

国内外木塑复合材料研究进展

于 旻 何春霞

(南京农业大学工学院,江苏省智能化农业装备重点实验室,南京 210031)

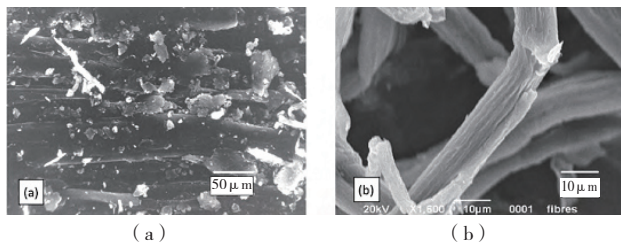
摘要 对目前国内外木塑复合材料的木质纤维表面改性、界面相容性改性、助剂和老化性研究进展情况进行了综述,介绍了利用各种废弃物制备木塑复合材料的方法。

关键词 木塑复合材料 研究进展

木塑复合材料^[1](WPC)是利用热塑性塑料,包括聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯以及它们的共聚物等作为基体材料,用木粉、稻壳、秸秆等废弃生物质纤维作为增强相,通过一定的加工工艺生产的复合材料。WPC是现代材料工业发展前途光明的绿色材料,也是一项有生命力的创新技术,具有广阔的市场前景和良好的经济效益和社会效益。

1 木质纤维表面处理

Ricardo José Brugnago 等^[2]研究了蒸汽爆破对甘蔗渣/聚酯复合材料的影响。蒸汽爆破降低了半纤维素和酸溶木质素的含量,增加了酸不溶木质素含量。蒸汽爆破碱性溶液预处理的甘蔗渣纤维,可除去60%的酸不溶木质素。蒸汽爆破可改善复合材料的密度、热稳定性和吸水率。Guangping Hana 等^[3]研究了蒸汽爆破处理小麦秸秆的特性。蒸汽爆破处理后,秸秆大颗粒减少,纤维束增加。蒸汽温度越高、保持时间越长、纤维分布越均匀。经蒸汽爆破处理的小麦秸秆纤维 pH 值和酸缓冲能力大大降低,表面接触角变小,润湿性得到改善。Anupama Kaushik 等^[4]用蒸汽爆破的方法处理纳米麦秸纤维,纤维直径在 30~70 nm。拉伸弹性模量随纳米纤维含量的增加而增大。复合材料防水性随纳米纤维含量增加而加强,当纤维含量大于 10% 时,纳米纤维发生团聚结块,防水性能下降。



a—处理前; b—处理后

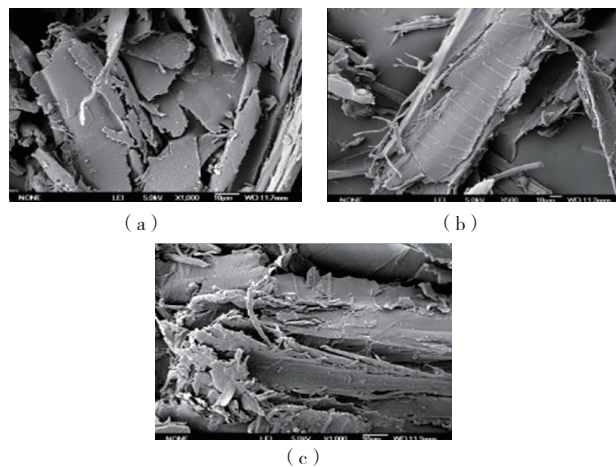
图1 木粉经过蒸汽爆破处理前后的 SEM 照片^[4]

国内刘荣榕^[5]的研究表明,未处理的木纤维表面较光滑,经过蒸汽爆破处理的木纤维表面粗糙,出现裂纹、裂片和孔。蒸汽爆破处理时,渗入纤维素内部的热蒸汽水分子气流迅速膨胀,纤维素的微纤和晶胞间产生摩擦碰撞,无定形

区和晶区氢键发生重排,纤维素表面结晶度增加;纤维素内部及周围热蒸汽的高速瞬间流动,使纤维素发生一定程度的机械断裂,爆破破坏了纤维素分子间的氢键作用,使纤维素的渗透性和溶解性都得到了加强。

邓华等^[6]研究表明,未经微波处理的秸秆纤维,平均粗糙度(Ra)为 (86.7 ± 6.335) nm,均方根粗糙度(Rq)为 (141.1 ± 9.055) nm;经微波处理的秸秆纤维表面较粗糙,出现许多细小孔洞,Ra为 (445.0 ± 28.14) nm,Rq为 (558.9 ± 33.458) nm,微波辐射处理前后秸秆纤维的表面形态差异较大。

未友国等^[7]制备了橡胶发泡复合材料,经微波处理后的植物纤维形成大量微隙与孔洞,比表面积显著增大。刘荣榕等^[8]用微波处理木粉制备 PVC/木粉复合材料,当松木粉经微波辐照处理后,木粉内的水分迅速生热汽化,对细胞壁产生蒸汽压力,当蒸汽压力增至细胞所能承受的最大极限时,细胞的薄弱组织因蒸汽的压力而发生破坏,如纹孔膜等。与未处理木粉相比,微波处理的木粉比 PVC 复合材料的冲击强度提高 13.79%~28.41%;拉伸强度提高 5.87%~27.14%。



a—未处理木粉($\times 1000$); b—微波处理木粉($\times 600$);
c—微波处理木粉($\times 1000$)

图2 木粉经过微波处理前后的 SEM 照片^[8]

用微波处理经丙烯酰胺水溶液浸润的木粉制备的 PVC / 木粉复合材料,力学性能得到进一步提高;傅里叶变换红外光谱分析和扫描电镜分析表明,丙烯酰胺在木粉表面发生接枝反应,木粉与 PVC 的界面连续性变好,两相相容性提高。

胡圣飞等^[9]研究了甲基丙烯酸甲酯(MMA)在微波作用下改性稻壳粉。MMA 在微波作用下能与稻壳粉表面羟基发生作用生成一种以稻壳粉为核、聚甲基丙烯酸甲酯为壳的改性体,能明显降低稻壳粉吸水率及复合材料吸水后的膨胀率, MMA 改性稻壳粉的复合材料吸水后冲击强度、拉伸强度比用钛酸酯偶联剂处理分别提高 17.6% 与 32.2%。

李芳等^[10]对木粉进行高温水蒸汽处理,研究不同蒸汽压力对木粉结构及 WPC 性能的影响。高温蒸汽处理使木粉纤维结晶度提高, pH 值下降, WPC 的静曲强度、拉伸强度、弹性模量分别提高了 7.85%、12.49% 和 34.48%。姜志宏等^[11]用氯化苄对木粉进行改性。苄基化杨木粉与聚乙烯可形成稳定均匀的界面层,木粉在基体中分散均匀,融合良好,有良好的界面相容性,木粉的苄基化可用于 WPC 的改性处理。Qin Lijun 等^[12]研究了丁基丙烯酸盐改性稻秸秆纤维—聚乳酸(PLA)复合材料的力学性能和热性能。改性稻秸秆纤维 / PLA 复合材料的拉伸强度比未改性复合材料增加 6 MPa,防水性能优于未改性复合材料。钟鑫^[13]比较了木纤维经硅烷偶联剂和 NaOH 溶液两步表面改性处理与仅用硅烷偶联剂进行表面改性的 PVC / 木纤维复合材料的拉伸强度,单纯使用偶联剂对木纤维表面进行处理达不到最佳效果, NaOH 处理可提高复合材料的力学性能, 15% NaOH 溶液处理后,复合材料的拉伸强度最好。20% NaOH 溶液处理后,复合材料的断裂伸长率、拉伸弹性模量、冲击强度均较用硅烷偶联剂改性的复合材料好。

2 基体界面相容性

柴希娟等^[14]采用熔融共混法制备二次植物纤维 / 废渣粒子混杂增强废地膜 WPC,研究了增容剂马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)对 WPC 性能和结构的影响。PE-g-MAH 是共混体系的良好增容剂, PE-g-MAH 的加入显著提高了共混体系的力学性能。ATR 和 DSC 分析表明, PE-g-MAH 的加入有效改善了混杂共混物的界面粘着力,提高了基体的结晶程度。王勋林^[15]通过对废旧聚乙烯(PE)膜回收料进行改性,制备了热塑性弹性体和 WPC。实验表明,在回收 PE / 回收胶粉共混物中加入过氧化二异丙苯(DCP)能起到增容的效果。随 DCP 含量增加,共混物的拉伸强度持续增加,断裂伸长率开始时增加, DCP 含量达到 0.2 份后,断裂伸长率减小。100% 伸长时的永久变形量也随 DCP 含量增加而减小。DCP 的加入提高了结晶开始温度和结晶温度,降低了体系的结晶度,对熔融行为无明显影响。在回收 PE / 木粉

复合物体系中加入马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH),可起到增容的效果,且随 PP-g-MAH 用量增加,复合物的拉伸强度和冲击强度持续增高。PP-g-MAH 的加入对 PE 的结晶和熔化行为无明显影响。刘婷等^[16]以马来酸酐(MAH)、聚乙二醇(PEG)、烯丙基磺酸钠(SAS)等为原料,通过自由基共聚合成含柔性链且具有亲水和亲油基团结构的水溶性超分散剂,研究不同柔性链段、不同用量的超分散剂对剑麻纤维(SF) / 聚丙烯(PP)力学性能的影响。超分散剂用量为 3% 时, SF / PP 的冲击强度达 22.09 kJ/m²,比未经超分散剂处理的 SF / PP 提高了 40 倍。

Daniel P 等^[17]研究了麦秸用量、MAH 增容剂对复合材料结构、吸水性能、热性能和力学性能的影响。MAH 增容剂能明显改善力学性能;麦秸用量及纤维尺寸是影响吸水性能的主要因素。C.Ravindra Reddy 等^[18]的研究结果表明,弯曲弹性模量和防水性能随增容剂 PP-g-MAH 含量的增加而增大,加入增容剂能有效改善基体与增强体之间的界面。粘土作为另一种增强体对复合材料弯曲弹性模量和吸水性能影响甚微。Youssef Habibi 等^[19]在不同木质纤维制备的 WPC 中加入 MAH-LDPE 增容剂,获得了较好力学性能和相容性。纤维化学成分组成(木质素、纤维素、半纤维素)对复合材料的力学性能影响显著。Suhara Panthapulakkal 等^[20]用麦秸秆、玉米秸秆、玉米穗增强高密度聚乙烯制备 WPC。纤维含量越高,试样吸水性越高,添加增容剂可以降低吸水率。不添加增容剂的试样,吸水后弯曲性能下降显著。Alireza Ashori 等^[21]将 PP-g-MAH 作为增容剂制备废旧木 / 纸复合材料,由于废旧报纸纤维(RNF)含有大量的纤维素, RNF 质量分数越高,材料在浸泡期内吸水率越大。PP-g-MAH 可改善纤维—基体界面,对吸水率和厚度膨胀率产生有益作用。

3 各种助剂对 WPC 性能的影响

李珊珊等^[22]研究了阻燃剂聚磷酸胺(APP)用量、木粉用量、APP 与季戊四醇(PER)复配比例对 PE 基 WPC 阻燃性能的影响。APP 对 WPC 的阻燃规律与对塑料的阻燃规律不同, WPC 中的大量木粉对 APP 的阻燃有明显的协同作用, PER 的协同作用不显著;随着 APP 用量或木粉用量的增加, WPC 的氧指数(LOI)显著增加。TGA 和 SEM 分析表明,燃烧后残炭量增加和膨胀发泡是 APP 在 WPC 中具有阻燃性的主要原因。刘迎涛等^[23]用新型高效阻燃剂 FRW 研制阻燃刨花板、阻燃胶合板和阻燃中密度纤维板,力学性能和阻燃性能都可达相关标准。FTIR 分析表明, FRW 阻燃中密度纤维板的制板工艺条件对 FRW 阻燃剂的组成和组分分子结构、性能未产生任何负面影响。

高巧春等^[24]在 WPC 中加入 AC 发泡剂,随着 AC 发泡剂用量的增加,复合材料的密度降低,冲击强度先增加后降

低,拉伸强度急剧降低;发泡剂用量为 2.5 份时,密度最低,为 0.90 g/cm^3 ,冲击强度最高,为 6.4 kJ/m^2 。涂芳等^[25]制备甘蔗渣/LDPE 发泡 WPC。发泡剂使 WPC 密度降低,发泡剂用量为 1.0 份时,材料密度降低了近 30%,化学发泡法可有效减轻材料的自重;冲击强度提高了近 20%;虽然发泡造成拉伸强度和弯曲强度的降低,但由于发泡后密度也降低了,所以其比强度反而得到了提高。刘晓航等^[26]在再生 PS/废旧 ABS/HDPE/木粉复合材料中加入 SBS 弹性体,适量的 SBS 可起到良好的增韧作用。当 SBS 用量为 15 份时,复合材料的冲击强度由 1.7 kJ/m^2 增至 3.1 kJ/m^2 ,复合材料的拉伸强度、弯曲强度及加工性能虽有下降,但降低幅度不大。引入 SBS 没有导致复合材料的密度增加,降低了复合材料的吸水率,使复合材料的综合性能得以改善。Omar Faruk 等^[27]将五种不同类型的纳米粘土加入 WPC,表明纳米粘土类型的适当组合可显著改善 HDPE/木粉复合材料的力学性能。

M. Muasher 等^[28]比较了不同受阻胺光稳定剂和紫外线吸收剂作为 WPC 光稳定剂的性能。在前 250 h 的照射下,木质素氧化生成对苯醌发色团结构,随着对苯醌结构的减少,氢醌导致漂白。高分子量双酯 HALS 能够长期控制材料褪色和泛黄的变化。添加苯并三唑紫外线吸收剂在控制褪色方面对双酯 HALS 有增效作用。M. Garcia 等^[29]在 WPC 中添加阻燃剂和稳定剂,木质纤维的加入明显提高了材料的力学性能。阻燃剂和光稳定剂的添加可改善材料的阻燃性和耐久性。在阻燃剂中添加 APP 或氢氧化铝材料可自动灭火。户外耐久性取决于光稳定剂和阻燃剂的配比,阻燃剂不利于户外耐久性。

4 WPC 的老化性

李大纲等^[30]将 WPC 在户外阳光、户外潮湿和土壤三种环境中放置两个月、四个月、六个月后,材料表面变白或发黄。阳光对 WPC 的颜色影响最大,其次是户外自然干湿环境和土壤环境。在土壤和户外自然干湿环境中,材料出现发霉并有霉斑出现。户外潮湿环境对材料的弯曲性能影响最大,其次是阳光环境和土壤环境。周吓星等^[31-32]选取材料破坏载荷的 25% 和 75% 两种应力水平,对放置在室内、阳光照射、户外自然环境和土壤中的木塑地板,进行疲劳/蠕变性能研究,结果表明,相同的加载方式,户外自然环境对材料疲劳/蠕变性能的影响最大,其次是阳光照射,最后是土壤;放置屋顶阳台曝晒 2~6 个月后,弯曲性能和抗蠕变能力下降,弯曲强度下降 10.09~20.27%,2 个月后,应变为室温时的 1.4~1.9 倍,4 个月后,应变开始减小,为室温时的 1.1~1.2 倍,6 个月后,由于温湿度和紫外强度下降,应变比室温时小。WPC 的蠕变特性具有简单热流变材料的特点,遵从时间—

温度—应力等效原理。王林娜等^[33]研究 WPC 在氙灯加速老化环境老化后的性能变化。材料老化后表面褪色,弯曲强度和弯曲弹性模量分别损失 10% 和 20%,表面出现微孔和细小裂缝,表面细长物质增多。老化 50 h 后增多的细长物质为木粉,老化 75 h 和 100 h 后增多的细长物质为 HDPE 老化断链后的低分子物,老化后材料表面发生了氧化。张正红等^[34]对 4 种聚氯乙烯 WPC 进行加速老化试验,随着老化时间增加,材料表面的破坏使木质纤维暴露出来,更易吸水,加速了材料老化。材料内部结构存在微细裂纹,材料分层是性能下降的主要原因,复合材料铅盐体系冲击强度和拉伸强度的保持率最高。选择合适的稳定剂、改性剂、着色剂、紫外光吸收剂及抗氧剂等,可抑制 WPC 老化。在木塑材料表面进行氟化处理或喷涂紫外固化透明涂料,可提高制品的耐候性。王乐生等^[35]研究了温度变化对 WPC 弯曲性能的影响,PE/木粉 WPC 的弯曲强度在 6°C 左右达到最大值,当温度升高或降低时,材料的弯曲强度和弯曲弹性模量也降低;WPC 的弯曲强度和弯曲弹性模量随着木质纤维含量的增加而增大,在木粉含量为 65% 时弯曲强度达到最大值。因此,可以根据使用环境的不同,选择合适的配方生产 WPC。肖伟等^[36]对 WPC 进行了冻—融循环环色和质量实验,两种复合材料明度随着冻融周期的增长而增大;复合材料色差随着冻融周期的增长而增大;复合材料的质量随着冻融周期的增长而减少。刘婷等^[37]探讨了 SF/PP 复合材料的力学性能、热性能随热氧老化时间的变化规律,热氧老化后复合材料的冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量随剑麻含量的增加而降低;复合材料中 PP 相的结晶速率、结晶度也有所降低,但复合材料的热稳定性基本没有变化。

5 废旧材料制备 WPC

李晶晶等^[38]用回收的尿不湿边角料和废弃的牛奶盒分别与聚乙烯材料复合开发出新型的 WPC,材料的吸水率和尺寸膨胀率都随着温度的增加而升至平衡,三个方向的尺寸膨胀率大小为:厚度>宽度>长度,耐水性能优良;三种材料的冲击强度高于传统 WPC,弯曲强度和弹性模量与传统 WPC 接近,抗蠕变性能符合传统 WPC 的蠕变规律。宋卫东等^[39]在 WPC 中加入粉煤灰,复合材料的弯曲性能随着粉煤灰用量的增加而提高,当粉煤灰的用量为 10 份时,材料的弯曲强度提高了 5.1%。姚鹏^[40]用废旧电缆料制备出合格的 WPC,挠曲率为 0.44%,最大等效应力为 $8.59 \times 10^6 \text{ Pa}$,制得的托盘完全满足国标所规定的使用要求。王勋林^[41]用废旧 PP 编织袋回收料制备 WPC,随回收 PP 含量的增加,回收 PP/PE 共混物的拉伸强度和冲击强度迅速提高。

Guo Jie 等^[42]用废旧非金属印刷电路板为主要原料制备新型 WPC,非金属的加入提高了弯曲强度和拉伸强度,减

少了螺钉拔出强度。当非金属添加量为 40% 时,弯曲强度为 23.4 MPa,拉伸强度为 9.6 MPa,冲击强度为 3.03 J/m²,螺钉拔出强度为 1755 N,力学性能和热性能均符合 WPC 国标的相关规定。Han Seung Yang 等^[43]用废旧轮胎制备建筑隔音复合材料,复合材料的吸水率、吸水厚度膨胀率、弹性及弯曲性能均优于刨花板。Sumin Kim 等^[44]制备了木-纸浆复合材料,以 10% 的纸浆代替 10% 的木质,复合材料的力学性能接近木质复合材料,10% 的干纸浆可代替木质制备绿色托盘。

6 结语

在木质纤维表面处理研究中,蒸汽爆破、微波处理等处理方法越来越受到人们重视。相容性研究中,MAH 及 MAH 接枝共聚物有良好的增容效果。阻燃剂、稳定剂、紫外光吸收剂等助剂的加入,拓宽了 WPC 的应用领域。使用废弃物制备 WPC,拓宽了 WPC 的原料来源,为废弃物再生利用提供了新途径。

参考文献

- [1] 王豪,等.中国木材,2009,4:22-24.
- [2] Ricardo José Brugnago, et al. Composites : Part A, 2011, 42 : 364-370.
- [3] Guangping Hana, et al. Industrial Crops and Products, 2010, 31 : 28-33.
- [4] Anupama Kaushik. et al. Carbohydrate Polymers, 2010, 82 : 337-345.
- [5] 刘荣榕. PVC/木纤维复合材料的制备及其性能的研究[D]. 上海:上海交通大学,2008.
- [6] 邓华,等.分析测试学报,2010,29(4):336-340.
- [7] 未友国,等.电子显微镜学报,2008,27(5):380-383.
- [8] 刘荣榕,等.中国塑料,2007,21(11):22-26.
- [9] 胡圣飞,等.合成树脂及塑料,2009,26(1):27-30.
- [10] 李芳,等.木材加工机械,2010,2:10-12.
- [11] 姜志宏,等.木材工业,2010,24(4):12-14.
- [12] Qin Lijun, et al. Chemical Engineering, 2011, 166 : 772-778.
- [13] 钟鑫. PVC/木纤维复合材料结构与性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2004.
- [14] 柴希娟,等.林业机械与木工设备,2009,37(4):33-36.
- [15] 王勋林. 青岛科技大学学报,2010,31(6):608-612.
- [16] 刘婷,等.现代塑料加工应用,2010,22(2):40-43.
- [17] Daniel P, et al. Composites : Part A, 2010, 41 : 1279-1288.
- [18] Reddy C Ravindra, et al. Composites Science and Technology, 2010, 70 : 1674-1680.
- [19] Youssef Habibi, et al. Composites Science and Technology, 2008, 68 : 1877-1885.
- [20] Suhara Panthapulakkal, et al. Composites, 2007, 38 : 1445-1454.
- [21] Alireza Ashori, et al. Bioresource Technology, 2010, 101 : 4717-4720.
- [22] 李珊珊,等.塑料工业,2009,37(12):60-63.
- [23] 刘迎涛,等.东北林业大学学报,2003,31(5):40-41.
- [24] 高巧春,等.塑料,2009,38(6):100-102.
- [25] 涂芳,等.塑料工业,2007,35(5):16-19.
- [26] 刘晓航,等.塑料制造,2010(12):57-60.
- [27] Omar Faruk, et al. Composites Science and Technology, 2008, 68(9):2073-2077.
- [28] Muasher M, et al. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(5):1156-1165.
- [29] García M, et al. Composites, 2009, 40 : 1772-1776.
- [30] 李大纲,等.中国建材科技,2009(3):23-27.
- [31] 周吓星,等.木材工业,2009,23(4):9-11.
- [32] 周吓星,等.福州大学学报,2011,39(1):1-5.
- [33] 王林娜,等.工程塑料应用,2010,38(2):63-66.
- [34] 张正红,等.塑料科技,2009,37(3):56-58.
- [35] 王乐生,等.新型建筑材料,2010(7):86-88.
- [36] 肖伟,等.林业机械与木工设备,2010,38(9):37-37.
- [37] 刘婷,等.塑料科技,2010,38(4):65-68.
- [38] 李晶晶,等.塑料工业,2010,38(6):76-83.
- [39] 宋卫东,等.河南科学,2010,28(3):285-288.
- [40] 姚鹏.废旧PVC电缆料制备木塑复合材料的研究与优化[D].天津:天津大学,2009.
- [41] 王勋林.塑料科技,2010,38(7):69-71.
- [42] Guo J ie, et al. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179 : 203-207.
- [43] Han Seung Yang, et al. Bioresource Technology, 2004, 95 : 61-65.
- [44] Sumin Kim, et al. Resources, Conservation and Recycling, 2009, 53 : 674-679.

DOMESTIC AND FOREIGN RESEARCH PROGRESS OF WOOD-PLASTIC COMPOSITE

Yu Min, He Chunxia

(College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Jiangsu Provincial Key Laboratory of Intelligent Agricultural Equipment, Nanjing 210031, China)

ABSTRACT The wood fiber surface modification, compatibility modification, addition and aging compatibility studies at home and abroad were reviewed. The preparation of WPC using a variety of waste were described.

KEYWORDS wood-plastic composite materials, research progress