

WPLYW RODZAJU I STEŻENIA INICJATORÓW NA PRZEBIEG POLIMERYZACJI STYRENU WPROWADZONEGO DO DREWNA

Zdzisław Czechowski, Roman Zakrzewski

Instytut Chemicznej Technologii Drewna AR w Poznaniu

WSTĘP

Zagadnienie zwiększenia trwałości i polepszenia właściwości eksploatacyjnych drewna, szczególnie w okresie pogłębiającego się deficytu surowca drzewnego, stanowi przedmiot zainteresowania nie tylko placówek naukowych, lecz także praktyków związanych z przemysłem drzewnym.

Modyfikacja drewna monomerami winylowymi należy do nowoczesnych sposobów poprawienia właściwości drewna. Pierwsze opracowania i zastrzeżenia patentowe związane z tym problemem zasygnalizowano w 1958 r. [4, 6]. Dotyczyły one wprowadzenia do drewna czynnika modyfikującego w postaci monomeru i w kolejnym etapie jego polimeryzację. Proces polimeryzacji monomerów winylowych w drewnie może być inicjowany zarówno na drodze polimeryzacji radiacyjnej, jak też termiczno-chemicznej. Efekty ekonomiczne wskazują jednak na większą przydatność metody katalityczno-cieplnej.

W publikacjach ostatnich lat stosunkowo szeroko omówiono zagadnienie modyfikacji drewna monomerami winylowymi, a przede wszystkim wpływ tego procesu na własności fizykomechaniczne układu drewno-polymer [1, 2, 5, 9, 12, 14, 15, 18]. Znacznie skromniejszy jest natomiast rejestr opracowań dotyczący samego problemu przebiegu „mechanizmu” polimeryzacji monomeru w drewnie, a przede wszystkim współdziałania w tym procesie podstawowych składników drewna.

Na uwagę zasługują tu opracowania Czwikovsky'ego [3], Kenagi i in. [7], Ramalingama i in. [13], Wandany i in. [17] oraz Zakisa i in. [19], które omawiają wpływ polimeryzacji radiacyjnej na możliwość połączenia tzn. kopolimeryzacji szczepionej związków winylowych ze składnikami drewna. Nie spotkano natomiast w dostępnej literaturze, oprócz niewielkiego komunikatu podanego przez Zoldnersa i wsp. [20] opracowania, któ-

re by w sposób kompleksowy traktowały zagadnienie termiczno-chemicznej kopolimeryzacji szczepionej związków winylowych z komponentami drewna. W związku z tym postanowiono wykonać badania, których celem było ustalenie stopnia przereagowania styrenu w drewnie modyfikowanym na drodze polimeryzacji katalityczno-cieplnej.

W celu zrealizowania postawionych zadań postawiono określić w badanym materiale zawartość:

- a) monomeru styrenu,
- b) homopolimeru polistyrenu,
- c) polistyrenu związanego z holocelulozą i ligniną.

METODYKA BADAŃ

Podstawowymi surowcami użytymi do badań były nasycone styrenem i spolimeryzowane według metody Ławniczaka [10, 11] próbki drewna olchy i sosny o wymiarach $50 \times 50 \times 170$ mm. Polimeryzację styrenu inicjowano wodoronadtlenkiem kumenu (WNK) oraz wodoronadtlenkiem m-pinanu (TR) użytymi w następujących proporcjach (na 100 części wagowych styrenu):

- próba A — mieszanina cz. wag. TR i 0,3 cz. wag. WNK,
 próba B — mieszanina 0,6 cz. wag. TR i 0,3 cz. wag. WNK,
 próba C — 1,2 cz. wag. TR.

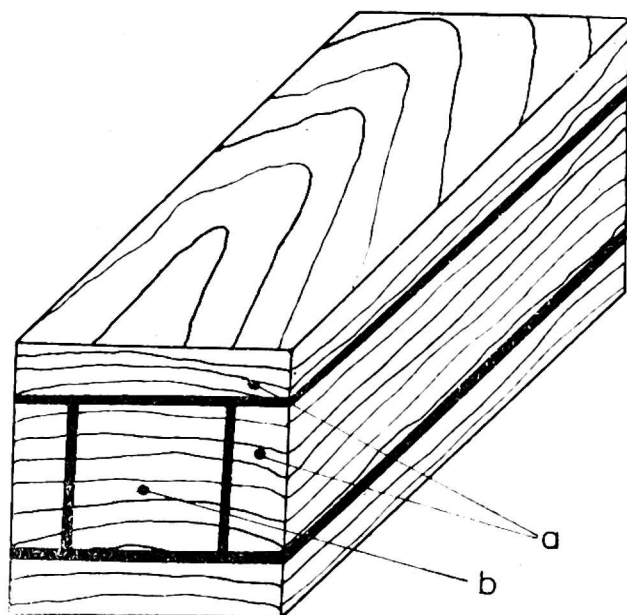
Ilość zawartego w drewnie związku modyfikującego przedstawia tabela 1.

Przeznaczone do badań zmodyfikowane próbki pocięto na elementy według schematu podanego na rysunku 1. Przygotowany według tego schematu surowiec umożliwił uzyskanie materiału z zewnętrznej części próbki oraz jego części środkowej, co pozwoliło stwierdzić istnienie ewentualnych odchyłeń w równomierności przebiegu procesu polimeryzacji w całej objętości próbki.

Tabela 1

Wpływ rodzaju inicjatora i jego stężenia na zawartość polistyrenu

Rodzaj i stężenie inicjatora cz. wag./100 cz. wag. styrenu	Rodzaj drewna	
	olcha	sosna
0,6 TR + 0,3 WNK	74	101
0,9 TR + 0,3 WNK	80	100
1,2 TR	90,3	99,2



Rys. 1. Schemat podziału elementu zmodyfikowanego w celu wykonania próbek z jego strefy zewnętrznej (A) i środkowej (B)

Określenie zawartości monomeru styrenu, homopolimeru polistyrenu i polistyrenu szczepionego przeprowadzono metodą selektywnej i stopniowej ekstrakcji.

Monomer styrenu wyekstrahowano alkoholem etylowym z materiału przygotowanego w postaci płatków o grubości 1 mm. Czas ekstrakcji w aparacie Soxhleta wynosił 30 godzin.

Zawartość monomeru w ekstrakcie oznaczono metodą miareczkową przy użyciu odczynnika Kaufmana [8].

Do oznaczeń zawartości homopolimeru styrenu wykorzystano próbki w postaci trocin, które ekstrahowano chloroformem w aparacie Soxhleta również w czasie 30 godzin. Z otrzymanego ekstraktu homopolimer polistyrenu wytrącono etanolem, odsączono, wysuszone w próżni w temperaturze 323 K, a następnie ważono.

Określenie zawartości polistyrenu związanego z ligniną przeprowadzono na trocinach, z których wcześniej wyekstrahowano homopolimer. Trociny potraktowano 10% roztworem kwasu nadoctowego o temperaturze 363 K w czasie 1 godziny. Operacja ta spowodowała rozpuszczenie się ligniny. Pozostałą zmodyfikowaną holocelulozę przemyto dokładnie najpierw zimną wodą, następnie gorącą a w końcowej fazie alkoholem etylowym.

Przygotowaną w ten sposób zmodyfikowaną holocelulozę ekstrahowano w czasie 30 godzin chloroformem, po czym z uzyskanego ekstraktu wytrącono alkoholem etylowym, polistyren związany z kompleksem ligninowym drewna.

W celu określenia zawartości polistyrenu związanego z holocelulozą,

pozostały po ekstrakcji materiał hydrolizowano 72⁰/o roztworem kwasu siarkowego. Operacja ta spowodowała przejście do roztworu układu węglowodanowego, polistyren natomiast pozostał w formie nierozpuszczalnej. Po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu stałej pozostałości określono zawartość polistyrenu związanego z kompleksem węglowodanowym drewna.

Uzyskane dane pozwoliły na obliczenie procentowego udziału monomeru styrenu, homopolimeru polistyrenu oraz kopolimeru polistyrenu w stosunku do całkowitej ilości czynnika modyfikującego znajdującego się w drewnie.

WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabelach 2 i 3. W tabelach tych nie umieszczono wyników dotyczących zawartości polistyrenu związanego z kompleksem ligninowym, ponieważ przeprowadzone badania nie potwierdziły jego obecności w ligninie.

Analizując wyniki przeprowadzonych badań stwierdza się, że przebieg polimeryzacji styrenu w drewnie zależy zarówno od rodzaju i stężenia

Tabela 2

Wpływ rodzaju inicjatora i jego stężenia na przebieg polimeryzacji styrenu w drewnie olchy

Rodzaj i stężenie inicjatora cz. wag./100 cz. wag. styrenu	Strefa próbki	Zawartość związku modyfi- kującego w % ciężaru drewna przed nasyce- niem %	Procentowy udział w związku modyfikującym drewno			
			mono- meru styrenu	homopoli- meru polistyrenu	polistyrenu związanego z holocelulozą	ogó- łem
0,6 TR + 0,3 WNK	zewnątrzna	74,0	2,8	84,9	10,2	97,9
	wewnętrzna	74,0	3,3	85,9	8,2	90,4
0,9 TR + 0,3 WNK	zewnątrzna	80,6	2,7	82,3	12,7	97,7
	wewnętrzna	79,2	3,0	82,5	11,9	97,4
1,2 TR	zewnątrzna	93,8	1,7	92,1	4,5	98,3
	wewnętrzna	87,1	2,0	93,6	2,3	97,9

stosowanych inicjatorów, jak i od gatunku drewna, w którym proces ten zachodzi.

W drewnie olchy polimeryzacja przebiegała równomiernie w całej objętości próbki, natomiast w drewnie sosny zaobserwowano różnice w stopniu nasycenia strefy zewnętrznej i wewnętrznej próbek sięgające 20⁰/o.

Zawartość nie spolimeryzowanego styrenu nie przekroczyła 3,5% ogólnej ilości związku modyfikującego zawartego w drewnie. Zaznaczyć należy przy tym, że mniejszą ilość monomeru styrenu posiadały próbki sosnowe, w których styren stanowił średnio niecałe 2% ogólnej ilości czynnika modyfikującego.

Tabela 3

Wpływ rodzaju inicjatora i jego stężenia na przebieg polimeryzacji styrenu w drewnie sosny

Rodzaj i stężenie inicjatora cz. wag./100 cz. wag. styrenu	Strefa próbki	Zawartość związku modyfikującego w % ciężaru drewna przed nasyceniem %	Procentowy udział w związku modyfikującym drewno			
			monomeru styrenu	homopolimeru polistyrenu	polistyrenu związanego holocelulozą	ogółem
0,6 TR + 0,3 WNK	zewnątrzna	109,6	1,8	84,9	11,5	98,2
	wewnętrzna	90,1	2,6	84,8	10,7	98,1
0,9 TR + 0,3 WNK	zewnątrzna	110,8	1,3	81,2	15,1	97,6
	wewnętrzna	87,9	1,9	79,9	15,7	97,5
1,2 TR	zewnątrzna	105,0	0,8	91,9	4,5	97,2
	wewnętrzna	93,2	1,2	93,1	2,9	97,2

W drewnie sosny stwierdzono również większy procentowy udział polistyrenu związanego z holocelulozą. Powyższe obserwacje potwierdzają zmniejszony, w porównaniu z ligniną liściastą, inhibitujący wpływ układów gwałcyjowych przeważających w ligninie iglastej na przebieg polimeryzacji monomerów winylowych w drewnie [20].

Uzyskane wyniki badań wykazały, że optymalne warunki do przebiegu polimeryzacji styrenu w drewnie zapewnia stosowanie mieszaniny inicjatorów w ilościach 0,9 cz. wag. wodoronadtlenku m-pinau i 0,3 cz. wag. wodoronadtlenku kumenu na 100 cz. wag. styrenu. Dla tego wariantu procentowe udziały polistyrenu związanego z kompleksem węglowodanowym są największe — w drewnie sosny 15,4% oraz w drewnie olchy 12,3%.

Pomimo pewnych niedokładności metody ekstrakcyjnej do stwierdzenia chemicznego połączenia polimerów winylowych z komponentami drewna autorzy skłaniają się jednak do przypuszczenia, że polistyren związany jest z holocelulozą w formie kopolimeru szczepionego. Sugestia powyższa zgodna jest z wynikami badań Stanczenki i współpr. [16] dotyczących możliwości kopolimeryzacji szczepionej polimerów winylowych z celulozą na drodze przeniesienia łańcucha.

LITERATURA

1. Beall F. C., Meyer J. A., Skaar C.: Forest Prod. J. 9, 1966, 99-106
2. Burmester A.: Holz-Zbl., 128, 1967, 1-2
3. Czvickowsky I.: Atomic Energy Review, 3, 1968, 3-99
4. Freidin A. S., Malinski J. M., Karpow W. L., Romanow N. T.: Awtorskoje Swidietelstwo, nr 122219, 1958
5. Gibsson E. J., Laidlaw R. A., Smith G. A.: J. Appl. Chem. 2, 1966, 58-64
6. Kenaga D. L.: Patent USA, kl. 117-59, nr 3077419, 1958
7. Kenaga D. L., Fennessey J. P., Stannett V. T.: Forest Prod. J., 4, 1962, 161-168
8. Kuczyński W.: Podręcznik do ćwiczeń z technologii chemicznej, PWN Warszawa, 1974, 153-154
9. Loos W. E., Walters R. E., Kent J. A.: Forest Prod. J., 5, 1967, 40-49
10. Ławniczak M.: Patent PRL nr 81908, 1971
11. Ławniczak M.: Prace Komisji Technologii Drewna PTPN 6, 1976, 49-77
12. Meyer J. A.: Forest Prod. J., 8, 1965, 362-364
13. Ramalingam K. V., Werezak G. N., Hodgins J. W.: Polymer Sci. p. C, 2, 1963, 153-157
14. Siau J. F., Meyer J. A., Skaar C.: Forest. Prod. 10, 1965, 426—434
15. Siau J. F., Meyer J. A.: Forest Prod. J., 8, 1966, 47-56
16. Stanczenko G. J., Lifszic R. M., Jaffe G. A., Rogowin Z. A.: Cell. Chem. and Technology, 3, 1969, 567-583
17. Wandana I. J., Zoldners J. A., Surna J. A.: Chimia drewiesiny, 1, 1976, 93-99
18. Young A. R., Meyer J. A.: Forest Prod. J., 4, 1968, 66-68
19. Zakis G. F., Ałknis A. F., Zoldners J. A.: Chimia drewiesiny, 4, 1969, 155-162
20. Zoldners J. A., Surna J. A.: Chimia drewiesiny, 5, 1971, 153-158

З. Чеховски, Р. Закшевски

ВЛИЯНИЕ ВИДА И КОНЦЕНТРАЦИИ ИНИЦИАТОРОВ НА ХОД ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВВЕДЕННОГО В ДРЕВЕСИНУ СТИРОЛА

Резюме

Определяли влияние вида инициаторов и их концентрации на ход каталитическо-термической полимеризации стирола в сосновой и ольховой древесине. Применяли следующие инициаторы: гидропероксид кумола (WNK) и гидропероксид м-пинана (TR), которые прибавляли в следующих количествах (на 100 весовых частей стирола): а) 0,6 в.ч. TR и 0,3 в.ч. WNK, б) 0,9 в.ч. TR и 0,3 в.ч. WNK, в) 1,2 в.ч. TR.

Определяли содержание мономера стирола, гомополимера полистирола и полистирола связанного с составными древесиной во внешней и внутренней зоне образцов. Установлено благоприятное воздействие смеси инициаторов в количествах 0,9 в.ч. TR и 0,3 в.ч. WNK на 100 в.ч. стирола. Для указанного варианта количества кополимера полистирола сопряженного с углеводным комплексом сосновой и ольховой древесины составляли соответственно 15,4 и 12,3% по отношению к общему содержанию модифицирующего агента в древесине. С другой стороны не установлена связь полистирола с лигнинным комплексом для обоих видов древесины.

Z. Czechowski, R. Zakrzewski

EFFECT OF KIND AND CONCENTRATION OF INITIATORS ON THE
POLYMERIZATION COURSE OF STYRENE INTRODUCED INTO WOOD

Summary

The effect of the kind of initiators and their concentration on the thermal catalytic polymerization of styrene in the pine and alder wood was determined. The following initiators were applied: cumene hydroperoxide (WNK) and m-pinane hydroperoxide (TR), added in the following amounts (per 100 p.b.w. of styrene): a) 0.6 p.b.w. of TR and 0.3 p.b.w. of WNK, b) 0.9 p.b.w. of TR and 0.3 p.b.w. of WNK, c) 1.2 p.b.w. of TR

The content of styrene monomer, polystyrene homopolymer and polystyrene connected with wood components in outer and inner zone of the samples was determined. A favourable effect of the mixture of initiators in the amounts: 0.9 p.b.w. of initiators in the amounts: 0.9 p.b.w. of TR and 0.3 p.b.w. of WNK per 100 p.b.w. of styrene has been proved. For this variant the amounts of polystyrene copolymer coupled with the carbohydrate complex of the pine and alder wood amounted correspondingly to 15.4 and 12.3% in relation to the total content of modifying agent in the wood. On the other hand, no coupling of polystyrene with the lignin complex for both wood kinds have been proved.