

【讨论与建议】

竹塑增强复合材料的研究进展及加工现状

徐有明, 胡荣仙, 熊汉国

(华中农业大学, 湖北武汉 430070)

摘要: 从复合机理、制备工艺等方面, 对竹塑增强复合材料的研究进展进行综合评述, 并对其加工现状以及加工中的技术难点问题进行分析, 提出竹塑增强复合材料的发展趋势, 为竹塑增强复合材料的研究与开发提供参考。

关键词: 竹材; 塑料; 竹塑增强复合材料; 改性; 复合机理; 制备工艺

中图分类号: S795; TS6 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2010)03-0028-04

Review of Research and Processing of Reinforced Bamboo-Plastic Composites

XU You-ming, HU Rong-xian, XIONG Han-guo

(Central China Agricultural University, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: Bamboo-plastic composite material is an innovative product with the bamboo component serving as a reinforcing agent, or filler, in a continuous thermoplastic matrix. This article summarizes recent research on the effect of constitution mechanisms and processing technologies on the performance of bamboo-plastic reinforced composites. It also analyzes the key processing problems and needs for improvement. Finally, suggestions for future research directions and applications for bamboo-plastic composite materials are provided.

Key words: bamboo; plastic; bamboo-plastic reinforced composite; modification; combination mechanism; processing technology

竹塑增强复合材料采用经过预处理改性的竹纤维或竹粉末, 与熔融再生塑料按一定的比例混合, 在助剂的作用下, 经过高温混炼和成型加工而制得。其综合了植物纤维和高分子材料的特点, 具有天然竹材的质感, 机械性能好, 可进行钻孔、刨切等加工, 收缩与扭曲小, 无甲醛释放, 防水, 突破了传统竹材和塑料的局限性, 用途广泛。利用天然竹纤维及其加工剩余物生产竹塑增强复合材料, 对发展循环经济、改善生态环境、提高资源利用率意义重大。笔者对竹塑增强复合材料的研究进展、加工技术现状, 以及存在问题进行了分析, 旨在为竹塑增强复合材料的开发和应用提供参考。

1 竹塑增强复合材料的研究进展

国内外学者对竹塑增强复合材料的研究集中在复合改性机理、制备工艺、生产设备等方面。

1.1 复合改性机理

竹纤维表面存在大量的极性基团, 在复合材料制备过程中, 亲水性的纤维与疏水性的塑料之间, 存在着较大的界面能差, 二者界面很难充分融合。制造竹塑增强复合材料, 需先将竹纤维进行酯化、醚化和接枝共聚等物理化学改性处理, 形成非极性官能团, 使其与塑料表面的溶解度相近, 具有流动性和类似塑料的熔融加工性能。竹塑增强复合材料的复合改性机理主要有以下几种类型。

1) 热压法纤维塑化机理

热压提高了竹纤维密度, 缩短了纤维素单体分子的自由基间距, 使氢键数量增加; 而且, 在较高的热压温度下, 纤维分子相互扩散, 产生塑化, 增强了临近纤维的结合力^[1]。此外, 竹纤维中的木素和少量胶质成

收稿日期: 2009-07-19; 修改日期: 2010-04-06

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2008BADA9B0102)的部分内容。

作者简介: 徐有明(1963—), 男, 华中农业大学园艺林学学院教授, 博士。

份在适当的热压条件下塑化成型,熔融的塑料基体渗入竹纤维的细胞空腔中,形成“铆钉”连接胶合^[2]。

2) 树脂浸入机理

树脂既可以作为黏合剂,将填料粘结成一个整体,又可以传递载荷。经热压,竹纤维表面的游离羟基与树脂官能团结合形成氢键,提高了微结构的结合力,浸入竹纤维的导管、筛管和薄壁细胞等的间隙和空腔中,增强复合综合效果^[3]。

3) 竹塑偶联机理

偶联剂分子具有两种不同结构的官能团,一部分可与竹质材料表面的亲水基团通过水解、缩合等作用,形成氢键;另一部分基团与树脂高分子聚合物反应,或产生物理缠结,溶解扩散,从而在竹纤维和塑料间形成较强的界面作用力^[4]。

4) 界面改性相容机理

通过物理和机械的方法,在高分子聚合物中加入无机或有机物质;或将不同类高分子聚合物共混,或用化学方法实现高聚物的共聚、接枝、交联,以消除其表面的氢键效应,减弱竹材与热塑性塑料间的相斥作用,提高竹纤维在塑料基材中的相容性与分散性,得到牢固的结合界面^[5-6]。

1.2 制备工艺

竹材与木材在组织结构上有较大的差异,但化学成份相似;竹材抗弯强度破坏特征为单根纤维拔出型,剪切破坏特征为纤维呈簇状拔出型,纤维束从基体中拔出后的表面具有破坏特征,表现纤维增强复合材料特性^[7]。竹塑增强复合材料的研究刚刚开始,发表的文献不多。我国目前关于竹塑复合材料制备工艺的研究内容主要包括:物料配比、偶联剂的种类和用量、成型工艺等^[3,7-10]。

1) 物料配比和偶联剂

不同种类的偶联剂影响竹塑复合材料的力学性能。有研究表明,马来酸酐由于熔体黏度大,可明显提高竹塑复合材料的宏观力学性能,由此提出了改善挤出加工性能的方法^[5]。

对竹粉/聚丙烯复合材料的研究发现,偶联剂对复合材料的弯曲强度有显著影响,而竹粉颗粒对复合材料的力学性能无明显影响^[6]。又有学者研制了竹纤维高得率浆聚丙烯复合材料,考察了竹纤维含量和界面改性剂羧化聚酯,对竹塑复合材料抗拉、弯曲、冲击性能的影响,结果发现:羧化聚酯作为界面改性剂,能明显提高复合材料的力学性能,其拉伸强度达 29 MPa,弯曲强度 42 MPa、冲击强度 $5.9 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,各

项指标均高于原基体聚丙烯;竹纤维含量对复合材料的性能亦有重要影响,采用主成分分析法,确定了优化工艺参数^[1]。

对竹粉与聚己内酯复合的研究显示:采用铝酸酯偶联剂改性竹粉,有助于提高复合材料的加工性能^[11]。又有研究提出聚己内酯/竹纤维复合材料的优化工艺参数为:铝酸酯偶联剂质量分数 1.5%、改性温度 95 ℃、搅拌速度 800 r/min,模压温度 115.9~144.1 ℃、压力 27.2~32.8 MPa、成型时间 7.6~9.1 min,复合材料具有较好的弯曲强度、防水性能和生物降解性能^[12]。

对竹粉/高密度聚乙烯复合材料的研究表明,在材料的混合过程中,加入适量经三聚氰胺改性处理的纳米陶土,能大幅提高复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲性能,同时改善复合材料的耐水性能^[13]。

2) 成型工艺

利用竹纤维编织板、玻璃纤维及不饱和聚酯树脂,通过层压复合工艺,制备出的竹塑复合材料具有轻质高强、耐腐蚀及环境适应性好等特点。该竹塑复合板材经过切割、胶铆混合连接等加工,可制成军用包装箱,有效解决木质包装箱易遭锈蚀、虫蛀、鼠咬等问题,改善包装箱的耐水性、防潮性,提高包装箱的综合防护效果和环境适应能力^[8]。

采用模压成型工艺制造竹塑复合材料,当工艺参数设置为:竹塑配比 5:5、板坯密度 0.9 g/cm^3 、热压温度 170 ℃、热压时间 10 min 时,复合材料的物理力学性能指标值为:静曲强度 36 MPa,内结合强度 2.0 MPa,冲击强度 12 MPa,吸水厚度膨胀率 0.7%,达到或优于 GB/T 18102-2007《浸渍纸层压木质地板》的要求,可用作地板基材^[14]。

以竹材加工边角废料、小径竹、丛生竹资源为利用对象,以竹纤维为增强相的生物可降解高分子复合材料,静曲强度达到 50 MPa,24 小时吸水厚度膨胀率在 5% 以下,在可控堆肥降解条件下高分子降解率达 70% 以上。

1.3 生产装备

竹塑复合材料的成型设备主要为双螺杆挤出机^[9],有平行双螺杆和锥型双螺杆两种,确保纤维停留时间短,防止物料断裂和焦化。其中,锥型双螺杆机为非组合式螺杆,是低速、低能耗型设备。美国生产出改良型行星辊轮双螺杆挤出机,温控精确,熔融温度较低,适合热敏性复合材料的加工。

北京化工大学研制出串联式磨盘螺杆挤出机,具

有广泛的工艺适应性,特别适用于高填充或高黏度复合材料的共混改性,其破碎、混合、混炼性能,优于其他传统的混炼装置^[15]。

2 竹塑增强复合材料的关键技术

2.1 关键加工技术

1) 原料处理

竹材的种类和塑料基体的新旧,影响制品的吸水性能和抗冻融性能。有研究表明,① 吸水膨胀性:杂竹/回收聚乙烯(polyethylene, PE)复合材料最差,楠竹/新 PE 复合材料次之,楠竹/回收 PE 复合材料最优;② 抗冻融性能:楠竹/新 PE 复合材料明显优于楠竹/回收 PE 复合材料与杂竹/回收 PE 复合材料^[3];③ 抗弯/抗断裂性能从优到劣排列依次为:新楠竹/新 PE、楠竹/回收 PE、杂竹/回收 PE^[16]。

以废旧塑料和竹材加工剩余物为原料时,废旧塑料需经过除尘、分选除杂、干燥、粉碎等加工;竹材加工剩余物亦需分类除杂,并干燥至含水率 $<2\%$ ^[15],加工成粒度 80 目左右的竹粉。竹材还可以离解加工浆料纤维,经改性处理后与热溶性塑料融合^[1]。

为了增强塑料与竹纤维之间的相容性,生产上多对竹纤维进行改性处理。参考木纤维的改性方法,目前主要采用偶联和接枝的化学改性方法^[14]。常用的偶联剂有硅烷、钛酸酯、铝酸酯、异氰酸酯和硬脂酸等,可以改善纤维与聚合物之间的界面相容性,工艺简单,适合于工业生产。

2) 混合塑炼

生产竹塑复合材料时,竹粉用量在 $20\%\sim 40\%$ 时,混合熔体的流动性能可满足成型加工的要求^[1]。混炼和造粒在机筒内进行,温度 $135\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[16],借助加热和螺杆转动剪切,使混料充分热熔、混炼,完全塑化。是否需要造粒工序,应根据设备而定。如果设备混炼效果比较理想,可直接挤出成型。各助剂的加入量约 2% ,既可保证有挤出流动性,又能有效提高制品性能。

研究与生产实践表明,加入润滑剂可改善熔体的流动性,提高挤出速度和生产效率,降低制品吸水率,改善挤出制品的外观质量^[17]。

3) 挤出成型

复合材料可通过模压、挤出、注塑等方式成型,挤出成型工艺因技术成熟而广泛应用。如果使用双进料口同向啮合双螺杆挤出机,则先将基体塑料放入第一个进料口,再将处理后的填料和助剂放入第二个进

料口,与已经熔融的基体混合。当啮合角为 45° 时,挤出机输送能力高,挤出制品的拉伸强度和拉伸模量亦增强。通过正位移输送物料,压力回流小,容易加料,物料的混合、塑化效果好^[18]。机头温度对于复合材料的挤出成型非常关键,通常较机筒略低,为 $125\sim 135\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[16]。降低挤出温度和提高机头压力,可分别降低成本和提高制品质量^[2]。

2.2 存在问题

1) 竹纤维与热塑性塑料的界面相容性有待改善。竹纤维因表面化学极性而具有极强的吸水性,而热塑性塑料多为非极性,具有疏水性,使得两种材料间的界面润湿性和粘合性极差,可通过纤维表面改性处理解决。

2) 纤维在基体塑料中的分散性有待提高。干燥的单纤维之间易絮聚成团,导致纤维的分散均匀性和复合体系的流动性较差,影响复合材料的性能。

3) 偶联剂用量的合理选用。偶联剂的使用量太少,起不到有效改善界面相容性的效果;反之,偶联剂分子层造成界面隔层,又会降低复合材料的物理力学性能。对于异氰酸酯和钛酸酯,每 100 g 树脂加入 1 mL 时,复合材料的综合性能较佳^[6];过量的偶联剂在高温下易与物料发生化学反应,导致体系的黏度增大,流动性变差,加工能耗和成本增加。

4) 纤维颗粒度的确定。纤维填料粒径越小,分散越均匀,复合材料的力学性能越好。但纤维颗粒粒径过小,均匀分散越困难,需要更多的助剂和更优的加工设备,加工成本越高。纤维颗粒粒径过大,则易在界面处形成空缺^[2]。

5) 竹塑复合材料及其制品的老化性能与防霉性能有待深入研究。理论上,竹纤维与塑料在高温状态下融合,应有一定的防霉性和抗虫性;但目前相关研究报告甚少,有待试验验证。

6) 竹塑复合材料在家庭装饰和汽车内饰板等方面已有应用,但尚无相应的国家标准规范生产,产品的标准化建设有待加强。

3 竹塑增强复合材料的发展趋势

竹塑增强复合材料的各种物理、力学性能指标,特别是抗拉强度、抗压强度、疲劳寿命以及韧性等,较单一塑料有显著改善^[16]。在竹塑增强复合材料商业化生产的进程中,工艺理论研究应与生产实际需求相结合,制品的等级和尺寸应符合实际需要,产品应向多功能方向发展。

1) 材料构成原理需进一步深入研究。需要考虑各材料的配比,及复合过程中组分材料的物理和化学作用,以满足复合材料的使用要求。设计理想界面时,既达到增强效果,又减少成型后制品变形,必须考虑两相的力学性能、化学性能、酸碱性能、热性能及物理几何形状的复配。

2) 竹塑增强复合材料可以引进纳米技术,将竹材科学、竹材-无机、有机复合材料学的研究水平提升至纳米尺度的研究阶段^[19],从而改进产品的性能,扩大其应用范围。

3) 继续增强生产设备研究,完善技术工艺,发掘提高生产效率的方法,改善产品质量。

参考文献:

- [1] 李正红,陈礼辉,黄祖泰. 竹材高得率聚丙烯复合材料的研究[J]. 中国造纸学报, 2005(增刊): 196-204.
- [2] 薛盘芳. PP/木质纤维复合材料的制备及其性能研究[D]. 南京: 南京农业大学硕士研究生论文, 2008.
- [3] 闫微丽. 竹塑复合材料制备及其性能研究[D]. 南京: 南京林业大学硕士研究生论文, 2008.
- [4] 姜锋,秦特夫. 木塑复合材料增韧的研究[J]. 塑料工业, 2007, 增刊(35): 137-140.
- [5] 张明珠. 木质纤维填充热塑性塑料复合材料与挤出成型的研究[D]. 北京: 北京化工大学硕士研究生论文, 2001.
- [6] 李嘉俊,汪济奎. 聚丙烯竹塑复合材料的研究[J]. 塑料工业,

2008, 36(11): 17-19.

- [7] 于文吉,余养伦,江泽慧. 竹材纤维增强材料的特性[J]. 东北林业大学学报, 2006, 34(4): 3-6.
- [8] 詹永富,蔡建,邱莎莎. 竹塑复合材料军用包装箱应用研究[J]. 包装工程, 2008, 29(12): 96-97.
- [9] 李正红,张建辉,张天昊. 我国竹质复合材料研究现状与发展趋势[J]. 林业机械与木工设备, 2008, 36(10): 4-6.
- [10] 颜大为. 竹纤维增强塑料(BFRP)复合材料的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学硕士研究生论文, 2006.
- [11] 陈钦慧,李雪芳,林金火. 铝酸酯偶联剂对竹塑复合材料界面性能的影响[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(1): 83-86.
- [12] 黄媛媛,徐有明,熊汉国. 竹纤维/PCL 复合材料工艺优化及性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 2009, 21(3): 40-43.
- [13] 岑兰,陈慧雪,黎耀能. 改性纳米陶土对竹粉/高密度聚乙烯复合材料性能的影响[J]. 塑料科技, 2008, 36(9): 28-31.
- [14] 李正红,黄祖泰,缪宗华,等. 竹塑复合材料地板基材模压成型工艺参数优选[J]. 林业机械与木工设备, 2006(2): 10-12.
- [15] 李翱,江波,许彦华. 串联式磨盘螺杆挤出机的结构与混炼机理[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(5): 47-50.
- [16] 何春林. 竹塑复合材料力学机理及其应用[D]. 合肥: 合肥工业大学硕士研究生论文, 2007.
- [17] 方晓钟. 润滑剂对 PE 木塑复合材料力学性能和加工性能的影响[J]. 聚合物与助剂, 2007(1): 24-27.
- [18] 蒋永涛,李大纲,闫微丽,等. 温度作用下不同配方竹塑复合材料的断裂性能研究[J]. 新型建筑材料, 2008(12): 78-80.
- [19] 张建辉,张天昊. 我国竹质复合材料研究现状与发展趋势[J]. 林业机械与木工设备, 2008, 36(10): 4-6.

(责任编辑 向琴)

(上接第24页)

3) 积极参与或主导木材国际标准的制定工作。

在注重采标工作的同时,组织我国专家参与国际标准的制定工作,把我国的意见和要求充分反映到国际标准中去,为我国木材产品顺利进入国际市场创造条件。另外,需要结合国情,加强对木材国际标准的跟踪研究,与我国标准的对比分析和试验验证研究,努力将我国木材行业中优势领域的技术上升为国际标准,变被动采标为主动制标,争取主导或影响国际标准,促进我国木材标准体系与国际木材标准体系的协调一致。

4) 鼓励企业积极参加木材国际标准的制定。

国际标准是体现经济技术权益、促进国际贸易的重要技术文件。目前,我国木材企业参与国际标准化竞争的能力较弱,对国际木材标准的发展动态缺乏充分了解,使某些产品的水平与国际或国外先进标准相比尚有一定差距,影响了我国木材产品参与国际竞争的能力。在全球经济一体化的背景下,我国木材企业尤其是各专业领域的龙头企业,参加国际标准化活

动,既有利于我国木材企业参与国际竞争,又有利于我国木材行业自身的发展。

4 结束语

为保证木制品出口贸易的发展,突破国际技术性贸易壁垒,必须实施木材国际标准化战略,从木材标准化人才建设入手,积极参与或主导木材国际标准的制定工作,鼓励企业积极参加木材国际标准的制定活动,重视采标工作,完善我国木材标准体系,使其成为覆盖木制品质量、安全、管理以及检测等全方位的标准体系。

参考文献:

- [1] 虞华强,江泽慧,费本华,等. 我国木材标准体系[J]. 木材工业, 2010, 24(1): 23-25.
- [2] 李春田. 标准化工作的当务之急: 做好人才培养这篇大文章[J]. 世界标准化与质量管理, 2004(1): 4-6.

(责任编辑 向琴)