

木塑复合材料增强改性研究进展

谭林朋¹ 袁光明^{1,2*} 牟明明¹

(1.中南林业科技大学材料科学与工程学院,长沙 410004;
2.“木竹资源高效利用”湖南省高效 2011 协同创新中心,长沙 410004)

摘 要 木塑复合材料作为一种资源循环型、绿色环保型材料,由于具有较好的尺寸稳定性、耐酸耐碱、耐用、易加工成型、维护成本低以及可二次利用等优良特性,在当今社会已经得到广泛应用。但木塑复合材料力学强度较木材而言仍存在一定差距,力学性能偏低、韧性差、不能满足结构部件的使用要求,这些因素制约了木塑复合材料的发展。因此,提高木塑复合材料的力学性能成为研究热点。对国内外改性增强木塑复合材料方法进行了综述,对木塑材料的发展进行了展望。

关键词 木塑复合材料,界面,力学性能,增强机制

Research progress on the strengthening property of wood plastic composite

Tan Linpeng¹ Yuan Guangming^{1,2} Mu Mingming¹

(1.College of Materials Science and Engineering,Central South University of Forestry and
Technology,Changsha 410004;2.Hunan Collaborative Innovation Center for Effective
Utilizing of Wood & Bamboo Resource,Changsha 410004)

Abstract Wood-plastic composites known as a recyclable resources and environment-friendly materials has been widely used by the society in terms of dimensional stability,acid and alkali resistance,durability,easy processing and molding,low costs maintenance as well as the possibility for secondary use.However,wood-plastic composites remains the weaker mechanic strength compared to the real wood.Furthermore,those factors such as,low mechanic performance,less tenacity,and also fail to accomplish the requirements of structural components for using,limited the development of composites.Therefore,the topic for improving the mechanic properties of wood-plastic composites has become the top focus for the research.The modification and reinforcement method both domestic and abroad,as well as the prospection for the development of wood-plastic materials were described.

Key words wood-plastic composite,interface,mechanical property,enhanced mechanism

木塑复合材料(WPC)是由热塑性树脂和生物物质纤维以及适当的助剂熔融混合制备的一种复合材料^[1]。生物物质纤维可以是富含木质纤维的木竹纤维、麦秸秆、麻杆、稻壳粉、废旧木材等原料,热塑性树脂可采用聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)及各种废弃塑料。WPC具有生物物质纤维的高强度和弹性,同时也具有热塑性树脂的高韧性和耐疲劳性,可以充分发挥二者的优良特性取代木材使用,同时具有尺寸稳定性好、耐酸碱腐蚀、耐水、防虫、易着色、维护成本低、易加工成型、使用年限长等优良性能,已被广泛应用于汽

车、建筑、室内装饰和运输等行业^[2]。第八次全国森林资源清查结果表明^[3]:我国人均森林面积、人均森林蓄积量仅占世界人均水平的 1/4、1/7,森林资源相对匮乏。2011 年统计数据表明^[4]:每年我国一次性饭盒塑料、废旧汽车家电塑料高达 1.6×10^8 t。WPC 的使用对缓解森林资源匮乏、废弃塑料回收利用具有重要意义。

生物物质纤维与聚合物相容性差,氢键的存在使得生物物质纤维相互作用力增大,造成木塑材料力学强度偏低。提高木塑材料力学强度的方法主要有生物物质纤维的预处理、进行接枝改性、添加增溶剂、纤

基金项目:国家林业公益性行业科研专项经费项目(201504503);国家自然科学基金(31770606)

作者简介:谭林朋(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为生物物质复合材料。

联系人:袁光明(1963-),男,教授,博士研究生导师,主要从事生物物质复合材料研究。

维增强、等离子体处理等。

1 植物纤维预处理

天然纤维素的分子链上含有大量的活性羟基,活性羟基可以形成分子间氢键与分子内氢键,所以植物纤维具有较强的亲水性与极性,而多数热塑性树脂具有较强的非极性与疏水性,因此植物纤维与非极性聚合物相容性差、润湿性极差。植物纤维在基体中分布不均匀,易产生大量空隙,产生大量应力集中点,易导致脆性断裂。经过表面处理后,天然纤维分子链的羟基数量降低,能有效地减低界面张力、提高界面粘结强度,提高聚合物与纤维之间的结合力,有利于提高木塑材料的综合性能^[5-6]。植物纤维处理方法主要有热处理、碱处理、蒸汽爆破、微波辐射和放电处理等。

1.1 热处理

纤维原料的含水率对 WPC 的力学性能有很大的影响。若植物纤维含水率过高,容易导致型材产生泡孔、表面出现裂痕。半纤维素在热处理过程中发生降解,羟基之间脱水缩合形成新的化学键,羟基数量减少、纤维素结晶区与结晶度增大、从而在宏观上表现为纤维素的抗拉强度与弹性模量变大、减低了木粉的吸水性及吸湿性。采用加热方法烘干纤维,最重要是要采用合适的烘干温度。

Luo 等^[7]用聚乙二醇(PEG)浸泡木粉后热处理,提高了木粉/PP 型材的相容性,热处理能缓解 PEG 造成的应力松弛加速现象。邓邵平等^[8]研究了热处理木粉对 WPC 性能的影响,随着温度的升高与时间的延长,WPC 吸水性显著降低,WPC 冲击强度逐渐降低外,拉伸强度、弯曲强度及弯曲模量先增大后降低。

1.2 碱处理

碱处理被广泛应用于植物纤维的表面处理,NaOH 溶液能溶解纤维中的果胶和半纤维素等小分子杂质,既能提高纤维素强度,降低植物纤维吸水性,还能提高纤维表面粗糙度,增强与聚合物的结合力。此外,植物纤维发生原纤化,纤维束分裂成长径比更小的细纤维,增加与聚合物的接触面积。

Olakanmi 等^[9]用 NaOH 溶液处理木粉,发现用质量分数为 4% 的 NaOH 溶液处理木粉 150min 后,木塑材料性能最优,基体与聚合物粘接最紧密。机理可能是:碱处理去除了覆盖在纤维细胞壁外表面的蜡和油,破坏了木纤维网络结构之间的氢键。

1.3 蒸汽爆破法

用高温高压蒸汽处理植物纤维时,微纤及晶胞之间产生相互作用,无定形区及晶区的氢键发生重排,纤维素结晶度增大。当蒸汽压力急剧下降时,植物细胞壁发生结构变化,果胶、半纤维、木质素降解软化,纤维素含量提高。此外纤维素分子链发生部分断裂,提高了纤维强度,纤维束变细、比表面积增大,增加了与聚合物基体的接触面^[10]。

1.4 微波处理

植物纤维经过电磁场的处理,表面自由基浓度及表面自由能发生改变。单独使用微波处理效果不佳,通常与其他处理方法配套使用,微波处理经过浸泡的植物纤维,能一定程度破坏纤维素结晶区与无定形区结构,粗糙度增加。

2 化学改性

化学改性是指通过改性剂与植物纤维表面羟基反应形成新化学键,减少羟基数量、降低植物纤维表面活化能,或通过物理结合与化学键结合的方式将木纤维与聚合物交联。纤维素表面羟基数量下降有利于植物纤维的分散及增加与聚合物的相容性^[11]。常用方法有偶联剂处理、共聚接枝改性和添加相容剂等。

2.1 偶联剂处理

WPC 内部界面的结合状态在很大程度上决定了材料的性能。偶联剂能显著提高复合材料的力学性能。偶联剂具有两种及两种以上的反应官能团,一端可与树脂相结合;另一端与纤维素的亲水基团羟基形成键合,在纤维与聚合物之间形成桥梁作用,使二者形成化学键结合。硅烷偶联剂是一种广泛使用的偶联剂,通式为 RSiX_3 ,其中 R 为氨基、乙烯基、氰基、环氧基及甲基丙烯酰氧基等基团。通常分为 3 类:有机偶联剂、无机偶联剂和无机/有机杂化偶联剂。

Zhang^[12]的研究显示,添加 5% 烷基烯酮二聚体(AKD)后复合材料的拉伸强度、拉伸模量和冲击强度分别提高了 41%、45% 和 38%,偶联剂 AKD 效果好于马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)。其他研究表明硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂和聚氨酯等物质都能增强复合材料性能。

2.2 共聚接枝改性

共聚接枝改性指的是马来酸酐、苯乙烯等单体被引发剂引发生成游离基,然后与聚合物或植物纤维表面进行接枝共聚,从而提高纤维与塑料的相容

性。共聚接枝改性通常分为非均相接枝共聚和均相接枝共聚,按照反应类型又可以分为自由基聚合、离子型聚合、缩聚及开环聚合。引发剂浓度、接枝速率、接枝比例和接枝频率是影响改性效果的关键因素。

Bengtsson 等^[13]用过氧化二异丙苯(DCP)引发乙烯基三甲氧基硅烷(CAS)接枝到 PE 上,木纤维/PE 之间形成交联网络,木纤维/PE 复合材料的韧性得到提高,并且改善了蠕变性能。Marcovich 等^[14]研究了在过氧化物条件下,在线性低密度聚乙烯(LLDPE)上接枝马来酸酐,木粉的加入能提高 LLDPE 的结晶度,接枝改性后复合材料的耐蠕变性、延展性和拉伸强度都得到提高。

2.3 添加相容剂

添加相容剂能大幅提高复合材料的力学性能,操作简单。相容剂含有能与纤维素羟基发生反应的羧基和酰基,其一端与木粉木纤维等填充物结合,另一端与塑料基体结合,增加了填料与基体之间的界面层厚度,二者界面形成更加连续的相结构。常见的相容剂有马来酸酐接枝聚丙烯(MAH-g-PP)、马来酸酐接枝丙烯(MA-g-PP)、亚甲基丁二酸酐和异氰酸酯等。

Matuana 等^[15]以 MAH-g-P 作 PVC/木纤维复合材料的界面改性剂,复合材料经过长时间曝晒仍能有较高的强度与硬度。罗卫华等^[16]将木纤维进行酯化改性,结果表明经过增容改性后高密度聚乙烯木塑材料性能得到较大提高,材料界面粘接良好。

3 纤维增强

纤维增强复合材料中的纤维增强相是具有强结合键的材料或硬质材料,将碳纤维、玻璃纤维等增强相添加到木塑材料中能阻止基体大分子链的运动,增强纤维置于木塑材料内部,木塑材料受力过程中能承担部分外力,木塑材料不易产生裂纹。增强纤维作为主要载体,应具有足够高的强度与模量。对增强纤维进行相应处理,增强润湿性,使增强纤维在基体中缠绕更加紧密,外力能通过相界面顺利传递给纤维相^[17]。常用的增强纤维有玻璃纤维、碳纤维、合成纤维和矿物质纤维等。

3.1 玻璃纤维增强

玻璃纤维具有耐磨性、弹性模量高、抗拉强度高的优良特性。玻璃纤维、木粉木纤维和聚合物基体可形成相对稳定的三维骨架结构,这种稳定结构能阻碍裂缝的出现与扩大。

张娟等^[18]研究表明,当纤维素含量超过一定值时,容易团聚,影响材料性能,最佳质量分数为 3%;复合材料摩擦系数随玻璃纤维含量的增大而增大,最后趋于平缓。Kim 等^[19]制备的核/壳结构木塑材料,短切玻璃纤维增强高密度聚乙烯(HDPE)作为壳层,HDPE 木塑为芯层,壳层厚度与纤维含量对核/壳木塑材料性能影响较大。

3.2 碳纤维增强

碳纤维具有耐摩擦、耐高温、导热、膨胀系数小等特点,碳纤维与树脂、陶瓷、金属等材料复合制备而成的复合材料,具有比重小、比强度高、比模量大和耐疲劳性能好的特点,在航空航天和国防等工业领域应用非常广泛^[20]。

杜凤等^[21]以木粉、HDPE、短切碳纤维和其他助剂为原料,制备了短切碳纤维增强木塑,添加碳纤维的复合材料较未添加碳纤维复合材料力学性能有较大提高,用丙酮去除碳纤维表面的上浆剂后,力学性能有所下降,说明上浆剂能使碳纤维与树脂基体之间结合的更加紧密。

3.3 合成纤维增强

合成纤维与碳纤维的力学性能类似,多数合成纤维能耐腐蚀、强度大、模量高且成本低。Yuan 等^[22]仅用 NaOH 溶液处理芳纶纤维(Kevlar),发现复合材料性能得到极大提高。程然等^[23]用聚酯(PET)纤维增强木塑,当 PET 纤维含量超过 10% 时,纤维容易发生团聚,影响木塑力学性能。

4 其他增强方法

除以上几种常用方法外,也有一些其他方法用于增强 WPC。由于无机纳米粒子具有独特的结构,添加到木塑材料中能充分发挥其特有的纳米效应,增强材料性能^[24]。超/亚临界流体溶解能力强、扩散系数大,亚临界流体挤出技术也被应用到 WPC 的制备中来。植物纤维经过苯甲酰化、酯化、氟化处理也能提高 WPC 的力学强度,此外离子聚合物、表面活性剂通常也用来处理植物纤维^[25]。

5 结语

WPC 的使用能带来极大的经济效益与生态效益,增强 WPC 的性能有利于扩展其使用领域。但是仍存在一些问题,如热处理能耗大、原料碱处理易造成环境污染、工艺复杂、生产效率低等。优化生产工艺、研发更加环保价廉的相容剂、对废弃塑料进行分类可以促进 WPC 的产业化发展。

参考文献

- [1] 张求慧,张晶,刘婧.我国发泡木塑复合材料的研究现状及趋势[J].材料导报,2014,28(3):85-88.
- [2] Markarian Jennifer. Wood-plastic composites: current trends in materials and processing[J].Plastics, Additives and Compounding,2005,7(5):20-26.
- [3] 国家林业局.第八次全国森林资源清查结果[J].林业资源管理,2014(1):1-2.
- [4] 汤桂兰,胡彪,康在龙.废旧塑料回收利用现状及问题[J].再生资源与循环经济,2013,6(1):31-35.
- [5] 曹金星,张玲,张云灿.木塑复合材料界面改性方法研究进展[J].高分子材料科学与工程,2016,32(8):171-176.
- [6] Sreekumar P A,Kuruvilla Joseph,Unnikrishnan G,et al.Surface-modified sisal fiber-reinforced eco-friendly composites: mechanical, thermal, and diffusion studies[J].Polymer Composites,2011,32(1):131-138.
- [7] Luo Shupin,Cao Jinzhen,Wang Xing. Investigation of the interfacial compatibility of PEG and thermally modified wood flour/polypropylene composites using the stress relaxation approach[J].Bioresources,2013,8(2):2064-2073.
- [8] 邓邵平,林姿,黄前辉,等.木粉热处理对木塑复合材料性能的影响[J].森林与环境学报,2016,36(4):488-493.
- [9] Olakanmi E O,Ogunesan E A,Vunain E,et al.Mechanism of fiber/matrix bond and properties of wood polymer composites produced from alkaline treated Daniella oliveri wood flour[J].Polymer Composites,2016,37(9):2657-2672.
- [10] Han Guangping,James Deng,Zhang Shuyin,et al.Effect of steam explosion treatment on characteristics of wheat straw[J].Industrial Crops and Products,2010,31(1):28-33.
- [11] Gu Ruijun,Sain M,Kokta B V.Evaluation of wood composite additives in the mechanical property changes of PE blends[J].Polymer Composites,2015,36(2):287-293.
- [12] Zhang Hongli.Effect of a novel coupling agent, alkyl ketene dimer, on the mechanical properties of wood-plastic composites[J].Materials and Design,2014,59(1):130-134.
- [13] Bengtsson M, Oksman K. The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites[J].Composites Science and Technology,2006,37(5):752-765.
- [14] Marcovich N E, Villar M A. Thermal and mechanical characterization of linear low density polyethylene/wood flour composites[J].Journal of Applied Polymer Science,2003,90(10):2775-2784.
- [15] Matuana L M,Kamdem P,Zhang Jun.Photoaging and stabilization of rigid PVC/wood-fiber composites[J].Journal of Applied Polymer Science,2001,80(11):1943-1950.
- [16] 罗卫华,王正良,袁彩霞,等.反应增容 HDPE 基木塑复合材料及增容机制[J].复合材料学报,2014,31(1):125-132.
- [17] 朱张校,姚可夫.工程材料(第五版)[M].北京:清华大学出版社,2011,1-10.
- [18] 张娟,宁莉萍,杨红军,等.玻璃纤维含量对竹粉/高密度聚乙烯复合材料性能的影响[J].复合材料学报,2016,33(3):477-485.
- [19] Kim B J,Huang Runzhou,Han Jingquan,et al.Mechanical and morphological properties of coextruded wood plastic composites with glass fiber filled shell[J].Polymer Composites,2016,37(3):824-834.
- [20] Deak T, Czigany T. Chemical composition and mechanical properties of basalt and glass fibers: a comparison[J].Textile Research Journal,2009,79(79):645-651.
- [21] 杜凤,王伟宏.碳纤维增强木粉/聚乙烯复合材料的制备及其力学性能[J].南京林业大学学报(自然科学版),2015,39(2):132.
- [22] Yuan Feipin, Ou Rongxian, Xie Yanjun, et al. Reinforcing effects of modified Kevlar fiber on the mechanical properties of wood-flour/polypropylene composites[J].Journal of Forestry Research,2013,24(1):149.
- [23] 程然,王海刚,刘天,等.聚酯纤维增强木粉/HDPE 复合材料的力学及吸水性能[J].新型建筑材料,2014,41(4):79.
- [24] 何霄,袁光明,邓鑫,等.表面改性对纳米 SiO₂ 增强木纤维/PP 复合材料微观结构及性能的影响[J].中国表面工程,2016,29(2):10.
- [25] Charlet K,Saulnier F,Dubois M,et al.Improvement of wood polymer composite mechanical properties by direct fluorination[J].Materials and Design,2015,74:61.
- 收稿日期:2017-02-20
修稿日期:2017-05-02
-
- (上接第 22 页)
- [14] 王婧,赵殊,吴宁,等.胺化改性木质素合成聚氨酯胶粘剂的研究[J].中国胶粘剂,2012,21(1):32-35.
- [15] Liu J,Liu H F,Deng L,et al.Improving aging resistance and mechanical properties of waterborne polyurethanes modified by lignin amines[J].Journal of Applied Polymer Science,2013,130(3):1736-1742.
- [16] Bernardini J, Cinelli P, Anguillesi I, et al. Flexible polyurethane foams green production employing lignin or oxypropylated lignin[J].European Polymer Journal,2015,64:147-156.
- [17] Li H Q,Shao Q,Luo H,et al.Polyurethane foams from alkaline lignin-based polyether polyol[J].Applied Polymer Science,2016,133(14):43261-43267.
- [18] Sandra G F,Lorena U,Tamara C C,et al.Properties of flexible polyurethane foams containing isocyanate functionalized kraft lignin[J].Industrial Crops and Products,2017,100:51-64.
- [19] Camila S C,Fraga T,Pasa V M D.Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols[J].European Polymer Journal,2016,85:53-61.
- 收稿日期:2017-03-12
修稿日期:2018-03-12