

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480019962.6

[51] Int. Cl.

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100441623C

[22] 申请日 2004.7.6

[21] 申请号 200480019962.6

[30] 优先权

[32] 2003.7.11 [33] US [31] 10/617,185

[86] 国际申请 PCT/CA2004/000984 2004.7.6

[87] 国际公布 WO2005/005531 英 2005.1.20

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.11

[73] 专利权人 加拿大国家研究院

地址 加拿大安大略省

[72] 发明人 明谭·东列 佛罗伦斯·贝汉萨拉林
约翰那·迪诺特

[56] 参考文献

US6066278A 2000.5.23

EP1026197A1 2000.8.9

审查员 宋 泳

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 王燕秋

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

填入纤维素的热塑性复合材料

[57] 摘要

本发明涉及一种热塑性复合材料，其包含：聚烯烃；纤维素填料；酸值大于 35mgKOH/g 的羧酸及/或羧酸酐接枝聚烯烃；存在量为 8-20wt% 的基本反应填料，所述基本反应填料包含下述四种金属氧化物中的一种或其任意混合物：MgO、Al₂O₃、BaO 和 ZnO；所述 8-20wt% 是以复合材料重量为基础的。此复合材料可使用在结构及非结构应用并表现出改善的机械性质、热性质及/或抗生物降解作用。

1、一种填入纤维素的热塑性复合材料，其包含：

(a)聚烯烃；

(b)纤维素填料；

(c)酸值大于 35mgKOH/g 的羧酸及 / 或羧酸酐接枝聚烯烃；

(d)存在量为 8-20wt%的基本反应填料，所述基本反应填料为下述四种金属氧化物中的一种或其任意混合物：MgO、Al₂O₃、BaO 和 ZnO；所述 8-20wt%是以复合材料重量为基础的。

2、根据权利要求 1 所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中接枝聚烯烃的酸值大于 40mgKOH/g。

3、根据权利要求 1 所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中接枝聚烯烃的酸值为 40-50mgKOH/g。

4、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中接枝聚烯烃的分子量小于 50,000g/mol。

5、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中接枝聚烯烃的分子量小于 20,000g/mol。

6、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中接枝聚烯烃的分子量为 1000-10,000g/mol。

7、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中接枝聚烯烃的存在量为复合材料重量的 5wt%。

8、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中接枝聚烯烃的存在量为复合材料重量的 1-3wt%。

9、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中羧酸及 / 或羧酸酐接枝聚烯烃为顺丁烯二酐接枝聚丙烯。

10、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中聚烯烃的存在量为复合材料重量的 20-90wt%。

11、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中聚烯烃为聚丙烯或聚乙烯。

12、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中聚烯烃为高密度聚乙烯。

13、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其

中纤维素填料的存在量为复合材料重量的 30-80wt%。

14、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中纤维素填料为纤维状的。

15、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中纤维素填料为木屑。

16、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中纤维素填料为来自农产来源的纤维素填料。

17、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，进一步包含第二强化剂、润滑剂、耐冲击改质剂和填料，所述第二强化剂为玻璃纤维、玻璃纤维 / 聚烯烃复合物、纳米碳管、纳米碳须、层状黏土和金属氧化物纳米管，所述润滑剂为硬脂酸、聚四氟乙烯和硫化钼，所述耐冲击改质剂为乙丙橡胶，所述填料为碳酸钙、滑石和碳黑。

18、根据权利要求 1 至 3 项中任一项所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中纤维素填料的相对湿度在与基本反应填料反应前小于 2%。

19、一种填入纤维素热塑性复合材料，其包含：

(a)聚丙烯；

(b)纤维素填料；

(c)酸值大于 35mgKOH/g 的顺丁烯二酐接枝聚丙烯；

(d) 存在量为 8-20wt%的基本反应填料，所述基本反应填料为下述四种金属氧化物中的一种或其任意混合物：MgO、Al₂O₃、BaO 和 ZnO；所述 8-20wt%是以复合材料重量为基础的。

20、根据权利要求 19 所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中顺丁烯二酐接枝聚丙烯的分子量小于 20,000g/mol。

21、根据权利要求 19 所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中顺丁烯二酐聚丙烯的存在量为复合材料重量的 1-3wt%。

22、根据权利要求 19 所述填入纤维素的热塑性复合材料，进一步包含玻璃纤维。

23、根据权利要求 19 所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中纤维素填料为来自农产来源的纤维素填料。

24、根据权利要求 19 所述填入纤维素的热塑性复合材料，其中纤维素填料的相对湿度在与基本反应填料反应前小于 2%。

填入纤维素的热塑性复合材料

技术领域

本发明关于一种使用在结构及非结构应用的填入纤维素的热塑性复合材料。

背景技术

包含纤维素填料及颗粒烯烃系热塑性材料混合物的复合材料由压缩成型、旋转成型、挤压成型或射出成型法成型，这种复合性材料产物被广泛地用在各种结构应用上，如：部件、镶板、梁、板、薄板。这些复合材料的机械性质如挠曲性质、张力性质及冲击强度对其在结构应用中的使用是重要的参考指数，因此需要在技术中持续改进这种复合物的机械性质，及其使用温度、防火性及抗生物性。

美国专利第 6,066,278 号揭示一种由木材纤维素填料及一种烯烃系塑料组成的复合材料，其具有由顺丁烯二酐（maleic anhydride）改得的丙烯及精密计算计量的氧化钙（CaO）组成的刚性改良剂，因此木材纤维素填料的水份含量最后变成 2-5 重量百分比。因湿度根据位置改变，因而此专利揭示的方法很难实现，因为并不是总能轻易测定木材的正确湿度，另外此专利还要使用 CaO，需要表面处理 CaO。

发明内容

针对上述问题，本发明的目的在于提供一种填入纤维素的热塑性复合材料，其可增强热变形温度（heat deflection temperature）、防火性及 / 或抗生物降解作用（如昆虫、蛀虫、白蚁等），且可较不依赖纤维素填料中的湿度。

本发明的另一目的在于提供一种包含填入纤维素的热塑性复合材料的制品。

本发明的再一目的在于提供一种填入纤维素的热塑性复合材料的方法，本方法包含：混合（blending）聚烯烃、纤维素填料、酸值大于 15mgKOH/g 的羧酸及 / 或羧酸酐接枝聚烯烃、及以复合材料重量为基础 5-25wt% 的基本反应填料以形成混合物；并，塑型该混合物。

为达到上述目的，本发明所提供的一种填入纤维素的热塑性复合材料，包含：聚烯烃、纤维素填料、酸值大于 15mgKOH/g 的羧酸（carboxylic acid）及 / 羧酸酐（carboxylic acid anhydride）接枝聚烯烃、及存在量为 5-25wt%（以复合材料重量为基础）的基本反应填料。

采用上述技术方案，在本发明的纤维素填入热塑性复合材料中约 5-25wt% 的

基本反应填料与酸值大于 15mgKOH/g 的羧酸及 / 或羧酸酐接枝聚烯烃的组合与习用技术的纤维素填入热塑性复合材料相较, 例如美国专利号 6,066,278 所述的复合材料, 能使复合材料增加效能。本发明的复合材料亦导致增加热变形温度 (heat deflection temperature)、抗火性及 / 或抗生物降解作用 (如昆虫、蛀虫、白蚁等)。此外, 更发现可使用在本发明复合材料的基本反应填料的量较不依赖纤维素填料中的湿度, 不像美国专利号 6,066,278 中揭示的习用复合材料。另外, 本发明的复合材料显示了较先前技术改善的挠曲、强度及 / 或冲击性质。又, 本发明的复合材料中比先前技术的复合材料可使用更多种的基本反应填料。又, 基本反应填料在使用前不需表面处理。

具体实施方式

本发明说明书及权利要求书中所用的单数形态也包含复数概念, 除非文中有明确指出。

范围可表达为像是自「约」、「大概」某一特定值及 / 或至「约」、「大概」另一特定值。当这样表达一范围时, 另一实施包含自该某一特定值及 / 或至该另一特定值。同样的, 当通过使用先行词「约」来依概略值表达数值时, 可理解为该特定数值形成另一实施。

本发明所提供的填入纤维素的热塑性复合材料包含聚烯烃 (polyolefin)。聚烯烃可以为单一聚烯烃或者两个或两个以上的聚烯烃的混合物。聚烯烃也可与他种热塑性塑料及弹性体混合, 聚烯烃是作为复合材料 (在其中其它的成分被分散) 的母体结合物 (matrix binder)。聚烯烃包括如聚乙烯 (polyethylenes) (如: LDPE、HDPE、LLDPE、UHMWPE、XLPE、具另种单体的乙烯共聚物 (如乙烯-丙烯共聚物))、聚丙烯 (polypropylene)、聚丁烯 (polybutylene)、聚甲基戊烯 (polymethylpentene) 或其中的混合物, 特别是聚丙烯及高密度聚乙烯 (high density polyethylene, HDPE)。值得注意的是, 本发明还可使用再生聚烯烃。聚烯烃成份在复合材料中可以为依任何适当的存在量。例如, 聚烯烃的存在量可以约 20-90%、30-70% 或 40-60% (全部皆以复合物重量为基础的重量百分比), 要有足够的聚烯烃存在量来作为复合材料其它成分的有效母体结合物。

本发明所提供的热塑性复合材料包含一纤维素填料, 纤维素填料作为复合材料中的强化材料。纤维素填料可取自任何合适的纤维素。举例来说, 一些合适的纤维素来源包含: 木材来源 (如: 纸浆、木屑, 像是取自软木和 / 或硬木的锯屑、刨花等)、农产来源 (如水果、谷类作物、蔬菜、大麻纤维、草、稻秆) 及再生纸、硬纸板等, 特别需要注意纤维素性纤维。纤维素填料视复合材料的最终用途及复

合材料所需性质而定可以是任何适当的粒径分布。纤维素填料可以单独或与其它不同的纤维素来源混合使用。纤维素填料平均粒径为约 0.1-20mm，特别是约 0.1-5mm 的粒径更为适宜。当纤维素填料为纤维状时，平均粒径与纤维的平均长度有关。纤维素填料可按任何适当强化量存在于复合材料中。例如，纤维素填料的存在量可占约 30-80%、30-60%或 35-50%（全部都以复合物重量为基础的重量百分比）。

本发明的热塑性复合材料包含一酸值大于约 15mgKOH/g 的羧酸及 / 或羧酸酐接枝聚烯烃。羧酸及 / 或羧酸酐接枝聚烯烃被认为是做偶联剂（coupling agent）来改善非极性疏水聚烯烃成分及亲水纤维素填料成分之间的交互作用，以便由此改善复合材料的效能。

接枝聚烯烃的聚烯烃部分可与前述复合材料的聚烯烃母体成分一样为任何合适的聚烯烃，且接枝聚烯烃的聚烯烃一般尽量选用可与复合材料的聚烯烃母体成分兼容的。例如，当接枝聚烯烃中使用的聚烯烃与聚烯烃母体成分相同时，可达到极佳的兼容性。

在接枝聚烯烃中可使用任何合适的羧酸及/或羧酸酐，例如，羧酸可包含丙烯酸（acrylic acid）、顺丁烯二酸（maleic acid）、四氢邻苯二甲酸（tetrahydrophthalic acid）、富马酸（fumaric acid）、衣康酸（itaconic acid）、纳迪克酸（nadic acid）及甲基纳迪克酸（methylnadic acid），酸酐可包含顺丁烯二酐、四氢邻苯二甲酸酐（tetrahydrophthalic anhydride）、衣康酐（itaconic anhydride）、纳迪克酐（nadic anhydride）及甲基纳迪克酐（methylnadic anhydride），特别是顺丁烯二酐最佳。

如上文所指出的，接枝聚烯烃酸值大于约 15mgKOH/g，特别是大于约 30mgKOH/g 或约 40mgKOH/g 的接枝聚烯烃酸值，又以约 40-50mgKOH/g 为最佳。接枝聚烯烃优选为分子量（Mn）小于约 50,000g/mol，特别是分子量小于约 20,000g/mol，或约 1000-10,000g/mol。本发明中使用的接枝聚烯烃具有低分子量与高羧酸及 / 或羧酸酐接枝量，其被视为改善接枝聚烯烃进入纤维素填料表面及毛细孔的渗透力进而改善聚烯烃母体及纤维素填料之间的交互作用。可以使用单一型态接枝聚烯烃或者两个或两个以上型态接枝聚烯烃的混合物。其它偶联剂也可与接枝聚烯烃一同使用。

接枝聚烯烃在复合材料中的存在量为任何适当的量，以改善在聚烯烃母体及纤维素填料之间的交互作用。例如，接枝聚烯烃的存在量可以多达约 5%（按复合物重量为基础的重量百分比），特别是约 0.5-4 或 1-3 重量百分比。

本发明的热塑性复合材料包含存在量为 5-25%（以复合物重量为基础）的基

本反应填料。基本反应填料可单独使用或与其它型式的反应或非反应填料混合使用，可一起使用一种型式以上的基本反应填料。在复合材料中可使用任何合适的基本反应填料。例如，一些合适的基本反应填料为 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 BaO 、 ZnO 或其混合物。基本反应填料被认为与接枝聚烯烃的酸部份及纤维素填料的酸性成分反应，以改善复合材料的所有性质而不减损冲击强度。另外，基本反应填料被认为可减少纤维素填料中的湿度以使复合材料的降解最小。与现有技术不同，不必为了在本发明复合材料的组成中使用基本反应填料而对基本反应填料做表面处理。如上述指出，基本反应材料在复合材料中的存在量约 5-25 重量百分比，特别是约 8-20 重量百分比。

本发明热塑性复合材料可进一步包含另外的添加物。添加物可包含第二强化剂 (secondary reinforcement, 如: 玻璃纤维、玻璃纤维 / 聚烯烃复合物、纳米碳管 (carbon nanotubes)、纳米碳须 (carbon whiskers)、层状黏土、金属氧化物纳米管等)、润滑剂 (如硬脂酸 (stearic acid)、聚四氟乙烯 (PTFE)、硫化钼 (molybdenum disulphide) 等)、耐冲击改质剂 (impact modifier, 如乙丙橡胶 (EPR))、填料 (如碳酸钙、滑石、碳黑等)、色素、颜料、抗氧化剂、安定剂、阻燃剂、助再加热剂、结晶辅助剂、乙醛减少化合物 (acetaldehyde reducing compounds)、助回收排气剂 (recycling release aids)、氧清除剂、增塑剂、柔韧剂、成核剂、发泡剂、脱模剂等此类物质或其中组合。

特别要注意第二强化材料，特别是合成强化材料，因为它们改进了机械性质，尤其是强度及抗冲击性，可因使用目的需要而使用任何适量的添加剂。第二强化剂典型被加入多至约 20 重量百分比的量，润滑油典型被加入多至约 4 重量百分比的量，耐冲击改质典型被加入多至约 10 重量百分比的量，填料典型被加入多至 20 重量百分比的量。

本发明的热塑性复合材料可由任何合适的习知混练及成型技术生产。这种技术的讨论可在下列参考资料中找到: C. Rauwendaal 的聚合物混合 (Polymer Mixing, Carl Hanser Verlag, 1998); I. Manas-Zloczower 及 Z. Tadmor 的聚合物的混合及混练 (Mixing and Compounding of Polymers, Carl Hanser Verlag, 1994); 以及 Jean-Michel Charrier 的弹性体及复合材料 (Polymeric Materials Processing: Plastics, Elastomers and Composites, Carl Hanser Verlag, 1991), 这些揭露在此合并参考其整体。这类技术已为有本项技艺者所熟知，因而不需详细阐述。下列概述为一些适合形成热塑性复合材料技术的例子。

在挤压 / 射出成型中，热塑性复合材料的成分在升高的温度下经由双螺杆挤

压机被干式混合(dry-blended)并挤压出以混练成分。挤压混合物在升高温度下由射出成型机注入将复合材料成型为所需物件的模型内。

在干式混合射出中，热塑性复合材料的成分被干混并直接馈入射出机中，射出机在升高的温度下将干式混合料注入要成型为所需物件的模型内。

在压缩成型中，热塑性复合材料的成分被干混并直接馈入成型机中，并在压力下升高的温度中成型以形成所需物件。

本发明的热塑性复合材料可使用于多方面的应用中，特别是结构应用。例如热塑性复合材料的部件、板、镶板、中空外形、木料及薄板可在建筑业中作为房屋、办公室建筑等建筑材料使用，在自动化工业中作为汽车部件特别是内部部件来使用。

实施例

材料：

表 1A 提供关于材料本质及来源的资料。表 1B 提供细云杉锯屑、云杉锯屑及枞木锯屑的尺寸分布。MAgPP 是指顺丁烯二酐接枝聚丙烯 (maleic anhydride grafted polypropylene)，CF 是指纤维素填料。

混练 / 制程：

纤维素填入热塑性复合物由挤压射出、干混射出或压缩技术备妥。对于干混射出及压缩技术，聚烯烃及接枝聚烯烃的混合物可在与其它成分干混前挤压制成。

对挤压射出，是在双螺杆挤机「Extrusion Spec W&P 30mm, L/D=40; 速度=150-175rpm; Tmax=185℃」中执行，而射出是在 T=200℃下使用 BOY™30A 射出机执行。在典型挤压 / 射出制程中，纤维素填料（如云杉锯屑）、基本反应填料（如 CaO）、聚丙烯、顺丁烯二酐接枝聚丙烯及任何其它所需的强化材料或填料在经由双螺杆挤压机挤压前首先被干混在一起，之后挤压型材由射出机注入模型中。

表1A

名称	描述	来源	注释
聚烯烃 (PO) :			
PP	重磨的或再生聚丙烯	Novoplas (加拿大魁北克)	射出级; MI=5 g/min
PP1	再生聚丙烯	Novoplas (加拿大魁北克)	射出级; MI=8 g/min
HDPE	再生的高密度聚乙烯	Novoplas (加拿大魁北克)	挤出级; MI=0.2 g/min
PP 6100 SM	原生聚丙烯	Montel	射出级; MI=1.2 g/min
PP HMI	原生均聚聚丙烯 (homopolypropylene)	BASEL	射出级; MI=35 g/min
纤维填料 (CF) :			
CF1	细云杉锯屑	JER EnvironTech	相对湿度<2%; 平均粒径0.5 mm
CF2	云杉锯屑	JER EnvironTech	相对湿度<2%; 平均粒径0.62 mm
CF3	挪威云杉 (spruce-fir) 锯屑	JER EnvironTech	相对湿度<2%; 平均粒径0.41 mm
CF4	云杉超细纤维 (macro fiber)	JER EnvironTech	相对湿度<2%; 长度在~10 mm
CF5	枞木刨花	JER EnvironTech	相对湿度<2%; 长度在~ 5 mm
CF6	云杉锯屑及纤维及刨花	JER EnvironTech	相对湿度<2%
CF7	云杉纤维	JER EnvironTech	相对湿度<2%; 长度~0.5 mm
CF8	香蕉纤维	JER EnvironTech	菲律宾香蕉
CF9	云杉锯屑	JER EnvironTech	相对湿度<2%
CF10	CF9的湿云杉锯屑	JER EnvironTech	相对湿度19%

表 1A (续)

接枝聚烯烃:			
Epolene-43 (E43)	顺丁烯二酐 (MA) 接枝聚丙烯	Eastman Chemicals	AN=45; Mn=9,100; ~3.81 wt%的MA
Epolene-3015 (E3015)	顺丁烯二酐 (MA) 接枝聚丙烯	Eastman Chemicals	AN=15; Mn=47,000; ~1.31 wt%的MA
Epolene-3003 (E3003)	顺丁烯二酐 (MA) 接枝聚丙烯	Eastman Chemicals	AN=8; Mn=52,000; ~0.71 wt%的MA
基本反应填料:			
CaO(1)	氧化钙	Labaratoire Mat	纯度98%
CaO(2)	氧化钙	The C.P. Hall Company	最高92%CaO
Al ₂ O ₃	氧化铝	Malakoff Industries	大小为~0.4-0.5 μm
其它添加物:			
GF/PP	长玻璃纤维-PP pellet (10 mm长)	BayComp	50 wt%玻璃纤维; 第二强化剂
CaCO ₃	碳酸钙	Genstar	Camel cal; 填料
SA	硬脂酸	JT Baker Inc.	润滑剂
EPR	乙丙橡胶 (ethylene-propylene rubber)	DSM Sarlink 4190	耐冲击改质

表 1B

型式	平均粒径 (mm)					
	0.15	0.25	0.4	0.7	1.1	1.9
细云杉锯屑	7%	25%	26%	33%	9%	0%
云杉锯屑	6%	9%	27%	42%	16%	0%
挪威云杉锯屑	6%	3%	12%	23%	38%	18%

对干混射出, 是在 T=200℃ 下使用 BOY™30A 射出机执行射出。在典型干混射出制程中, 纤维素填料 (如云杉锯屑)、基本反应填料 (如 CaO)、聚丙烯、顺丁烯二酐接枝聚丙烯及任何其它所需的强化材料或填料在被射出机注入模型中之前先被干混在一起。

对压缩成型是在 T=200℃、P=100psi、t=5 分钟使用 Wabasch™机器执行, 之

后再利用空气 6 分钟及水 10 分钟冷却至室温。在典型压缩成型制程中，纤维素填料（如云杉锯屑）、基本反应填料（如 CaO）、聚丙烯、顺丁烯二酐接枝聚丙烯及任何其它所需的强化材料或填料在压缩成型之前先被干混在一起。

特性描述：

张力性质（ASTM D638）是使用狗骨头型 I 测试（dog bone type I test）依测试速度 5mm/min 测量。

挠曲性质（ASTM D790）是使用长度 12.5mm、测试速度 1.3mm/min 及跨度 48mmh 的弯曲测试测量。

抗冲击性（ASTM D256）是使用无缺口 IZOD 冲击测试测量。

样本是在水中控制 1 至 7 天間不等的期间之前及之后于环境温度下测试。

复合材料的微结构观察是使用 JEOL JSM-6100™扫描式电子显微镜（SEM）。纤维素填料及聚烯烃母体间的分布观察是使用 Leitz Dialux™光学极化显微镜（OM），而其交界是使用扫描式电子显微镜（SEM）。

用 AccuPyc™ 1330 比重杯做密度测量。吸水力是采用将样本浸于水中 1 至 4 天后测量增加或失去的重量来测定。基本反应填料及接枝聚烯烃间的交互作用是在室温（~25℃）下用 Nicolet Magna™ 860 Fourier 转换仪器以分辨率 4cm⁻¹ 进行透射红外光谱学（transmission infrared spectroscopy）研究。

复合材料高温时的机械性质通过动力机械热分析（dynamical mechanical thermal analysis (DMTA)）使用 Rheometric 科学仪器测定，样本被限制在-50 至 120℃、频率 1Hz 的扭力模式（torsion mode）下。

复合材料的热稳定性由 Scientific & Industrial 设备的 Setaram™ TG 96 15 热分析系统评估。样本在氩下以 10℃/min 的加热率从 25℃加热至 500℃。

对评估阻燃性，水平放置样本且样本的一边刚好正确地在丁烷气体喷体上，距样本较低那面的距离为自喷嘴头 20mm。样本在环境大气下自一头燃烧且在每段时间间隔决定其燃烧长度。

结果：

由表 2 提供的各种复合材料的研究说明，给定的量是依以复合材料重量为基础的重量百分比，字母 C 开头的实例编号为比较例。

表2

实例	纤维素填料	聚烯烃	接枝聚烯烃	基本反应填料	其它添加物
C1	40% CF1	58% PP	2% E43		
2	40% CF1	53% PP	2% E43	5% CaO	
3	40% CF1	48% PP	2% E43	10% CaO	
C4	40% CF1	53% PP	2% E43		5% EPR
C5	40% CF1	48% PP	2% E43		10% EPR
C6	40% CF1	53% PP	2% E43		5% CaCO ₃
7	40% CF3	53% PP	2% E43	5% Al ₂ O ₃	
8	40% CF3	48% PP	2% E43	10% Al ₂ O ₃	
9	40% CF3	48% PP	2% E43	5% CaO	
10	40% CF3	43% PP	2% E43	10% CaO	
C11	40% CF3	58% PP	2% E3015		
C12	40% CF3	53% PP	2% E3015	5% CaO	
C13	40% CF3	48% PP	2% E3015	10% CaO	
C14	40% CF1	58% PP	2% E3003		
C15	40% CF1	43% PP	2% E3003	10% CaO	5% EPR
16	40% CF9	58% PP1	2% E43		
17	40% CF9	48% PP1	2% E43	10% CaO	
18	40% CF9	48% PP1	2% E43	5% CaO	5% GF/PP
C19	30% CF8	68% PP 6100 SM	2% E43		
20	40% CF9	48% PP 6100 SM	2% E43	10% CaO	
C21	40% CF9	48% PP HMI	2% E43		
22	40% CF9	48% PP HMI	2% E43	10% CaO	
23	40% CF10	48% PP HMI	2% E43	10% CaO	

表3表示每一复合材料特征的不同参数的结果。

表3

实 例	张力性质			挠曲性质			冲击
	杨氏模量(MPa)	压力(MPa)	断裂伸长率(%)	弹性模量(MPa)	压力(MPa)	应变(%)	抗冲击性(kJ/m ²)
C1	4180	34	2.2	2036	50	4.8	8.9
2	5100	34	1.9	2420	52.1	4.1	9.8
3	5511	37.8	1.7	4243	68.3	2.7	10.6
C4	4297	30.5	2.6	1921	46.5	5	10.2
C5	3662	28.5	3.3	1834	44.5	5.4	11.2
C6	4654	35.2	2.1	2368	54.5	4.3	10.1
7	4275	33.2	3.4	3460	58.1	3.2	11.2
8	4220	33.3	3.6	3397	57.9	3.2	11.1
9	4933	35.6	3.1	3914	61.2	2.8	10.2
10	5157	35.6	2.6	4252	62.5	2.6	10.4
C11	3476	35.2	7.7	2482	62	5.4	15.67
C12	4164	33.9	4.1	3210	59.3	3.6	13.0
C13	4611	32.7	2.6	3752	58.1	2.9	10.1
C14	3591	30.4	4.2	2664	57.7	4.4	11.03
C15	4027	27.8	2.8	2967	51.4	3.4	8.85
16	3288	24.1	3.5	2580	44.3	3.5	7.6
17	4305	28.8	2.2	3432	52.0	2.7	4.5
18	4361	30.6	2.8	3657	54.3	2.9	10.0
C19	3372	23.9	3.7	2202	41.7	6.1	
20	4627	34.2	2.3	3806	61.6	2.7	5.9
C21	2619	24.9	3.0	2021	45.9		
22	2923	25.2	2.3	2635	45.4		
23	2903	23.5	3.1	2161	43.1		

参见表 2 及表 3, 比较实例 C1 与实例 2 及实例 3, 本发明所提供的热塑性复合材料(实例 2 及实例 3)与类似的复合材料(实例 C1)相比较, 明显具有改善的机械性质, 比较例不具有基本反应填料(如 CaO)。再者, 本发明复合材料提供的改良水平与美国专利 6,066,278 号报告的结果相比更为优良。

比较实例 2 及 3 与比较例 C4、C5 及 C6, 也证明使用基本反应填料(如 CaO) 在张力及挠曲性质上与在相似复合材料中使用耐冲击改质(如 EPR)或单纯的填料(如碳酸钙)相较, 提供了明显的改善。

如实例 7 及实例 8 所证实, 使用 Al_2O_3 做为基本反应填料在复合材料的挠曲性质及抗冲击性上提供明显的改善。虽然挠曲性质及抗冲击性的改善水平不较 CaO 高, Al_2O_3 的使用在断裂伸长率上提供了较 CaO 更多的改善。因此使用 CaO 或者 Al_2O_3 将视复合材料所处的特定应用而定。

使用不同的纤维素填料及再生聚丙烯已取得类似结果, 例如实例 3、9、C13、C15、17 及 19 所证。

参考实例 9 及 10, 证明 CaO 的量自 5wt% 增加到 10wt% 结果在机械性质并无减少(除了张力断裂伸张率外)反而导致机械性质大大的改善。另外, 即使 CaO 的量为 15wt%, 也没有减少这样的机械性质。这与美国专利第 6,066,278 号的教导相反, 其教导 CaO 的量需要仔细控制并保持在少量, 否则会减少复合材料的机械性质。

比较例 C11、C12 及 C13, 说明当 CaO 为 15wt% 时, 包含 E3015 (酸值 $<35\text{mgKOH/g}$) 的复合材料中 CaO 的存在提供对机械性质明显的改善, 但当 CaO 的量减少超过 5wt%, 改善变得微不足道。这说明了复合材料中的基本反应填料的量与接枝聚烯烃的酸值间的平衡为改善纤维素填入热塑性复合材料的机械性质方面一个重要的指标。

基本反应填料的量与接枝聚烯烃的酸值间平衡的重要进一步以使用 E3003 的实例 C14 及 C15 说明。E3003 的平均酸值较 E3015 小。当添加 CaO 模量有较小改善时, 则在复合材料中所有层级的 CaO 皆有明显减少的强度及抗冲击性。

实例 17 说明根据本发明类似的机械性质改善可使用其它型式的再生聚丙烯取得。另外, 实例 18 说明添加玻璃纤维可进一步增加机械性质, 尤其是强度及抗冲击性。

使用的聚丙烯型式的影响也被考虑到。原生聚丙烯与再生聚丙烯相较而有较高的机械性质, 如实例 17 及 20 的说明。

对具极高的熔融指数及低效能的原生 PP, 当使用 CaO 时也可得到类似的机械

性质改善（实例 C21 与实例 22 相较）。实例 23 具有与实例 22 相同型式的成分及剂型，除了实例 22 是使用干燥木材制成（相对湿度<2%）而实例 23 是使用湿木材（相对湿度约 19%）。如表 3 所指出，实例 23 的机械性质与实例 22 相比较差。因此，本发明的复合材料比习用的复合材料更不依赖纤维素填料的湿度，而纤维素填料中极多量的湿度可能导致些许减少复合材料的机械性质。

表 4 说明本发明的复合材料亦改善高温下的机械性质，允许复合材料有较高的使用温度。

表4

实例		-20°C	0°C	20°C	50°C	100°C
22	G' (Pa)	2.65e+09	1.88e+09	1.42e+09	8.34e+08	3.36e+08
	G'' (Pa)	9.40e+07	1.03e+08	5.94e+07	5.70e+07	2.76e+07
23	G' (Pa)	2.18e+09	1.45e+09	1.05e+09	6.12e+08	2.59e+08
	G'' (Pa)	8.25e+07	9.41e+07	5.23e+07	4.42e+07	1.94e+07

表 5 说明本发明的复合材料更抗热分解，如同本发明的重量损失 10wt%(T_{10%}) 及 20wt% (T_{20%}) 是于较高的温度下以及如 TGA 所测量在 500°C 下的重量损失所反映的。

表5

实例	热性质		
	T _{10%} (°C)	T _{10%} (°C)	在500°C的重量损失 (wt%)
C21	334	364	91
22	346	398	73

表 6 说明本发明的复合材料更抗燃烧。实例 22 在 1 分钟 (L₁) 及 5 分钟 (L₅) 的燃烧速率较实例 C21 为小。即使使用的燃烧测试非标准测试，仍在性质上说明了复合材料的阻燃性。

表6

实例	L ₁ (mm)	L _s (mm)
C21	12	65
22	7	36

表 7 提供各种纤维素填入热塑性复合材料的吸水测试结果。组成的量是依复合材料重量为基础的重量百分比。字母 C 开头的实例编号为比较例。「clay」是指层状黏土强化剂而「clayexf」是指片状剥落的相同黏土。使用的黏土为 Southern Clay Products 的 Cloisite™ 15A。

表7

实例	组成	吸水率 (%)		
		水中24小时	水中24小时、空气中24小时	水中7天
C100	40% CF1 60% PP	0.6	0.35	1.85
C101	40% CF1 56% PP 2% E43 2% SA	0.4	0.25	0.95
C102	40% CF1 58% PP 2% E43	0.35	0.2	0.9
103	40% CF1 53% PP 2% E43 5% CaO	0.55	0.25	1.25
104	40% CF1 48% PP 2% E43 10% CaO	0.55	0.3	1.45
C105	40% CF1 53% PP 2% E43 5% clay	0.45	0.2	1.0
C106	40% CF1 53% PP 2% E43 5% clayexf	0.4	0.25	0.95

表 7 证实即使基本反应填料（如 CaO ）存在复合材料的量像 10wt%一样高，吸水率的程度可保持很低，这与美国专利第 6,066,278 号的教导相反。再者，实例 103 及 104 的复合材料的机械性质即使在水中控制直到 7 天也仍维持未改变。

FTIR 研究确认在纤维素填入热塑性复合材料挤压期间在 E43 的顺丁烯二酸族及基本反应填料（ CaO 或 Al_2O_3 ）间发生化学关系。

本发明固有的其它优点对熟习本项技术者是显而易见的。

特定特征及次组合被认为是新颖的且不论其它特征及次组合仍可被实施。这是由权利要求的范畴观察并在其内。

许多可能的实施例可组成本发明而并不悖离其范畴，以上所述或附图所示的所有要素均为说明用途而非限制的意味。