



国内外非阻燃聚丙烯基木塑复合材料的研究进展

李 湘*, 徐 娟, 殷 洁, 方松刚

(湖南化工职业技术学院, 株洲 412000)

摘要: 由于聚丙烯(PP)和天然植物纤维的不相容性,木塑复合材料(WPC)的性能不是很理想,研究者对此做了很多工作,包括对天然植物纤维的预处理、添加无机粒子/纤维及相容剂等。对天然植物纤维进行预处理可以破坏纤维网状结构中的氢键,去除覆盖在纤维表面的蜡状物和油,增加纤维表面的粗糙度,提高纤维与聚合物之间的物理连接;添加无机粒子/纤维可以提高 WPC 的热、力学、阻燃等性能;添加相容剂可以增强 WPC 中的界面连接,提高 WPC 的性能。本文在此综述 PP 基 WPC 近 5 年的研究现状,为制备高性价比 PP 基 WPC 提供参考。

关键词: 聚丙烯;天然植物纤维;木塑复合材料;预处理;相容剂

木塑复合材料(WPC)是由热塑性树脂和天然植物纤维以及适当的助剂熔融混合制备的一种复合材料^[1,2]。其中,天然植物纤维一般指含有木质纤维的农、林剩余物,包括麻纤维、竹纤维、木粉、麦秸、玉米秸秆、甘蔗渣、稻壳等,具有来源丰富、价格低廉、可再生、天然环保、加工成本低等特点,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,以 PP 最为常见^[3~5]。

PP 基 WPC 拥有尺寸稳定性好、可加工性强、产品灵活性大及可降解等特点,广泛应用于建筑、汽车、园林及装饰等领域^[6,7]。本文综述了近年来非阻燃 PP 基 WPC 的研究新进展,以其为 PP 基 WPC 的高值化利用提供新的研究思路。

1 天然植物纤维的预处理对 PP 基 WPC 的性能影响

1.1 热处理天然植物纤维

对天然植物纤维进行热处理,可以去除天然植物纤维中所含的易挥发物,改变纤维素的结晶。半纤维素是天然植物纤维的重要组成部分之一,它不仅吸水性强,而且热稳定性差,通过热处理可以降解部分的半纤维素,减少植物纤维的吸水性,提高其热稳定性,增强 WPC 的综合性能。

Aydemir 等^[8]用 180℃ 和 220℃ 处理木粉,再通过双螺杆熔融挤出制备 PP 基 WPC,结果发现:热处理后木粉制备的 WPC 抗菌性比未处理的好,且木粉处理的温度越高,WPC 的抗菌性越好;热处理木粉可以提高 PP 基 WPC 的户外性能。

周吓星等^[9]用 150℃~190℃,处理木粉 60min~240min,结果发现:与未热处理的 WPC 相比,热处理后 WPC 的色差最大值为 7.54,弯曲强度和弯曲模量分别下降 9.79% 和 5.37%,表面润湿性降低,防霉性能增强,防霉被害值由 3.75 降至 2.25,防霉效力为 40%。

1.2 化学处理天然植物纤维

化学处理能够破坏纤维网状结构中的氢键,去除覆盖在纤维表面的蜡状物和油,增加纤维表面的粗糙度,提高纤维与聚合物之间的物理连接。另外用化学处理天然植物纤维能除去纤维中的半纤维素,减

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.02.009

收稿:2020-12-11;修回:2021-04-27;

* 通讯联系人:李湘,男,硕士研究生,工程师,讲师,主要研究领域为改性塑料、废塑料的循环利用以及木塑复合材料。
E-mail:iverson25@126.com.

少天然植物纤维的亲水性,增加其与聚合物之间的相容性,从而增强 WPC 中的界面连接。

焦学键等^[10]把麦秸秆放入不同浓度 NaOH 溶液中,浸泡 10h 后,用蒸馏水多次清洗,将其放入烘箱在 90℃ 恒温烘干,再通过熔融挤出制备 PP 基 WPC,结果发现:用 8% NaOH 溶液处理麦秸秆时,WPC 的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度最大,分别比未处理麦秸秆 WPC 提高了 5%、4%和 28%。

Jiang 等^[11]用碱对木粉进行预处理,制备了 PP 基 WPC,结果发现:用碱预处理的木粉,表面变粗糙,其与 PP 的界面连接性变好;相对未处理的 WPC,预处理后 WPC 的力学性能和耐水性能都提高。

Ma 等^[12]用碱处理和溶胶-凝胶法对木粉进行原位改性,制备了木粉/硅杂化体,再通过熔融共混制备 PP 基 WPC,结果发现:利用木粉/硅杂化体制备的 WPC 的力学性能、热稳定性和抗热氧性能都比直接添加木粉和纳米二氧化硅制备的 WPC 好。

2 添加无机粒子对 PP 基 WPC 的性能影响

无机粒子拥有无毒、尺寸稳定性好、耐高温及比表面积大等特点,常用来作为功能填料制备聚合物基复合材料,提高聚合物的热、力学、阻燃等性能。随着 WPC 的不断发展,用纳米无机粒子来增强 WPC 的研究越来越多,目前已经取得了一定的成果。

Khakifirouz 等^[13]研究了纳米粘土含量对杨木粉和 PP 制成的 WPC 的力学、热性能和形态特性的影响,结果发现:当纳米粘土添加量达到 2%时,WPC 的拉伸强度和模量均提高,而当纳米粘土添加量达到 4%时,拉伸强度和模量均下降;结晶度随木粉含量的增加而降低。

刘鹏刚等^[14]研究了不同填料(硅灰石、滑石粉、碳酸钙和硫酸钡)及其直径对 PP 基 WPC 的增强效果,结果发现:当加入 15%的粒径为 10 μm 的硅灰石和 20%的 POE 时,WPC 的综合力学性能最好,其缺口冲击强度为 17.61kJ/m²、拉伸及弯曲强度分别为 27.65MPa 和 30.28MPa。

郭子豪等^[15]研究了竹炭粉的含量对 PP 基 WPC 的性能影响,结果发现:竹炭粉含量由 10%增加到 50%时,WPC 的拉伸强度由 34.25MPa 降低到 22.36MPa,延伸率由 9.48%降低到 4.10%,弹性模量从 388.10MPa 增加到 461.63MPa;在一定范围内随着竹炭粉含量的增加,WPC 的吸水率增加,电阻率降低,导电性增强。

3 添加无机纤维对 PP 基 WPC 的性能影响

无机纤维复合材料中的纤维相是具有强结合键的材料或硬质材料,将碳纤维、玻璃纤维等添加到 WPC 中能阻止基体大分子链的运动,在 WPC 受力过程中能承担部分外力,因此 WPC 不易产生裂纹。无机纤维作为主要载体,应具有足够高的强度与模量。对纤维进行相应处理,增强润湿性,使无机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。

Guo 等^[16]采用直接注射一步法分别制备了玻璃纤维(GF)和碳纤维(CF)复合 PP 基 WPC,结果发现:添加 GF 后,WPC 的拉伸强度和拉伸模量分别提高了 30%和 26%;添加 CF 后,WPC 的拉伸强度和拉伸模量分别提高了 38%和 78%。

Kaymakci 等^[17]研究了海泡石粘土纳米纤维(SCNs)对 PP 基 WPC 的物理、机械和热性能的影响,结果发现:随着 SCNs 的增加,WPC 的弯曲和拉伸性能均有所提高;通过增加 SCNs 的用量,可以提高 WPC 的残灰量和热稳定性。

Zhang 等^[18]采用特殊的挤出机和模具制备了连续纤维增强 WPC,研究了纤维数量和类型(芳纶纱、碳纤维纱和玻璃纱)对 WPC 力学性能的影响,结果发现:连续纤维的加入使 WPC 的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度分别提高了 47.3%、83.1%和 713.4%;添加玻璃纱增强 WPC 的界面粘结效果最好。

4 添加相容剂对 PP 基 WPC 的性能影响

相容剂是一种两性表面活性剂,主要由两部分组成,一部分是亲水基团,可与天然植物纤维作用,另

一部分是亲油基团,可与聚合物作用,这就在天然植物纤维和聚合物之间架起了一座桥,通过这种桥梁作用可以增强 WPC 中的界面连接,从而提高 WPC 的性能。

Rocha 等^[19]用含有 3%(wt)和 5%(wt)的淀粉水溶液制备了淀粉偶联剂用于 WPC 中,并与马来酸酐接枝 PP(MAPP)进行对比,结果发现:在用原料制备的 WPC 中,淀粉偶联剂对 WPC 的性能提升效果没有 MAPP 好,而在用回收料制备的 WPC 中,淀粉偶联剂对 WPC 的性能提升效果比 MAPP 好。

Yi 等^[20]研究了弹性体-烯烃嵌段共聚物(OBC)接枝马来酸酐(MAH)对 PP 基 WPC 的性能影响,结果发现:OBC-MAH 的加入,增强了 WPC 之间的界面附着力,提高了 WPC 的抗冲击性能、刚度和尺寸稳定性。

吴玲燕等^[21]以硬脂酸接枝超支化聚酯(H20-g-SA)为相容剂,添加到 PP 基 WPC 中,结果发现:加入 H20-g-SA 提高了 WPC 的界面相容性,降低了体系的结晶性能;加入 4%的 H20-g-SA 的 WPC 的冲击强度和熔体流动速率比未加入的分别高出近 1 倍和 2 倍。

5 其它方法对 PP 基 WPC 的性能影响

在聚烯烃基 WPC 的研发过程中,除了对木粉做预处理、添加无机粒子/纤维和相容剂以外,还有其它的一些研究方法,如研究润滑剂、抗氧化剂、分散剂及改变工艺等对 WPC 的性能影响。

Peng 等^[22]以美国颤杨(AE)、美国黑松(LE)和西方红雪松(RE)为原料,制备了 3 种树皮提取物作为天然光稳定剂,应用在 PP 基 WPC 中,并与商业抗氧化剂丁基羟基甲苯(BHT)进行比较,结果发现:所有树皮提取物均能有效地缓解 WPC 的光降解,其中 RE 的效果最好,其与 BHT 相比,具有良好的紫外吸收能力和类似的自由基抑制能力。

Wang 等^[23]研究了季戊四醇四基 3-(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸盐对 PP 基 WPC 多次加工后性能的影响,结果发现:添加了季戊四醇四基 3-(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸盐后,WPC 在经过多次加工后力学性能和热性能的降低程度比未添加的 WPC 小。

张作才等^[24]采用自制丙烯海松酸接枝多乙烯多胺(RA-g-PEPA)超分散剂对 PP 基 WPC 进行改性,研究了 RA-g-PEPA 用量对 WPC 的力学性能、熔体流动速率和热性能的影响,结果发现:当 RA-g-PEPA 用量为 3%时,WPC 的冲击强度最大(16.8kJ/m²),表现出较好的力学和加工流动性能;添加 RA-g-PEPA 后,剑麻纤维与 PP 的界面黏结力增强,WPC 的断裂方式有所改变。

Delviawan 等^[25]把木粉分别置于-45℃下干燥 7 天和 80℃下干燥 24h,再分别对其进行不同时间的球磨,然后用于制备 PP 基 WPC,结果发现:随着球磨时间的增加,木粉粒径减小,但超过 40min,木粉开始团聚;随着粒径的减小,WPC 的力学性能在湿磨时间达到 30min 后有所提高,之后略有下降;在冷冻干燥条件下,湿磨时间为 30min 时,WPC 的力学性能最好。

6 结语

表 1 是不同方法对 PP 基 WPC 性能影响的原理,可以给相关科研工作者作为参考,只是单从配方考虑难以制备高性价比的 WPC,因此可以从整体工艺上做一些研究工作,这也是制备高性价比 WPC 的一个研究方向。

表 1 不同方法对 PP 基 WPC 性能影响的原理

Table 1 The principle of the influence of different methods on PP based WPC performance			
方法		原理	性能影响
对天然植物纤维进行预处理	热处理	去除易挥发物;降解部分半纤维素	提高热稳定性、抗菌性
	化学处理	去除蜡状物和油;破坏纤维网状结构中的氢键	提高抗氧化性、耐水性和力学性能
	添加无机粒子	无机粒子无毒、尺寸稳定性好、耐高温及比表面积大	提高热、力学、导电性能;降低吸水性
	添加无机纤维	无机纤维有强结合键和高硬度	提高热性能、力学性能、尺寸稳定性和刚性
	添加相容剂	相容剂的亲水基团,可与天然植物纤维作用,亲油基团,可与聚合物作用	提高韧性、刚度和尺寸稳定性;降低吸水性

参考文献：

[1] Zhao Z H, Zhang Q F, Wang J K. Polym Compos, 2020, 41(7):2616~2624.

[2] 谭林朋,袁光明,牟明明. 化工新型材料, 2018, 46(6):23~26.

[3] Paula C T B, Rebelo R C, Coelho J. Eur J Wood Wood Prod, 2019, 77(6):1095~1106.

[4] 陈娟,苗青青,王建荣,潘华. 济南大学学报(自然科学版), 2020, 34(1):47~51.

[5] 刘点,郭勇,李大纲,陈玉霞,刘盛全,李伟. 工程塑料应用, 2018, 46(9):137~141.

[6] Jiang J, Mei C T, Pan M Z, Lu F. Polym Compos, 2019, 40(9): 3601~3610.

[7] Younesi K H, Farsi M, Rezazadeh Z. Compos Part B-Eng, 2013, 44(1): 750~755.

[8] Aydemir D, Alsan M, Can A, Altuntas E, Sivrikaya H. Drvna Ind, 2019,70(3):279~285.

[9] 周吓星,苏国基,陈礼辉. 农业工程学报, 2017, 33(24):308~314.

[10] 焦学健,李丽君,董抒华,魏春城. 工程塑料应用, 2017, 45(12):25~28,38.

[11] Jiang X Y, Wang J K, Wu G H. J Thermoplast Compos, 2019, 32(5):577~592.

[12] Ma Y B, He H, Huang B, Jing H S, Zhao Z J. Polym Compos, 2020,41(2):573~584.

[13] Khakifirouz A, Samariha A, Karbaschi A,Benakachi M A, Beigloo J G. Bioresources, 2019, 14(4):8267~8277.

[14] 刘鹏刚,李晓东,吴荣兴,黄丽莉. 工程塑料应用, 2018, 46(4):32~36.

[15] 郭子豪,张雨,李文珠,赵磊,张文标. 功能材料, 2019, 50(7):7210~7215.

[16] Guo G J, Kethineni C. Int J Adv Manuf Tech, 2020, 106(1/2): 201~209.

[17] Kaymakci A. J Thermoplast Compos, 2020, DOI: 10.1177/0892705720939171.

[18] Zhang J F, Li Y, Xing D, Wang Q W, Wang H G. Constr Build Mater, 2019, 228:116718~116726.

[19] Rocha D B, Rosa D D. Compos Part B-Eng, 2019, 172:1~8.

[20] Yi S M, Xu S H, Li Y, Gan W T, Yi X, Liu W Y, Wang Q W, Wang H G, Ou R X. Mater Design, 2019, 181:107918.

[21] 吴玲燕,陆绍荣,李裕祺,杨瑾. 塑料工业, 2016, 44(1):101~104.

[22] Peng Y, Yan N, Cao J Z. Fiber Polym, 2020, 219(7):1488~1497.

[23] Wang H G, Zhang J F, Fu H T, Wang W H, Wang Q W. J Forestry Res, 2020, 31(4): 1435~1443.

[24] 张作才,夏江奇,李裕琪,陆绍荣,卢李勤. 塑料科技, 2019, 47(7):111~115.

[25] Delvlawan A, Kojima Y, Kobori H, Suzuki S, Aoki K, Ogoe S. J Wood Sci, 2019, 65(2):139~150.

Research Progress of Non-flame Retardant Polypropylene Base
Wood-plastic Composite

LI Xiang*, XU Juan, YIN Jie, FANG Song-gang

(Hunan Chemical Vocational Technology College, Zhuzhou 412000,China)

Abstract:Due to the incompatibility between PP and natural plant fibers, the performance of WPC is not very ideal, which has become a hot research object in recent years, including the pretreatment of natural plant fibers, the addition of inorganic particles/fibers and the addition of compatiblers. Pretreatment of natural plant fibers can break the hydrogen bonds in the fiber network structure, remove the wax and oil covering the surface of fibers, increase the surface roughness of fibers, and improve the physical connection between fiber and polymer; adding inorganic particles/fibers can improve the thermal, mechanical and flame retardant properties of WPC; the addition of compatibilizer can enhance the interface connection in WPC and improve the performance of WPC. The research status of polypropylene base WPC in recent five years is reviewed, providing reference for the preparation of cost-effective polypropylene base WPC.

Key words:Polypropylene base; Natural plant fiber; Wood plastic composites; Pretreatment; Compatiliizers