

木/塑复合材料界面增容研究的进展

王志玲^{1,2}, 王正¹

(1. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 木/塑复合材料是用途广泛的新型材料之一。从增强木/塑复合材料界面相容性, 即界面增容着手, 介绍了国内外的研究进展, 提出增强木/塑界面相容性是木/塑复合材料产品开发和应用的關鍵之一, 引入具有增容作用的组分对推动木/塑复合材料产业化意义重大; 而研制适用的生产设备、开发不同树种木材和其它植物纤维与不同种类塑料在较高纤维含水率下复合所适用的新型增容剂是今后研究的方向之一。

关键词: 木/塑复合材料; 界面增容; 增容剂; 非极性化

中图分类号: TQ325, TS653.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2005)03-0012-04

Research Advances on the Interfacial Compatibilization of Wood/Plastic Composites

WANG Zhi-ling^{1,2}, WANG Zheng¹

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022, Shandong, China)

Abstract: Wood/Plastic Composites is a newly developed material and can be used in many fields. Since the interfacial compatibility is one of the key factors in the production and application of wood/plastic composites, the current advances on interfacial compatibilization are reviewed in this paper. This research covered both domestic and foreign literature. With the focus on industrial application, the authors stress that adding compatibilizers in the compounding phase will be more effective than chemical modification on the polarity of a wood surface to improve the interfacial compatibility between the wood and plastic. The authors also point out that further research should focus on developing equipment suitable to normal production of wood based panels, and various compatibilizers that adapt to different species of wood and other lignocellulosic materials, and plastics under high moisture content condition.

Key words: Wood/plastic composites; Interfacial compatibilization; Compatibilizers; Non-polarization

获得新特性、新用途的新材料是国内外学者研究的重要方向之一, 与低分子单体化学合成高聚物相比, 将两种或多种聚合物共混形成的复合材料, 除了具有集中原材料优势性能的潜在机会, 或改进某一特定材料存在的缺陷外, 还具有技术和经济上不可比拟的优势, 在新材料的研究和开发上占有愈来愈重要的地位。木质纤维材料和热塑性高聚物——塑料共混, 经特定工艺复合制成的木/塑复合材料即属于该类材

料, 是木材科学与技术领域中最具潜力的新型材料之一。

木质纤维材料来源可采用木纤维、木材加工剩余物、劣质木材、农业剩余物等, 塑料来源可采用价廉的热塑性高聚物, 如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)及聚氯乙烯(PVC)或其回收物等, 原料资源数量巨大。同木材一样, 此类复合材料可锯、刨、刨、钉, 可降解回收利用, 并且还具有单一木材所不及的性能, 如各向同性、耐水、耐虫蛀、抗腐蚀、耐用性能等, 在建筑、交通、包装、公共设施等方面的应用前景广阔。木/塑复合材料的研究和开发对实现生

收稿日期: 2004-06-07; 修改稿: 2005-04-15

作者简介: 王志玲(1960—), 女, 济南大学化学化工学院副教授, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

态、环境、木材经营的可持续性发展均具有重要的现实意义及社会意义。

20世纪90年代以来,木/塑复合材料受到国内外学者的普遍关注。美国等一些国家已实现木/塑材料的商业化生产;国内如中国林科院木材工业研究所,以汽车内饰板为目标产品,率先对木纤维/PP纤维相容化处理工艺、复合工艺参数、复合材料性能及适用加工设备等进行了系统的研究和开发^[1-2],建立了国内第一条木纤维/合成纤维复合工程卷材示范生产线,且正式向我国轿车内饰件生产企业供货。

木质纤维材料是由天然高分子化合物以及抽提物等组成的高表面能体形结构,而塑料是由非极性或非极性高分子形成的低表面能体系。二者复合时,虽然依靠高聚物热熔,得到了宏观上均匀的共混体系,但界面相容性差,形态结构呈亚微观非均相体系,两相“相畴”明显,即两相存在十分清晰的界面,粘接薄弱。有效的办法是通过改善相间结构,增强界面的相容性,即采取界面“增容”措施,降低相界面张力,增加相间的黏合强度。所以,木/塑复合材料界面增容技术是复合材料产品开发和应用的關鍵所在,也是此类材料研究的重点内容之一。

1 木/塑复合材料界面的增容

木/塑复合材料界面增容的途径较多,近年来增容研究的热点集中在以下两方面。

1.1 增强相容作用组分的引入

具有增强相容作用的组分被称为增容剂,其分子内含有两种不同链段的物质:链段一端主要处于热塑性高聚物相区,可与热塑性高聚物有较好的相容性;另一链段主要存在于木质原料区,可与木质原料分子化学键合,形成氢键或形成偶极-偶极作用力等。两链段的结点处于两相界面附近,使木-塑相间的界面状况得到明显改善,界面能减小,界面粘合强度增大。

常用的增容剂分为两类:一类是分子结构含活性官能团的共聚物或改性共聚物,如乙烯-丙烯酸酯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂、马来酸酐接枝PP(MAPP)等。含活性官能团的烯烃衍生物接枝到聚烯烃上,可对木/PP、木/PE等复合体系形成有效增容。活性官能团包括:马来酸酐或酯、丙烯酸或酯、丙烯腈和苯乙烯等;另一类是低分子量的偶联剂,如硅烷偶联剂(常用)、钛酸酯等^[3-4]。

1.1.1 共聚物或改性共聚物的增容处理 马来酸酐接枝不同分子量的共聚物已被证明是改善木/PP和木/PE复合材料性能的有效增容剂。Oksman等^[5-6]

试验发现,对木粉/PE、木粉/PP复合体系,嵌段共聚物马来酸酐接枝苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS-MA),比苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)的增容效果更强,加入少量的SEBS-MA即可改善材料的力学性能,如拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率,但弹性模量亦有降低;采用高分辨率的透射电镜(TEM)可清晰地观察到,SEBS-MA位于木粉与LDPE之间的中间相;傅里叶红外光谱(FTIR)亦证实,马来酸酐环部分地与木纤维界面通过酯基化学键合,未反应的酸酐基与木粉表面羟基有氢键作用^[7]。SEBS-MA和SBS的区别在于:SEBS-MA中的木羟基可与马来酸酐环发生反应。

应注意的是,增容剂的浓度、增容剂的分子结构及各结构单元的含量对复合材料微观形态及其力学性能均有极大影响。一般来说,增容剂含量太少对界面包敷不完全;但用量过多,则形成与界面物理吸附的多分子层,使复合材料的相结构发生变化,导致材料的某些力学性能指标下降。所以,增容剂的加入量有一个优化范围^[8-9]。如木粉/再循环LDPE的复合体系中,动力学热分析表明:随SEBS-MA的增加,EB段(MA接枝SEBS的部位)与木粉作用增加。在试验条件下,增容剂SEBS-MA的含量为4%时,材料的拉伸强度达到最大,断裂伸长率、冲击强度均随SEBS-MA的增加而增加,但弹性模量随SEBS-MA的增加而降低。

锯末、植物纤维、木材加工剩余物等与聚氯乙烯(PVC)复合,也可制成满足结构型材性能要求的建筑材料,但也必须改善两相界面相容性,以满足材料拉伸强度等性能的要求。Seethamraju等^[10]认为,有效的方法之一是通过加入与PVC形成合金的增容剂,如腈橡胶、氯乙烯-丁二烯-二氯乙烯共聚物及相关的氯化共聚物等;或者加入活性官能团,如酸酐、环氧乙烷、异氰酸酯等改性共聚物,如马来酸酐-丁二烯-苯乙烯、氯化聚乙烯、苯乙烯-马来酸酐等。活性官能团可与木材羟基反应形成氢键,达到两相增容的目的。

1.1.2 低分子量偶联剂的增容处理 有机硅烷偶联剂可表示为:

$R(CH_2)_nSi(OR')_3$ 。式中 $n=0\sim3$, OR' 代表可水解的烷氧基, R 为有机官能团。

由于 OR' 水解,脱水后形成含羟基的低聚物,该羟基与木质原料表面的纤维素或木质素上的羟基生成氢键。当加热时,该羟基还可与木材上的羟基脱水形成醚键,木质原料表面被硅烷覆盖,为界面提供与塑料反应或相容性较好的R基,以增强两界面的

粘接强度。所以 R 基的种类对复合材料的影响很大,不同的塑料需选择适合的硅烷偶联剂与之匹配,而 R' 的种类对偶联效果的影响可忽略不计。

许瑞等^[11]分别用 KH-550、KH-570 及 A-151 的酸性溶液浸渍亚麻布,再烘干,用经此预处理的亚麻织物与 LLDPE 复合。研究表明,亚麻织物的亲水性有所下降,与 LLDPE 的相容性有所提高。试验条件下,三种偶联剂的处理效果相近,复合材料的拉伸强度最大可提高 30%,弹性模量提高 41%;若硅烷浓度过大,则不利于硅烷与亚麻表面形成单分子层,可导致材料的拉伸性能下降。

Fernanda 等^[12]研究了 A-172、A-174 和 KH-550 以及复合工艺对杨树纤维/PP 复合材料的影响。步骤是:先将化学机械法制得的杨树木浆烘干,分别浸于含过氧化异丙苯的甲醇偶联剂溶液中,回流,减压蒸馏除去甲醇,烘干,研磨,最后将预处理杨树纤维/PP 复合模压成型。试验发现,模压温度对材料力学性能影响很大:190℃时,由于纤维分解,复合材料与 PP 单体相比,拉伸强度降低、弹性模量增加。适宜的模压温度是 180℃,三种偶联剂中 A-172 的预处理效果最好,材料的拉伸强度、弹性模量显著增加,断裂伸长率降低。

偶联剂常用的使用方法有:干法预处理、湿法预处理和干混法。其中干混法操作简单,适合工业生产,但要得到与前两种处理法相同的效果,需加大硅烷的用量。

1.2 木质原料表面的非极性化改性处理

通过物理或化学的方法对木质原料进行改性,使其表面“非极性化”,或对热塑性高聚物改性,使其表面“极性化”,可使两主体组分间的极性差降低,以增加木/塑界面的相容性。物理方法有低温等离子体、热处理等方法,但影响因素颇多,操作要求更高,商业化生产难度较大。对木质原料的化学改性,无论是应用研究还是理论研究,均为国内外的研究热点之一,其方法主要有以下几种。

1.2.1 酰化处理

用酸酐、酰氯等活性酰基化试剂处理木质原料,可使木质原料表面纤维素、半纤维素分子的部分羟基与之反应生成酯。因强极性的羟基被弱极性的酯基取代,部分缔合氢键被破坏,木质原料表面极性降低,木/塑界面相容性增加。

Mahlberg 等人^[13]用乙酸酐、马来酸酐、丁二酸酐对针叶树材的 MDF 纤维进行酰化,并加入粉状酚醛树脂(PF)以改善界面的结合强度。酰化木纤维/PP 复合板材与对照的未酰化纤维/PP 相比,马来酸

酐酰化后材料的 MOR 显著降低,MOE 显著增加;乙酸酐与丁二酸酐酰化后材料的 MOR 变化不大;丁二酸酐酰化对材料的 MOR 影响也不大;三种酸酐酰化均导致 IB 显著增加,尤其丁二酸酐,当复合板材密度为 0.75 kg/m³ 时,IB 增加了 109%。24 h 浸水试验证实:三种酸酐酰化均赋予改性纤维/PP 复合板材优异的尺寸稳定性。扫描电镜(SEM)可看出,酰化处理的木/PP 界面比未酰化处理的连接更紧密。

秦特夫等^[14]用乙酸酐对不同树种木材及木材的主要成分进行酰化处理。IR 光谱表明,酰化度随树种的不同有差别:木质素、纤维素和半纤维素都有新的弱极性酯(—COO—)官能团生成,极性官能团羟基(—OH)数量减少;木质素酰化程度大于纤维素;半纤维素在酰化过程中结构会发生分解。光电子能谱(ESCA)表明,不同树种表面化学特征有很大差别,说明该酰化方法也可降低木材的极性。

Mankikadan 等^[15]选择苯甲酰氯酰化木纤维。首先将木纤维浸于 18% 的 NaOH 溶液 0.5 h,过滤、水洗后再浸于 10% 的 NaOH 溶液中,搅拌加苯甲酰氯酰化,再过滤、水洗、甲醇洗、干燥,去除未反应的苯甲酰氯。木纤维/PS 复合采用溶液混合技术,即先将甲苯加到融化的 PS 中,再将浆料与酰化纤维和未酰化纤维分别混合,干燥去溶剂后挤出成型。SEM 显示,与未酰化的对照材料相比,酰化纤维与 PS 界面粘合更强,材料的拉伸强度显著改善。

1.2.2 接枝共聚

在引发剂作用下,马来酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等单体被引发生成游离基,或与合成高聚物或与木质纤维材料表面接枝共聚,引进与塑料相容性好的分子链。

Maldas 等^[16]用 H₂O₂/Fe²⁺ 氧化还原引发体系接枝 PS 到木纤维表面。接枝木纤维与不同型号的 PS 混合、模压。由于接枝木纤维氢键缔合度降低,亲水性降低,两界面相容性增强,强度及模量等性质均有提高。但如果混合及模压温度过高,引起半纤维素和木质素的分解,可导致复合材料内部产生空穴,力学性能也将下降。

阎昊鹏等^[17]用有机溶剂 H₂O₂ 引发苯乙烯单体分别接枝不同木粉及其三大主要成分。研究表明:在引发剂作用下,木材有较高的接枝率是因为木材中的木素与苯乙烯接枝共聚,而纤维素和半纤维素不与苯乙烯反应,改性后木材的临界表面张力均低于改性前,即木材表面能降低。

除酰化、接枝共聚改性外,木材醚化也可有效地降低木材的极性,但操作复杂。

2 结语

1)木质原料表面非极性化处理,如酰化处理、接枝共聚等工艺均比较复杂,影响因素较多,工业化实施困难,而共混引入高性价比的增容剂是其工业化生产的有效途径。

2)有效的增容剂是马来酸酐接枝烯烃,以及马来酸酐与其它单体共聚形成的共聚物。但此类增容剂也存在不足:

①仅适用于低含水率复合体系(木纤维含水率 $<0.5\%$ ^[4]),而原材料的深度干燥可导致复合材料成本增加;②适用的原料形式限于木粉或短纤维,而木材的再加工会增加而生产成本;③仅适用于螺杆挤出等塑料成型加工工艺,木质纤维原材料的比例受限在50%左右。若木质纤维比例过高,物料流动性变差,成型难度加大,材料力学性能亦降低。因此,适用于高比例木质原料的挤出成型设备有待开发,另外,适合于人造板加工工艺的增容剂也是今后研究的方向之一。

3)新型复合工艺、木质原料及不同塑料的混杂技术还有待于进一步地研究开发。

参考文献:

- [1] 王正,鲍甫成,郭文静. 木塑复合工艺因子对复合材料性能的影响[J]. 林业科学,2003,39(5):87-94.
- [2] 中国林科院木工所木质纤维复合材料专题组. 添加丙纶纤维及其改性处理对木塑复合材料性能的影响[J]. 林产工业,1998,25(4):12-16.
- [3] Oksman K, Lindberg H, Holmgren A. The Nature and Location of SEBS-MA Compatibilizer in Polyethylene-Wood Flour Composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69: 201-209.
- [4] Godavarti S, Williams R K, Deaner M J. Polyolefin wood fiber composite[P]. US:6265037,2001-07-24.
- [5] Oksman K. Improved Interaction between Wood and Synthetic

Polymer in Wood/Polymer Composite[J]. Wood Science and Technology,1996(30): 197-204.

- [6] Oksman K, Lindberg H. Influence of Thermoplastic Elastomers on Adhesion in Polyethylene-Wood Flour Composite[J]. Journal of Applied Polymer Science,1998(68): 1845-1855.
- [7] Bledzki L K, Reihmane S, Gassan J. Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996 (59): 1329-1336.
- [8] Oksman K, Clemons C. Mechanical Properties and Morphology of Impact Modified Polypropylene-Wood Flour Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science,1998(67): 1503-1506.
- [9] Brand J R, Zehner B E. Compression Molding of Fynthetic Wood Material[P]. US:6180257,2001-01-30.
- [10] Seethamraju K V, Beaverson N J, Heikkila K E. Advanced Compatible Polymer Wood Fiber Composite[P]. U S:6210792, 2001-04-03.
- [11] 许瑞,徐闻,程赫鹏. 亚麻/LLDPE 复合材料力学性能的研究[J]. 复合材料学报,2002,19(5):14-21.
- [12] Fernanda M B, Coutinho T H. Polypropylene-Wood Fiber Composites;Effect of Treatment and Mixing Conditions on Mechanical Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997(65):1227-1235.
- [13] Mahlberg R, Paajanen I, Nurmi A, et al. Effect of Chemical Modification of Wood on the Mechanical and Adhesion Properties of Wood Fiber/polypropylene Fiber and Polypropylene/Veneer Composite[J]. Holz als Roh-und Werkstoff,2001(59): 319-326.
- [14] 秦特夫,阎昊鹏. 木表面非极性化原理的研究[J]. 木材工业, 1999,13(4):17-20,23.
- [15] Mankikadan R C, Nair S M, Sabu T, et al. Tensile Properties of Short Sisal Fiber Reinforced Polystyrene Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science,1996(60):1483-1497.
- [16] Maldas D, Kokta B V, Daneault C. Influence of Coupling and Treatments on the Mechanical Properties of Cellulose Fiber-Polystyrene Composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1989(37): 751-775.
- [17] 阎昊鹏,秦特夫. 木材表面非极性化原理的研究[J]. 木材工业, 1999,13(6):19-21. (责任编辑 姜征)

(上接第4页)

参考文献:

- [1] 保罗·克鲁格曼. 战略性贸易政策与新国际经济学[M]. 北京: 中国人民大学出版社,2002.
- [2] 宋维明. 产业国际竞争力的理论与实践[J]. 北京林业大学学报(社科版),1999(1):21-23.
- [3] 陈绪和. 人造板工业发展态势[J]. 木材工业,2005(1):7-8.
- [4] 孙健. 全面推进我国林业产业的协调持续发展[J]. 木材工业, 2005(1):3-4.
- [5] 贾清文. 我国家具大国正在向家具强国跨越[J]. 上海轻工业, 2003(6):36-37.
- [6] 田明华,陈建成,张元. 我国家具业的发展沿革与进展[J]. 绿色中国,2004(21):53-54.

- [7] 黄瑞斌. 我国造纸工业的回顾与展望[J]. 中国造纸,2005(1): 50-51.
- [8] 曹振雷. 中国造纸工业综述和发展前景[J]. 中国造纸,2003 (1):51-52.
- [9] 王建信,刘臻. 中国林产工业产业结构分析与产业政策建议[J]. 林业经济,2000(4):9-10.
- [10] 宋维明. 中国木材产业国际化与竞争力研究[D]. 北京林业大学,2001.
- [11] 陈水合. 我国胶合板业在超高速发展中的思考[J]. 人造板通讯,2004(7):8-9.

(责任编辑 姜征)