

研究与开发

汽车用木粉/聚丙烯复合板的研制

邬国英, 林西平, 马凤君, 周永生

(江苏工业学院; 江苏省精细化工重点实验室, 江苏常州 213016)

摘要: 通过气味检测、红外光谱和热失重法, 分析出木粉/聚丙烯复合材料产生刺激性气味的原因在于材料的热稳定性较差; 应用碱处理、预涂偶联剂、掺入吸附剂和增容剂等方法对木粉进行预处理, 测试结果表明, 采用碱处理木粉压制的 WPC, 其气味等级可达到上海某汽车制造企业 PV 3900 标准 3.0 级要求。

关键词: 聚丙烯; 木粉; 木塑复合材料; 气味; 等级

中图分类号: TS653; TQ321 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2007)01-0027-03

Manufacture of an Odorless Wood/Polypropylene Composite for Automobiles

WU Guo-ying, LIN Xi-ping, MA Feng-jun, ZHOU Yong-sheng

(Jiangsu Polytechnic University, Key Lab of Fine Chemical Engineering of Jiangsu Province, Changzhou 213016, Jiangsu, China)

Abstract: To meet the demand of the automotive industry for an odorless wood/polypropylene composite, the authors made a research on WPC. They used odorimetry, Fourier transform infrared and thermo-gravimetric analysis methods to investigate the reasons for WPC composites emitting an irritant odor, and found that the odor was caused by the weak thermal stability of the WPC. To improve compatibility between the wood powder and the polypropylene, they chose several additives, including sodium hydroxide, coupling agents, adsorbent, etc, to pre-treat the wood powder. The test results showed that pre-treating wood powder with sodium hydroxide was the most effective way to relieve the irritant odor from WPC. According to the optimum pre-treatment methods presented in this paper, the odor of the composite made from treated wood powders was able to meet the demand of Grade 3.0 according to the Shanghai Volkswagen Standard PV 3900.

Key words: polypropylene(PP); wood powder; wood plastic composite(WPC); odor; grade

木纤维与热塑性塑料经混炼加工制成的木/塑复合材料(WPC), 兼具塑料和木材双重特性, 不仅可以替代木质包装材料和铺垫材料, 还能用于门、窗框、建筑模板、地板、汽车配件等的生产。国外 WPC 的研究已经取得了很大的成就, 且实现了工业化生产^[1-2]; 国内研究起步较晚, 工业化产品尚不多。

研究与开发 WPC 的技术关键之一是, 要解决好植物纤维与树脂的相容性, 以及在加工时木纤维的稳定性。由于大多数木纤维在 $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 会发生降解而导致强度下降^[3-4], 并且释放出带有刺激性气味的有机挥发物, 影响了 WPC 的推广使用。作

为用户, 国内某汽车制造厂对 WPC 产品的气味提出限制要求。为了满足汽车及其他行业的需要, 笔者进行了低气味 WPC 的研制工作。

1 试验材料与方法

1.1 原材料和仪器设备

聚丙烯(PPH-ED-001): 购于金陵石化公司;

木粉: 国产木粉和进口木粉, 均由常州威士顿公司提供。国产木粉有杉木(*Cunninghamia lanceolata*) 粉和杂木粉 2 种, 60~100 目, 干燥至含水率 $\leq 1\%$ 。进口木粉用作与国产木粉对照的气味检测参比样;

助剂: 增容剂(进口, 商品号 G 3003、G 3015)、活性炭、NaOH、硅酸酯等。

主要设备与仪器: 圆形成型模具(自制, 直径 60

mm、厚 7 mm)2 套,带温控马福炉,旋转蒸发器;恒温烘箱、Nicolet 460 型傅立叶红外光谱仪、SPT Q 600 热失重分析仪。

1.2 WPC 制作流程

木粉→木粉处理→混合料→模压热成形→性能检测

PP 粉和助剂 ↑

由于亲水性的木粉与疏水性的非极性聚丙烯的相容性极差^[5-6],因此,低气味木粉/PP 复合材料的研制重点在于提高复合材料的界面相容性,使其在≤200 ℃下热压成型,以减少热降解,从而达到降低气味的目的。

改善木粉与聚合物的界面相容性及木粉的热稳定性,选用 3 种木粉处理方法^[5]:a) NaOH 水溶液化学处理;b) 旋转蒸发器物理真空抽提;c) 加处理剂,在一定条件下对木粉表面进行涂覆处理。

将处理过的木粉与 PP 粉和助剂,按一定质量配比混合均匀,加入到模具中;将模具拧紧后放到可控温的马福炉里,在一定温度下加热成型,制得 WPC 试样。

1.3 气味检测

依据上海大众 PV 3900 的气味检测企业标准进行。将(8±0.5)g 待检试样放入 100 mL 广口瓶中,置于 80 ℃的恒温烘箱内,2 h 后进行气味评分检测。评分等级见表 1。试验时至少需要 3 位测试者同时参与气味等级评价。如果气味评分结果的等级差>2,则至少需要 5 位测试者参与复测。

表 1 气味评分等级	
Tab. 1 Odor grading for WPC materials	
气味评分等级/级	气味感觉
1	感觉不到
2	可感觉到,不扰人
3	可明显感觉到,但还不扰人
4	扰人
5	强烈反感
6	难以忍受

2 结果与讨论

2.1 原材料性能

2.1.1 木粉 未处理杉木粉、进口木粉和 NaOH 溶液处理杉木粉的红外光谱分析、热重分析及气味检测结果分别如图 1~2 和表 2 所示。

由图 1 可见,3 个谱图最大的差别是在 1 750~1 735 cm⁻¹处:未处理杉木粉在此处出现波峰,为饱和酯和长碳链脂肪酸的特征峰;处理杉木粉和进口木粉在此处均未出现波峰。

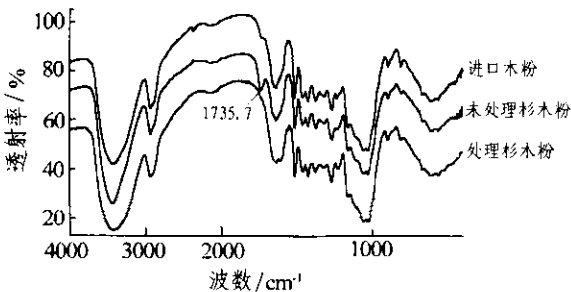


图 1 3 种木粉的红外谱图

Fig. 1 IR spectra of three kinds of wood powders

表 2 4 种木粉气味检测结果比较

Tab. 2 Comparison of odor grades among different wood powders

气味	未处理杂木粉	未处理杉木粉	进口木粉	碱处理杉木粉
评分等级	5	4	3	2

木粉和聚合物加工温度一般为 200 ℃或更高,而木纤维在 170~200 ℃开始热分解^[3]。木纤维的热分解反应,不仅使木/塑板的力学性能变差,同时释放出带有刺激性气味的有机挥发物。经色质分析,WPC 释放出的刺激性气体中,含有几十种有机化合物,主要是低分子醛、羧酸、酯等有机挥发物,与红外谱图和木粉气味检测结果相吻合;因此,可初步认为,木/塑板释放出有刺激性的气体主要来自木粉。

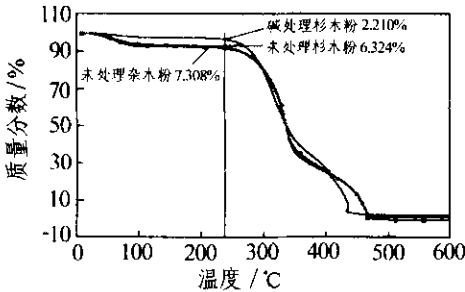


图 2 3 种木粉 TG 曲线

Fig. 2 Thermo-gravimetric analysis on three kinds of wood powders

从图 2 可以看出,杉木粉处理与否,试样的热失重不同。在 100~240 ℃范围内,处理杉木粉的失重比未处理杉木粉和杂木粉明显降低。如在 220 ℃,碱处理木粉失重为 2.210%,未处理杉木粉的失重为 6.324%,未处理杂木粉的失重为 7.308%。说明处理杉木粉释放物比未处理的木粉少,其刺激性气味亦弱,与表 2 的气味检测结果相符。因此,后续试验确定以杉木粉为木材原料。

2.1.2 PP 粉 参照上海大众 PV 3900 标准,对 PP 粉也进行气味检测。结果(表 3)表明:PP 原料在受热时也会释放出刺激性的气味,而且 PP 粉比 PP 颗

粒释放的气味重。但考虑生产成本及加工难易性等因素,应厂家要求,本试验仍选用粉状 PPH-ED-001 作为原料。

表 3 不同牌号 PP 原料的气味等级

Tab. 3 Comparison of odor among several PP materials					
PP 牌号	相态	100 ℃	150 ℃	200 ℃	200 ℃颜色相态
PPH-ED-001	粉末	5	6	6	黄色液体
F100213	颗粒	4	4	4	无色液体
S1004	颗粒	4	4	4	无色液体
K8003	颗粒	3	3	3	无色固液
C180	颗粒	3	3	3	无色固液
F401	颗粒	3	3	3	无色固液

2.2 木粉处理试验

对杉木粉进行 3 种方法的预处理,处理后木粉的气味检测结果见表 4。

表 4 3 种木粉处理方法对气味的影响

Tab. 4 Effects of treating methods on odor grading of wood powders	
木粉处理方法	气味评分等级
a. NaOH 溶液处理	2
b. 乙醇真空抽提	3
c. 正硅酸乙酯涂覆处理	3
未处理对照材	4

由表 4 可见,经 NaOH 溶液处理后,杉木粉的气味明显减小。这是由于经 NaOH 溶液浸泡后,能清除木粉表面的油脂和灰分,溶解部分木质素,并且打开部分木纤维的羟基,降低木纤维的结晶度,提高木纤维表面的疏松度,使处理剂更易与羟基发生反应,从而降低木纤维的亲水性,改善木粉与 PP 粉之间的相容性;在改善 WPC 力学性能的同时,提高其稳定性,达到降低 WPC 气味的目的^[7-9]。

为了取得更显著的降味效果,木粉除了用 NaOH 溶液预处理,还可在热加工时加入吸附剂,吸附木纤维/PP 在加工时释放的气味。

2.3 低气味 WPC 的研制试验

表 5 低气味 WPC 的气味等级评分结果

Tab. 5 Odor grading of WPC made from treated wood powders				
试样号	木粉处理 方法	质量比 (PP : 木粉 : 吸附 剂 : 增容剂)	热成型 温度/℃	气味 评分 等级
1	a	50 : 50 : 0 : 0	200	4
2	a	47.3 : 47.3 : 5.4 : 0	200	3
3	c	50 : 50 : 0 : 0	200	4
4	c	47.3 : 47.3 : 2.7 : 2.7	200	3.5
5	a、c 复合	47.3 : 47.3 : 5.4 : 0	200 *	3
6	a、c 复合	50 : 50 : 0 : 0	200	3.5~4
7	未处理	50 : 50 : 0 : 0	220	5

* 成型过程中通 N₂ 气。

表 5 为 3 次试验结果的平均值。结果表明,2、4、5 号 WPC 试样的气味检测合格;其中 5 号试样的制作过程要通 N₂ 气,在生产中实施有困难;4 号试样的气味检测结果处于临界,相比之下 2 号试样制作工艺较简单。

2.4 用户考核试验

厂方采用第 2、4 号方案在双辊机上压制 WPC 板,经气味检测,其评分级别为 3 和 3.5 级,与实验室试验结果基本一致,达到用户要求。

3 结论

1) 通过 FT-IR、热重分析法进行原料气味检测,认为 WPC 产生刺激性气味,主要是由于木粉和 PP 粉在热压成型时的热稳定性较差,导致有机挥发物产生。

2) 本研究确定的有效降低 WPC 气味的方法为:①将木粉预先用碱液处理,改善木粉与 PP 粉之间相容性,降低热成型温度到 200 ℃;②在木粉与 PP 粉混合料中加入一定量的吸附剂和增容剂。

3) 制板推荐工艺:对木粉进行碱处理;对 PP 粉进行抽真空减味处理;原料质量配比采用①碱处理木粉 : PP 粉 : 吸附剂 = 47.3 : 47.3 : 5.4,或②碱处理并涂覆偶联剂的木粉 : PP 粉 : 吸附剂 : 增容剂 = 47.3 : 47.3 : 2.7 : 2.7。在热成型温度 ≤ 200 ℃ 的条件下,2 种配方制得的 WPC 气味均低于 3.5 级。

参考文献:

[1] Clemons C. 美国木塑复合材料的历史、现状及展望[J]. 朱家琪,译. 人造板通讯,2002(11):19-21.

[2] 黄泽雄. 木/塑复合材料的发展趋势[J]. 国外塑料,2003,21(2):10-14.

[3] 臧克峰,项素云,路萍,等. MAH-g-PP 及偶联剂处理木粉填充 PP 的研究[J]. 中国塑料,2001,15(2):71-73.

[4] 肖泽芳,赵林波,谢延军,等. 木材-热塑料复合材料的进展[J]. 东北林业大学学报,2003,31(1):39-42.

[5] 丁筠,钟鑫,薛平,等. 木纤维改性对聚氯乙烯/木纤维力学性能的影响[J]. 北京化工大学学报,2004,31(1):76-79.

[6] 林群芳,周晓东,戴干策,等. 木粉增强聚丙烯力学性能的改善方法[J]. 现代化工,2002,22(5):37-41.

[7] Markarian J. Material and processing developments drive wood-plastic composites forward[J]. Plastics Additives & Compounding, 2003(July/Aug):24-28.

[8] Gassan J, Bledzki A K. Thermal degradation of flax and jute fibers[J]. J Appl Polym Sci,2001,82:1417-1422.

[9] 吴书泓,何江. 前处理方法对杨木木粉改性反应以及改性木粉热流动性的影响[J]. 木材工业,1995,9(6):17-20.

(责任编辑 向 琴)