

木塑复合材的研究、生产及发展概述

任玉坤

(广州市木材工业公司研究所 广州 510160)

木材塑料(或聚合物)复合材料简称塑合木或木塑复合材。它是由英语 Wood-plastic(或 Wood-polymer), Composites(或 Combination)翻译而来,其缩写为 WPC。所谓木塑复合材即是将木材浸以其它高分子的有机单体或预聚物,并通过物理和化学方法引发聚合制成的改性材料。一般方法是首先把木材放入密封浸渍罐抽真空,抽去木材空隙中的空气,然后在密闭条件下注入塑料单体,再加压或不加压把塑料单体注入木材内部孔隙中,再通过辐射或化学催化方法使单体在木材中聚合固化即可获得成品。木塑复合材使木材性质得以明显改善。改性后的木材,既表现出木材本来的性质,又有塑料的特性^[1]。因而与未改性木材相比木塑复合材具有尺寸稳定性好、强度高、硬度大、耐磨、抗压性强,并且外观美丽。研究表明^[2],木塑复合材的力学强度取决于木材素材、聚合物以及聚合物-木质纤维界面的性质。用塑料处理木材以改良其性质的研究工作,在很早以前就已开始进行,其制品以强化木的名称在市场销售。而采用塑料单体进行处理的尝试,则还是近几十年的事情^[3]。

1 木塑复合材的研究及生产概况

自有人类以来,木材就与人类的生活息息相关。木材作为一种再生资源,现在仍是国民经济中的重要材料。木材有很多优点,它质轻、强度比高,为热与声的不良导体,具有丰富多彩的天然纹理和色泽,加工简易,而且生产过程能耗低。但木材也有明显的不足之处,它绝对强度低、刚性差,并存在显著的各向异性,随着空气湿度的变化会引起较大的尺寸变异从而造成翘曲和开裂,易腐、易燃、易受虫害。木材性质这种固有的弱点极大地限制了它的应用。因此,通过改性以克服这些缺点,不论是过去还是现在,即使是将来意义也非常重大^[4]。

古代人们就知道通过干燥和热烤的方法使木材变得更硬和强度更高。后来又尝试用焦油、沥青、杂酚油、树脂以及无机盐等涂覆木材表面或者把它们

注入多孔的木材中,以改善木材性能。随着科学的发展,聚合物时代的到来,科学家们也用其他一些化学物质如塑料等涂覆或处理木材,木塑复合材也就应运而生。二次世界大战期间,美国林产品实验室研究成功用酚醛树脂浸渍单板制成层积复合材作飞机螺旋桨。在1930~1960这三十年间就出现了很多新的木材处理方法,如羟基乙酰化、甲醛交联纤维素、乙酰基化、环氧乙烷与羟基加成、臭氧分解、 β -羟基丙内酯接枝、聚乙二醇(PEG)充胀细胞壁以及酚醛树脂处理等方法。上述单体中,有些单体具有缩合特性,可与木材中的羟基反应形成共价键交联。

1960年后,使浸渍单体在木材中引发聚合的方法以及木塑复合材的商业生产,都有了新的发展。60年代初,苏联和美国首先开始采用 γ -射线辐射引发浸渍于木材中的烯烃类单体的聚合,从而得到性能优良的木塑复合材。此后,许多国家纷纷开展研究,木塑复合材越来越引起科学家重视。1964年木塑复合材曾被誉当年世界十大科学成就之一。1965年在美国纽约举行了木塑复合材的专题座谈会,发表了在单体中加入化学引发剂,用热引发法制造木塑复合材的论文。1967年国际原子能协会在曼谷召开了大型国际会议,木塑复合材被列为和平利用原子能的研究项目。

与此同时,木塑复合材的商业生产研究也从未停止。1968年美国 ARCO 化学公司采用 γ -射线辐射法生产木塑复合材,并很快推向市场,产品主要用于做镶嵌地板。1979年月产量已达到40万 ft^2 。从1978年到1982年这5年中,美国已经铺设了超过800万 ft^2 的丙烯酸木材塑料复合材料地板。1966年美国 AMF 公司 Bowling 分部安装了第一条热引发法生产木塑复合材的生产线,产品主要用于制作台球的弹子棒。此后又相继建成了多家热引发法生产木塑复合材的生产线,产品用于制作箭弓、高尔夫球棒、吉它音板、鼓槌等等。美国60年代中期至80年代初建成了大约20几家木塑复合材生产厂,其中包括一些大学工艺系装备的小型试验厂。这些厂家大多数

收稿日期 1995-01-19

• 32 •

多采用热引发法生产木塑复合材。

世界上其他国家对木塑复合材的研究也毫不逊色。60年代用辐射法生产木塑复合材得到了世界各国原子能机构的支持。加拿大、芬兰、瑞典、英国、日本以及南美等国都为此进行了大量的研究,并相继建成一些木塑复合材生产厂。为机场大楼和办公楼等提供了大量的商业木塑复合材地板材料。

热引发法生产木塑复合材在德国、意大利、波兰、日本、新西兰以及台湾等国家和地区已商业化。意大利 Bowlogna 地区的一家工厂用苯乙烯单体每天生产约 3m^3 的木塑复合材。波兰波兹南市木材机械加工技术研究院对木塑复合材进行了深入研究,并在波兰、苏联及德国等杂志上发表许多篇文章。文章叙述了大量生产木塑复合材的设备以及各种类型商业结构材料的生产方法。台湾凤凰木制品有限公司用栲树生产的木塑复合材做高尔夫球棒头。

值得一提的是日本在木塑复合材的研究和生产方面异常活跃。他们采用甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯混合物热引发法生产木塑复合材的研究已进入实际生产阶段。Iwaso 有限公司生产了一系列的彩色木塑复合材制品。产品已远销美国等国家。Nissan kogyo 公司用热引发法生产木塑复合材已近 20 年,并在日本和德国获得了该方法的工艺和产品专利。其产品商标名为 APLOID,产品主要做地板、自来水笔、枪托等^[5]。

目前,世界各国科学家仍在对木塑复合材进行研究探索。一方面是采用先进仪器,研究单体在木材中的接枝聚合及分布情况,为木塑复合材的进一步改性提供理论依据。另一方面积极寻找更好的浸渍单体及聚合方法,使木塑复合材的性能更加优良。同时,选择适宜的添加剂来改变木塑复合材可能存在的腐朽、易燃、易受虫害等性能。完善生产工艺也是目前所要研究的课题。

日本学者川上英夫^[6,7]通过电子显微镜观察到木塑复合材内部聚合物状况、分布情形及聚合物形状。结果发现,若以甲基丙烯酸甲酯单体为基础,再加入在甲基丙烯酸甲酯中有交联性的单体后制成的木塑复合材,木材与聚合物的紧密性较差;而加入具有极性的单体制得的木塑复合材,木材与聚合物的亲和性较好,二者形成复杂的网状结构,另外,先用几种不同极性的有机溶剂使木材膨润,然后再用溶于相同溶剂的聚甲基丙烯酸甲酯溶液置换,所得到的木塑复合材,导管腔内的聚合物形态也不一样,随着溶剂溶解度参数值 δ 增大,一般介于球状与半球

状之间,而用具有较高 δ 值的乙二醇(EDA)和二乙酸胺(DEA)膨润木材,则聚合固化后的聚合物呈泥状。即随着溶剂的 δ 值增大,导管腔内壁与聚合物接触越好。

甲基丙烯酸甲酯单体和苯乙烯等一般的乙烯基单体制造的木塑复合材,对吸湿性改善不大,因此木塑复合材的尺寸和力学强度仍可能随着含水率的变化而改变。Rowell 等人(1982)^[8]研究了用氧化丙烯和甲基丙烯酸甲酯单体两段处理法化学改性美国长叶松和糖槭木材,结果得到了具有较高尺寸稳定性的木塑复合材。加拿大 Schneider(1985)^[2]采用烷氧基硅烷耦合剂化学改性木材,使木材的体积稳定性提高,抗缩率增大。新型混合浸渍物的应用使单体在简单的情况下即可聚合固化。日本公开特许专利昭 62-32002(1987)介绍了不需加热、不采用辐射法生产木塑复合材的方法。该法采用二(酮)亚胺和含环氧基合成树脂的混合液浸渍木材,所得产品性能较好。葛明裕等人(1983)^[9]采用苯乙烯、顺丁烯二酸酐单体混合液浸渍木材,不加引发剂经适当加热即可制成性能优良的木塑复合材。

为提高木塑复合材某些方面的性能,在生产过程中单体注入木材之前,通常掺入一些其它化学物质,如为使木材具有颜色,需加入 0.5%~2% 的油溶性染料;为增强其耐火性,还可以加入 10% 左右的阻燃剂;为提高其机械加工性能,可加入 2.5% 的二甲基乙二醇或其它材料作为交联剂;为使产品能够抵抗细菌及其它微生物的侵害,需选择具有抑制细菌或微生物生长的单体或添加剂来处理木材^[10,11]。有关这方面的研究目前已发表了很多篇文章。

木塑复合材制造过程中减少浸渍单体的挥发一直是人们探索的课题。曾采用的方法有,将浸渍单体后的木材或木制品用铝箔、聚乙烯等塑料薄膜密封以及用薄金属板容器盛装密封等方法来减少浸渍单体的挥发。这些方法各有各的缺点,且都存在着拆封操作时有恶臭放出,不利于工人健康、污染环境等缺点。1971 年发展的包埋法(包埋剂法和金属浴法)克服了上述缺点,有效地减少单体的挥发,但金属浴法要求试件表面光滑,否则易在粗糙表面上残留部分合金,而增加清除工序^[12,13]。日本 70 年代末发明的制造木塑复合材设备把浸渍和聚合两个工序放在同一罐中进行,较好地解决了单体挥发问题,但该方法设备控制比较复杂^[3]。

木塑复合材迟迟不能广泛应用,成本高是主要原因之一。日本提出了部分浸渍和均一低浸渍量两

大方法,旨在降低木塑复合材成本。所谓部分浸渍是指用厚 1~2mm 的单体,浸渍单体后胶合到基材上成为单板状木塑复合材产品。这种产品具有尺寸稳定、静曲强度大、硬度高和耐磨性好等特点。而且现在已发展成染色木塑复合材单板制造法、突出木塑复合材单板纹理而具有较高审美价值的方法以及不损害木材表面纹理色调的制造方法等。均一低浸渍量法是指用经过适当方法稀释的单体,均一地浸渍木材,再聚合固化而得到低浸渍量木塑复合材的方法。这种方法可通过调节单体浓度及溶剂粘度来控制浸渍深度,并且消除高浸渍量处理引起的缺点,降低了成本。同时产品可保持适当的吸湿性,尺寸稳定,耐久耐候。从降低成本看,采用低粘度、低挥发性单体可降低成本;选择合适的单体、溶剂及处理材含水率可使处理液多次循环使用,从而降低了成本^[14]。一般来说,木塑复合材的制造费用中原料费占 60%~65%,而塑料单体就占原料费的 40%^[15]。因此采用均一低浸渍量法由于浸渍量低而降低了成本。

我国 1965 年即开始对木塑复合材进行研究。中国林业科学研究院木材工业研究所,北京大学,北京市光华木材厂等单位大量研究了用热引发法生产木塑复合材,而上海原子能研究所及上海科技大学等单位对用 γ -射线辐射法生产木塑复合材进行了研究。1982 年东北林学院李坚对木塑复合材制造中抑制单体挥发的方法作了对比研究^[16]。1983 年东北林学院葛明裕等采用加热法不加引发剂制造木塑复合材进行了探索性试验^[9]。江西科学院应用化学所近年来研制成功了适合我国国情的木塑复合材生产方法,并已在工厂试生产。而上海艺术品雕刻四厂,北京民族乐器厂很早就进行了木塑复合材的小批量商业生产。

2 木塑复合材性能及展望

木塑复合材由于兼有木材和塑料的双重特性,故较未经处理的木材坚硬、强韧、耐久、耐磨,尺寸稳定性也较高。一般来说,木塑复合材的硬度较未处理材提高 2 至 8 倍^[17],耐磨性可提高 4 至 5 倍^[18],耐磨强度甚至比大理石还高^[17];而顺纹抗压强度大 2 倍,横纹抗压强度大 4 倍;此外,其吸湿性和吸湿膨胀率也较低,耐大气腐蚀能力强。低等级的木材经处理,可以提高强度和改进外观,从而提高等级;着色的木塑复合材仍可保持表面平滑和木纹清晰,并有一定的立体感。木塑复合材的加工也非常方便,基本上与木材一样,可以刨、旋、切削、钉、拧及敲击,也可以粘

贴、胶合、用螺钉和细木工法连接。

由于木塑复合材具有优良的性能,因而可广泛用于建筑、家具、乐器、工艺品、运动器材、武器和工业器材等领域。尤其是作为地板材料有广大的市场。而且用木塑复合材制造的各种专用商品也有所增加。采用速生材、低质材生产木塑复合材较有发展前途。根据测算^[19],速生材经过塑化以后的成本仅比原木材的价格增加三分之一,大大低于优质木材的价格,而它的质量却达到或者超过了优质木材。因此以速生材、低质材生产的木塑复合材的推广应用将会有助于缓解优质木材紧缺的矛盾。同时也因为这些木塑复合材的成本低而易于为更多消费者接受。我们相信随着木塑复合材生产工艺的不断完善和我国速生材比例的增多,优质材的减少,木塑复合材一定能在我国得到发展,并占领市场。

3 参考文献

- 1 村山敏博. 塑合木. [日]木材工业,1982,37(8):42~43
 - 2 Schneider M H et al. Wood-polymer combinations; The chemical modification of wood by alkoxysilane coupling agents. Wood Science and Technology,1985,19(1):67~73
 - 3 広瀬六郎. 关于 WPC 的工业化. [日]木材工业,1980,35(396):9
 - 4 王恺、张奕. 积极开发木质复合材料,优化木材资源高效利用. 木材工业,1990,4(1):19~20
 - 5 Meyer J A. Industrial use of wood-polymer materials, state of the art. Forest Products J.,1982,32(1):24~29
 - 6,7 川上英夫. 塑合木内聚物的观察(3),(4). [日]木研普,1983,(8):12,13
 - 8 Rowell R M et al. Wood-polymer composites; Cell wall grafting with alkylene oxides and lumen treatments with methyl methacrylate. Wood Science,1982,15(2):90~96
 - 9 葛明裕等. 加热法制造木塑复合材的研究. 林业科学,1983,19(1):64~71
 - 10 Rosen N H. A closer look at wood-plastic composite. Wood and Wood Products,1974,19(12):32~33
 - 11 Sarka A et al. A novel method for the production of leach resistant fire retardant wood-polymer composite. The 18th IUFRO World Congress, Protection of Wood from Fire, Sapporo, Japan, 67~78
 - 12 [美]USP 3,597,262. 1971,3
 - 13 [日]特许公报. 昭 46-14889. 1971
 - 14 野桥健三. 木塑复合材(WPC)的发展. [日]木材工
- (下转第 36 页)

3.2.1 第一次碱度与树脂固化时间的关系见表 3。

表 3 第一次碱度与树脂固化时间的关系

碱度水平	J	K	L	M
固化时间(s)	39	49	50	54
	42	42	51	50
	46	60	56	60
	40	46	56	63

注:碱度 J<K<L<M

从表 3 中看出,随着碱度的增加,树脂的固化时间有所延长,但到 L、M 时变化不大,碱度再增加,反应放热量大增,不利于实际生产操作,从实际生产需要和固化时间两方面考虑,第一次碱度选用 M。

3.3.2 第二次碱度与树脂固化时间的关系见表 4。

表 4 第二次碱度与树脂固化时间的关系

碱度水平	N	O	P	Q	R	S
固化时间(s)	55	70	70	57	68	25
	60	66	69	75	70	30
	61	60	66	45	75	
	61	63	70	45	80	

注:N<O<P<Q<R<S

从表 4 中可以看出,随着碱度的增加,树脂的固化速度在 R 水平时最好,碱度再增大时,树脂的固化速度过快,碱度小时树脂的水溶性差,所以第二次碱度选用 R,试验证明碱度在 R 时树脂的固化速度既能达到压板工艺要求,水溶性又好,贮存时间长,板材强度高。

3.3 改性剂对板材物理力学性能的影响

酚醛树脂不加改性剂压制的岩棉板强度低、易吸潮,板压制成型后,即使在干燥的冬季存放二至七天后也因吸潮而开始变软,不能使用。加入改性剂后能很好地解决了这一问题。

表 5 改性剂与岩棉板物理力学性能的关系

性能指标	原工厂板	新树脂不加改性剂	加改性剂 T	加改性剂 U
静曲强度(MPa)	2.6	1.1	6.6	6.3
挠度(mm)	0.75	1.75	0.72	0.49

注:1. 本表数据由国家人造板质量监督检验中心检测;2. 此数据为多次检测数据的平均值。

从改性剂的价格及其与酚醛树脂二者之间配合

(上接第 34 页)

业,1987,42(9):8~14

- 15 村山敏博. 塑合木(2). [日]木材工业,1982,37(9):42~43
- 16 李坚. 木塑复合材料制造中抑制单体挥发的研究. 东北

效果两个方面考虑,选择了两种改性剂 T 和 U,改性剂与石棉板物理力学性能的关系见表 5。

从表 5 可以看出,加入改性剂后大大提高了板材的强度,但是改性剂加入量少不能提高板材的物理力学性能,加入量大板材强度过高给后加工(辊花)带来困难。所以改性剂的加入量一定要适宜。改性剂 U 比 T 价格低,且二者的板材性能都能满足用户要求,所以选用 U 较为经济。

4 结论

综合以上试验结果,岩棉板用酚醛树脂的制备工艺采用二次加料方式,第一次树脂粘度控制在 B,第二次粘度控制在 H 以下,总碱度为 M+R 之和,改性剂适量,用此工艺制备的树脂及压制的岩棉板技术指标如下:

树脂技术指标 固体含量 43±2%;游离甲醛含量小于 0.5%;粘度小于 200mPa·s,25℃;固化时间大于 60s。

板材的物理力学性能 静曲强度大于 3MPa;挠度小于 0.75mm。

新研制的树脂与原工厂的树脂相比较,具有性能稳定,贮存期长(2 个月以上),游离甲醛低(小于 0.5%),板材物理力学性能好等优点,深受用户的欢迎。存在的问题是:岩棉本身是不燃的,但是随着酚醛树脂的加入量超过一定限度时,其阻燃性能有所降低,为解决这一问题,还需进一步解决树脂本身的阻燃问题。

本试验承李亚兰、罗文士、颜镇诸先生的指导,特此致谢。

5 参考文献

- 1 A. 皮齐主编,史广兴等译. 木材胶粘剂化学与工业学. 中国林业出版社,1992 年 2 月
- 2 李金林主编. 胶粘剂技术与应用手册. 宇航出版社,1991
- 3 李琬、张建存主编. 实用建筑材料手册. 北京出版社,1988
- 4 《建筑材料手册》编写组. 建筑材料手册. 中国建筑工业出版社,1978 年 5 月

林学院学报,1982,10(1):123~125

- 17 邱威扬. 木材的“援军”——塑化木. 科技日报,1989 年 11 月 18 日
- 18 白石信夫. 木材化学改性的现状及研究动向. [日]材料,1985,34(383):11~20