

研究简报

聚丙烯与木纤维的复合研究

张立芳

(南京林业大学木材工业学院, 南京 210037)

摘要: 通过检测以木纤维和聚丙烯为原料制造的木塑复合材料的抗拉强度,研究了木纤维和聚丙烯的复合性能,并分析了木纤维与聚丙烯的质量比、马来酸酐改性聚丙烯及偶联剂对复合材料抗拉强度的影响。试验结果表明,当聚丙烯与木纤维的混合比为 10: 3、偶联剂加入量约为聚丙烯质量的 3% ~ 5% 时,木塑复合材料的抗拉性能最佳。

关键词: 聚丙烯; 木纤维; 抗拉强度

中图分类号: TS653. 6, TQ324 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-8654(2005)01-0027-03

Study on Mixing Conditions for Polypropylene and Wood Fiber

ZHANG Li-fang

(College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The composites investigated in this paper were made from wood fibers either with polypropylene only, or with polypropylene modified with maleic anhydride or alternatively coupled with a silane agent. The adhesion between wood fiber and polypropylene was evaluated through testing the tensile strength of the composite. An analysis was made on how the tensile strength was influenced by the ratio of wood fiber to polypropylene, as well as the effect of the addition of maleic anhydride and the silane coupling agent to polypropylene. It was found that when the polypropylene and wood fiber was mixed at 10: 3 and 3% ~ 5% coupling agent was added to polypropylene, the wood-polypropylene composite showed the best tensile strength.

Key words: Polypropylene; Wood fibers; Tensile strength

复合是高分子材料发展的重要方向之一,其目的是发挥单一材料的各种优异性能,制造出具有多种优良性能的新材料。

木塑复合材料是以各种形态的木材原料,如木纤维、刨花、单板等与某一种或几种合成纤维在一定的条件下复合而成的材料。与木材相比,木塑复合材料的抗水性、尺寸稳定性和力学性能等都有明显提高,可制成地板、乐器、运动器材和装饰材料等。木塑复合材料的制造方法很多,可以用单体浸注于实体木材或单板中,使单体在木材中聚合而成;还可以用木纤维或木粉等与合成树脂、塑料颗粒复合^[1~4]。

聚丙烯是一种性能优良的聚烯烃原料,价格便宜,结构规整、结晶性的聚丙烯无嗅、无味、无毒,机

械性能、耐热性能优良,化学稳定性好,对水稳定性特别好,几乎不吸水。木纤维来源广,是天然高分子材料。本文初步探索聚丙烯与木纤维的复合性能。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

木纤维 树种为意杨(*Populus* spp.)和马尾松(*Pinus massoniana*),杨木纤维与松木纤维的混合比例为 7: 3,江苏丹阳中密度纤维板厂提供。

聚丙烯 执行标准 Q/SHI 00-01-05-92,南京金陵石化工业公司塑料厂提供。

改性剂 顺丁烯二酸酐(即马来酸酐,MA),熔点范围 52 ~ 54 °C;过氧化苯甲酰(BPO)熔点范围 102 ~ 106 °C。

偶联剂(B) KH550,市售,南京东凯化工厂产。

1.2 试验方法

1.2.1 原料预处理

收稿时间 2004-05-21

作者简介 张立芳(1948—),男,南京林业大学木材工业学院副教授。

万方数据

木纤维 经过 24×24 孔/ 100 cm^2 的网筛除去粗大纤维,干燥至含水率 $2\% \sim 5\%$;

改性聚丙烯 将 BPO 和 MA 按比例定量溶解在丙酮液中,然后与聚丙烯混合均匀,静置后得到。

1.2.2 熔融混合试验 设定 3 种方案:采用 A 未改性聚丙烯、B 改性聚丙烯、C 未改性聚丙烯中加入偶联剂,分别与木纤维混合试制木/塑复合材料。聚丙烯与木纤维质量混合比分别为 $10:1$ 、 $10:2$ 、 $10:3$ 和 $10:4$ 。偶联剂加入量为聚丙烯质量的 $3\% \sim 5\%$ 。

将上述不同配比的混合物分别置入带搅拌器的不锈钢容器内。由于聚丙烯的等规和高度结晶结构,只有温度达到其熔融温度区 (165 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ 时才软化具有塑性,但温度过高木纤维易炭化,所以需严格控制温度,以保证混合物充分熔融、混合均匀。

1.2.3 制板 将搅拌均匀、不同配比的熔融态木塑混合物快速移至覆有聚四氟乙烯膜的试验钢板上,放入温度 (165 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ 的热压机内,通过加压并且用 3 mm 的厚度规控制厚度,将混合物压成一定厚度的薄板,冷却成形后得到木/塑复合薄板,板幅面为 $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 。

1.2.4 强度检测 按照 GB 1040-79《塑料拉伸试验方法》,使用 XL-250 型拉力试验机(广州试验仪器厂),检测木/塑复合薄板的抗拉强度。

2 结果与分析

2.1 试验结果

木/塑复合薄板试样的抗拉强度检测结果见表 1。

表 1 不同工艺条件下木/塑复合薄板的抗拉强度

Tab.1 The tensile strength of the polypropylene / wood fibers composites

薄板 ^a 抗拉强度	聚丙烯与木纤维的质量比				
	10 : 1	10 : 2	10 : 3	10 : 4	10 : 0
A/ 10^5 Pa	127.6	93.5	74.6	66.4	86.8
B/ 10^5 Pa	68.9	77.1	97.2	72.8	
C/ 10^5 Pa	113.9	144.4	147.2	77.8	

* A 聚丙烯+木纤维 B 改性聚丙烯+木纤维 C 聚丙烯+木纤维+偶联剂

2.2 结果分析

以聚丙烯与木纤维的质量比为横坐标,样板的抗拉强度为纵坐标,试验结果的直观分析见图 1。

2.2.1 木/塑复合比率的影响 从图 1 中可以看出,采用未改性的聚丙烯与木纤维复合,当二者的质量分数比为 $10:1$ 时,复合薄板的抗拉强度较高,随着木纤维质量分数的增加,强度则下降。原因是木纤维是含有大量羟基的纤维素分子组成,是极性材料,而聚丙烯是非极性高分子材料,两者掺混时不能相容。组分较多的聚丙烯基形成连续相,当木纤维

比例较小

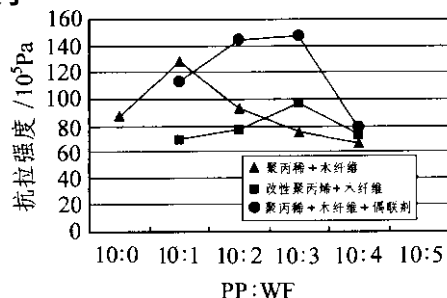


图 1 木/塑混合比、改性剂与偶联剂加量对复合薄板强度的影响

Fig. 1 The tensile strength of the composite films made at different mixing ratios and with different chemicals

时,是以点或棒状形态分散在聚丙烯中,有一定的增强作用。木纤维比表面积、孔隙率较大,在连续相中与聚丙烯树脂有很大的接触界面,依靠范德华尔分子力(偶极诱导、色散),界面产生牢固结合。另一方面,熔融的树脂可渗透到木材细胞腔中,进一步提高界面结合力^[1]。随着木纤维的质量分数逐步增大,分散相逐步有了层状结构,而且与聚丙烯不相容,因此,复合材料的抗拉强度随着木纤维量增大而下降。

2.2.2 改性剂的影响 聚丙烯是当今最具发展前途的热塑性高分子材料之一,但由于它是非极性高聚物,用途受到限制。采用熔融接枝的方法可提高聚丙烯的极性,实际操作简便、经济,适合工业化生产。

马来酸酐是一种很好的聚丙烯接枝改性剂,但从图 1 可见,聚丙烯经过马来酸酐改性后再与木纤维复合,复合材料的抗拉强度不增反降。一般认为,在过氧化物引发剂存在的自由基熔融聚丙烯体系中,过氧化物先分解产生自由基,并与聚丙烯分子链进行氢消除反应,在聚丙烯分子链上生成叔碳自由基,该分子自由基既可与马来酸酐生成接枝物,也能与另一聚丙烯生成更大分子自由基。但是聚丙烯分子链叔碳自由基也可以使分子链断开,发生降解反应,生成链端有双键的断分子链段,以及伯碳自由基断分子链段。后者是分子量小一些的自由基,也能形成接枝物。

总体而言,对于通常的聚丙烯和马来酸酐熔融接枝体系,聚丙烯在自由基作用下降解严重,聚丙烯基体的力学性能不是优化,而是劣化^[5]。

2.2.3 偶联剂的影响 从图 1 可见,聚丙烯材料中加入 $3\% \sim 5\%$ 的偶联剂后,复合材料的抗拉强度明显地提高。实际上,很少有两种聚合物混合时可以达到分子水平相容,绝大多数聚合物共混物是不相容或者部分相容,由于没有足够的相容性,不同聚合物界面层分子间形成不了足够的相互缠结,使复合

体的性能达不到应用的要求。要改善组分间相容性,通常有两种方法:一是将两种组分分别进行化学改性引入相容性基团,通过这些基团实现相容;二是在共混物中加入少量的第三组分即偶联剂,通过偶联剂在两相界面区域的聚集,降低两组分间界面张力,提高组分间界面相容性。偶联剂是一类在多相体系中形成良好接口的物质,一般偶联剂分子一端有极性基团,另一端为非极性基团,通过偶联剂分子作用,可以将极性的木纤维与非极性的聚丙烯很好地结合起来,从而使复合材料具有优良的整体性能。偶联剂的分子结构、浓度对聚丙烯和木纤维的界面区域的影响,有待进一步研究和探讨。

3 结语

1) 聚丙烯连续相中加入少量的木纤维对聚丙烯材料有明显的增强作用,加入量控制在 10% 以内。

2) 马来酸酐接枝改性聚丙烯,在熔融状态下与木纤维混合,制得的木塑复合材料的抗拉强度不增反减。

3) 选取适当的偶联剂,能明显地改善聚丙烯和木纤维之间的界面,提高复合材料的抗拉强度。本研究中,偶联剂加入量约为聚丙烯质量的 5% 时,木纤维在复合混合物中所占的比率可达到 23.1% (即聚丙烯与木纤维的质量比为 10: 3),木/塑复合材料的抗拉强度最佳。

参考文献:

- [1] 杨庆贤. 木/塑复合材料及其增强机理的研究[J]. 复合材料学报,1992,9(4): 77-81.
- [2] 中国林科院木工所. 聚丙烯纤维对木/塑纤维复合材料性能影响的初步研究[J]. 木材工业,1997,11(6): 5-7.
- [3] 李坚. 走向 21 世纪的木质复合材料[J]. 世界林业研究,1995(3): 34-39.
- [4] F M B Coutinho, T H S Costa, D L Carvalho, Polypropylene-Wood Fiber Composites: Effect of Treatment and Mixing Conditions on Mechanical Properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997 (65): 1227-1235.
- [5] 李颖,谢续明. 马来酸酐-苯乙烯多组分单体熔融接枝聚丙烯的机理研究[J]. 高等学校化学学报,2000,1(4): 637-642.

全国人造板 标准概况之 现行标准

(截至 2004 年 12 月底)

1 纤维板

- 难燃中密度纤维板 GB/T 18958-2003
- 中密度纤维板 GB/T 1718-1999
- 薄型硬质纤维板 LY/T 1205-1997
- 浮雕纤维板 LY/T 1204-1997
- 硬质木纤维瓦楞板 LY/T 1203-1997
- 硬质纤维板 GB/T 12626-1990
- 地板基材用纤维板 LY/T 1611-2003

2 刨花板

- 刨花板 GB/T 4897.1 ~ 4897.7-2003
- 石膏刨花板 LY/T 1598-2002
- 定向刨花板 LY/T 1580-2000
- 抗静电木质活动地板 LY/T 1330-1999
- 模压刨花制品(家具类) GB/T 15105-1994
- 船用贴面刨花板 LY/T 1057-1991

3 胶合板

- 胶合板 GB/T 9846.1 ~ 9846.8-2004
- 集装箱底板用胶合板 GB/T 19536-2004
- 竹编胶合板 GB/T 13123-2003
- 竹篾层积材 LY/T 1072-2002
- 汽车车厢底板用竹材胶合板 LY/T 1055-2002
- 旋切单板 LY/T 1599-2002
- 混凝土模板用浸渍胶膜纸贴面胶合板 LY/T 1600-2002
- 航空用桦木胶合板 LY/T 1417-2001
- 难燃胶合板 GB/T 18101-2000
- 单板内贴式有孔胶纸带 LY/T 1579-2000
- 竹地板 LY/T 1573-2000
- 汽车车厢底板用竹篾胶合板 LY/T 1575-2000
- 混凝土模板用竹材胶合板 LY/T 1574-2000
- 混凝土模板用胶合板 GB/T 17656-1999
- 纺织用木质层压板 LY/T 1416-1999
- 细木工板 GB/T 5849-1999
- 刨切车厢胶合板名词、术语 LY/T 1365-1999
- 刨切车厢胶合板 LY/T 1364-1999
- 木质层积塑料 LY/T 1401 ~ 1415-1999
- 电工层压木板 LY/T 1278-1998
- 湿粘性单板封边胶纸带 LY/T 1171-1995

- 茶叶包装用胶合板 LY/T 1170-1995

- 乒乓球拍用胶合板 LY/T 1115-1993

- 热带阔叶树材普通胶合板 GB/T 13009-1991

- 刨切单板 GB/T 13010-1991

4 人造板饰面材料及饰面人造板

- 实木复合地板 GB/T 18103-2000
- 浸渍纸层压木质地板 GB/T 18102-2000
- 热固性树脂浸渍纸高压装饰层积板(HPL) GB/T 7911-1999
- 聚氯乙烯薄膜饰面人造板 LY/T 1279-1998
- 浸渍胶膜纸饰面人造板 GB/T 15102-1994
- 装饰单板贴面人造板 GB/T 15104-1994
- 饰面用浸渍胶膜纸 LY/T 1143-1993
- 不饱和聚酯树脂装饰胶合板 LY/T 1070 ~ 1071-1992

5 木材工业用胶粘剂

- 水基聚合物-异氰酸酯木材胶粘剂 LY/T 1601-2002
- 木材工业胶粘剂术语 LY/T 1280-1998
- 木工用氯丁橡胶胶粘剂 LY/T 1206-1997
- 脲醛预缩液 LY/T 1180-1995
- 木材工业胶粘剂用脲醛、酚醛、三聚氰胺甲醛树脂 GB/T 14732-1993
- 木材胶粘剂及其树脂检验方法 GB/T 14074-1993

6 综合

- 室内装饰装修材料-人造板及其制品中甲醛释放限量 GB 18580-2001
- 人造板及其表面装饰术语 GB/T 18259-2000
- 人造板及饰面人造板理化性能试验方法 GB/T 17657-1999
- 人造板-板的厚度、宽度及长度的测定 GB/T 19367.1-2003
- 人造板-板的垂直度和边缘直度的测定 GB/T 19367.2-2003

(未完待续)