

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B27K 3/15

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98111740.6

[43]公开日 2000年6月28日

[11]公开号 CN 1257776A

[22]申请日 1998.12.24 [21]申请号 98111740.6
[71]申请人 中国科学院生物物理研究所
地址 100101 北京市朝阳区大屯路 15 号
[72]发明人 刘鹏飞

[74]专利代理机构 上海华东专利事务所
代理人 高存秀

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 一种生产防腐、阻燃、力学性能优良的木材高聚物复合材料的方法及产品

[57]摘要

本发明涉及一种生产以聚合物单体浸渍劣质木材后辐照使聚合物单体在木材内部聚合制造具有防腐、阻燃、力学性能优良的木材高聚物复合材料的方法及产品。本发明的基本单体浸渍液浓度范围在 30—90% Kg/L;还包括多功能单体浸渍液浓度范围在 05—3% Kg/L,溶剂为水、甲醇,木材在 20—50℃条件下浸渍 12—48 小时,取出木材进行辐照辐照剂量在 40—300Kgy 范围。该方法工艺流程易于控制,可以工业化生产,溶剂量、能源消耗少,无二次污染。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种生产防腐、阻燃、力学性能优良的木材高聚物复合材料的方法，包括把原材料处理干净，进行去除水份的干燥工艺，再放入浸渍液中浸渍，其特征在于：所述的浸渍液包括：

(1)水、甲醇作为溶剂；

(2)溶质包括丙烯酰胺，(甲基)丙烯酸甲酯、乙酯或丁酯，苯乙烯，丙烯腈的基本单体，其浓度范围在30—90%Kg/L;还包括多功能单体：N-乙烯基吡咯烷酮、三甲基乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯，己二醇二丙烯酸酯，亚甲基双丙烯酰胺，其浓度范围在0.5—3%Kg/L;和所述的浸渍工艺包括以下步骤：

(1) 将待处理的木材放入真空干燥器内，在1-50mm Hg,真空度、和温度50℃-90℃的条件下，干燥12-48小时。

(2) .干燥好木材迅速放入浸渍器进行浸渍，在常温，保持减压在1-10mmHg下减压0.5-5小时，在浸渍器内通入一般保护量的氮气下注入浸渍液，最后在浸渍器内达到常压或1-3大气压，在20-50℃条件下浸渍12-48小时，取出木材，用吸水纸擦干待用；

(3) .在氮气保护下用电子束均匀辐照浸渍好的木材，辐照剂量在40-300 Kgy范围内，并且在辐照过程中翻转木材各面，通入氮气保护的流速为一般保护量。

2. 按权利要求1所述的生产防腐、阻燃、力学性能优良的木材高聚物复合材料及制做方法，其特征在于：所述的浸渍液还包括添加硝酸锂、硝酸铜防腐剂，其浓度为0.5-3% Kg/L。

3. 按权利要求1、4所述的生产防腐、阻燃、力学性能优良的木材高聚物复合材料及制做方法，其特征在于：所述的浸渍液还包括添加氯化石蜡油阻燃剂，其浓度为5%-40% Kg/L。

说明书

一种生产防腐、阻燃、力学性能优良的木材高聚物 复合材料的方法及产品

本发明涉及一种劣质速生木材改性，特别是涉及一种生产以聚合物单体浸渍劣质木材后使聚合物单体在木材内部聚合制造出具有防腐、阻燃、力学性能优良的木材高聚物复合材料的方法及其产品。

目前市场上木制品是由圆木经过切割制成，因此每年要大量消耗森林资源，保护森林，发展林业，已成为世界各国极为关心的问题。一般要求其森林覆盖率不低于国土面积的 1/3，但是我国的情况比较严峻，森林覆盖率仅为国土面积的 12.9%，而全世界平均为 32.3%，居世界 160 个国家和地区中的第 120 位。全国森林面积为 1.25 公顷，居世界第 6 位，按人口平均拥有林地面积只有 0.11 公顷。至于木材的蓄积量约为 95.23 亿 m³，人均是世界最低的，为世界人均水平 1/8，从这些简单的估算数字看，就知道我国木材资源相应地极为贫乏。木材作为一种重要的生产资料和生活资料，在经济建设和民用生活中有着广泛的需要。据不完全统计，我国木材年耗用量为一亿多立方米，家具行业每年需要硬质木材约为 300 万立方米，其中约有 5% 左右的优质木材还需从国外进口，例如 1990 年进口原木 415 万立方米。木材虽属一种可再生资源，但其再生周期较长，特别是优质木材，往往需要几十年甚至上百年的成材周期，而成材周期较短的往往是一些次等木材。因此，当前世界上木材处于短缺状态。特别是类似于红木、曲柳等的优质木材，由于性能优良，倍受人们青睐，而其储量有限，故价格昂贵，并且价格逐年上涨。

现在可及的成熟林和过熟林可供采伐的资源最多只有 14-15 亿立方米，按目前用材林的年消耗水平推算只够未来七、八年的采伐量。特别是最近我国长江中上游百年一遇的特大洪水发生，而且由于大量砍伐造成水土流失。

由于天然木材不能满足市场需求，目前也有相当部分木制品是由切割木材边角余料经过粘合挤压而制成的胶合板刨花板等人造板材，均存在力学性能低，不耐磨，

抗腐蚀差等缺点。

另外，中国专利申请号 96121219.5 公开一种木塑复合物材料及其制做方法，其木塑复合物材料是将塑料单体浸入木材内空隙之间，经过辐射引发塑料单体和木材空隙之间构成网状交联结构而制成，该专利申请公开的制做方法如下，首先将被浸渍物品木材经过干燥后置于浸渍罐内，用真空泵进行减压，其压力为 0.08MPa，注入量以使木材的容重达到 1-1.2g/cm³ 为止，随之将木材用铝箔复合带包装密封后移入辐照室内，用 C₆₀ 源进行均匀照射照射剂量为 100-200KGY，最后经过抛光而成。该申请公开的技术内容很难实施，浸渍木材仅用塑料单体，在缺乏溶剂情况下其塑料单体不能渗透到木材内，更不能使浸渍均匀或达不到应有的浸渍量。而且没有其它辅剂加入，如：多功能单体、防腐剂及阻燃剂的情况下，该木塑材料不具有良好的力学性能，阻燃性能与防腐性能均差。

本发明的目的：

本发明的目的在于克服上述已有技术生产的人造板材力学性能低，不耐磨和抗腐蚀性能差的缺点，为了利用次等木材或劣质木材与高聚物复合生产成具有防腐、阻燃以各种性能达到或超过优质木材的性能，既可以加工方便成本又低于优质木材，从而提供一种对环境无污染，可工业化生产具有防腐、阻燃、力学性能优良实用的木材高聚物复合材料的方法。

本发明的目的是这样实现的：

本发明提供的用劣质木材做原料，浸渍于多组份浸渍液中，经辐射引发聚合制做防腐、阻燃、力学性质优良的木材高聚物复合材料的方法，浸渍液中多功能单体能够起到交联及强化交联作用，大大地提高木材高聚物复合材料力学性能；

本发明提供的一种生产防腐、阻燃、力学性能优良的木材高聚物复合材料的方法，包括把原材料处理干净，进行去除水份的干燥工艺，再放入浸渍液中浸渍，其特征在于：所述的浸渍液包括：

(1)水、甲醇作为溶剂；

(2)溶质包括丙烯酰胺，(甲基)丙烯酸甲酯、乙酯或丁酯，苯乙烯，丙烯腈的基本单体，还包括 N-乙烯基吡咯烷酮、三甲基乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯，己二醇二丙烯酸酯，亚甲基双丙烯酰胺；所述的浸渍

液的多功能单体浓度为 0.5-3%。所述的浸渍液的基本单体浓度为 30%-90%。所述的浸渍液还包括硝酸锂、硝酸铜防腐剂，其浓度为 0.5-3%。所述的浸渍液还包括氮化石蜡油阻燃剂，其浓度为 5%-40%，浓度单位以 K/L 表示。

其所述的浸渍工艺包括以下步骤如下：

1. 将待处理的木材放入真空干燥器内，在 1-50mm Hg, 50℃-90℃的条件下真空干燥 12-48 小时，目的是使木材含水率降低，使原材料内部有较多的空隙，浸渍液易于均匀地浸渍于材料内部；

2. 干燥好木材迅速放入浸渍器进行浸渍，在常温，保持减压在 1-10mmHg 下，0.5-5 小时，在氮气气氛下注入浸渍液，最后在浸渍器内达到常压或 1-3 大气压，在 20-50℃条件下浸渍 12-48 小时，取出木材，用吸水纸擦干待用；

3. 在氮气保护下用电子束均匀辐照浸渍好的木材，辐照剂量在 40-300Kgy 范围内，并且在辐照过程中翻转木材各面，以便辐照均匀。通入氮气保护的流速为一般保护量；

本发明的生产防腐、阻燃、力学性能优良的木材高聚物复合材料在以下方面应用：户外建筑材料、地板材料、适用于人群来往密度较高的场合、如舞厅、健身房、展览厅、百货公司、教室及机房，家具及各种木制品。特殊用途：实验的室验台、椅、药品架、橱，耐腐蚀光滑、坚硬、抗各种污染。也可以用化学工厂的垫板、围栏等。海上船舶的舱面板或盖等，可抗海水的侵蚀及长期的冲刷。枪托、弓臂及各种工艺品，防裂、防蛀、不变形，可永久保存。

本发明的优点

1. 本发明提供的生产防腐、阻燃、力学性能优良的木材高聚物复合材料的制做方法开辟一条生产优质木材的新途径，将会满足市场需求；

2. 本发明的方法应用辐射工艺，操作方便，工艺流程易于控制，安全性能好，可以常温下进行反应，能源消耗少，消耗溶剂量少，无二次污染，有利于环境保护。

3. 本发明提供的生产防腐、阻燃、力学性能优良的木材高聚物复合材料比重在 0.5-0.9g/cm³。具有高硬度耐磨损，高抗压强度高，抗弯曲大，低吸水性，良好的尺寸稳定性，抗化学腐蚀，阻燃，美观等优良性能。并且扩展了木材用途并延长了它们的使用寿命。

下面结合实施例和附图对本发明做进一步说明，

图 1 是普通杨木显微摄影图。

图 2 是普通杨木经本发明的方法制成产品 (WPC) 显微摄影图。

图 3 是普通杨木密度与辐照剂量关系。

图 4 是 实施例 11 中的多功能单体加入与产物密度关系。

图 5 是实施例 11 中多功能单体加入与产物硬度的关系。

图 6 是单体与 WPC 产物密度关系。

图面说明: (1) 浸渍液为基本单体丙烯酰胺水溶液, (2) 浸渍液为丙烯酰胺+NVP 水溶液, (3) 浸渍液为丙烯酰胺+NPV+U 水溶液, (4) 浸渍液为丙烯酰胺+NVP+U+Bi 水溶液, (5)普通杨木, (6)水曲柳。WPC 表示本发明的产物。

实施例 1

用大兴杨木作原料, 浸渍液用 50Kg 丙烯酰胺基本单体溶解在 100L 甲醇中, 其浓度为 50%; 与 11%乙烯基吡咯烷酮, 1%尿素, 1%亚甲基双丙烯酰胺, 50-70% 苯乙烯, 乙烯基吡咯烷酮, 1%尿素, 溶剂均为甲醇和水都可以配备, 浓度单位以 K/L 表示。

其具体步骤: 首先将杨木样品放入真空干燥器, 在 5mmHg,70℃的条件下, 真空干燥 24 小时, 目的是使木材含水率降低, 使木材内部有较多的空隙, 便于浸渍, 然后将其放入浸渍器, 在常温保持 5mmHg 真空度浸渍 1 小时, 在以流速为氮气气氛下向浸渍器内注入浸渍液, 最后在浸渍器内达到常压、常温下浸渍 48 小时, 用滤纸擦干, 在氮气保护下在中子束下均匀辐照, 辐照剂量为 80Kgg, 最后打磨抛光制成成品。

依据国家标准 GB1931-80、GB1932-80、GB1933-80、GB1934-80、GB1935-80、GB1936-80、GB1937-80、GB1938-80、GB1939-80、GB1941-80、GB2406-80、GB/T13942 1-92 对本发明的材料进行测量其密度、含水率、干缩性、吸水性、抗拉强度、抗剪强度、抗弯强度、弹性模量、抗压强度、硬度、阻燃性能、耐磨性能等均达到或超过标准, 数据见下列表 1-7。

表 1 木材顺纹抗压强度记录表

树种: 杨树 产地: 大兴 试验室温度: 22℃ 试验室相对湿度: 60% 试件含水率7.2%

试样 编号	试样尺寸(mm)		受压面积 (mm ²)	最大荷载 (N)	顺纹抗压强度(MPa)		备注
	宽度	厚度			试验时*	含水率12%	
1	20.8	21.0	436.8	37000	84.7	64.4	
2	20.0	21.0	420.0	33700	80.2	61.0	
3	20.4	20.4	416.2	27000	64.9	49.3	
4	20.0	20.3	406.0	37700	92.9	70.6	
5	20.3	20.7	420.2	30000	71.4	54.3	
6	20.3	20.6	418.2	38000	90.9	69.1	
7	20.2	20.6	416.1	27900	67.0	50.9	
8	20.3	20.6	418.2	22500	53.8	40.9	
9	20.3	21.2	430.4	39000	90.6	68.9	
10	20.3	20.9	424.3	39000	91.9	69.8	
11	20.1	20.6	414.1	24200	58.4	44.4	
12	19.9	20.3	404.0	26000	64.4	48.9	
13	19.9	21.0	417.9	35000	83.8	63.7	
14	20.5	20.4	418.2	33500	80.1	60.9	
15	20.1	20.6	414.1	33500	80.9	61.5	
16	20.1	20.7	416.1	38800	93.3	70.9	
17	20.1	20.8	418.1	32300	77.3	58.7	
18	20.1	19.9	399.9	39000	97.5	74.1	
19	20.8	21.7	451.3	39000	86.4	65.7	
20	20.6	21.9	451.1	39000	86.4	65.7	
21	20.5	20.6	422.3	28500	67.5	51.3	
22	20.7	21.0	434.7	19400	44.6	33.9	
23	20.5	20.7	424.4	30000	70.7	53.7	
24	20.4	21.0	428.4	30500	71.2	54.1	
25	20.5	21.2	434.6	25700	59.1	44.9	
26	20.5	21.2	434.6	32700	75.2	57.2	
27	20.8	21.2	441.0	28500	64.6	49.1	
28	20.8	21.0	436.8	39000	89.3	67.9	
29	19.8	20.7	409.9	27500	67.1	51.0	
30	19.8	21.4	423.7	25100	59.2	45.0	
* $\bar{X} = 75.5$ $S = 13.5$ $Sr = \pm 2.46$ $V = 17.8\%$ $P = 6.5\%$							

表 2 木材顺纹抗剪强度试验记录表

树种: 杨树 产地: 大兴 试验室温度: 22℃ 试验室相对湿度: 60% 试件含水率7.2%

试样 编号	试样尺寸(mm)		受剪面积 (mm ²)	最大荷载(N)		弦面抗剪强度(MPa)		备注
	宽度	厚度		弦面	径面	试验时*	含水率12%	
1	20.1	20.5	412.1	6500		15.8	13.5	
2	20.5	21.6	422.3	9000		21.3	18.2	
3	20.8	21.0	436.5	6700		15.3	13.1	
4	20.8	20.6	428.5	6900		16.1	13.8	
5	20.9	21.2	443.1	6600		14.9	12.8	
6	20.7	20.9	432.6	5400		12.5	10.7	
7	21.2	20.8	441.0	6600		15.0	12.8	
8	21.1	21.1	445.2	7100		15.9	10.7	
9	20.8	21.0	436.8	5600		12.8	12.8	
10	20.7	21.4	443.0	8600		19.4	13.6	
11	20.8	21.5	447.2	5700		12.7	11.0	
12	20.8	21.3	443.0	5200		11.7	16.6	
13	20.7	20.9	432.6	5200		12.0	10.9	
14	19.7	20.7	407.8	5500		13.5	10.0	
15	19.8	19.9	394.0	5200		13.2	10.3	
16	20.4	20.9	426.4	5700		13.4	11.6	
17	20.0	20.0	400.0	6200		15.5	11.3	
18	19.7	20.1	396.0	4900		12.4	11.5	
19	20.3	21.5	436.4	6000		13.7	13.3	
20	20.0	20.3	406.0	5700		14.0	10.6	
21	20.1	20.7	416.1	5000		12.0	11.7	
22	21.0	21.1	443.1	5000		11.3	9.7	
23	21.2	21.3	451.6	5800		12.8	11.0	
24	20.9	21.5	449.4	5300		11.8	10.1	
25	21.4	22.0	470.8	5200		11.0	9.41	
26	21.4	21.6	462.2	5600		12.1	10.4	
27	21.3	21.5	458.0	6200		13.5	11.6	
28	20.4	20.9	426.4	5500		12.9	11.0	
29	20.6	20.9	430.5	5300		12.3	10.5	
30	21.4	21.4	458.0	5500		12.0	10.3	
* $\bar{X} = 13.8$ $S = 2.3$ $Sr = \pm 0.42$ $V = 16.7\%$ $P = 6\%$								

表 3 木材硬度实验记录表

树种: 杨树 产地: 大兴 试验室温度: 22℃ 试验室相对湿度: 60% 试件含水率7.2%

试样 编号	正 面		端 面		备注
	试验时*	含水率12%	试验时**	含水率12%	
1	73.2	62.7	131.2	112.3	
2	71.7	61.4	77.0	65.9	
3	55.9	47.9	82.6	70.7	
4	52.0	44.5	100.5	86.0	
5	63.2	54.1	101.1	86.5	
6	52.8	45.2	67.6	57.9	
7	44.5	38.1	74.8	64.0	
8	48.8	41.8	69.4	59.4	
9	47.3	40.5	86.6	74.1	
10	65.7	56.2	115.2	98.6	
11	43.4	37.2	90.1	77.1	
12	52.5	44.9	99.5	85.2	
13	77.6	66.4	103.0	88.2	
14	62.4	53.4	76.6	65.6	
15	65.0	55.6	69.8	59.7	
16	57.5	49.2	101.7	87.1	
17	67.7	58.0	97.2	83.2	
18	72.4	62.0	90.4	77.4	
19	66.7	57.1	99.4	85.1	
20	69.4	59.4	90.6	77.6	
21	57.3	49.0	76.4	65.4	
22	44.5	38.1	84.1	72.0	
23	51.2	43.8	82.8	70.9	
24	52.2	44.7	72.6	62.1	
25	57.6	49.3	72.8	62.3	
26	44.4	38.0	69.1	59.1	
27	70.7	60.5	98.2	84.1	
28	43.5	37.2	71.7	61.4	
29	54.5	46.7	66.6	57.0	
30	56.9	48.7	67.8	58.0	
* $\bar{X} = 58.1$ $S = 10.1$ $Sr = \pm 1.85$ $V = 17.4\%$ $P = 6\%$					
** $\bar{X} = 86.2$ $S = 16.0$ $Sr = \pm 2.92$ $V = 18.6\%$ $P = 6.7\%$					

表 4 木材横纹抗压强度试验记录表

树种: 杨树 产地: 大兴 试验室温度: 22℃ 试验室相对湿度: 60% 试件含水率7.2%

试样 编号	试样尺寸(mm)		受压面积 (mm ²)	比例极限荷载 (N)	抗压强度(MPa)		备注
	宽度	厚度			试验时*	含水率12%	
1	20.4	20.3	414.1	4200	10.1	7.9	
2	21.0	20.5	430.5	3800	8.8	6.9	
3	20.8	20.1	418.1	3500	8.4	6.6	
4	20.6	20.1	414.1	4300	10.4	8.2	
5	20.8	19.9	413.9	3500	8.5	6.7	
6	20.7	19.2	397.4	3600	9.1	7.1	
7	20.9	19.2	401.3	3900	9.7	7.6	
8	20.5	20.0	410.0	3500	8.5	6.7	
9	20.5	19.3	395.7	4000	10.1	7.9	
10	20.5	19.8	405.9	2900	7.1	8.6	
11	20.4	20.3	414.1	3800	9.2	8.4	
12	21.1	19.7	415.7	4200	10.1	7.4	
13	21.0	19.4	407.4	4500	11.0	8.6	
14	20.8	19.3	401.4	4300	10.7	7.4	
15	21.1	20.2	426.2	4000	9.4	8.9	
16	20.4	19.2	391.7	4200	10.7	7.3	
17	20.9	19.7	411.7	3900	9.5	8.3	
18	19.9	19.5	388.1	4400	11.3	7.6	
19	20.4	19.5	397.8	3700	9.3	6.7	
20	20.3	19.6	397.9	4200	10.6	7.8	
21	20.6	19.6	403.8	3900	9.7	6.9	
22	19.7	20.0	394.0	3400	8.6	7.7	
23	20.5	20.2	414.1	4100	9.9	7.8	
24	20.9	20.1	420.1	3700	8.8	6.9	
25	21.7	20.2	438.3	4300	9.8	7.7	
26	20.0	20.0	400.0	4000	10.0	7.8	
27	19.2	19.8	380.2	4800	12.6	9.8	
28	20.1	19.5	392.0	4700	12.0	9.4	
29	20.1	19.6	394.0	5200	13.2	10.3	
30	19.9	19.7	392.0	4800	12.2	9.6	
* $\bar{X} = 10.0$ $S = 1.35$ $Sr = \pm 0.25$ $V = 13.5\%$ $P = 5\%$							

表 5 木材顺纹抗拉强度试验记录表

树种: 杨树 产地: 大兴 试验室温度: 22℃ 试验室相对湿度: 60% 试件含水率7.2%

试样 编号	试样有效部分尺寸(mm)		最大荷载 (N)	抗拉强度(MPa)		备注
	宽度	厚度		试验时*	含水率12%	
1	4.15	4.21	2300	131.6	122.1	
2	4.23	4.55	1600	83.1	77.1	
3	4.94	4.16	2300	111.9	103.0	
4	2.6	4.0	1300	125.0	116.0	
5	4.30	4.58	1640	83.3	77.3	
6	4.7	5.4	2350	92.6	85.9	
7	4.3	4.5	2350	121.4	112.7	
8	4.3	4.71	2070	102.2	94.8	
9	4.36	5.1	2350	105.7	98.1	
10	4.3	4.73	2350	115.5	107.2	
11	3.80	5.0	1890	109.9	102.0	
12	4.05	4.9	2250	113.4	105.2	
13	4.82	4.2	2350	116.1	107.7	
14	3.79	4.10	1900	122.3	113.5	
15	3.70	3.20	840	70.9	65.8	
16	4.10	3.40	1575	113.0	104.9	
17	4.00	3.10	1000	80.6	74.8	
18	3.40	3.00	840	82.4	76.4	
19	4.10	3.50	1575	109.8	101.9	
20	4.60	3.20	930	63.2	58.6	
21	3.90	2.40	1000	106.8	99.1	
22	5.4	2.7	1100	75.4	70.0	
23	4.0	6.0	1690	68.1	63.2	
24	5.3	5.7	2330	77.1	71.5	
25	5.1	5.5	1880	67.0	62.2	
26	4.5	3.1	1030	73.8	68.5	
27	4.5	5.3	1350	56.6	52.5	
28	4.75	4.16	1480	74.9	69.5	
29	4.10	2.60	690	64.7	60.0	
30	4.70	2.40	690	61.2	56.8	
* $\bar{X} = 92.7$ $S = 23.1$ $Sr = \pm 4.21$ $V = 24\%$ $P = 9\%$						

表 6 木材抗弯强度试验记录表

树种: 杨树 产地: 大兴 试验室温度: 22℃ 试验室相对湿度: 60% 试件含水率7.2%

试样 编号	试样尺寸(mm)		最大荷载 (N)	抗弯强度(MPa)		备注
	宽度	高度		试验时*	含水率12%	
1	20.7	20.2	2840	121.0	97.8	
2	21.3	20.3	2280	93.5	75.5	
3	20.7	20.3	2140	90.3	73.0	
4	21.0	20.6	1840	74.3	60.0	
5	20.7	20.4	2170	90.7	73.3	
6	21.6	20.2	2070	84.6	68.4	
7	20.1	20.6	1970	83.1	67.1	
8	21.0	20.4	2130	87.7	70.9	
9	20.8	21.0	2690	105.6	85.3	
10	20.5	20.3	2190	93.3	75.4	
11	21.8	21.0	2410	86.9	70.2	
12	21.7	19.5	2800	109.8	88.7	
13	21.1	21.9	2670	98.6	79.7	
14	20.8	21.0	2180	86.4	69.8	
15	22.0	19.8	2280	85.6	69.2	
16	21.7	21.3	2980	107.0	86.5	
17	20.2	21.5	2280	93.6	75.6	
18	21.1	19.5	2050	92.0	74.3	
19	19.9	19.7	2140	99.8	80.6	
20	21.3	20.2	3000	124.3	97.9	
21	21.0	20.4	2420	99.7	80.6	
22	19.9	20.7	2870	121.2	97.9	
23	19.6	20.3	2350	104.7	84.6	
24	22.9	20.7	3180	116.7	94.3	
25	20.8	21.0	2520	98.9	79.9	
26	19.7	20.3	2150	95.3	77.0	
27	20.8	19.9	2350	102.7	83.0	
28	21.2	20.4	2620	106.9	86.4	
29	20.3	20.6	2250	94.0	70.0	
30	21.0	20.0	2540	108.9	88.0	
* $\bar{X} = 98.6$ $S = 12.2$ $Sr = \pm 2.22$ $V = 12.4\%$ $P = 4.5\%$						

表 7 木材抗弯弹性模量试验记录表

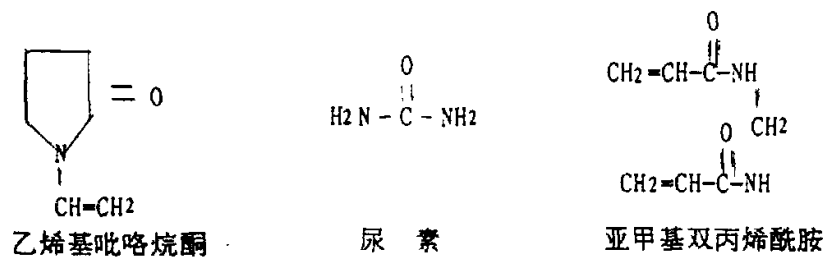
树种: 杨树 产地: 大兴 试验室温度: 22℃ 试验室相对湿度: 60% 试件含水率7.2%

试样 编号	试样尺寸 (mm)		变 形 (mm)										弹性模量(MPa)		备 注
			下 限 (N)				上 限 (N)				上下限变 形差(mm)	试验时*	含水率12%		
	宽度	厚度	第2次	第3次	第4次	平均	第2次	第3次	第4次	平均					
1	20.7	20.2	300	300	300	300	700	700	700	700	0.713	11605	10769		
2	21.3	20.3	300	300	300	300	700	700	700	700	0.64	12122	11244		
3	20.7	20.3	300	300	300	300	700	700	700	700	0.66	12096	11225		
4	20.3	20.5	300	300	300	300	700	700	700	700	0.73	10978	10188		
5	21.0	20.6	300	300	300	300	700	700	700	700	0.80	9413	8735		
6	20.3	20.1	300	300	300	300	700	700	700	700	0.74	11487	10660		
7	21.6	20.2	300	300	300	300	700	700	700	700	0.71	11092	10293		
8	20.7	20.4	300	300	300	300	700	700	700	700	0.68	11568	10735		
9	21.6	20.4	300	300	300	300	700	700	700	700	0.70	10769	9994		
10	21.2	21.9	300	300	300	300	700	700	700	700	0.62	9854	9145		
11	20.9	20.6	300	300	300	300	700	700	700	700	0.69	10657	9890		
12	20.1	20.6	300	300	300	300	700	700	700	700	0.79	10086	9360		
13	21.0	20.4	300	300	300	300	700	700	700	700	0.68	11238	10429		
14	20.8	21.0	300	300	300	300	700	700	700	700	0.64	11213	10406		
15	20.5	20.3	300	300	300	300	700	700	700	700	0.76	10607	9843		
16	19.7	21.1	300	300	300	300	700	700	700	700	0.73	10294	9553		
17	19.9	21.1	300	300	300	300	700	700	700	700	0.70	10525	9767		
18	19.9	21.3	300	300	300	300	700	700	700	700	0.67	10695	9925		
19	20.9	19.4	300	300	300	300	700	700	700	700	0.82	10993	10202		
20	19.6	21.1	300	300	300	300	700	700	700	700	0.73	10298	9557		
21	20.9	19.8	300	300	300	300	700	700	700	700	0.81	10476	9722		
22	19.8	20.8	300	300	300	300	700	700	700	700	0.75	10378	9631		
23	20.2	20.9	300	300	300	300	700	700	700	700	0.68	11069	10272		
24	19.7	21.1	300	300	300	300	700	700	700	700	0.69	10802	10024		
25	20.6	21.5	300	300	300	300	700	700	700	700	0.64	10506	9750		
26	20.2	21.5	300	300	300	300	700	700	700	700	0.60	11471	10645		
27	21.1	21.9	300	300	300	300	700	700	700	700	0.62	10029	9307		
28	21.7	19.5	300	300	300	300	700	700	700	700	0.85	10055	9331		
29	21.0	20.4	300	300	300	300	700	700	700	700	0.78	9889	9177		
30	20.4	21.0	300	300	300	300	700	700	700	700	0.75	9694	8996		

* $\bar{X} = 10732$ $S = 684$ $Sr = \pm 125$ $V = 6.3\%$ $P = 2.3\%$

杨木高聚物复合材料与普通杨木相比，密度为普通杨木的 1.6 倍，硬度 3.3 倍，顺纹抗压 2.2 倍，横纹抗压 1.5 倍，顺纹抗剪 2.1，静曲强度与弹性模量略高于杨木，与水曲柳相比，密度为水曲柳 1.5 倍，硬度 1.9 倍，顺纹抗压 1.5 倍，横纹抗压 1.5 倍顺纹抗剪 1.3 倍，静曲强度、弹性模量、顺纹抗拉基本相同。从附图 1、2 看到对普通杨木及本实施例制做的杨木高聚物复合材料在电子显微镜下观察确杨木存在着许多空隙，而杨木高聚物复合材料空隙充满了填充块，杨木与填充单体形成木塑复合物，空隙减少保证了材料良好的力学性能，另一方面填充各种辅剂使其具有阻燃、防腐和耐磨等，良好的力学性大大地改造了杨木低劣的性能。

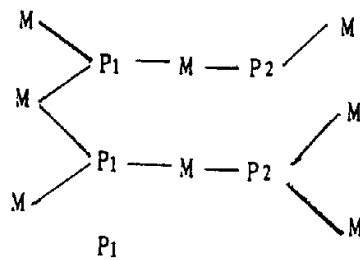
多功能单体作为添加剂能够提高本发明的产物的力学性能，这是与其它的分子结构密切相关的。



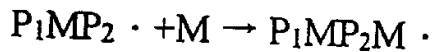
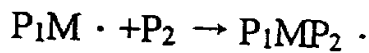
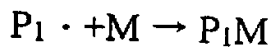
它们在多组分浸渍液中，主要是起强化交联的作用。为了在较低剂量下能达到有应用价值的辐射交联度，本发明研究各种有机或无机添加剂下的辐射交联，结果发现，多功能单体的加入对提高辐射交联最为有利。在强化交联剂中，单官能团效果最差，双官能团其次，以三官能团的强化交联效果最好。

从反应机理来考虑，强化交联与单纯的交联反应不同，它既有打开烯烃双键的接枝聚合反应，又有分子间成桥的交联，是一种复合反应。由于打开双键进行聚合所需的剂量较一般交联所需要的剂量要小得多，因此可使辐交联产生敏化反应。本发明所采用的多功能单体：尿素、乙烯基吡咯烷酮、亚甲基双丙烯酰胺，其分子结构均存在 C=O 基团相邻的氮原子，氮原子有一对孤对电子，能够促进担体与木纤维素骨架形成分子间桥键，亦能促进辐射交联。

多官能团单体强化交联反应的模型如下：



$P_1, P_2 \dots$ 为高分子链自由, M 为多官能团单体, 则可以有以下反应:



最后行成三维网状结构。

由于多官能团添加剂, 能够起到强化交联作用, 故多组分配方中含有添加剂的本发明的产物比不含有添加剂的本发明的产物物理力学性能良好。图3 -图6可以看出, 无论在水溶液、甲醇溶液中相同 WPC 浓度的浸渍液单体含有不助剂的多组分配方, 其物理力学性能基本上是以丙烯酸胺+1%NVP+1%U+1%BiS 为最优, 以下依次为丙烯酸胺+1%NVP+1%U, 丙烯酸胺+1%NVP。图4 ~6 又表明提高多功能单体浓度, 亦可以提本发明的产物的物理力学性能。综合考虑成本与性能改进关系, 选用 1%的添加剂浓度最佳。

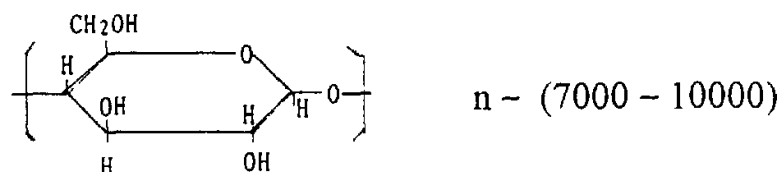
另外木材经过浸渍, 辐照聚合形成本发明的产物的过程是复杂的物理化学过程。该产物性能与木材本身特性及工艺条件密切相关。

木材的细胞壁由纤维素、半纤维素和木素组成, 纤维素和半纤维素属于多糖类, 木素属于芳香族化合物。纤维素是细胞壁的骨架物质, 占细胞壁组成的 50%。因此木材的物理和化学性质与纤维素的物理和化学性质有密切的关系。

纤维素是许多大分子形成的连续结构, 在大分子最致密的地方, 分子链平行排列, 定向良好, 形成纤维素的结晶区。分子链与分子链之间结合力(氢键、范德华力)随着距离的缩小而增大。当致密度减小, 大分子链彼此之间的结合程度亦减弱, 而有较大的间隙, 排列趋于不平行, 成为纤维素的非结晶区(即无定形区)。结晶区与非结晶区之间无明显的绝对界限。纤维素分子长链方向具有连续结构。一个大分子

链，其一部分可能位于纤维素的结晶区。另一部分可能位于非结晶区，并伸延进入另一结晶区。木材纤维素中，结晶度、结晶区占较大份额，木材的物理力学性能则较好。

纤维素是不溶于水的均聚糖，系由大量的葡萄糖基以 β -1.4 式链连接所构成的直链大分子化合物。纤维素结构式：

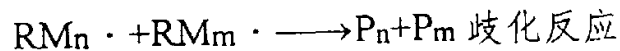
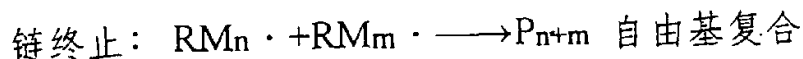
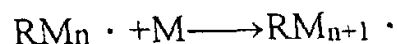
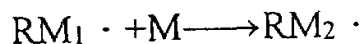
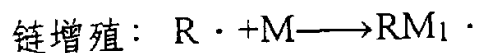
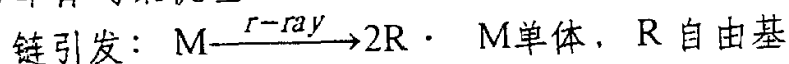


纤维素分子可进行如氧化、酯化等化学反应。纤维素可以在交联剂例如含有环氧基化合物作用下起交联反应，同时也可以同乙烯基单体起接枝聚合作用。

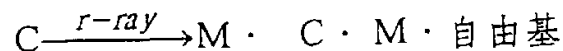
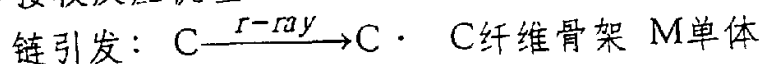
纤维素的特性使木材浸渍单体辐照聚合制备本发明的产物成为可能。丙烯酰胺及苯乙烯等单体浸入木料，进入空隙及细胞壁内，在 γ 射线作用下，引发辐照聚合、辐照接枝共聚及辐照交联，单体之间的均聚、单体与杨木基质中纤维素接枝共聚、接枝共聚物与纤维素之间的辐照交联反应，聚合机理是自由基聚合。

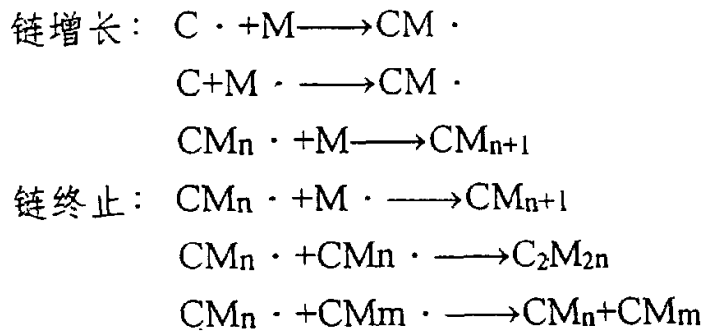
自由基聚合是一个典型的链反应，体系吸收电离辐射能而产生自由基。

(1) 单体均聚机理



(2) 接枝反应机理





由于制备本发明产物的所采用的辐照剂量较高。在几十 KGy 量级，除了单体均聚及接枝共聚外，辐照交联反应亦占较大份额，均聚物与接枝共聚物之间通过辐照交联，使高分子链联接在一起，增加分子量，最终形成纤维素分子与共聚物之间的网状结构，WPC材料的性能在很大程度上决定于该产物交联程度的高低。

辐照剂量增加，必须导致杨木中纤维素及浸渍于杨木内部单体的自由基数量增加，相互之间反应的机率大大增加了，聚合度和接枝率相应地增加。辐照剂量的增加使本发明的产物的交联度加大，形成体形网状结构使纤维素分子链排列更为致密，结晶区增多，聚合物交联度增加。所以本发明的产物物理力学性能随着辐照剂量的增加改善，其性能高于普通材料。本发明选择的辐照剂量合理。

实施例 2

除基本单体为苯乙烯溶解在甲醇或者水中配制成浓度为 70%外，其制做方法，同实施例 1。

实施 3

除基本单体为甲基丙烯酸甲酯溶解在甲醇或者水中配制成浓度为 90%外，其制做方法同实施例 1。

实施例 4

除基本单体丙烯或者用三甲基酰胺浓度为 80%外，其制做方法同实施例 1。

实施例 5

除多功能单体用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三甲基乙二醇二丙烯酸酯或者用己二醇二丙烯酸酯，其浓度为 1%外，制做方法同实施例 1。

实施例 6

除不含有阻燃，防腐剂外，其余同实施例 1。

实施例 7

溶剂用水，除多功能单体为丙烯酸缩水甘油酯配制成浓度为 1%，浓度 1%的乙烯基吡咯烷酮，浓度 1%的亚甲基双丙烯酰胺，浓度 1%硝酸锂防腐剂添加外，其制做方法同实施例 1。

实施例 8

除木材样品为桦木外，其制做方法同实施例 1。

实施例 9

除多功能单体浓度为 1%的丙烯酸缩水甘油酯，浓度 1%的乙烯基吡咯烷酮，浓度 1%的亚甲基双丙烯酰胺外，其制做方法同实施例 3。

实施例 10

多功能单体浸渍液配方同实施例 1，辐照剂量在 300 Kgy 范围内，并且在辐照过程中翻转木材各面，以便辐照均匀，其余方法同 1。

实施例 11

在实施例 1 的浸渍液配方中加入基本单体丙烯酰胺配制成浓度为 40%，本实施例对丙烯酰胺甲醇溶液、水溶液、甲醇-水溶液、苯乙烯甲醇溶液四种体系（其余同实施例 1），不同浓度浸渍单体的本发明产物物理力学性能见图 3。

(1) 从图中可以得出以下结论：在四种体系中，本发明的产物的物理力学性能随浸渍单体浓度的增加而提高，在单体浓度增加到约 70%，本发明的产物的物理力学性能指标达到峰值。

在相同的辐照剂量条件下，由于浸渍单体浓度的增加，进入杨木样品中的单体量也随之增加，这样纤维素中辐照所产生的自由基能够与单体分子反应的可能性就增加了。另外单体浓度的增加，溶液的粘度也就会随之增大，纤维素上自由基与单体自由基的寿命增加，这是因为在粘性溶液中自由基活动性降低，减少了自由基复合导致链终止的发生，链终止速度的降低和自由基寿命增加会使纤维素与浸渍单体发生接枝及交联反应的可能性增加，这是本发明的产物物理力学性能随着浸渍单体浓度的增加而提高的主要原因。同时，浸渍量增加，使本发明的产物中聚合物的比例提高，聚合物良好的性能亦导致本发明的产物性能提高。

本发明的产物最佳性能的适宜浸渍单体溶液浓度在 70%左右。

(2)在多组分浸渍液配方中，溶剂效应对（尤其甲醇对纤维素还是一种良好溶胀剂）对本发明 WPC 材料的物理力学性能也起了较大影响。从图 3 看出，浸渍相同浓度丙烯酰胺甲醇溶液的 WPC 比浸渍丙烯酰胺水溶液的本发明的产物物理力学性能较好。杨木对甲醇体系的浸渍液吸收量就较水体系大，这样参与和杨木接枝及交联反应的单体量也相应增加，所以，应用甲醇体系的本发明产物的物理力学性能较好。而且甲醇的辐解产物 $-CH_2$, $-OCH_3$ 也参与了接枝反应。这也提高了本发明的产物的接枝率，使甲醇体系处理的本发明的产物较水体系的性能更好。同时，丙烯酰胺的甲醇-水(1:1)溶液处理杨木的本发明产物性能基本上介于二者之间，说明了甲醇对纤维素的溶胀性能要优良。

(3)丙烯酰胺与苯乙烯两种单体相比，杨木对丙烯酰胺的浸渍吸收量要比苯乙烯的浸渍量大，这可以从图 3 单体浓度与本发明的产物密度关系图中得出。丙烯酰胺系列的本发明产物密度比苯乙烯系有不同程度的提高，最好为 50%单体浓度，丙烯酰胺甲醇溶液处理的本发明的产物密度为 $0.75g/cm^3$ ，而苯乙烯处理的本发明的产物密度为 $0.548g/cm^3$ ，相差 24%，这是由于水溶性单体与纤维素的亲合力比苯乙烯溶液大。丙烯酰胺单体相对于苯乙烯单体，比较容易浸渍进入杨木内部与杨木反应。

在这种情形下，丙烯酰胺处理的本发明的产物力学性能比苯乙烯处理的本发明的产物要好，但是由于苯乙烯单体的疏水性，决定了苯乙烯处理的本发明的产物的抗水性能比丙烯酰胺处理的本发明的产物好，这可以从相同浓度条件下的膨胀率及干缩指数的数据得到结论。

说明书附图

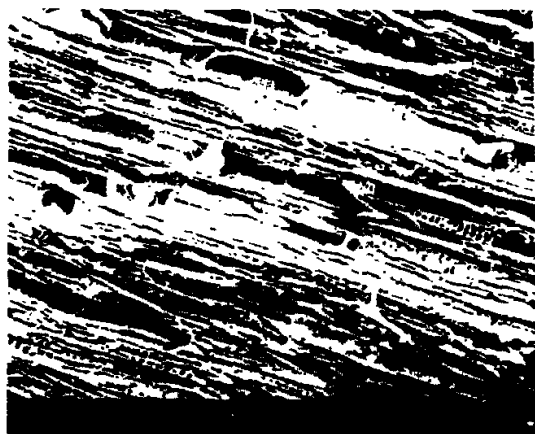


图 1a

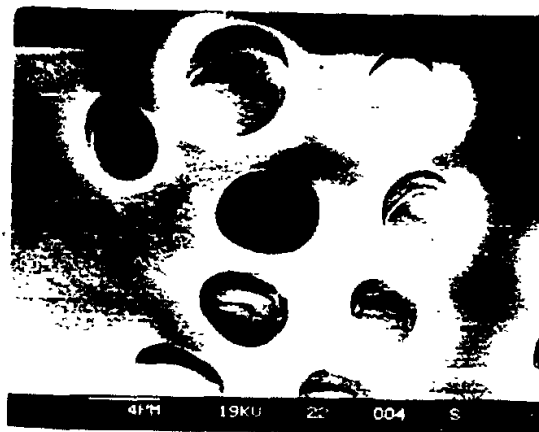


图 1b

图 1

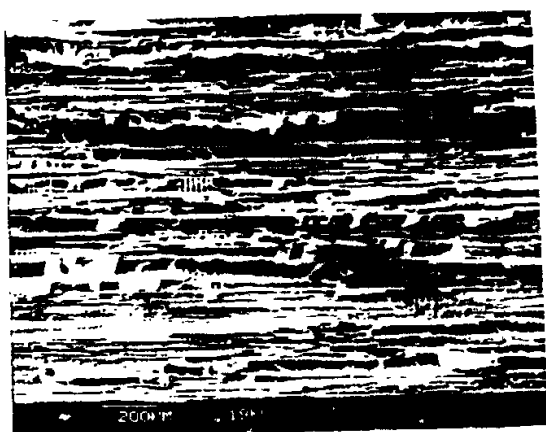


图 2a

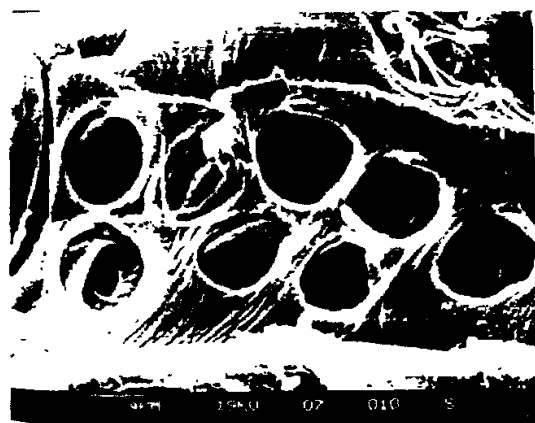


图 2b

图 2

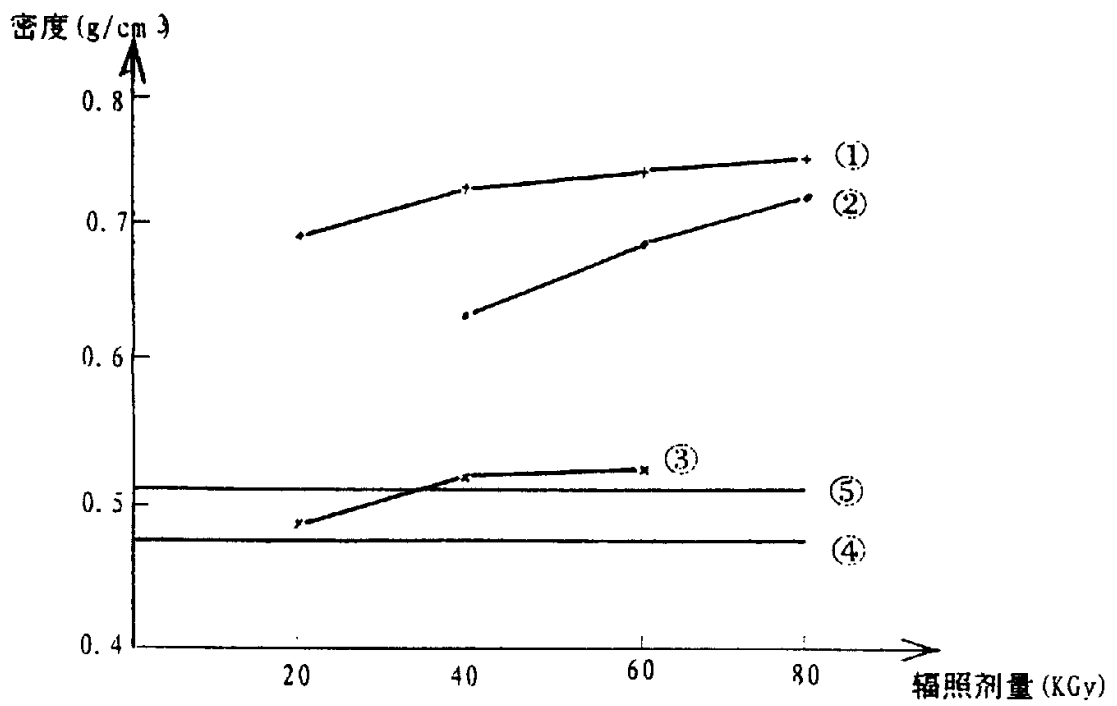


图 3

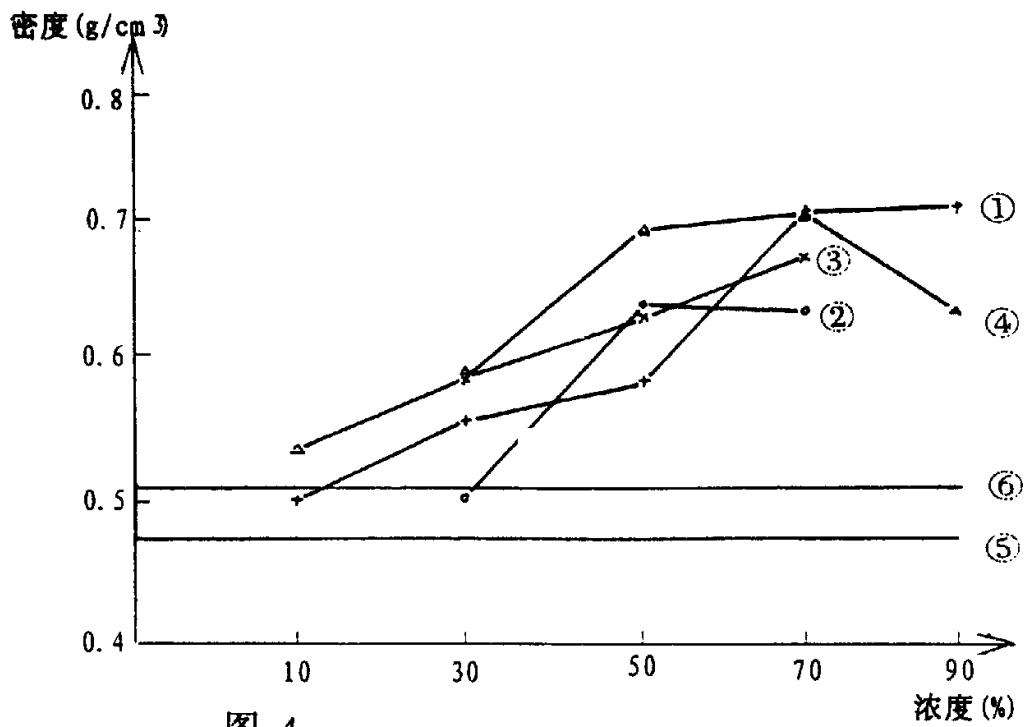


图 4

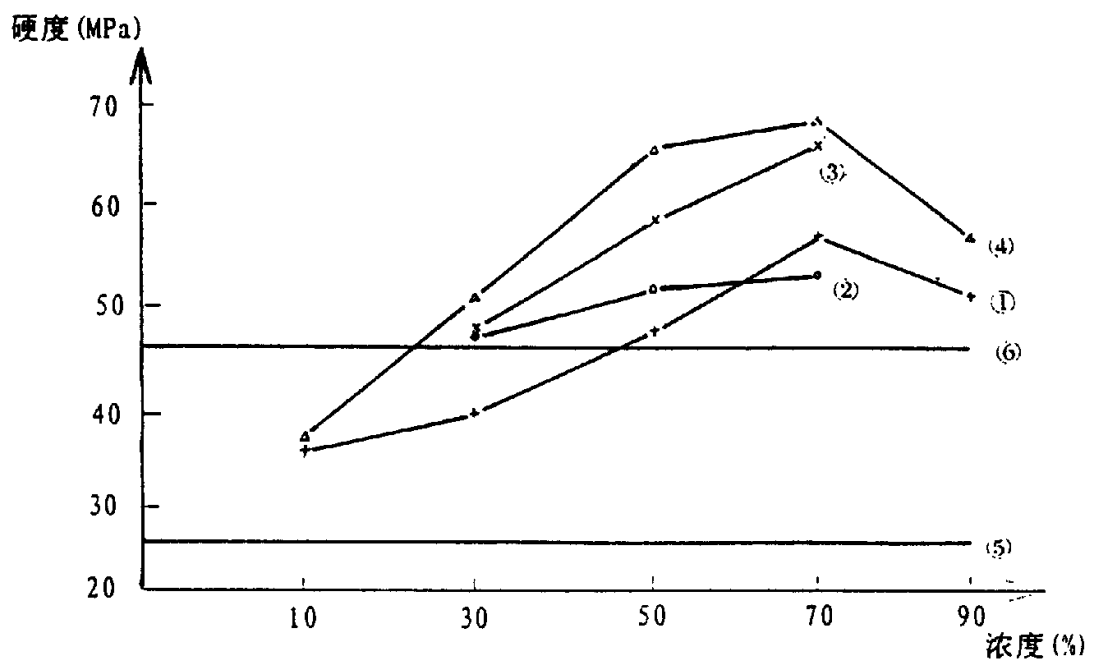


图 5

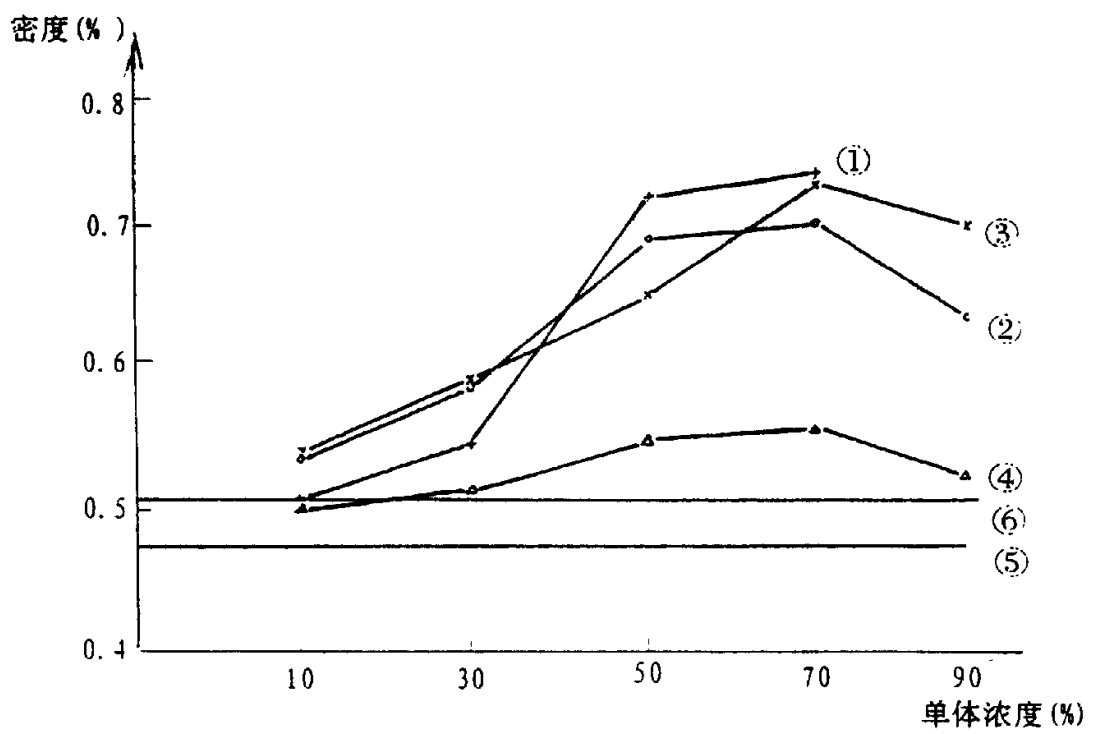


图 6