

研究论文

木粉加入量对木/塑复合材料性能影响的研究

秦特夫

(中国林科院木材工业研究所,北京 100091)

摘要: 研究了聚丙烯与木粉以不同比率复合而成的材料的物理力学性能和复合形态特征。结果表明:不同混合比率的聚丙烯与木粉进行复合后所得的复合材料,除冲击强度有所降低外,其它力学性能均比纯聚丙烯的有较大幅度的提高。木粉表面的酯化处理可以改善木塑界面之间的相容性和复合材料的均匀性。在木塑复合过程中木塑之间发生镶嵌现象使木塑之间产生物理结合。

关键词: 木塑复合材料;力学性能;形态学特征;木材表面酯化

中图分类号:TB332 文献标识码:A 文章编号:1001-8654(2002)02-0017-04

Effect of Wood Powder Content on Properties of Wood Powder-Polypropylene Composites

QIN Te-fu

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: This article deals with the mechanical properties of wood powder-polypropylene composite panels and the morphology of the esterification of the wood surface while varying the level of wood content. Compared with 100% PP boards, the mechanical property results for the composite boards, except for impact strength, were observably improved with all wood powder contents. On the other hand, the morphology characteristics of the composites showed that the esterification treatment of the wood surface could improve the interfacial adhesion and dispersion between the polypropylene and wood powder. The SEM observation revealed that there were inlay structures in the composites, which meant that there also had been a physical combination between the polypropylene and wood powder.

Key words: Wood powder-polypropylene composites; Mechanical properties; Morphology characteristic; Esterification treatment of wood surface

木材是一种可再生生物材料,聚丙烯(PP)是工业上广泛使用的价格低廉的高分子聚合物,将这两种材料复合,可制成比单用聚丙烯单体具有更好力学性能且又可回收的耐用产品,在汽车工业、建筑、运输及包装等行业中广泛使用。因此,木/塑复合材料是一种最具实用潜力的新型材料,它既能克服木材强度低、变异性大等造成的使用局限性,又能克服有机材料的低弹性模量等使用缺点;同时木/塑复合材料可以利用废旧塑料和低质木材、废旧木材以及采伐与加工剩

余物为原料,原料来源广。

关于木、塑材料的复合,通常认为,因木材主要组分中含有大量的极性羟基和酚羟基官能团而具有亲水性,而塑料表面具有疏水性,很难实现界面的容合。因此,在木材/聚丙烯的复合过程中,必须使亲水的极性木材表面与疏水的非极性塑料基材界面之间具有良好的相容性,使木材的表面层与塑料的表面层分子之间容合,从而复合成比原来单一材料性能更加优良的新材料。为达到这一目的,国内外已经进行了一些研究,其主要方法是采用添加不同的偶联剂^[1~3],或进行材料表面的化学改性以改善塑料单体与木质材料之间的复合性能等^[4~6]。

收稿日期:2002-02-07

基金项目:为中日合作 JICA 项目“中国人工林木材研究”的部分内容。
作者简介:秦特夫(1954-),男,中国林科院木材工业研究所研究员。

本研究在粉状聚丙烯塑料中加入不同比率的杉木和杨木木粉,充分搅拌后共混挤出造粒,在高温、高压下注塑成型,并对注塑成型的木/塑复合材料进行了力学性能、吸水性和均匀性等性能测试,并采用电子显微镜(SEM)对复合材料的界面进行了观察,为进一步了解影响木/塑复合材料复合性能的因素和进行深入研究提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

木粉为杉木(*Cunninghamia lanceolata*)和“三北一号”杨(*Populus nigra* × *P. simonii*)木材经粉碎至40目以上;聚丙烯(粉料)型号2401。

1.2 试验方法

1.2.1 木/塑的复合成型

造粒 将在105℃条件下烘至绝干的木粉与聚丙烯和抗氧化剂,按一定比例称重后在高速混合机中充分混合。将混合均匀的物料在挤出机中共混造粒,物料温度180℃。

注塑 采用注塑工艺进行木/塑复合材料成型加工,该工艺是利用热塑性塑料的热流动性,在高温、高压下快速注射成型,是一种高效、廉价、应用范围广泛并易于投入工业化生产的复合材料成型方法,具有极大的市场潜力。其方法是在180℃条件下,将木/塑共混颗粒用塑料注射机注射成型,注射压力7.5 MPa,保压时间40 s,冷却时间20 s。

1.2.2 木/塑复合材料的性能测试 将制得的复合材料在沸水和室水中分别浸2 h和四周,测定其在热、冷水中的吸水性和尺寸稳定性。抗拉强度、断裂伸长率、抗弯强度、抗弯弹性模量参照GB 1040进行;悬臂梁缺口冲击强度参照GB 1843进行。

1.2.3 木/塑复合材料复合界面的电镜观察 将样品在液氮中断裂,断裂表面经喷碳和金处理后,在扫描电镜(SEM)20 kV加速电压下扫描。

2 结果与讨论

考虑到复合材料的物理力学性能受原材料的性质、配比、加工温度等因素的影响,本试验使用同一标号聚丙烯原料,采用相同温度和压力条件,研究2种树种的木粉和比率对木/塑复合材料物理力学性能的影响。

2.1 物理力学性能

木粉与聚丙烯的比例为1:9,3:7和5:5,杨木和杉木木粉分别与聚丙烯以不同的比例进行了复

合试验。试验结果讨论如下。

2.1.1 抗弯强度 图1列出了杨木和杉木木粉与聚丙烯以不同混合比注塑成型的木/塑复合材料的抗弯强度。从图1可见,无论是杨木木粉还是杉木木粉,与聚丙烯复合而成的复合材料的抗弯强度都比纯聚丙烯的高,并随着木粉比率的增加而增加,最高可达66.4 MPa(30%杨木),比纯聚丙烯的40.4 MPa高64.3%。但当木粉比率超过30%至50%时,抗弯强度又开始降低。

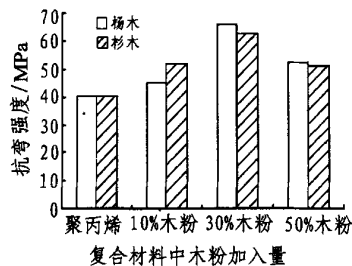


图1 不同木粉比率的木/塑复合材料的抗弯强度

Fig. 1 Flexure strengths of the composites with different wood powder contents

2.1.2 抗拉强度 图2为两种木粉与聚丙烯以不同比例混合注塑成型的木/塑复合材料抗拉强度。由图2可见,其抗拉强度随木粉比率不同的变化趋势与抗弯强度基本相似,也是随着木粉的比率增加而增加,最大值为43.8 MPa(30%杉木),比纯聚丙烯材料的29.1 MPa高50.5%。同样在木粉加入量超过30%,抗拉强度开始下降。

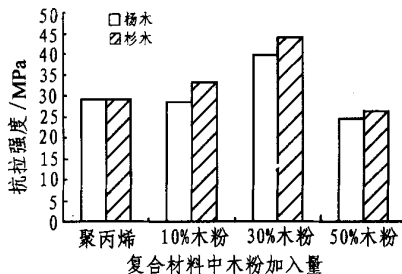


图2 不同木粉比率的木/塑复合材料的抗拉强度

Fig. 2 Tensile strengths of the composites with different wood powder contents

2.1.3 抗弯弹性模量 图3是两种木粉与聚丙烯在不同混合比时复合材料的抗弯弹性模量。由图3可见,木粉加入量对复合材料的抗弯弹性模量的影响非常显著。在木粉加入量为30%(杨木)时,复合材料的抗弯弹性模量达3.71 GPa,比纯聚丙烯的1.38 GPa高168.8%。

2.1.4 断裂伸长率 图4为木粉与聚丙烯在不同混

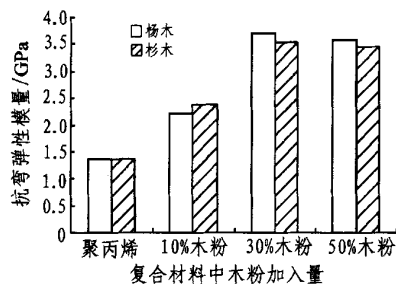


图 3 不同木粉比率的木/塑复合材料抗弯弹性模量

Fig. 3 Flexural modulus of elasticity of the composites with different wood powder contents

合比时复合材料的断裂伸长率。由于木粉即使在加热状态下的流动性也很小,因此会影响热塑性材料的断裂伸长率,从而影响木/塑复合材料的混炼、挤出造粒和注射成型等加工性能。从图中可以看出,聚丙烯与木粉以一定比率混合而得的复合材料的断裂伸长率都比纯聚丙烯的低,从纯聚丙烯的 60.7% 降到 20%~23%,但降低趋势基本不受木粉加入量的影响。

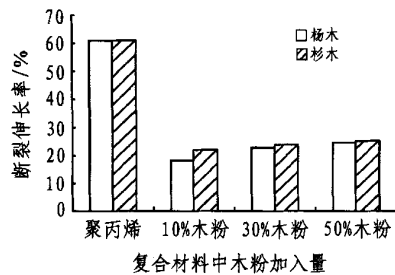


图 4 不同木粉比率的木/塑复合材料断裂伸长率

Fig. 4 Elongation rates of the composites with different wood powder contents

2.1.5 冲击强度 复合材料的冲击强度与和聚丙烯复合的材料性能和粒径有密切关系。在聚丙烯与碳酸钙复合的研究中发现,碳酸钙颗粒的大小会极大地影响复合材料的冲击强度。当碳酸钙的颗粒在 0.15 μm 时复合材料的冲击强度大幅度增加,但当碳酸钙颗粒超过 1 μm 时,复合材料的冲击强度比纯聚丙烯的还低^[7]。在本研究中,由于所用木粉粒径较大,因此不同木/塑复合比率的复合材料的冲击强度均有降低,从纯聚丙烯的 31.2 kJ/m² 最低降至 12.3 kJ/m²。

2.1.6 吸水厚度膨胀率 木粉与聚丙烯以不同比率复合的材料均表现出良好的尺寸稳定性。在经过热水和冷水浸泡处理后,样品重量和尺寸基本不发生变化,在处理过程中也没有发生表面开裂和分层现象,表明木/塑复合材料具有良好的耐水性。

2.2 木粉酯化处理对复合材料性能的影响

为了降低木材表面的极性,用乙酸酐对木粉进行

了酯化处理,以改善极性的木粉与非极性的聚丙烯界面间的容合性,并提高木粉的分散性,使复合体系更均匀、更稳定,从而得到品质优良的木/塑复合材料。

经酯化处理的木粉与聚丙烯的复合材料与由未处理木粉而制得的复合材料的物理力学性能并无太大差异,这说明影响复合材料性能的因素不仅仅是界面性能的差异。但经酯化处理的木粉与聚丙烯复合后,材料密度的均匀性大大提高,其标准偏差比用未经处理的木粉要小一个数量级,且平均密度也比用未经处理的木粉低约 5% 左右。由此可见,木粉表面的酯化处理既可以提高木/塑在成型过程的分散性,增加复合材料的均匀性,同时也能降低材料的重量。

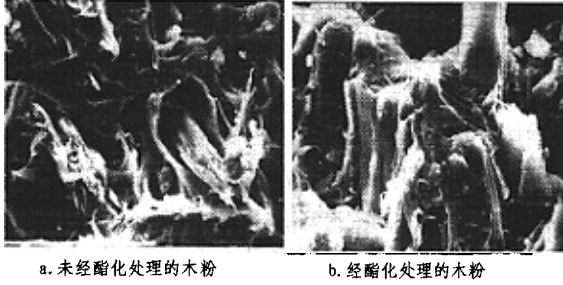
表 1 木粉酯化处理对复合材料密度及变异性的影响

Tab. 1 Effect of esterification of wood powder surface on the density of the composites

样品 (木粉:聚丙烯=3:7)	平均密度 g/cm ³	标准偏差 %
杉木/聚丙烯	1.008	0.450
杨木/聚丙烯	1.005	0.204
酯化杉木/聚丙烯	0.957	0.033
酯化杨木/聚丙烯	0.955	0.021

2.3 木/塑复合材料的形态学特征

为了研究木/塑复合材料中木材与塑料复合状态的形态学特征,采用扫描电镜对其断裂表面进行了观测,得到有关木材与塑料表面之间复合状态的相关信息。图 5 为未经和经过表面酯化处理的木材与聚丙烯复合的材料断面电子显微镜照片。从图 5a 可见,木材颗粒在拉断过程中从塑料中拉出,颗粒周围有很大的空隙,表明木材表面与聚丙烯之间的相容性很差。而从图 5b 中很难分辨出木材颗粒与聚丙烯,说明酯化处理改变了木材表面化学成分与极性^[8],使木材表面自由能降低^[9],因而改善了木塑复合界面的相容性,使在复合过程中,聚丙烯能有效地附着木材表面。



a. 未经酯化处理的木粉 b. 经酯化处理的木粉

图 5 木粉表面酯化处理前后与聚丙烯复合后材料的断面电镜照片

Fig. 5 SEM micrograph of fractured specimen from PP and wood powder before and after esterification

此外,由于木材是多孔性材料,在木/塑复合过程

中,处于熔融状态的聚丙烯在高压下进入木材的细胞腔和细胞壁上的纹孔内,产生胶钉效应,形成镶嵌结构形态和网状结构,以此增加木/塑间的结合,改善木/塑复合材料的物理力学性能。图6为聚丙烯注入木材细胞纹孔的电子显微镜照片,其中图6a为聚丙烯注入纹孔中被纹孔膜所包裹,图6b中木材纹孔内白色物质为聚丙烯。



a. 注入纹孔中的丙烯被纹孔膜所包裹

b. 聚丙烯嵌入木材纹孔中

图6 聚丙烯注入木材细胞纹孔的电子显微镜照片

Fig. 6 SEM micrograph of the pits injected with PP

对木/塑复合材料的形态学特征的研究表明:在木塑复合过程中,木粉与塑料之间不但有界面之间的化学结合,同时也存在相互嵌入的物理结合。这两种结合方式的协同效应,对木/塑复合材料的物理力学性能的改善均起着重要的作用。

3 结论

1)本研究中,聚丙烯与木粉复合所得的复合材料的最高抗弯强度、抗拉强度、抗弯弹性模量比纯聚丙烯的分别增加64%、50%和170%左右。木粉与聚丙烯的比率为3:7时,上述各项力学指标达到最大值。但木粉的加入会降低复合材料的缺口冲击强度,在木粉与聚丙烯比率为50%时,复合材料的冲击强度仅为纯聚丙烯的40%左右。

2)聚丙烯与木粉以不同比率混合而制得的复合材料均具有良好的耐水性。

3)木粉表面酯化处理对改善木塑复合材料的力

学性能效果不十分明显,但可增加复合材料的均匀性。

4)木粉表面酯化处理可以改善木、塑界面间的相容性。在木、塑复合过程中,聚丙烯可以进入木材的细胞腔和细胞壁上的纹孔内,使木塑复合材料内产生镶嵌结构和网状结构。

5)木、塑复合过程中,界面之间的化学结合与木塑之间的相互嵌入的物理结合,对木/塑复合材料的物理力学性能的改善均起着重要的作用。

参考文献:

- [1] Oksman K, Lindberg H. Interaction between Wood and Synthetic Polymers[J]. *Holzforschung*, 1995, 49: 249~254.
- [2] Oksman K. Improved Interaction between Wood and Synthetic Polymers in Wood /polymer Composites[J]. *Wood Science and Technology*, 1996, 30:197~205.
- [3] Oksman K, Clemons C. Mechanical Properties and Morphology of Impact Modified Polypropylene-wood Flour Composites[J]. *Applied Polymer Science*, 1998, 67: 1503~1513.
- [4] Raj R G, Kokta B V, Daneault C. Effect of Chemical Treatment of the Fibers on the Mechanical Properties of Polyethylene-wood Fiber Composites [J]. *Adhesion Sci. Technol.*, 1989, 3: 55~64.
- [5] Wu J, Yu D, Chan C M, et al. Effect of Fiber Pretreatment Condition on the Interfacial Strength and Mechanical Properties of Wood Fiber/PP Composites [J]. *Appl Poly. Sci.*, 2000, 76: 1000~1010.
- [6] Rozman H D, Kumar R N, M. Adli M R, et al. The Effect of Lignin and Surface Activation on the Mechanical Properties of Rubberwood-polypropylene Composites [J]. *Wood Chemistry and Technology*. 1998, 18: 471~490.
- [7] 梁坤泰. 充填剂/PP的复合效果[J]. *高分子工业(台湾)*, 1999, 83:47~53.
- [8] 秦特夫, 等. 木材表面非极性化原理的研究 I—木材乙酰化过程中化学官能团的变化[J]. *木材工业*, 1999, 13(4):17~20.
- [9] 秦特夫, 等. 木材酯化及接枝共聚处理对木材表面自由能影响的研究[J]. *林业科学*, 2001, 37(2):97~100.

展示独特魅力,促进行业发展,欢迎订阅《林业机械与木工设备》月刊

《林业机械与木工设备》是1966年于北京创刊的国家级专业技术指导性刊物,以“传播可靠信息,提供使用技术,推广最新成果,沟通产销渠道”为己任,热情欢迎行业内外作者为本刊撰稿;诚望广大读者多提宝贵意见,利用这块园地,刊登广告,宣传产品,以扩大影响,增加效益。

《林业机械与木工设备》为大16开本,国内外公开发行,每期定价5元,全年60元,由各地邮局征订(邮发代号14-74);如在当地邮局错过订期,也可将款直接汇到编辑部订阅。

汇款方法:由邮局汇款,请寄哈尔滨学府路374号(150086)《林业机械与木工设备》编辑部收(电话:0451-6663021;传真:6680140);由银行汇款,户名:国家林业局哈尔滨林业机械研究所,开户行:工商银行哈尔滨和兴支行,账号:3500042109008914612