

木塑复合材料注射成型的研究进展

王 超 何继敏

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

摘要 介绍了木塑复合材料注射成型的发展历史及现状,从原料选择和注射工艺两方面对木塑复合材料注射成型的研究进展作了评述。指出在木塑制品的成型方法中,模压法效率低,挤出法产品类型单一,而注塑法成型周期短、花色品种多、制品形状形态各异,因此注塑法在木塑制品成型中的应用将越来越广泛。

关键词 木塑复合材料 注塑 进展

木塑复合材料(WPC)是用木纤维或植物纤维填充、增强的改性热塑性或热固性塑料,兼有木材成本低和塑料性能优的优点,一般经挤出或模压成型为型材、板材或其它制品,替代木材和塑料。WPC可充分利用农业、林业废弃物等资源,自身又可回收利用,因而前景看好。WPC不怕虫蛀,不生真菌,耐强酸强碱,不吸收水分,不易变形,力学性能好。

WPC的工业化生产方法包括注塑、挤出和模压等,其中注射成型是一个较新的研究领域。注射成型的优点是生产速度快、效率高、易实现自动化生产,且能成型形状复杂的制品。WPC注射成型的制品外观和质感酷似木材,有和木材一样的加工性能、施工性能,并具有塑料的绝大部分优点,如阻燃、抗老化等,同时又具有普通塑料型材不具备的其它优点,如色泽、质感、密度小等性能,以及可钉、可钻、可锯、可上油漆、可粘接等加工性能。注射级WPC高温流动性能好、加工性能好、成本低、表面光泽度高,具有较好的强度及韧性,被广泛用于复杂形状制品的生产。笔者介绍WPC注射成型的发展历史及现状,并从原料选择和注射工艺两方面对WPC注射成型的研究进展进行评述。

1 WPC注射成型的发展及现状

20世纪90年代以来,北美、欧洲的一些国家及亚洲的日本、韩国等国家对WPC进行了大量研究。在美国,随着环保意识的增强,建筑业开始寻找环保型仿木材料(不腐蚀、不翘曲、维修方便,外观与木材相似)。而在韩国和日本,造纸厂和木材加工厂对锯木粉、废木屑等的回收利用加速了WPC的应用研究进程。尽管对WPC的研究已有几十年的历史,但巨大的潜在应用市场使得WPC仍像新材料那样备受关注。不少国家投入力量加快WPC应用开发步伐,WPC型材的研究和生产已然形成一个“热门”市场。北美和欧洲2002年消费的WPC达到68万t,预计到2010年分别将以14%和19%的速度增长,远高于同期塑料工业的总体增长率^[1]。

近年来我国对WPC的研究也日益增多。我国是一个森林资源相对贫乏的国家,木材储量小,产量满足不了市场的需求。另一方面,自1998年2月开始,美国、加拿大和欧盟相继对我国出口货物的木质包装材料实施新的检疫标准,要求采取熏蒸或高温消毒处理,否则就拒绝入境。这种限制和

要求促进和推动了我国木塑包装托盘等制品的研发。

如今,注射成型技术已被广泛用于WPC的成型,且随着注塑技术的发展和配方的改进,木塑制品的质量和一致性日益改善,尽管已有很多关于WPC注射成型的研究,但是其注塑制品还没有在市场上广泛应用。例如,在德国的汽车行业中,每年会消耗5万t WPC,而仅有1%的材料使用注射成型^[2]。根据Principia(美国一家研究机构)的统计,注射成型木塑制品的销售量在整个WPC制品中(不包括模压成型制品)仅占3%。而Principia预计,注射成型木塑制品在近两年内将以年均70%的增长速度向前发展^[3]。

第一种注射成型的WPC制品在2000年前被推出,即Xtendex公司贴面板厂(现在是Carney公司的一部分)首次用注塑法成型了与贴面板的颜色、纹理及耐候性相匹配的板端饰件和杆帽。原来的板端饰件完全是直角的,且伸出于板端之外;现在Carney公司用注塑法制造出了更美观的半圆形柱状饰件,可被平齐地装在板端里面。2003年俄亥俄州Wilmington市的Timber Tech公司(型材挤出商Crane Plastics公司的贴面板分公司)采用WPC注射成型杆帽和饰边产品,随后,Brite Manufacturing、Carney(Xtendex)、Composatron(Premier)、Correct Building Products(CorrectDeck)、Fiber Composites(Fiberon)、Louisiana-Pacific(Weatherbest)、Master Mark Plastics(Rhino)和U.S. Plastic Lumber(Carefree)等贴面板生产商也都采用注塑法生产WPC中空制品^[3]。

贴面板制造商希望他们的木塑制品含有更高比例的木质纤维或植物纤维(稻壳、亚麻纤维、大麻纤维等),因为较高的木质纤维或植物纤维含量可以有效防止制品产生陷坑。有极少数定制产品成型商能够做到其注塑制品的木质纤维含量与挤出型材相接近。例如,Blue Ridge Industries公司为Trex公司生产的杆柱裙边和杆顶件中木纤维的质量分数高达50%;而Atlas公司为Fiber Composites公司生产了木质纤维质量分数为45%的Fiberon贴面板和栏杆型材。Atlas公司称,他们甚至可以成型木质纤维质量分数高达60%的制品。对于成型制品来说,各种纤维都必须短一点才行。一般来说,贴面板制造商使用的挤出级木纤维细度为355~500

μm , 而 $180 \sim 250 \mu\text{m}$ 的木质纤维比较适合于注射成型。有些 WPC 能够注塑成型材, 而且在成型过程中可以把密封条和防水条作为嵌入件加进去, 以减少二次加工。Atlas 公司和 Dinesol Plastics 公司曾利用该技术为 Endura Products 公司生产了带有这种嵌入件的 Z 系列门的门框^[3]。

有两家提供定制产品的成型商还成功开发了共注塑和发泡的复杂工艺。其中, Centoco Plastics 公司^[3]推出了以木质填料为核心、面层采用不含木纤维的白色聚丙烯 (PP) 的共注塑马桶座圈。为了有利于成型件的顶出和防止产生陷坑, 该公司在该配方中加入了质量分数为 $1\% \sim 2\%$ 的发泡剂。

英国 AlichemInt Ltd UK 公司最近开发出一种天然纤维增强 WPC, 牌号为 Naturflow PP60, 可在标准注塑机上注塑。该产品采用木纤维与 PP 的混合物, 在注射成型时具有较高的尺寸稳定性, 成型收缩率低, 模具、机械能耗降低, 缩短了成型周期。与传统的无机物填充 PP 相比, 该产品的密度较小, 只需对压力和温度进行轻微的调整, 就可在现有注塑设备上成型, 且易于着色。

瑞典 Scandinavian Wood Fiber AB(斯堪的纳维亚木纤维) 公司是一家致力于用注射成型和挤出成型法加工木塑制品的公司。该公司开发出木质纤维质量分数为 40% 的木纤维增强 PP 复合材料, 所用设备为 Woodfiber Inject。

工程技术人员正努力开发新生产工艺, 使注塑木塑制品应用到家电、汽车、日用消费品、包装等多种领域。用注塑法成型的木塑制品有电视机外壳, 收音机外壳, 电器上的接插件、旋钮、线圈骨架等。据业内专家分析, 注塑加工厂商从传统的塑料生产向木塑注塑生产转产相对容易, 注塑加工的 WPC 将逐渐替代矿物填料和玻纤增强的聚乙烯 (PE) 类、PP 类乃至热塑性工程塑料。许多公司正积极使用天然纤维如 α -纤维素、稻壳等原料研发注塑级 WPC。

2 原料的选择

2.1 木质纤维原料

木纤维和植物纤维来源丰富、价廉、质轻, 对设备磨损小, 尺寸稳定性好, 电绝缘性优, 无毒, 可反复加工, 能生物降解, 最初作为低成本改性填料用以提高塑料刚性。木纤维有废木粉、刨花、锯末、竹子等^[4]; 植物纤维包括粉碎处理过的稻秆、花生壳、椰子壳、甘蔗、亚麻、黄麻、剑麻、大麻等^[5]。大量对油棕榈空果串纤维、剑麻纤维的研究表明, 天然纤维很可能成为热塑性塑料的有效增强材料。天然纤维资源丰富, 并且未被充分使用, 据估计, 有 3000 万 t 天然纤维(特别是油棕榈纤维) 是可利用的^[6]。

一般来说, 在 WPC 中木材存在的形态有刨花、纤维、单板等形式, 或直接是木材, 不同的生产工艺对木材的形态要求也不同^[6]。当采用挤出成型或非气流铺装成型时, 要用木纤维; 对于模压成型, 可采用纤维或刨花; 对于注入聚合工艺, 则多采用单板或直接用木材; 而对于注射成型, 目前采用较多的是木纤维。

不论哪种成型方法, 在与塑料复合时, 木纤维的形状、粗细、长短和树种都对复合材料强度有影响。一般说来, 木刨花的增强作用最好, 因为它们使复合材料成为一个不可分割的垫子, 从而更好地保留了塑料和木材的原始特征; 木纤维的增强作用次之; 木粉的增强作用最差^[7]。

目前, 木刨花、木纤维、木粉的常用尺寸为 $38 \sim 850 \mu\text{m}$ 。与相应的挤出型材相比, 大多数注射成型 WPC 制品中木质纤维的含量要少得多(一般为挤出 WPC 制品中木纤维含量的 $1/2$)。这是因为木纤维填料加得越多, 流动性就越差, 而注塑产品需要原料具有较好的流动性。用于挤出成型的复合材料对树种要求不高, 而对于注射成型来说, 木纤维的种类就很关键, 因为不同种类的木纤维对剪切速率的敏感性不同^[3]。例如, 橡木的剪切敏感程度比松木大得多, 也更容易烧焦, 所以橡木纤维的含量一定要比松木低。此外, 由于注塑机一般都没有排气装置, 因此木质填料的充分干燥就显得很重要。比如, 未经干燥的橡木粉(富含丹宁酸) 会腐蚀注塑模具。

2.2 塑料原料

用于 WPC 加工的塑料可以是热固性塑料或热塑性塑料。热固性塑料有环氧树脂、酚醛树脂等, 热塑性塑料主要包括聚烯烃和聚氯乙烯 (PVC) 等, 既可以选择新料、又可以选择回收料或者二者的混合料。热塑性塑料具有受热熔融、冷却固化的特点, 循环使用对其性能影响不大。

木纤维在温度超过 200°C 时, 强度会因降解而下降, 只有在限定的温度范围内加工成型或回收利用才可以被多次重复利用; 而热塑性塑料具有可回收性, 且成型温度范围一般在 300°C 以下(聚烯烃的成型温度范围在 200°C 以下), 因此现用于 WPC 的多为热塑性塑料^[3]。塑料的熔体流动速率 (MFR) 对 WPC 的性能也有一定影响。在相同工艺条件下, 树脂的 MFR 越高, 对木粉的总体浸润性就越好, 因而木粉的分布就越均匀, WPC 的力学性能(尤其是冲击强度) 就会越高。

在生产实践中, 塑料品种的选择主要根据其固有特性、产品需要、原料可得性、成本及对其熟知的程度来进行。例如, PP 主要用于汽车制品和日用生活品等; PVC 主要用于建筑门窗、铺盖板等。据统计, 目前市场上的 WPC 产品仍以 PE 为主, 约占 65% , PVC 约占 16% , PP 约占 14% ^[1]。

2.3 助剂

一般来说, WPC 的硬度较未处理的木材高 $2 \sim 8$ 倍, 耐磨性高 $4 \sim 5$ 倍。而各种添加剂的应用又赋予多种特殊性能, 如加入发泡剂进行发泡挤出, 可以减小制品密度, 提高其韧性和冲击强度。

与挤出成型一样, 由于木材表面具有亲水性, 使其与热塑性塑料的表面难以形成良好的“熔合”, 所以在进行 WPC 注射成型时, 要加入适当的改性剂或偶联剂来提高木纤维与热塑性塑料的界面相容性, 以获得理想的复合性能。

偶联剂能使塑料与木粉表面之间产生强的界面结合, 同

时能降低木粉的吸水性,提高木粉与塑料的相容性及分散性,从而显著提高复合材料的力学性能。例如,硅烷偶联剂可以提高塑料与木粉的粘结力,改善木粉的分散性,减小吸水性;而用碱处理木粉只能改善木粉的分散性,不能改善其吸水性及与塑料的粘结性。常用的偶联剂主要有:异氰酸盐、过氧化二异丙苯、铝酸酯、钛酸酯、硅烷、马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)、(乙烯/丙烯酸酯)共聚物(E/AK)等。一般偶联剂的添加量为木粉质量分数的1%~8%。需注意的是,马来酸盐偶联剂与硬脂酸盐润滑剂会发生相斥的反应,若同时使用会导致制品质量下降、产量降低^[8-9]。

3 WPC 注射成型工艺

3.1 成型工艺路线

WPC 注射成型可采用两步法和一步法两种工艺路线。两步法即先造粒后成型,其工艺流程如图1所示。将经干燥处理和表面改性的木粉与基体树脂置于高速混合机中,经充分搅拌后由单螺杆或双螺杆挤出机挤出造粒,再注射成型。该方法可提高木粉在树脂基体中的分散性,且造粒后加料也较容易,但会使整个工艺过程比较复杂。而一步法(如图2所示)即采用表面改性后的木粉与树脂经高速混合后直接加料注塑,可省去造粒这一工序,但对设备的要求较高。

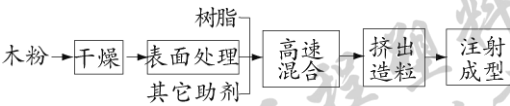


图1 两步法注射成型木塑制品的工艺流程

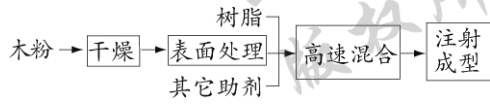


图2 一步法注射成型木塑制品的工艺流程

3.2 配方及工艺参数对制品力学性能的影响

虽然 WPC 注射成型的制品具有很多优点,但是制品的特性很容易受到配方及注塑条件的影响,配方不同,注塑条件不同,材料的力学性能也就不同。因此通过合理控制注射成型过程中的各种因素能得到性能较好的制品。

P. Mutje 等^[10]研究了大麻纤维增强 PP 复合材料的注塑工艺,考察了纤维长度和细度对注塑工艺和制品性能的影响。结果表明,PP/大麻纤维复合材料的某些力学性能(拉伸强度、弯曲强度、冲击强度)要比 PP/玻纤复合材料有较大提高。

Andrzej K. Bledzki 等^[11]对 PP/木纤维微发泡复合材料的注射成型进行了研究。分析了使用化学发泡剂时,PP/木纤维复合材料在注射成型发泡过程中的微发泡行为。他们还研究了纤维种类、纤维软硬程度、化学发泡剂类型(吸热型、放热型、吸-放热型)对木塑复合材料密度、物理力学性能、表面质量和微孔形状的影响。并在实验过程中使用 PP-g-MAH 以改善材料的力学性能。当使用放热型化学发泡剂时,复合材料的密度为 0.741 g/cm³,降低了 30% 左右。光学显微图片显示,复合材料中的微孔为圆形,微孔的大小受化

学发泡剂的影响。与未发泡和不使用 PP-g-MAH 的复合材料相比,发泡材料的力学性能提高了近 80%。

Thi-Thu-Loan Doan 等^[12]对 PP/黄麻纤维复合材料的热性能、动态力学性能进行了分析。实验表明,随着木纤维含量的增加,PP-g-MAH 改性 PP 的含水量要比未经改性的 PP 含水量低;在木纤维含量相同的情况下,含水量不影响 WPC 的力学性能。

黄兆阁等^[13]用木粉作为增强材料对 PP 进行了改性研究,着重考察了木粉对材料的力学性能和加工流动性能的影响,并且用电子显微镜研究了材料断面的微观结构。结果表明,加入木粉后,复合材料的弯曲强度、拉伸强度、断裂伸长率、硬度和维卡软化温度均有所提高,加工流动性能和冲击强度有所下降。

B. M. Dabade 等^[14-15]研究了注射成型过程中纤维长度和纤维含量对大麻和棕榈纤维增强聚酯材料拉伸性能的影响。当大麻纤维和棕榈纤维的长度分别不超过 30 mm 和 50 mm 时,材料的拉伸强度随着纤维的增长而提高,超过这个尺寸时,拉伸强度降低;在这两个极限尺寸下,其质量分数分别不超过 54% 和 55% 时,材料的拉伸强度随着纤维含量的增加而提高。

B. Nystrom 等^[16]对注射成型 WPC 的强度进行了研究分析,发现纤维的长径比对复合材料的强度有很大的影响;纤维长径比越大,其复合材料的拉伸强度越高。因此,当纤维与树脂基体间的粘结作用较弱时,纤维的强度对复合材料的强度几乎没有影响。

R. Gosselin 等^[17-18]研究了 WPC 注射成型的微观形态,所采用的工艺为两步法,其注塑工艺参数如表 1 所示。结果表明,随着木粉含量的增加,材料的冲击强度、弯曲强度、弯曲弹性模量增加,MFR 和拉伸强度降低;木粉尺寸越大,MFR、弯曲弹性模量和拉伸弹性模量就越大;在拉伸测试中,模温影响断裂伸长率,而对复合材料的发泡性能几乎没有影响。

表 1 PP/木粉复合材料的注塑工艺参数

项 目	数 值
注塑压力 /MPa	147.6
背压 /MPa	49.2
螺杆转速 /r · min ⁻¹	40
注射速率 /cm ³ · s ⁻¹	109
螺杆行程 /mm	31.5~37.5
循环时间 /s	30
螺杆温度 /℃	149, 171, 210, 229
模具温度 /℃	40, 60, 80

Hu Ruihua 等^[19]采用经过碱处理的大麻纤维来增强聚乳酸复合材料,通过注射成型加工了不同纤维含量的试样,其密度都很低,为 1.19~1.25 g/cm³。实验结果还表明,当麻纤维经过碱处理,并且质量分数为 40% 时,制品的力学性能最佳,拉伸强度和弯曲强度达到最大,分别为 54.6 MPa 和 112.7 MPa;拉伸弹性模量达到 8.5 GPa,比纯聚乳酸材料的

拉伸弹性模量高出两倍多。

Exequiel S. Rodriguez 等^[20]研究了纤维的碱处理对树脂传递模塑加工和乙烯基酯树脂/黄麻复合材料力学性能的影响。纤维表面越粗糙, 加工制品所需的注射时间越长; 碱处理会使纤维的拉伸强度和拉伸弹性模量降低, 表现出脆性行为, 弯曲性能和冲击性能较低。

此外, 填料的品种、体积分数、尺寸、形状、粒径分布、填充微粒与聚合物基体之间的相互作用也影响复合材料的力学性能和流变性能^[21-22]。

4 展望

WPC 是一种环保材料, 原料价廉易得, 废料可重复利用, 在保护生态环境方面有好的效益。借助于挤出成型技术, WPC 的注射成型技术将发展得更快, 注射成型周期短, 能注射成型形状复杂的制品, 制品尺寸精度高, 产品易更新换代, 应用领域将越来越广泛。WPC 的注射成型也越来越受到研究者的关注, 具有广阔的发展前景。

参考文献

[1] 薛平, 等. 研究与探讨, 2004(11): 9-13.

[2] Karus M, et al. Use of natural fibers in composites in the German automotive production 1996 till 2003, Free short version, Nova institute (2004), www.N-FiberBase.net

[3] Jan H Schut. 现代塑料, 2004(8): 48-52.

[4] Varadarajulu A. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 1998, 17: 1507-1512.

[5] Dabade B M, et al. Proceeding of 3rd International Conference on Advanced Fiber/Textile Materials at Ueda, Japan, 2005: 175-176.

[6] Abdul Khalil H P S, et al. Journal of Reinforced Plastics and Com-

posites, 2007, 26(2): 203-218.

[7] 林铭, 等. 林业机械与木工设备, 2004(6): 4-6.

[8] 王清文, 等. 木塑复合材料与制品 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[9] 张增红, 等. 塑料注塑成型 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[10] Mutje P, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2006, 25(3): 313-327.

[11] Andrzej K Bledzki, et al. Composites, 2006(7): 1358-1367.

[12] Thi-Thu-Loan Doan, et al. Composites Science and Technology, 2007, 67: 2707-2714.

[13] 黄兆阁, 等. 橡塑技术与装备, 2005, 31(7): 21-25.

[14] Dabade B M, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2006, 25(16): 1733-1738.

[15] Udaya Kiran C, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2007, 26(10): 1043-1050.

[16] Nystrom B, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2007, 26(6): 579-599.

[17] Gosselin R, et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2006, 19: 639-657.

[18] Gosselin R, et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2006, 19: 659-669.

[19] uihua Hu, et al. Journal of Composite Materials, 2007, 41(13): 1655-1669.

[20] Exequiel S Rodriguez, et al. Journal of Composite Materials, 2007, 41(14): 1729-1741.

[21] Zhou Genwen, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2000, 8(3): 145-150.

[22] Nathan J Jam, et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2007, 20: 439-451.

DEVELOPMENT OF INJECTION MOLDING OF WOOD-PLASTICS COMPOSITES

Wang Chao, He Jimin

(Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The injection molding history and research situation of wood-plastic composites(WPC) are presented and the injection molding development of WPC from the material choosing, and injection molding process is commented. It is pointed out that in all manufacturing methods, the efficiency of compression molding is low, the product type of extrusion is single, however, the application of injection molding become more and more widely, which can due to its short cycle time, a great variety and different product shapes.

KEYWORDS WPC, injection, development

聚乳酸新制备成骨折内固定材料

近日, 由南开大学承担的“生物可降解骨折内固定螺钉”课题, 以国产 L-乳酸为原料, 制备出了可代替金属材料的骨折内固定螺钉。科研人员首先用国产 L-乳酸为原料, 制成 L-丙交酯, 然后在异辛酸亚锡的引发下进行开环聚合, 合成出高相对分子质量的聚 L-乳酸。聚 L-乳酸材料具有很好的生物相容性、生物降解性和生物可吸收性, 用在人体内可以被降解吸收。由于聚 L-乳酸具有良好的力学性能, 与人体骨的强度比较吻合, 因此使用该材料制备的骨折内固定物或可降解缝合线最终可以被人体吸收, 避免了

二次手术给病人造成的额外痛苦。此外, 有些毒性较大、易被分解的药物或非常昂贵的药物可以使用聚 L-乳酸或它的共聚物进行包裹, 制成可注射微球, 使药物在人体内释放速度受控, 提高药物的生物利用效率。聚 L-乳酸中所含的微量催化剂辛酸亚锡已经通过美国食品药品监督管理局(FDA)的检验, 对人体无毒副作用。该技术实现工业化应用以后, 产品可应用于生物工程、医药和医疗器械等领域, 同时可以开发各种药物控释剂, 以减轻药物的毒副作用, 提高药物的生物利用效率。此外, 随着聚乳酸产量的逐渐扩大和成本降低, 聚乳酸的下游产品将进一步得到开发利用。(工塑)