胶市场、常平大京九塑料市场等将组织相关企业和代表参加。

国外参会代表也将创下新纪录。SPE, GKV, SPI, 日本纳米技术联合会, 西班牙塑胶协会, 韩国石化协会等将组团参加。

十分抢眼的是,本次峰会广邀下游用户行业组织及代表参加,让合成树脂和氟硅材料企业与用户无缝对接,就产品研发、性能改进等进一步交换意见,让产品更对用户“胃口”。家用电器协会、中国汽车工业协会、中国汽车工程学会、中国汽车零部件总公司、阻燃协会、色母粒协会、玻纤协会等将组织代表参加。

在峰会议题设置方面,最受行业关注的宏观政策和下游应用行业需求与走势分析,包括关于中国未来经济的全面分析、石油涨跌的预期及其对我国化工新材料行业的影响、“十三五”期间汽车的新要求和新目标、“十三五”期间我国家电的发展预期、全球化工新材料的发展与应用分析、德国塑料行业的新动向等。

把握时代潮流,跟上时代节拍。本次峰会将前所未有地带来互联网在树脂营销中的应用、互联网金融在合成树脂行业中的运用、信息化与智能化的融合/工业4.0等最新战略思路和方法启迪等。还有更多关于“未来中国3D打印所冲击的行业”、“企业转型变革的虚与实”、“90后创造未来”等更多直接服务于企业的最新鲜信息和启发性思维碰撞……。

(王金立)