

木/塑纤维复合工程材料工艺试验研究

中国林科院木工所木质纤维复合材料专题组

摘要 木纤维形态、合成纤维及其预处理、胶粘剂品种、卷材的均匀性、热压工艺对复合材料模压制品物理力学性能的影响进行了系统研究。试验结果表明,选用适当的制浆工艺、纤维预处理剂、专用胶粘剂和热压工艺,且板坯制造工艺合理,复合材料模压制品各项技术性能指标可以达到一汽大众 TL-VW494 标准。

关键词 木/塑纤维复合材料; 合成纤维; 预处理; 模压性

Study on Manufacturing Technology of Engineering Composite Materials from Wood/Plastic Fiber

Research Group of Wood/Plastic Fiber Composite
(Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091)

Abstract Influence of processing factors on physical-mechanical properties of wood/plastic fiber composite materials was studied systematically. The factors include wood fiber pattern, pretreatment condition of polypropylene fiber, adhesives, composite mat uniformity and hot pressing conditions. The result showed that properties of the composite made under appropriate conditions could meet the demand of standard TL-VW 494.

Keywords Wood/Plastic fiber composite materials; Polymer fiber; Pretreatment; Molding performance

1 前言

木/塑纤维复合工程材料是以木质纤维为主要组分,经过适当的处理使其与合成纤维复合而成的高性能、高附加值的复合材料。

研究开发这种复合材料的目的在于充分发挥材料各组分的优点,使材料性能优势互补,改进材料物理力学性能和加工性能,它与木质材料相比,具有干湿强度均比较高,尺寸稳定性好等优点,且容易制成各种曲面形状的模式制品;与塑料、金属等材料相比,具有热稳定性好、低毒、不锈蚀、成本较低等优点。木/塑纤维复合材料在西方发达国家已经实现了产业化,其典型产品是轿车内衬件,如美国福特、通用、克莱斯勒、德国大众、奔驰、日本本田、丰田、法国雪铁龙、瑞典沃尔沃等公司的多种汽车的门护板、后搁板、仪表板骨架、顶棚、行李箱衬垫等,均不同程度地使用了这种材料。

我国对木/塑纤维复合材料的研究开发以及在汽

车工业领域中的应用与国外差距很大。根据国家产业政策,“九五”期间作为支柱产业的汽车工业(特别是轿车工业)将得到优先发展,目前我国轿车内衬件工程材料需求量越来越大,厂家对国外普遍采用的木/塑纤维复合材料的应用十分迫切,这就为木/塑纤维复合材料的推广应用提供了广阔的市场。通过对木/塑纤维复合材料制造工艺的研究,以期工业化生产提供依据。

2 木/塑纤维复合材料对原材料的要求

2.1 木纤维

木纤维是复合材料的主要原料组分,要求纤维细长,故其原料以针叶树材为佳,亦可搭配少量阔叶树材或麻纤维。本试验采用的红松(*Pinus koraiensis*)来源于吉林省松江河林业局,试材经锯截、削片、热磨后,制成符合规格的木纤维,经筛分后要求留于16目筛网的细长纤维量不低于60%。

2.2 合成纤维

合成纤维的主要作用是通过合成纤维的搭接,增加木纤维与合成纤维及木纤维之间的交织作用,提高复合材料板坯的初强度,改善板坯(材)的模压性能。

收稿日期:1998-05-03

本文为国家“九五”攻关专题“高性能高附加值复合材料生产技术和设备研究”内容的一部分。执笔人:吴健身;专题组成员:吴健身,王正,史广兴,李阜东,郭文静,王建军,曾珍,黄泽恩,中国林科院木材工业研究所,北京100091

试验选用聚丙烯(PP)纤维,购自北京燕山石化总公司,技术指标如表 1:

表 1 聚丙烯纤维技术指标

Tab. 1 Specification of polypropylene fiber

指标项目	指标值
比重(g/cm ³)	0.90
熔点(℃)	165~170
断裂伸长率(%)	18
纤维长度(mm)	51
纤维强度(克力/旦)	4.5~7.0
绝缘性(Ω·cm)	10 ⁷ ~10 ⁸

2.3 胶粘剂

采用热固性改性酚醛树脂胶,对胶粘剂的基本要求是:粘度低、固体含量高、生活期长并具备在高频电场加热状况下不发生电击穿的性能。

试验使用自行研制的三种配方改性酚醛树脂胶粘剂,其主要技术指标见表 2。

表 2 改性酚醛树脂胶技术指标

Tab. 2 Specification of modified PF resin

指标项目	指标值
固体含量(%)	50~52
pH 值	9~10
粘度(mPa·s)	500~600
游离苯酚(%)	3
游离甲醛(%)	0.1

2.4 其它添加剂

为了提高木纤维与合成纤维之间的界面结合力并增加复合材料的韧性,需添加适量预处理剂;为增加材料的耐水性和滞燃性,需添加少量的耐水剂和阻燃剂。

3 试验方法

3.1 木纤维制备

木材原料经鼓式削片机削片、筛选后,再经过水洗送入间歇式热磨机分离纤维。热磨机型号:CC-12/12-ICP(奥地利 Sprout Waldton 公司产试验室用热磨机),一次装料量 3.0 kg 绝干木片。在设计的制浆工艺条件下制成符合规格の木纤维,纤维制备过程中加入石蜡耐水剂。

3.2 纤维预处理及纤维干燥

采用德国 Gebrüder Lüdige 公司产间歇式拌胶机施胶,胶液呈雾化状态喷入纤维中,边施胶边搅拌,并对纤维进行预处理。经预处理后的木纤维送入气流式干燥机干燥至要求的含水率备用。

3.3 合成纤维开松、梳理

拆包的合成纤维经过开松机开松及预处理后,纤

维呈膨松状态送至梳理机给料斗,借助梳理机锡林表面的金属针布,对合成纤维进行松解梳理,逐步变成单纤维状态贮存备用。

3.4 纤维混合、铺网、针刺、成卷

干燥后的木纤维和经过梳理的合成纤维,按照一定配比混合,形成混合纤维,然后进入气流成型机制成松软板坯,板坯用经过处理的薄型无纺布衬底,板坯经针刺加固后使木纤维与合成纤维较紧密地交织起来,形成具有一定强度的连续柔韧板坯,齐边后卷成卷材备用。根据对卷材的要求选择刺针针型、刺针密度和针刺深度。

3.5 模压成型

将卷材裁成长×宽=340 mm×360 mm 的幅面,按目标密度组坯后送入上下模具之间热压,板材厚度由上下模具的间隙来控制,起模后进行修边整理。

3.6 试件检测方法

试材陈放 48 小时后,锯割成试件,按照一汽大众汽车 TL-VW 494 技术标准检测主要技术指标。包括:密度、静曲强度、吸水率、吸水厚度膨胀率、形稳性、滞燃性、模压性。

4 试验结果和分析

4.1 制浆工艺条件对木纤维形态的影响

制浆工艺条件包括预热蒸煮时间,蒸煮用的饱和蒸汽压力、磨盘间隙等几个方面。经过预备试验,首先确定木片预热蒸煮时间为 8 分钟,蒸煮用的饱和蒸汽压力为 0.5~0.6 MPa,然后研究改变磨盘间隙对木纤维形态的影响,试验结果见表 3。

表 3 不同磨盘间隙所产木纤维筛分值

Tab. 3 Wood fiber screen distribution

序号	磨盘间隙 (mm)	筛分值(%)				
		留于 16 目	留于 32 目	留于 60 目	留于 115 目	通过 115 目
1	0.5	48.0	16.5	20.1	9.9	5.5
2	0.6	61.4	16.4	14.6	6.2	1.4
3	0.8	77.3	10.4	6.3	5.0	1.0

注:各序号的纤维筛分值均为 3 个样本的算术平均值。

制做复合材料用木纤维的热磨机的磨盘间隙,比生产中密度纤维板用纤维的磨盘间隙大,一般控制在 0.60 mm 为宜,在此条件下,留于 16 目和 32 目的长纤维占纤维总量的 77.8%,短纤维及粉尘占 7.6%。磨盘间隙为 0.5 mm 条件下,留于 16 目和 32 目长纤维占纤维总量的 64.5%,短纤维及粉尘占 15.4%,过多的短纤维及粉尘在卷材成网过程中滞留于混杂纤维铺装机的底部,降低了木纤维的利用率。即使这部分纤维被带入铺装机,在针刺过程中,由于刺针的上

下运动,板坯震动,粉尘脱落,堵塞针板孔后造成断针,这对卷材质量是极其不利的。磨盘间隙为 0.8 mm 条件下,纤维束显著增加,纤维质量明显下降,且纤维束混入板坯中,也是造成板坯针刺过程中断针的主要因素之一。

由此看来,在上述预热蒸煮时间和蒸煮用的饱和蒸汽压力的条件下,热磨机磨盘间隙以 0.6 mm 较为合适。

就此,也与美国林产品研究所和日本丰田轿车门护板用复合材料卷材进行了比较,纤维形态相近。

4.2 合成纤维及其预处理对复合材料性能的影响^[1]

(1)原材料组分中加入合成纤维导致复合材料板材静曲强度明显降低,吸水率、吸水厚度膨胀率上升。

(2)添加合成纤维后,复合材料的模压性能得到

显著改善,板坯在模压过程中不会因受到拉伸而出现撕裂。

(3)对合成纤维预处理有助于改善复合材料模压板材的物理力学性能。

(4)无论合成纤维是否经过预处理,复合材料的形稳性、滞燃性、模压性能无显著差异,均能满足使用要求。

详细试验结果和分析已于 97 年在《木材工业》第 6 期上发表,不再赘述。

4.3 胶粘剂品种对复合材料性能的影响

分别用 PF648、PF-L、PF-V 三种胶粘剂进行对比试验,PF648、PF-L 为热固性酚醛树脂,PF-V 为双组分树脂,板材目标密度为 1.02 g/cm³,施胶量固定,对比试验结果见表 4。

表 4 胶粘剂品种对复合材料性能的影响

Tab. 4 Effects of various adhesives on properties of composite material

序号	胶种	密度 (g/cm ³)	静曲强度 (MPa)	吸水率 (%)	吸水厚度膨胀率 (%)	形稳性	滞燃性	高频性能	起模性能	模压性
1	PF648	1.02	43.68	21.30	13.84	√	√	√	√	√
2	PF-L	1.04	41.46	29.92	18.00	√	√	×	√	√
3	PF-V	1.02	41.83	18.59	8.82	√	√	√	稍差	√

注:1. 试验条件:热压温度 170℃~190℃,板面单位压力 1.0~5.0 MPa,热压时间 3.5~4.5 min。
2. 形稳性“√”表示在 55℃,RH 95%环境下 48 h,试件未见明显可见的形变,“×”表示在上述环境下试件出现分层、爆开;滞燃性“√”表示火焰传播速率不大于 50 mm/min;高频性能“√”表示试件高频热合 PVC 面料,未发现高频击穿,“×”表示高频击穿;起模性能“√”表示模压试件容易起模;模压性“√”表示模压垂直深度为 20 mm 试件未出现撕裂。

试验结果表明:分别使用三种胶粘剂制成的复合材料板材,静曲强度无明显差异,均能达到一汽大众汽车 TL-VW 494 标准;吸水率、吸水厚度膨胀率以 PF-V 最好,PF648 次之,PF-L 稍差,但均能达标;形状稳定性和滞燃性亦均满足要求;PF-L 高频性能差,出现高频击穿,不合格,PF648、PF-V 能满足要求;起模性能 PF-V 稍差,有待调整配方改进,模压性均表现良好。

综合比较,用于大众汽车内衬件的复合材料胶粘剂以选用 PF648 较好。

4.4 木纤维/合成纤维混合的均匀性对卷材强度和模压性的影响

在复合材料卷材制备过程中,要保证木纤维和合成纤维按比例均匀混合,才能制造出合格的板坯,经过针刺加固使木纤维和合成纤维进一步相互交织,从而形成有一定强度的复合材料卷材,保证材料的模压性。

试验中发现,板坯某局部木纤维和合成纤维混合不均匀,该局部合成纤维的比例过低或未混入合成纤维,

板坯经针刺后,这一部分卷材无法形成纤网或出现卷材局部断裂,影响了材料的模压性。

4.5 关于热压工艺

复合材料卷材由于原料组分中含有一定比例的聚丙烯纤维,且在卷材中呈均匀分布,故热压工艺有异于普通人造板,热压工艺控制不当极易出现板材分层、鼓泡等缺陷,有时还会造成起模时板材刚度不够,起模困难。

热压温度:一般控制在 170℃~190℃为宜。

板面压力:保证上下模具周边紧密接触,对于轿车门内护板一般控制在 1.0~5.0 MPa(随板材的厚度而异)。

热压时间:80~100 s/mm(随热压温度和卷材含水率而异)。

5 结论

5.1 使用针叶树材红松为原料,木片预热蒸汽压力 0.5~0.6 MPa,预热蒸煮时间 8 min,磨盘间隙 0.6 mm
(下转第 14 页)

3 竹木复合车厢板的试制

应南京林业大学竹材工程研究中心要求,按中试规模用100 L反应釜制备两批快速固化 PF 树脂胶共200 kg(即 PF₂、PF₃),用50 L反应釜制备25 kg 固化剂。这两批快速固化 PF 胶的理化指标和凝胶时间均符合“九五”攻关合同规定的指标。

用中试制得的快速固化 PF 胶,在广德宁广竹胶板厂进行生产性制板试验,试制5 m³ 竹木复合车厢板(厚50 mm),热压温度115℃~125℃,热压时间40 min(相当于原 PF 胶的80%),胶合质量良好。

4 结论

4.1 用复合催化剂和改进的聚合工艺制得的快速固化 PF 胶,游离酚和游离醛均低,固化速度比用 NaOH 为催化剂的普通 PF 胶快,可在120℃~130℃、热压时间1 min/mm 制得合格的室外级胶合板。

4.2 添加5%~10%固化剂对快速固化 PF 胶和普

通 PF 胶都有显著的促进固化作用,可在100℃~120℃、热压时间1 min/mm 或在120℃~130℃、热压时间0.6~0.7 min/mm 制得合格的室外级胶合板。

5 参考文献

- 1 王凯,林凤鸣.面向21世纪,建立有中国特色的可持续发展的人造板工业体系.中国林学会木材工业分会论文集(10),1995,1~8
- 2 Fraser D A. Preparation of High-ortho 'Novolak Resin I. Metal Ion Catalysis and Orientation Effect. J. Appl. Chem., 1957, (7): 626
- 3 Pizzi A. Phenolic and Tannin-based Adhesive Resins by Reactions of Coordinated Metal Ligands. I Phenolic Chelates. J. Appl. Polym. Sci., 1979, (24): 1247~1257
- 4 Pizzi A. Phenol-Formaldehyde Wood Adhesives under Very Alkaline Conditions. Holzforschung, 1994, (48): 35~40
- 5 Yazaki Y. Fast-Curing Phenol-Formaldehyde (PF) Resins. Holzforschung 1994, (48): 41~48
- 6 赵临五,火欣等.酚醛树脂快速固化的两种方法.中国林学会木材工业分会论文集(12),1996,34~36

(上接第11页)

5 参考文献

- 1 Abysius J J de Breet. C-13 NMR Analysis of Formaldehyde Resins Die Angewandte Macromolekulare Chemie 1997, 62, 7~13
- 2 John R Ebdon. Characterisation of Separated Melamine Formaldehyde Adducts (Methylolmelamines) and Adduct Mixtures by h. p. l. c. and by n. m. r. and u. v. Spectroscopy. British Polymer Journal, 1987, 19, 197~203
- 3 John R Ebdon. Characterisation of Some Melamine Formaldehyde Condensates and Some Cured Resins by ¹H, ¹³C and ¹⁵N n. m. r. Spectroscopy. British Polymer Journal, 1988, 19, 327~334
- 4 Bunichiro Tomita and Chun-Yun Hse. Analyses of Cocondensation of Melamine and Urea through Formaldehyde with Carbon 13 Nuclear

Magnetic Resonance Spectroscopy. Mokuzai Gakkaishi. 1995, 41(5): 490~497

- 5 Panangama L A and A Pizzi. A C-13 NMR Analysis Method for MUF and MF Resin Strength and Formaldehyde Emission. Journal of Applied Science, 1996, 59, 2055~2068
- 6 Marchal J P. Dynamics of 2-Pyrrolidone, ϵ -Valerolactam and ϵ -Caprolactam: Nuclear Magnetic Relaxation of Carbon-13 and Nitrogen-15. Organic Magnetic Resonance, 1982, 19(1): 1~5
- 7 Dallas L Rabenstein and Thomas L Sayer. Carbon-13 Chemical Shift Parameters for Amines, Carboxylic Acids, and Amino Acids. Journal of Magnetic Resonance, 1976, 24, 27~39
- 8 Henry L Surprenant. Carbon-13 NMR Studies of Amino Acids: Chemical Shifts, Protonation Shifts, Microscopic Protonation Behavior. Journal of Magnetic Resonance, 1980, 40, 231~243

(上接第17页)

的制浆工艺条件下,可以制得符合复合材料所需纤维形态要求的木纤维。

5.2 原材料组分中添加合成纤维导致复合材料板材静曲强度明显下降,吸水率、吸水厚度膨胀率上升,但模压性显著改善。

5.3 为了克服上述缺陷,必须对聚丙烯纤维进行预处理,预处理有助于提高复合材料模压板材的力学性能和防水性能。预处理对板材的形状稳定性、滞燃性和模压性无显著影响。

5.4 三种胶粘剂中用 PF648 和 PF-V 制做的复合材

料板材均能达到 TL-VW 494 标准,但后者起模性能稍差;PF-L 制作的板材,各项技术指标虽然能达到一汽大众 TL-VW 494 标准,但二次高频热压胶合时出现电击穿。故选用 PF648 为宜。

5.5 木纤维/合成纤维混合的均匀性直接影响复合材料卷材的模压性及模压制品质量。

5.6 复合材料的热压工艺有异于普通人造板,热压工艺条件的控制至关重要。

6 参考文献

- 1 吴健身.聚丙烯纤维对木/塑纤维复合材料性能影响的初步研究.木材工业,1997,11(6):5