

辐射法制备木塑复合材地板

周虹 伍玲 聂阳 周德忠 邓华川 杜云武

(四川省原子核应用技术研究所 成都 610066)

摘要 报道了以四川桦木地板坯为基材、浸渍 MMA、St/UPE 为主体的多元混合浸渍液,采用⁶⁰Co γ 射线辐射聚合制备 WPC 地板的方法。研究了木材孔隙率、木材密度、浸渍条件对木材浸渍率的影响。研究了 MMA、St/UPE、吸收剂量、聚合物留存率对 WPC 地板性能的影响。制备出了耐磨性提高3倍、冲击压痕提高3.7倍、硬度提高1.8倍、吸水率降低78.6%、湿胀率降低65.6%、抗胀率为65.7%的WPC地板。

关键词 木塑复合材(WPC), 吸收剂量, 多元混合浸渍液, 聚合物留存率(PL), 抗胀率(ASE)

中图分类号 0615.12, 0615.13, TQ316.313

木材塑料(或聚合物)复合材地板是将木材地板坯浸渍单体或树脂,通过辐射聚合或热聚合制成复合材地板,简称WPC地板。这种地板既表现出实木地板自然舒适、隔音保温的特性,又有塑料的特性,因而与未改性实木地板相比,WPC地板密度大、硬度高、耐磨性好、吸水率低、尺寸稳定性好、防腐、防虫蛀、且有木材本身的纹理和色泽。

60年代初,国外开始采用 γ 射线引发浸渍于木材中的烯烃类单体聚合,得到了性能优良的WPC,同时也开展了热聚合法的研究,并形成了一定规模的批量生产。美国1978—1982年间就铺设了800多万ft²的WPC地板^[1]。

我国自1965年起,有几家研究院校相继对WPC进行了研制,但主要采用热聚合法,开发WPC乐器、艺术品等^[1]。

本实验采用⁶⁰Co γ 射线辐射聚合制备WPC地板,旨在开发WPC,且对有效节约木材、提高木材的使用寿命和价值,特别是在我国长江上游森林禁伐的情况下,具有十分重要的意义。

1 材料和方法

1.1 材料

桦木地板坯,林鸿地板厂生产;单体、树脂、试剂,丙烯酸环氧树脂,工业级;不饱和聚酯(UPE),工业级;甲基丙烯酸甲酯(MMA)工业级;苯乙烯(St),工业级;丙烯酸羟乙酯,工业级;丙烯酸丁酯(BA),工业级;丙烯腈。化学纯;丙烯酰胺,工业级;三羟甲基丙烷三丙烯酸甲酯(TMPTA),工业级;聚乙二醇(PEG),化学纯;甲乙酮,化学纯。

1.2 实验方法

1.2.1 试件的制备 将450mm×90mm×18mm企口地板和300mm×60mm×15mm平口地板坯称重后放入恒温干燥箱内,在70±5℃下烘干,含水率控制在10%±2%,记录,放入干燥器备用。

第一作者:周虹,女,1961年出生,1982年毕业于四川大学化学系,辐射化学专业,副研究员
收稿日期 初稿2000—11—02, 修回2001—02—19

1.2.2 试件的浸渍 将准备好的含水率 $10\% \pm 2\%$ 的试件放入浸渍罐内, 摆放整齐, 压上重物, 以防试件上浮, 密闭系统, 开启真空泵, 将真空度控制在 $0.05-0.09\text{MPa}$, 保持 $1-1.5\text{h}$, 加入浸渍液, 直至淹没试件为止, 引入 N_2 , 加压至 0.05MPa , 保持 $0.5-1.5\text{h}$, 取出试件, 滤纸沾干, 称其重, 然后将试件装入聚乙烯塑料袋内, 用 N_2 置换出空气后密封, 待辐射聚合。

1.2.3 辐射聚合 将塑料袋封试样送本所 ^{60}Co γ 射线源场辐照, 剂量率为 $2-20\text{kGy/h}$, 总剂量为 $10-200\text{kGy}$ 。

1.3 尺寸稳定性测试

将地板白坯和 WPC 地板编号放入 10kg 塑料桶内, 加满蒸馏水, 压上重物, 使试件浸没于水中, $16-20^\circ\text{C}$ 下浸渍 30 个昼夜, 每周换 1 次蒸馏水, 每 10 昼夜进行一次测定, 称其重量, 测量其尺寸, 记录, 计算试件吸水率(A)、湿胀率($\alpha V_{\max}$)、抗胀率(ASE)

$$A = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中, m 为试件吸水后的质量(g), m_0 为试件全干时的质量(g)。

$$\alpha V_{\max} = \frac{V_{\max} - V_0}{V_0} \times 100\%$$

式中, $V_{\max}$ 为试件吸水至尺寸恒定时的体积(mm^3), V_0 为试件全干时的体积(mm^3)。

$$\text{ASE} = \frac{V_{\text{omax}} - V_{\text{wmax}}}{V_{\text{omax}}} \times 100\%$$

式中, V_{omax} 为对照试件的恒定膨胀体积分数, V_{wmax} 为 WPC 化试件恒定膨胀体积分数。

1.4 单体未固化率及聚合物留存率测定

把辐照后 WPC 地板样品放入甲乙酮溶剂中, 压上重物, 密闭浸泡 70h , 脱掉未固化单体。取出后放入真空烘箱, 在 $60 \pm 5^\circ\text{C}$, 抽真空至 0.09MPa , 保持 6h , 待温度降至室温后称重、记录, 计算单体未固化率及聚合物留存率($\text{PL}\%$)

$$\text{单体未固化率} = \frac{W_i - W_p}{W_i - W_o} \times 100\%$$

$$\text{PL}(\%) = \frac{W_p - W_o}{W_o} \times 100\%$$

式中, W_i 为地板白坯样浸渍后的重量(g), W_o 地板白坯样经真空干燥后的重量(g), W_p 为 WPC 化样品经溶剂脱单体再真空干燥后的重量(g)。

1.5 地板磨耗量、硬度、冲击压痕深度测试

根据 GB/T 15036.1-6-94《实木地板块》测试标准测定。

2 结果和讨论

2.1 木材孔隙率、木材密度与含浸率的关系

在所有工艺条件相同情况下, 我们对不同密度的木材进行了 WPC 化, 结果见表 1。这是因为木材内部的结构所致, 木质部中有管孔、导管和细胞腔。木质部细胞属于死细胞, 细胞中的原生质体已死, 液泡也不存在, 只有细胞壁和细胞腔。细胞腔是一个空腔, 因此, 木材空隙度决定了密度和物理学机械性能, 也决定了木材的含浸率。因此, 孔隙率越高, 密度越小, 含浸率越大。

Tab.1 The relation among porosities, densities of wood and the percent of impregnating

Porosity/%	The volumn of cell/%	Density/g·cm ⁻³	The percent of impregnating/%
81	19	0.3	110
74	26	0.4	102
64	36	0.5	89
61	39	0.6	85
55	45	0.7	78

2.2 MMA 用量对浸渍液性能的影响

木材和高聚物复合，浸渍液特性直接影响复合材料的性能。从原料成本、树脂液聚合放热量、聚合收缩率、吸收剂量，固化时是否产生低分子物考虑，我们对常用的丙烯酸环氧树脂、不饱和聚酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯腈、丙烯酰胺等单体和树脂进行了配方筛选。

我们选择了以 MMA·St/UPE 的多元混合体系为浸渍液，集 MMA·St/UPE 优点为一体(见表 2)。就 MMA 而言，不失为一种很好的浸渍单体，与 St 相比聚合速度快，吸收剂量低，聚合率高，透明度好，但最大的缺点是聚合收缩率大，这就容易使 WPC 形成移位偏差和裂痕，形成空隙。而 St/UPE 体积收缩率较小，UPE 又有韧性，聚合热低。因此，我们采用 MMA 与 St/UPE 多元混合体系。

从 MMA 用量对混合体系的固化剂量和聚合物体积收缩率影响(见表 3)可见，随着 MMA 增加，固化剂量降低，聚合物收缩率升高，因此，最佳的 MMA 为 30%左右。

Tab.2 The properties of some monomers and resin solution^[2]

Monomers and resin	Boiling point /℃	Viscosity /pa·s	The heat of polymeration /kJ·L ⁻¹	The shrinking rate of polymeration/%
MMA	101	5.8×10 ⁻⁴	527	22.6
St	145	7.8×10 ⁻⁴	607	14.8
St:AN(6:4)			833	17.9
UPE:St(1:1)		1—2×10 ⁻²	335	9.6

Tab.3 The influence of MMA consumption on the curing dose of impregnating solution

MMA	γ curing dose/kGy	The shrinking rate of polymeration/%
100	25	22.6
50	37	17.5
30	50	12.7
0	>100	9.9

2.3 St/UPE 比例对浸渍液性能的影响

从 St 与树脂的混溶性和其分子结构来看，它不仅有较好的混溶性，而且活泼，双键易于聚合反应。St/UPE 共聚合时，竞聚率一般都小于 1^[3]，能生成组成均匀的共聚物，聚合收缩率较低，且价格便宜。但 St 用量过多，树脂溶液粘度太低，地板在浸渍和聚合过程中，由于重力不同，容易产生在地板坯整个长度上的分布不均匀，流失大。另一方面，固化时体积收缩较大；St 用量太少，则浸渍液粘度太大，浸渍困难，容易使树脂固化不完全，耐热性降低。从表 4 可见，St/UPE 应控制在 15/35—20/30。

Tab.4 The influence of St/UPE ratio on the properties of impregnating solution

St/UPE	Before curing viscosity (25℃) /Pa·s	After curing		
		The time of gelating /min	The shrinking rate of volume ⁽¹⁾ / %	Softening point/℃
10/40	2.03×10 ⁻²	19	7.0	87
15/35	1.25×10 ⁻²	12	8.4	91
20/30	7.5×10 ⁻³	13	9.0	110
25/25	3.6×10 ⁻³	15	10.1	115
30/20	2.5×10 ⁻³	17	10.9	118

⁽¹⁾The method of testing refer to SH0588—94

2.4 浸渍条件对含浸率的影响

在地板坯浸渍中,地板坯含水率、真空度、浸渍时压力、浸渍时间、温度均有不同程度的影响,影响最大的是地板坯含水率和真空度。真空度对含浸率的影响见表 5。由表 5 可见,含浸率随体系真空度升高而增加。本实验真空度控制在 0.08—0.09MPa。

Tab.5 The percentage of impregnation under different tightness vacuum

Vacuum/MPa	The percentage of impregnating/ %
0.05	55.3
0.07	67.4
0.08	82.7
0.09	102.5

2.5 吸收剂量对 WPC 性能的影响

2.5.1 总吸收剂量对聚合物留存率的影响 总吸收剂量对聚合物留存率(PL%)的影响见表 6。从表 6 可见,在辐射剂量率不变的情况下,随总吸收剂量的增加,交联增加,PL%增加,未固化单体树脂降低;总剂量上升到 50kGy 后,PL%增加变缓,反应趋于完全。

Tab.6 The influence of total absorbed dose on the percentage of polymer loading

No.	Total dose/kGy	The percentage of impregnaing/ %	PL/ %	Un—curing rate/ %
1	10	50.1	9.9	80.2
2	30	49.1	20.7	57.8
3	50	48.9	45.9	6.1
4	80	56.4	56.0	0.7
5	100	51.3	51.0	0.4

Note: The ratio of absorbed dose is 10kGy/h in table 6

2.5.2 吸收剂量率对聚合物留存率的影响 吸收剂量率对 PL%的影响见表 7。从表 7 可见,当总剂量不变时,随着剂量率的增加,单位时间内单体活性提高,聚合速度增大,PL%提

Tab.7 The influence of dose rate on the percentage of polymer loading

No.	Dose rate/kGy·h ⁻¹	The percentage of impregnating/ %	PL/ %	Un—curing rate/ %
1	1	56.5	39.7	29.7
2	5	51.3	48.3	5.8
3	10	49.7	47.3	4.8
4	15	49.3	47	4.7
5	18	54.0	53.3	1.3

Note: Total absorbed dose is ≥50 kGy in table 7

高，单体树脂的未固化率降低。当剂量率升至 10kGy/h 后,变化趋缓,这时应注意到,加大剂量率会产生照射均匀性下降,单体聚合速度大,形成“暴聚”,而造成平均分子量下降^[4],影响 WPC 性能。本实验浸渍液体系最合适的剂量率为 10—15kGy/h。

2.6 聚合物留存率 WPC 地板吸水率、密度的影响

PL%对 WPC 地板吸水率、密度影响见表 8 和图 1。由表 8、图 1 可见,WPC 地板聚合物留存率不同吸水率也不同,随着 PL%增加吸水率下降。而密度都随 PL%的增加而增大。

Tab.8 The average of water absorption and density of WPC floor

No. PL/%	Water absorption/%					Water absorption decreasing rate	Before asbsorption water average density/g·cm ⁻³
	I	II	III	IV	Average value		
0	102	103	77.9	72.0	88.7		0.61
22.5	52.7	51.3	42.9	41.1	47.0	47.0	0.67
47.5	36.2	38.9	36.9	32.1	36.0	59.4	0.87
62.5	23.7	29.9	29.7	25.6	27.2	69.3	0.94
77.5	21.4	22.5	23.1	21.7	22.1	75.1	1.01
102.5	19.9	18.6	19.5	17.9	19.0	78.6	1.05

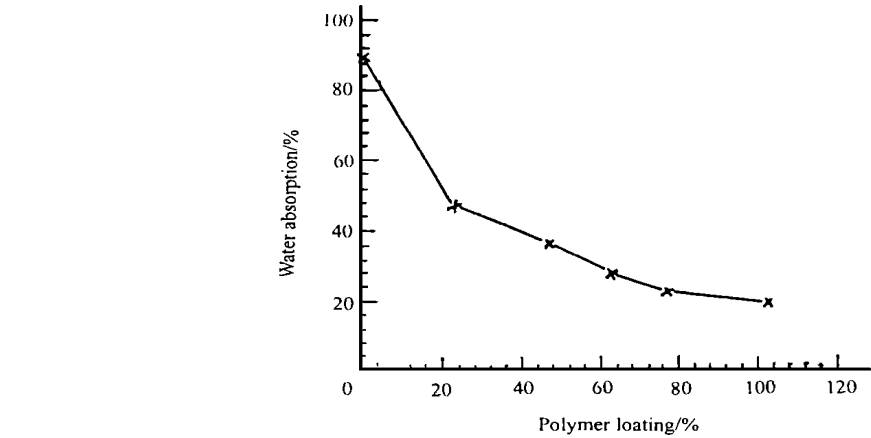


Fig.1 The relation between the water absorption and the percentage of polymer loading

2.7 WPC 地板的湿胀率、抗胀率与聚合物含量的关系

WPC 地板的湿胀率、抗胀率与聚合物含量的关系见表 9 和表 10。从表 9、10 可见,随着 PL%的增加,WPC 地板的湿胀率下降,抗胀率升高。

Tab.9 The swelling of WPC floor

PL/%	The swelling/%					The swelling decreasing value
	I	II	III	IV	Average value	
0	20.1	19.4	18.2	19.2	19.2	
47.5	14.8	13.2	16.5	14.4	14.7	23.4
62.5	11.4	12.2	12.1	11.3	11.8	38.5
77.5	8.1	9.8	9.9	8.9	9.2	52.1
102.5	6.2	6.4	6.6	7.1	6.6	65.6

Tab. 10 Antishrink efficiencies of WPC floor

PL/%	Antishrink efficiencies/%				Average value
	I	II	III	IV	
47.5	26.4	31.9	29.0	24.6	23.0
62.5	43.3	37.5	33.5	40.8	38.7
77.5	59.7	49.5	45.6	53.4	52.1
102.5	69.1	67.0	63.7	62.8	65.7

2.8 浸渍液配方

经筛选后,本实验浸渍液配方(WT %)组成 如下: MMA 30,St/UPE 20/30, BA/PEG 7/3, TMPTA 10。

2.9 木塑复合材料地板性能

木塑复合材料地板性能见表 11。从表 11 可见,本实验 WPC 地板与地板白坯相比,耐磨性提高 3 倍,冲击压痕提高 3.7 倍,密度提高 56.7%,硬度提高 1.8 倍。因此,WPC 地板能有效地改善普通地板易吸潮变形、易腐、易虫蛀等缺陷。

Tab. 11 The properties of birch WPC floor and raw lumber

Unit	WPC floor H(P)M	Raw lumber	Standard GB T 15036, 1—6—94
Wearing value/mm	0.02	0.08	≤0.11
Impact indentation/mm	0.15	0.71	≤0.40
Hardness/N·mm ⁻²	91	32	≥30
Density/g·cm ⁻³	1.05	0.67	

3 WPC 地板生产工艺

WPC 地板生产工艺流程为: 原木 →地板 白坯 →干燥 处理 → 真空 处理 → 浸渍 →包装 →辐照 → 成品。

4 结论

(1)在浸渍条件一定时,木材的含浸率随木材的密度增加而降低,当真空度改变时,木材的含浸率随真空度的增加而增加。

(2) 通过 MMA 用量、St/UPE 比例等对浸渍液性能影响的研究,确定了本实验多元混合浸渍液主体 MMA:St/UPE 的最佳配比为 30:20/30。

(3)多元混合浸渍液最佳吸收剂量率范围为 10—15kGy/h,总吸收剂量≥50kGy。

(4) 本实验制备的 WPC 地板性能与未 WPC 化的实木地板相比,耐磨性提高 3 倍,冲击压痕提高 3.7 倍,硬度提高 1.8 倍,吸水率降低 78.6%,湿胀率降低 65.6%,抗胀率为 65.7%。

(5)辐射法制备 WPC 地板工艺简单可行。

参 考 文 献

1 任玉坤. 木材工业, 1995, 9(6):32—34
REN Y K. Wood Ind, 1995, 9(6):32—34

2 潘文阶, 黄仁智, 熊成东 等. 塑化木梭研制课题报告, 1982
PAN W J, HUANG R Z, XIONG C D *et al*. The Research Project Report on WPC shuttle. 1982

3 洪啸吟, 冯汉保. 涂料化学, 北京: 科学出版社, 1997, 155—156
HONG X Y, FENG H B. Coatings Chemistry. Beijing: Science Press, 1997, 155—156

4 Collins C H, Tomas C C, Hyche C H. For Prod J, 1967, 17(10):52—54

STUDY ON THE PREPARATION OF WOOD
PLASTIC COMPOSITE FLOOR BY USING RADIATION METHOD

ZHOU Hong WU Ling NIE Yang ZHOU Dezhong DENG Huachuan DU Yunwu
(Sichuan Province Institute of Nuclear Technology Application, Chengdu 610066)

ABSTRACT WPC making method that Sichuan birch was impregnated into compound solution mainly consisted of MMA and St/UPE then polymerized by using ^{60}Co γ rays is introduced. Some factors such as the porosity and the density of raw lumber, the condition of impregnation affected the impregnation of WPC were studied. The effects of the MMA St/UPE contents in impregnation solution, the absorbed dose and the polymer loading of WPC were also studied. WPC made by above optimum selection have excellent properties in comparison with its raw lumber: its abrasion resistance, impact indentation was respectively improved by three times, 3.7 times. its water absorption and the swelling of wood was respectively reduced by 78.6 percent and 65.6 percent, and antishrink efficiencies was 65.7 percent.

KEYWORDS Wood plastic composite, Absorbed dose, Composite impregnating solution, Polymer loading, Antishrink efficiencies

CLC 0615.12, 0615.13, TQ316.313