

木塑复合材料性能研究的关键问题

钟鑫 薛平 丁筠

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

摘要 简要列举国内外木塑复合材料的研究进展。介绍与木塑复合材料有关的各种问题,包括植物纤维的物理、化学特性,以及各种方法生产的植物纤维使用性能的不同;影响木塑复合材料性能的各种因素;改善植物纤维/热塑性塑料的界面相容性的各种物理、化学方法,以及复合材料的成型方法等。

关键词 植物纤维 热塑性塑料 复合材料 界面 改性

植物纤维增强热塑性塑料(简称 PF RTP)的复合材料,近些年引起了人们的广泛兴趣。植物纤维(如木纤维,坚果壳粉,大麻等)都是价廉且可再生利用的资源,是天然聚合物的立体复合材料,主要包括纤维素、半纤维素和木质素。这些聚合物构筑了植物纤维的细胞壁,并且体现了植物纤维的性能,如极性、亲水性和吸湿性。笔者将着重介绍植物纤维的特性,提高木塑复合材料的界面性能的方法,以及影响木塑复合材料性能的各种因素。

1 PF RTP 复合材料的研究历史和现状

历史上最早的复合材料就是以天然植物纤维作增强体制成的,如用稻草增强泥土制成的砖坯。利用植物纤维与树脂进行复合的研究也具有较长的历史,1907 年 Leo H Bend 博士^[1]利用热固性酚醛树脂与木粉复合首先制成了一种复合材料,采用层合工艺生产类似于今天的纤维板,应用于房屋及仓储用建筑材料。到了 20 世纪 80 年代,用植物纤维增强的树脂大约仅为塑料消耗量的 5%^[2]。目前,世界各国塑料回收业正广泛兴起,如英国废旧塑料回收率为 80%;另外,木材使用过程中有 25%~30% 是作“废材”处理的,目前也急需解决这一“废材”问题。因此国外的许多学者对可再生热塑性塑料与植物纤维复合材料作了大量的研究。

英国学者 R. G. Raj 和 B. V. Kokta^[1,3]采用了硬脂酸、矿物油及马来酸酐改性后的 PE 蜡对木质填料进行处理,然后与 HDPE 混合制成复合材料。添加 1% 马来酸酐改性后的 PE 蜡能明显改善木质填料与基体间的相容性,但随填料用量的增加,冲击强度下降,而矿物油处理的填料能显著提高冲击强度。脂肪酸处理的填料能有效改善纤维的分布,提高拉伸弹性模量。

20 世纪 80 年代以来,国外一些学者进行了 PVC/木粉的研究。如加拿大的 B. V. Kokta 等^[4]研究了在植物纤维表面包覆乳胶或接枝聚合物/乙烯基单体,或添加各种分散剂(如硬脂酸或酐)及偶联剂(马来酸酐、亚油酸等)。大多数情况下复合材料的力学性能得到了提高,其中接枝是最有效的改性方法,偶联剂比分散剂的效果好,亚油酸被认为是最合适的偶联剂。加拿大多伦多大学的 B. P. Chul, M. Laurent 等^[5]的研究表明,氨基硅烷偶联剂处理木粉比较有效,其界面接触角增大,表面张力降低,木粉表面由亲水性变

为疏水性,增强了木粉与树脂的粘结强度。

为了更好地提高加工设备的混合效果,Kildyan 等^[6]采用带有两个进料口的同向啮合双螺杆挤出机,先将 HDPE 在第一个进料口加入,然后将处理后的填料在第二个进料口加入,与已熔融的 HDPE 混合,实验表明当啮合角为 45°时,双螺杆挤出机输送能力最高,挤出制品拉伸强度和拉伸弹性模量也最高。

此外,日本、意大利、瑞士等许多国家竞相发明了可用于挤出、压延和注射成型的各种木塑制品。如日本^[7]已发明了木粉填充 PE、PP、PVC、HIPS、ABS、PA 等的复合材料,以争取在 2020 年以后使本国木材的进口率减至 38%。国内在植物纤维与热塑性塑料复合材料的开发方面与国外差距还很大,但也作了不少工作。

浙江大学的方征平等^[8]研究了(乙烯/丙烯酸)共聚物(E/AA)对线型低密度聚乙烯(LLDPE)/木粉复合材料力学性能的影响,发现 E/AA 对体系有良好的增容作用,能明显提高材料的拉伸强度和冲击强度。四川大学的杨鸣波等^[9]使用了一种含酯键的表面活性剂处理秸秆粉,制备 PVC/秸秆木塑复合材料,PVC/秸秆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。中科院广州化学所的廖兵等^[10]在木纤维的—OH 基团上接枝有机基团—CH₂—CH₂—CN,使木纤维表面变成亲油性质,提高了木纤维与 PVC 界面粘着力,同时也使木纤维在复合材料中更易分散,从而大大提高复合材料的拉伸强度和冲击强度。华南热带农产品加工设计所刘惠伦等^[11]研究了剑麻短纤维、环氧化天然橡胶(ENR)/PVC 共混比对复合材料性能的影响。该复合材料具有较高的硬度和纵向拉伸强度,较低的扯断伸长率,良好的耐油和耐老化性,剑麻短纤维的用量宜为 30 份,ENR/PVC 共混比宜为 70/30。昆明理工大学的刘如燕等^[12]研究了不同界面处理剂对木塑复合材料性能的影响。处理剂包括钛酸酯偶联剂、硅烷偶联剂等,经过处理后材料性能明显提高。

我国木材综合利用水平与发达国家相比,差距还很大。

原木制材加工中所产生的端材、木屑、刨花等占原木的 25% ~30%, 仅木屑每年就有 200 万 t 左右, 至今只有一小部分得到利用, 大部分被丢弃, 造成一定的环境污染。因此如果能以经济合算的工艺将塑料和木材废旧材料制成高附加值的木材替代品, 一方面可以使废旧塑料、废旧木材再利用, 减少污染; 另一方面可以节省木材, 而且回收料比塑料价格便宜, 从而降低成本。

2 植物纤维性能

植物纤维按其来源可分为草类纤维、木材纤维和韧皮纤维^[13]。

草类(小麦草、稻草、龙须草、蔗渣、芦苇、竹类等)纤维的纤维含量一般为 37% (稻草) ~70% (龙须草), 纤维长度最长的是龙须草(平均长度为 2.10 mm, 最大长度为 5.23 mm), 蔗渣纤维的平均长度为 1.73 mm, 竹类纤维的平均长度为 1.7 ~2.2 mm。木材纤维又分为针叶材纤维和阔叶材纤维, 前者平均长度都在 2 mm 以上, 后者纤维长度在 1.5 mm 以下。

木塑复合材料中常用的木质纤维主要是杉类、松类(针叶)、桉树类和桦树类(阔叶)。杉类纤维的长径比可为 70 (沙松、冷杉早材)、55 (臭冷杉早材)、70.6 (水杉)、64 (红皮云杉早材), 纤维素含量一般为 50% 左右, 具体品种各有不同; 松类纤维长径比比杉类略小, 如 57 (红松早材)、72 (马尾松早材), 纤维素含量为 50% 左右, 比杉类略大; 桦树类纤维中东北白桦纤维平均长度为 1.21 mm, 红桦为 1.27 mm; 桉树类纤维长径比较大, 如雷林一号桉一般为 51.3 (11 年生) ~57.8 (7 年生), 纤维素含量较高, 约 75% 以上。木塑复合材料研究中多采用木粉进行复合, 如李思良等^[14]进行的木粉填充 PP 研究中所使用的木粉分为两类: 松木粉 (40 ~60 μm), $L/D = 1.0 \sim 1.5$; 杉木粉 (40 ~60 μm), $L/D = 1.0 \sim 10$ 。张国立等^[15]进行的木粉填充改性 PP 再生料的研究中所采用的木粉分为粒状 ($L/D = 1 \sim 2$, 粒径 150 μm 以下)、纤维状 ($L/D = 10$) 和锯末 (180 ~850 μm)。

常见的韧皮纤维有亚麻 ($L = 18.3 \text{ mm}$, $D = 16 \mu\text{m}$)、大麻 ($L = 20 \text{ mm}$, $D = 22 \mu\text{m}$)、苧麻 ($L = 103 \text{ mm}$, $D = 30 \mu\text{m}$), 苧麻的纤维素含量最高可达 76% 以上。

不同植物纤维的性能有很大差异, 甚至同一品种不同株或同株不同部位都会造成变化, 差异主要表现在密度、酸性、吸湿性和可提取物(鞣酸、多酚物、有色物质、香料油、油脂、松脂、蜡状物、树脂、淀粉等)的种类和含量。

用于聚合物基复合材料的植物纤维可以有不同形状^[16~19]和粒径大小^[20], 可独立使用^[21~23], 也可混合使用; 不同种类的植物纤维微观结构、力学性能、密度、长径比都会不同, 如软木纤维(云杉)比白杨和桦树(硬木)的弯曲性好。

不同方法生产的植物纤维性能也会有所不同。植物纤维按成浆方法分为机械法、热机械法、化学方法、热化学机械法。机械法的植物纤维保留了大部分的木质素和蜡状物, 它们有助于纤维在非极性烃类聚合物中的分散; 化学成浆是溶

解键合在一起的木质素使之分离得到植物纤维, 如牛皮纸浆, 该种浆液浓度很大, 几乎是纯粹的纤维素。植物纤维的力学性能主要取决于其成浆过程, 即使同一品种的植物纤维, 若生产方法不同, 性能也不尽相同。一般植物纤维的平均拉伸弹性模量为 10 ~80 GPa, 拉伸强度为 0.5 ~1.5 GPa, 表面密度 1.5 g/cm^3 ^[24]。

3 植物纤维/热塑性塑料界面相容性

植物纤维结构与其它无机纤维及有机纤维有很大的不同, 天然纤维素是由许多 D-吡喃式葡萄糖相互以 1,4- β 苷键连接而成的多糖(分子结构如图 1)。纤维表面大分子的重复单元每一个基环内含有 3 个羟基, 这些羟基形成了分子内氢键或分子间氢键, 使纤维表现出较强的极性和亲水性。而热塑性塑料多数为非极性(PVC 为极性), 具有疏水性, 这就使基体与增强体间的界面润湿性、界面粘合性极差。对于 PFRTTP 共混复合体系, 一般认为复合体系中的相界面是一个有一定厚度的区域——过渡带, 该区域由相邻两相间的可活动部分构成, 大分子的链段可在其中相互扩散, 并且存在着界面间的化学键合作用。大分子链的扩散、润湿、相界面的形态、物理化学组成, 以及分子间作用力的大小等因素的总和决定了界面区域的力学强度, 在 PFRTTP 复合材料中, 未经表面处理的纤维相的“相畴”明显(纤维与树脂间存在十分清晰的相界面), 缺乏应有的粘结强度, 不能表现其固有的力学性能方面的优点。

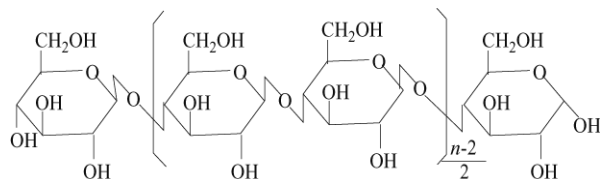


图 1 纤维素的分子结构

4 提高界面相容性的方法

4.1 物理方法

降低植物纤维含水率的传统方法就是干燥, 预干燥常用于植物纤维改性和加工的前处理^[25,26]。人们对热处理进行了大量的研究, 在热的作用下, 半纤维素(细胞中的主要吸水物质)会热降解, 木质素会热重排。为了避免被氧化, 加热过程一般在无氧条件下进行。大部分的半纤维素被去除, 随之引起的细胞壁的不稳定性可在更高温度(280 ~350 $^{\circ}\text{C}$, 10 ~20 min)下被消除, 但这会引起糖苷键的断裂, 植物纤维细胞壁受到严重破坏^[27]。

一种新的植物纤维物理改性方法是气爆法(STEM), 这种方法可引起木质素纤维材料微观结构的变化, 使得胞壁细胞破裂, 去除半纤维素, 从而使纤维中纤维素含量增加, 同时表面积加大。另一类方法是放电技术(电晕法、冷等离子法)。电晕法可以改变纤维素纤维表面能, 大量激活其表面的醛基; 冷等离子处理也可产生同样的效果, 依据所用气体不同, 可以进行系列化的纤维表面处理。植物纤维被处理后, 会产生各种表面效应, 如表面能、官能团数目的改变^[28],

或者表面附近范围内产生交联等。这些方法可以有针对性地改变纤维的一些主要参数,如表面张力、吸湿性、膨胀性、吸附性以及与其它高聚物间的相容性。

其它的物理方法还有:①拉伸、压延、混纺等,用来改变纤维的结构和表面性质,以利于复合过程中纤维的机械交联;②浸碱法,一种老的纤维素纤维改性方法^[29],广泛用于棉纤维处理,目前也常被用于天然植物纤维的表面处理,可以提高纤维的强度,改善吸湿性。

4.2 化学方法

利用化学处理方法可以达到减少纤维表面—OH基团的目的,或通过化学的方法使木质聚合物高分子和基体树脂间产生交联。新结构的稳定性取决于形成键的性质,主要影响材料的力学特性和吸附性。

(1) 加入相容剂

加入相容剂是最简单而且很有效的方法。合适的相容剂有马来酸酐接枝聚丙烯(MAH-g-PP)、异氰酸酯、亚甲基二酸酐等。这些相容剂大部分含有羧基或酰基,能够与纤维素中的羟基发生酯化反应,降低纤维的极性和吸湿性,使其与树脂有很好的相容性,其中以MAH-g-PP的应用较为普遍,其反应机理如图2。

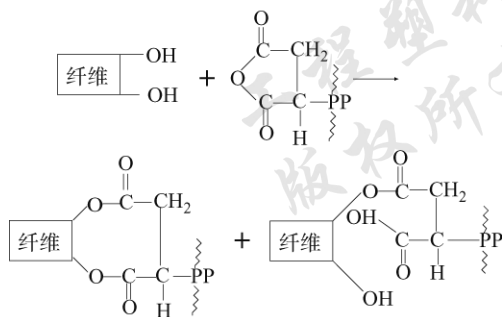
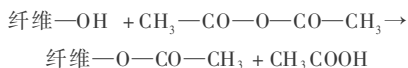


图2 MAH-g-PP与纤维素反应机理

另外一种方法是将植物纤维中的羟基乙酰化,它是通过与乙酸酐的反应形成酯而完成的,植物纤维中发生反应的物质主要为半纤维素和木质素,反应机理如下:



该反应中一个乙酰基只和一个—OH聚合,植物纤维乙酰化将降低纤维的吸湿性和膨胀性。

(2) 共聚接枝

对植物纤维进行接枝处理比较复杂,但接枝纤维与基体树脂的相容性明显改善。Shukla等^[30]用光引发剂将苯乙烯接枝到棉纤维上,随苯乙烯接枝率的提高,纤维吸水率下降,有利于改善与基体树脂的界面相容性。G. H. Premano等^[31]研究用乙烯酐接枝黄麻纤维,得到的复合材料挠曲强度和挠曲模量提高10%~30%。

常见的接枝方法有游离基引发、光引发、辐射引发。引发剂有四价钼、五价钼、三价锰及高锰酸钾、过硫酸盐。接枝可以改善界面状况,但也可能引起纤维强度的下降。

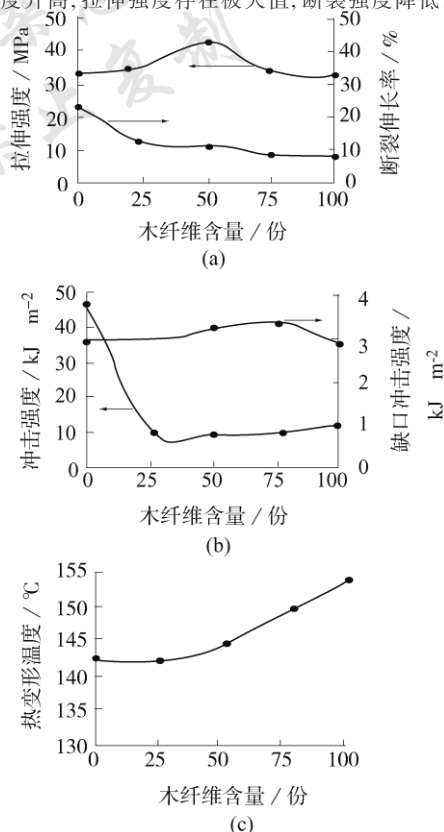
(3) 加入偶联剂

硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂是应用最广泛的两类偶联剂。如廖兵等用钛酸酯偶联剂处理木纤维增强LLDPE,它的拉伸性能高于未经处理的纤维复合材料,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处理纤维,纤维与聚合物之间的界面结合力增强,复合材料的力学强度也提高了。

5 影响PFRT复合材料性能的各种因素

5.1 植物纤维和聚合物基体的性能(类型、含量、分布)

在复合过程中,植物纤维应尽量保持其原始形态和强度特性,以保证复合材料理想的力学性能,因此植物纤维以颗粒状出现,但这同时也造成了资源的浪费及制品的局限性^[32]。复合材料的弹性模量和强度等力学性能很大程度上受到植物纤维填充量的影响。图3为植物纤维填充量对PP复合材料性能的影响。由图3可知,随着植物纤维的加入量增加,复合材料的冲击强度降低,但缺口冲击强度略提高,热变形温度升高,拉伸强度存在极大值,断裂强度降低。



a—木纤维用量对PP拉伸性能的影响;
b—木纤维用量对PP冲击性能的影响;
c—木纤维用量对PP热变形温度的影响

图3 植物纤维填充量对复合材料性能的影响

5.2 填料和聚合物的改性及混合

填料和聚合物的改性是木塑复合材料加工过程中的关键技术,可用以提高两相界面的相容性。混合过程可以是先将纤维经表面处理后再按配比在均化设备中与聚合物混合,

也可以纤维不经处理,直接同添加剂按配比与聚合物混合。可混合后造粒,再经各种成型方法得到制品,也可直接成型^[33]。在木塑复合材料加工中要尽量避免植物纤维聚集,可加入适当的润滑剂、热塑性聚合物、硬脂酸等,以在植物纤维表面形成包胶,减少聚集。

5.3 加工条件(混合、注射模、挤出)及设备条件

目前木塑复合材料的成型方法主要有注塑、挤出、模压等,其中最常用的是挤出法与注射成型法。作为基体的聚合物是假塑性流体,即在一定温度下表观粘度随剪切速率变大而降低,并随填充物含量增加而升高。在挤出过程中螺杆几何构型、加工温度、挤出压力等对复合材料性能有显著影响。利用模压或挤出法生产 PS/白桦锯末木塑复合材料时,加入 1%~20% 的增塑剂可大大提高两相的混合性能。

6 结语

PF RTP 的应用开发基本滞留在实验研究阶段,已开发的产品在性能上也有待进一步稳定并提高到理想的程度,真正大规模的拓展性开发应用尚需更深入的研究工作。PF RTP 复合材料的研究涉及到界面科学、流变学、材料力学等诸多学科,需要综合运用现代分析手段对纤维与树脂间的复合规律,如相间化学键合、相间组织形态、界面酸碱反应、表面润湿等现象进行系统研究,使 PF RTP 共混复合理论早日建立和完善。

参考文献

1 Raj R G, et al. Polym Eng Sci, 1991, 31(18) : 1358
2 Xanthos M. Plast and Rub Proc Appl, 1983, 13(3) : 223
3 RAJ R G, et al. J Appl Poly Sci, 1989, 37(4) : 1089
4 Kokta B V, et al. Polym Compos, 1990, 11(2) : 84

5 Laurent M, et al. Polym Eng Sci, 1998, 38(5) : 765
6 Yam K L, et al. Polym Eng Sci, 1990, 30(11) : 693
7 张明珠.[硕士论文]. 北京化工大学, 2001.
8 方征平,等. 中国塑料, 1999, 13(11) : 44
9 杨鸣波,等. 材料科学与工程, 2000, 18(4) : 27
10 廖兵. 塑料加工技术及装备发展战略研讨会论文集, 2001.
11 刘惠伦,等. 橡胶工业, 2000, 47: 392
12 刘如燕,等. 昆明理工大学学报, 1997, 22(2) : 66
13 高洁,等. 纤维素科学. 北京: 科学出版社, 1996.
14 李思良,等. 现代塑料加工应用, 1998, 10(2) : 11
15 张国立,等. 中国塑料, 2000, 14(9) : 58
16 Maldas D, et al. J Vinyl Technol, 1989, 11(2) : 90
17 Maldas D, et al. Polym-Plast Technol Eng, 1990, 29(5/6) : 419
18 Maiti S N, et al. J Appl Polym Sci, 1986, 32: 4285
19 Pauls R, et al. Khimiya Drevesiny, 1980(3) : 108
20 Kokta B V, et al. Polym Compos, 1983, 4(4) : 229
21 Sain M M, et al. Angew Makromol Chem, 1993, 210(3586) : 33
22 Raj R G, et al. J Appl Polym Sci, 1990, 40: 645
23 Simpson R, et al. Am Chem Soc Div Polym Chem, 1991, 32(2) : 148
24 Maldas D, et al. Polymer, 1988, 29: 1255
25 Klason C, et al. Int J Polym Mater, 1984(10) : 159
26 Woodhams R T, et al. Polym Eng Sci, 1984, 24(15) : 1166
27 Maiti S N, et al. J Appl Polym Sci, 1989, 37: 2019
28 Laantera M, et al. J M S—Pure Appl Chem, 1993, A30(9/10) : 715
29 Bledzkl A K, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 1329
30 Ugbolue S C O. Text Inst, 1990, 20(4) : 1
31 Shukla S R, et al. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 1423
32 Premamoy G, et al. Plas Rub Comp Pro Appl, 1993, 20(3) : 171
33 陈玉放,等. 现代塑料加工应用, 1997, 10(2) : 50

KEY PROBLEMS IN THE PERFORMANCE RESEARCH OF WOOD FIBER/THERMOPLASTIC COMPOSITE

Zhong Xin, Xue Ping, Ding Yun

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

ABSTRACT The developing progress of wood fiber/thermoplastic composite is briefly listed. Some problems concerning wood fiber/thermoplastic composite are introduced, including physical and chemical properties of wood fiber, the difference of wood fibers of various processes, influencing factors on properties of the composite, the physical and chemical modification methods to improve the compatibility between fiber and matrix and the processes for wood fiber/thermoplastic composite.

KEYWORDS wood fiber, thermoplastic, composite, interface, modification

塑料 LCD 未来市场看好

随着移动通讯的快速发展,愈来愈多的移动电话兼具收发邮件、多功能显示等功能,一部手机不再只使用一个液晶显示器(LCD),因此质量很小的塑料 LCD 市场被看好。日本索尼公司最近开发出小型塑料 LCD,质量只有传统玻璃显示器的 1/7,厚度不到玻璃制品的 1/3,预计 2~3 年内将实现该产品的商品化。索尼公司开发的彩色塑料 LCD,以塑料片取代玻璃基片。若是移动电话用的 LCD,玻璃产品的质量仅为 20 g,而塑料产品的质量只有 3 g。

(王岚)

日本东丽重整 PET 生产线

日本东丽公司正在对其位于美国和欧洲地区的聚对苯二甲酸乙二酯(PET) 业务进行重整。该公司目前在美国共有 3 条 PET 生产线,其中两条原来用于生产磁带,现正逐步转向生产工业薄膜,并已经完成转变计划的 75%。在法国,东丽公司有一个艺术级的磁带生产线,该生产线于 1999 年前建成投产,目前东丽公司已经关闭了该装置,进行转产工业薄膜改造。预计这两个改造项目将在 2003 年为该公司带来效益。

(东进)