

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08L 97/02
C08L 23/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02160123.2

[43] 公开日 2004 年 7 月 21 日

[11] 公开号 CN 1513918A

[22] 申请日 2002. 12. 31 [21] 申请号 02160123. 2
[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院
[72] 发明人 张国立 胡孝义 陈志达

[74] 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
代理人 韦庆文

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 一种木塑复合材料及其制备方法和应用

[57] 摘要

本发明提供一种木塑复合材料及其制备方法和应用，涉及由木质纤维改性塑料而得的复合材料。该复合材料包含有回收塑料、木质纤维以及树脂相容剂等组分。其中树脂相容剂由 EVA、丙烯酸或丙烯酸酯的聚合物和氯化聚乙烯混合组成，可提高塑料与木质纤维的相容性，而改善力学性能；树脂相容剂与塑料的重量份数比为 2 : 100 ~ 15 : 100，木质纤维与回收塑料的重量份数比为 100 : 100 ~ 250 : 100。本发明的木塑复合材料通过所述组分通过塑料加工中通用的熔融共混方法而制备。该木塑复合材料不仅在强度及韧性方面大大提高，其成型加工性也得到很大改善，大大提高了木塑复合材料的生产效率及应用前景。本发明的木塑复合材料可应用于如建材、装饰材料、发泡材料、板材、包装材料、玩具、汽车零件等领域。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 一种木塑复合材料，包含有以下组分：

- a. 塑料；
- b. 木质纤维；
- c. 树脂相容剂；

以上所述组分中木质纤维与塑料的重量份数比为 100:100~250:100，树脂相容剂与塑料的重量份数比为 2:100~15:100；所述的树脂相容剂由乙烯-乙酸乙烯共聚物、丙烯酸或丙烯酸酯的聚合物和氯化聚乙烯三者的混合物组成，其中乙烯-乙酸乙烯共聚物用量为三者总重量的 20~80%，丙烯酸或丙烯酸酯的聚合物与氯化聚乙烯的重量比为 1:3~3:1。

2. 根据权利要求 1 所述的一种木塑复合材料，其特征在于所述的木质纤维其颗粒的平均粒径为 20 目以上，含水量在 5% 以下。
3. 根据权利要求 1 所述的一种木塑复合材料，其特征在于所述的塑料包括以下热塑性塑料的一种或一种以上：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物。
4. 根据权利要求 1 所述的一种木塑复合材料，其特征在于所述树脂相容剂与塑料的重量份数比为 5:100~10:100。
5. 根据权利要求 1 所述的一种木塑复合材料，其特征在于所述树脂相容剂中丙烯酸或丙烯酸酯的聚合物选自乙烯-丙烯酸共聚物、聚丙烯酸、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸甲酯。
6. 根据权利要求 1 所述的一种木塑复合材料，其特征在于所述木塑复合材料的组分中包含有增强填充剂，增强填充剂由粉煤灰和/或工业矿渣组成，其与塑料的重量份数比为 5:100~20:100。
7. 根据权利要求 6 所述的一种木塑复合材料，其特征在于所述增强填充剂与塑料的重量份数比为 10:100~15:100。

-
8. 根据权利要求6所述的一种木塑复合材料,其特征在于所述粉煤灰或工业矿渣的平均粒径为 $2\sim 120\mu\text{m}$ 。
 9. 根据权利要求1~8之任一项所述的一种木塑复合材料的制备方法,其特征在于将包含所述塑料、木质纤维及树脂相容剂在内的组分通过熔融共混而制得所述的木塑复合材料。
 10. 根据权利要求1~8之任一项所述的一种木塑复合材料及根据权利要求9所制备的木塑复合材料在成型制品上的应用。

一种木塑复合材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种塑料复合材料，进一步的说，是涉及一种由木质纤维和回收塑料共混而成的复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

木塑复合材料，可以广泛应用在包装、建筑等行业，与木材相比，还具有容易加工、强度高、防腐、防虫、防湿、使用寿命长、可以重复使用等优点。

利用木质纤维填充改性塑料，国外有所研究，如日本有名的“爱因木”就是该类产品，加拿大的协德公司也开发了类似的塑木制品（采用挤出或压制工艺成型）；奥地利辛辛那提公司及PPT模具公司也开发出各种板材塑木制品。国内有关此的研究也已经展开，唐山塑料研究所、国防科技大学、广东工业大学、北京化工大学、北汽福田以及无锡、杭州、蒙城的企业进行了木塑复合材料以及加工设备的研究。

虽然现有技术中对木塑复合材料有一些前期的研究，但是木塑复合材料的瓶颈问题例如木塑复合材料的性能、木塑复合材料的挤出速度以及木塑复合材料挤出工艺的适应性等很难解决。木塑复合材料特别是高份额填充的材料，由于木质与塑料之间的相容性不好，一般都导致复合材料性能低的缺点；而且由于木塑复合材料独特的流变特性以及传热难的特点，致使木塑制品的挤出速度很慢，容易产生加工问题。

随着全球经济的发展，一方面，各种塑料制品大量的使用，废旧塑料垃圾遍布全球，对人类居住的环境造成了极大的污染；另一方面，大量的森林被砍伐，造成了水土流失以及生态环境的破坏。如何解决白色污染、节约森林资源是摆在人们面前的一大课题。将木质纤维或植物纤维填充回收的塑料，经专用

机器挤出、压制或注塑成型，制成的制品可以替代木材制品，既解决了白色污染问题，又节约了森林资源，有利于生态环境的保护。

因此从环保以及经济的角度，使用木质纤维填充废旧塑料的意义和前景更可观，但是由于废旧塑料的混杂特点，致使该种木塑复合材料的生产过程以及产品质量更容易发生波动。

专利号为 JP 57187392 的日本专利，提供了一种由交联聚烯烃碎屑和木屑以及黏合剂共混而得到的木质纤维填充塑料燃料。其目的是为了使得聚烯烃回收料及废木屑可以作为燃料再利用。所使用的黏合剂可选自氧茛树脂、萜烯树脂及低分子量丁基橡胶等，该发明可制成有一定形状的便于运输和使用的燃料。此种塑料燃料无需对材料的物机性能及挤出成型的加工性有要求。

公开号为 CN 1255427A 的中国专利申请提供了一种由木粉增强的塑料复合板材。是将聚丙烯、少量聚乙烯与木粉、纸屑以及热熔粘合剂熔融共混挤出或压延而得。所谓热熔粘合剂是聚丙烯与极性单体（如顺丁烯二酸酐等）的接枝物。该专利申请并不使用回收塑料，在塑料中加入木粉是为了提高塑料板材的强度。其中热熔粘合剂的获得还需要预先的接枝工艺，制备方法及操作工艺较复杂，成本高。公开号为 CN 1257890A 的中国专利申请也提供了类似的一种由木粉增强聚丙烯的复合材料。也使用聚丙烯的接枝物作为木粉和聚丙烯的偶联剂。此外还加入常规的加工助剂，选自聚乙烯蜡、氯化聚乙烯、氧化聚乙烯、氧化聚丙烯、氯化石蜡中的一种或几种，以提高木粉的流动性。

公开号为 CN 1204656A 的中国专利申请提供了一种木质纤维和废旧塑料的共混物。该发明使用低聚体聚合物包覆木粉，提高木粉与废旧塑料的亲合力。低聚体聚合物选自乙烯石蜡或无规聚丙烯或氯化聚乙烯。该专利未提供有关复合材料的物机性能和加工性能的数据。

发明内容

发明人考虑到环保及经济等因素，利用木质纤维和废旧的回收塑料制备复合材料。为了充分回收利用废旧塑料，本发明所使用的塑料为回收塑料或其混合物，因此制备该种复合材料不仅面临上述现有技术中遇到的问题，还存在着废旧塑料之间相容性差的问题。为了解决这些问题，发明人对木塑复合材料的配方作大量的研究和改进，通过加入改善塑料与塑料、塑料与木质纤维之间相容性的助剂，不仅能提高材料的力学性能，还能提高加工性能以及加工的适应性。使得本发明的木塑复合材料不仅在强度及韧性方面大大提高，在成型加工过程中，挤出速率至少提高 50% 以上。大大提高了木塑复合材料的生产效率及应用前景。

本发明提供了一种由木质纤维填充改型废旧塑料的木塑复合材料；

本发明还提供了该木塑复合材料的制备方法；

此外，本发明更进一步提供了该种木塑复合材料的用途。

本发明的一种木塑复合材料，包含有以下组分：

- a. 塑料；
- b. 木质纤维；
- c. 树脂相容剂。

以上所述组分中木质纤维与塑料的重量份数比为 100:100~250:100；其中塑料为热塑性塑料的回收料，该回收料一般为多种塑料的混合物。本发明所述的回收塑料主要包括以下物质的一种或一种以上：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物（ABS）。这些物质占回收塑料总重量的 80% 以上。

在本发明的木塑复合材料的组分中加入树脂相容剂可提高回收塑料多组分之间的相容性，以利于改善力学性能和加工性能。树脂相容剂与塑料总重量的重量份数比为 2:100~15:100，优选为 5:100~10:100。树脂相容剂由乙烯-乙酸乙

烯共聚物（EVA）、丙烯酸或丙烯酸酯的聚合物和氯化聚乙烯三者的混合物组成，其中 EVA 用量为三者总重量的 20~80%，丙烯酸或丙烯酸酯的聚合物与氯化聚乙烯的重量比为 1:3~3:1。丙烯酸或丙烯酸酯的聚合物可选自：乙烯-丙烯酸共聚物（EAA）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸丁酯（PBA）、聚丙烯酸乙酯（PEA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）、聚丙烯酸甲酯（PMA），优选为乙烯-丙烯酸共聚物（EAA）。

本发明所述的木质纤维包括锯末、木粉及其它木质植物的茎叶、杆、种壳等粉碎后的纤维。其纤维的平均粒径优选为 20 目以上，含水量优选在 5% 以下。

本发明的木塑复合材料，其组分中还包括加入增强填充剂。在此，增强填充剂包括塑料改性加工中通常所用的填充助剂，如碳酸钙、滑石粉等，还包括粉煤灰和/或工业矿渣等，优选粉煤灰和/或工业矿渣。粉煤灰及工业矿渣的平均粒径应为 2~120 μm ，优选为 2~30 μm 。粉煤灰和/或工业矿渣作为增强填充剂时，与木塑复合材料中塑料的重量份数比为 5:100~20:100，优选为 10:100~15:100。利用粉煤灰和或工业矿渣作为木塑复合材料的增强填充剂，可大大提高木塑复合材料的硬度、抗弯强度。而且对粉煤灰及工业矿渣的废物利用，不仅有利于环保，还能大大降低木塑复合材料的成本，是很可取的变废为宝的一个措施。

此外，本发明的木塑复合材料中还可以加入通常的一些加工助剂，如萜烯树脂、脂肪酸及其盐类、白油等，作为木质纤维增粘剂，可提高木质纤维的粘着性，有利于加工性的改善，利于材料致密，木质纤维均匀分布。

木塑复合材料中除了可以加入木质纤维增粘剂外，还可以通常用量加入塑料加工改性中通常用到的增湿剂、表面活性剂等改善木质纤维表面活性及加工性的助剂。其中增湿剂包括对苯二甲酸乙二辛酯（DOP）及液体石蜡等。表面活性剂包括硬脂酸类化合物、钛酸酯偶联剂及硅烷偶联剂等。

除上所述，根据加工需要，在本发明的木塑复合材料的组分中还可以适量

加入塑料加工的常规助剂，如抗氧剂、增韧剂、阻燃剂和发泡剂等。

本发明所述的木塑复合材料的制备方法，是将以上所述的组分包括塑料、木质纤维、树脂相容剂及木质纤维增粘剂等通过塑料加工中通用的熔融共混方法而制得所述的木塑复合材料。

具体方法是将上述组分按配比先进行预混，使用的设备为通常塑料加工中所用的混料设备，如高速混合机、捏合机等。预混时可以视物料情况适当加温，此混合温度一般应低于 100℃。将预混后的物料使用通用的橡塑共混设备进行熔融共混，再经过挤出造粒等步骤而得到本发明所述的木塑复合材料。物料的共混温度即为配方中所用塑料的通用的加工温度，在既保证基体热塑性塑料完全熔融又不会使其分解的范围内选择，一般在 140~220℃之间。大部分回收塑料以聚烯烃为主，如果聚乙烯含量高，共混温度要偏低一些，在 140~160℃之间；如果聚丙烯含量高，共混温度要偏高些，在 160~220℃之间。共混设备为橡塑加工业中的通用共混设备，可以是双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、开炼机及密炼机等。

本发明所述的木塑复合材料，及通过本发明所述的方法而得到的木塑复合材料，可以通过如热压成型、注塑成型及挤出成型等通常的塑料制品成型方法，而制备木塑复合材料的制品。这些制品可包括建材、装饰材料、发泡材料、板材、包装材料、玩具、汽车零件等。此外还可以用来制造木塑井盖、枕木、地板、路标、花池等。也可以应用于制鞋业。

本发明的木塑复合材料的优点为：具有较高的抗弯强度、硬度、耐磨及耐老化性能。兼负木材及热塑性塑料的一些性能。如该种木塑复合材料可钉可刨可锯，易于安装，在许多场合可代替木材；同时又具有热塑性，易于加工成型。在成型加工过程中，本发明的木塑复合材料的挤出速率比普通木塑材料至少提高 50%以上。大大提高了木塑复合材料的生产效率及应用前景。

具体实施方式

下面结合实施例进一步描述本发明，本发明的范围不受这些实施例的限制。本发明的范围在权利要求书中提出。

在以下实施例中，木质纤维为粒径为 50 目，水分含量 1.5% 的木粉，由北京市天坛家具厂提供；EAA 由美国道化学公司（Dow Chemical）生产，牌号 3310；氯化聚乙烯：牌号 CPE-36，山东潍坊化工厂生产；EVA：牌号 5-0.3，北京有机化工厂生产；粉煤灰由首钢电厂提供；其余原料均为市售产品。

实施例 1

将木粉、废旧塑料（PP 含量达 80% 重量以上的回收料）、加工助剂、相容剂按照比例，在高速搅拌器中混合均匀，混合温度为 100℃，高速搅拌 5 分钟。将一部分混合料采用德国 WP 公司的 ZSK-25 双螺杆挤出机共混造粒，挤出机各段温度分别为：170℃、180℃、180℃、180℃、180℃和 180℃（机头温度）。粒料经压制法制成标准样条，进行各项力学性能测试。将另一部分混合料，在国产双螺杆挤出机上挤出型材，使用通用模具，用以测试挤出速度。螺杆各段温度是 185/190/195/195℃，机头各段温度 185/185/185/185℃。电流 16.3A，转矩 66%，挤出速度：1700mm/min。如果不添加加工助剂，速度只有 1000mm/min 左右，添加了加工助剂，速度提高了 70%。配方、测试标准及结果如表 1 所示，各组分均以重量份数计。

实施例 2~3

除加入粉煤灰（平均粒径为 100 μm）作为填充剂外，其余组分及条件同实施例 1。经挤出造粒，粒料经压制法制成标准样条，进行各项力学性能测试；同时也通过挤出成型以测试挤出速度。配方、测试标准及结果如表 1 所示，各组分均以重量份数计。

可以看到，加入了粉煤灰，材料的悬臂梁缺口冲击强度略有下降，弯曲强

度、弯曲弹性模量及热变形温度都得到提高。

实施例 4

将木粉、废旧塑料（PE 含量达 80% 重量以上的回收料）、加工助剂、相容剂按照比例，在高速搅拌器中混合均匀，混合温度为 90℃，高速搅拌 5 分钟。将一部分混合料采用德国 WP 公司的 ZSK-25 双螺杆挤出机共混造粒，挤出机各段温度分别为：115℃、130℃、135℃、135℃、140℃和 140℃（机头温度）。粒料经压制法制成标准样条，进行各项力学性能测试。将另一部分混合料在国产双螺杆挤出机上挤出型材，使用通用模具，用以测试挤出速度。螺杆各段温度是 135/140/145/148℃，机头各段温度 148/148/148/148℃。电流 15.2A，转矩 63%，挤出速度：1320mm/min。如果不添加相容剂，速度只有 800mm/min 左右，添加了加工助剂，速度提高了 60%。配方、测试标准及结果如表 1 所示，各组分均以重量份数计。

实施例 5

将木粉、废旧塑料（聚丙烯、聚乙烯及聚氯乙烯混合含量达 80% 以上的回收料）、加工助剂、树脂相容剂按照比例，在高速搅拌器中混合均匀，混合温度为 90℃，高速搅拌 5 分钟。将一部分混合料采用德国 WP 公司的 ZSK-25 双螺杆挤出机共混造粒，挤出机各段温度分别为：130℃、150℃、160℃、160℃、160℃和 160℃（机头温度）。粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试。将另一部分混合料在国产双螺杆挤出机上挤出型材，使用通用模具，用以测试挤出速度。螺杆各段温度是 165/170/175/175℃，机头各段温度 170/170/170/170℃，电流 16.6A，转矩 61%，挤出速度：1510mm/min。如果不添加相容剂，速度只有 900mm/min 左右，添加了加工助剂，速度提高了 70%。配方、测试标准及结果如表 1 所示，各组分均以重量份数计。

实施例 6

将废旧塑料（同实施例 5）、木粉、加工助剂、相容剂按照比例，在高速搅

拌器中混合均匀，混合温度为 90℃，高速搅拌 5 分钟。将一部分混合料采用德国 WP 公司的 ZSK-25 双螺杆挤出机共混造粒，挤出机各段温度分别为：130℃、150℃、160℃、160℃、160℃和 160℃（机头温度）。粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试。将另一部分混合料在国产双螺杆挤出机上挤出型材，使用通用模具，用以测试挤出速度。螺杆各段温度是 165/170/175/175℃，机头各段温度 170/170/170/170℃，电流 16.6A，转矩 61%，挤出速度：1590mm/min。如果不添加相容剂，速度只有 900mm/min 左右，添加了加工助剂，速度提高了 75%。配方、测试标准及结果如表 1 所示，各组分均以重量份数计。

实施例 7

将废旧塑料（同实施例 5）、木粉、加工助剂、相容剂按照比例，在高速搅拌器中混合均匀，混合温度为 90℃，高速搅拌 5 分钟。将一部分混合料采用德国 WP 公司的 ZSK-25 双螺杆挤出机共混造粒，挤出机各段温度分别为：130℃、150℃、160℃、160℃、160℃和 160℃（机头温度）。粒料经注塑法制成标准样条，进行各项力学性能测试。将另一部分混合料在国产双螺杆挤出机上挤出型材，使用通用模具，用以测试挤出速度。螺杆各段温度是 165/170/175/175℃，机头各段温度 170/170/170/170℃，电流 16.6A，转矩 61%，挤出速度：1010mm/min。配方、测试标准及结果如表 1 所示，各组分均以重量份数计。

对比例 1

除了不加入树脂相容剂外，其余组分及条件同实施例 5。经挤出造粒，粒料经压制法制成标准样条，进行各项力学性能测试；同时也通过挤出成型以测试挤出速度。配方、测试标准及结果如表 1 所示，各组分均以重量份数计。

表 1

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	对比 例 1	
木粉	100	100	100	100	100	100	100	100	
塑料	100	100	100	100	100	200	200	100	
相 容 剂	EVA	3	3	3	3	6	1	5	0
	EAA	1	1	1	1	0.8	0.8	2	0
	氯化聚乙烯	1	1	1	1	1.2	0.8	1	0
粉煤灰	0	10	20	0	0	0	0	0	
硬脂酸	1	1	1	1	1	2	2	1	
液体石蜡	1	1	1	1	1	2	2	1	
钛酸酯偶联剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
悬臂梁缺口冲 击强度(J/m) GB1843-93	48.9	43.9	30.2	57.0	65.3	60.1	51.3	58.2	
弯曲强度(MPa) GB9341-88	28.1	32.1	34.1	13.4	17.2	18.3	19.2	13.8	
弯曲模量(Mpa) GB9341-88	1921	2132	2210	753	1095	1185	1210	1025	
热变形温度(°C) GB1634-79	153	154	154	62	85	86	86	82	
挤出速度 (mm/min)	1700	1650	1630	1320	1510	1590	1010	900	
挤出速度提高 百分率(%)	70	--	--	60	70	75	--	--	