

WPŁYW WYBRANYCH CZYNNIKÓW NA POLIMERYZACJĘ METAKRYLANU METYLU METODĄ RADIACYJNĄ W DREWIE BRZOZY I OLCHY

Czesław Pietrzyk

Instytut Technologii Drewna w Poznaniu

WSTĘP

Badania nad modyfikacją drewna materiałami polimeryzującymi na drodze radiacji prowadzone są w wielu ośrodkach badawczych za granicą a także w kraju od kilku lat. W nielicznych krajach, np. w Stanach Zjednoczonych i Kanadzie produkuje się już drewno modyfikowane w skali przemysłowej. W procesach przemysłowych stosuje się silne źródła promieniowania o aktywności 250 tys. — 1 mln Ci [2].

Z doniesień literatury wynika, że metodą radiacyjną można modyfikować wiele gatunków drewna zarówno liściastego jak i iglastego, a do impregnacji drewna w procesie modyfikacji nadaje się wiele rodzajów monomerów związków wielkocząsteczkowych, jak styren, metakrylan metylu, poliestry, akrylonitryl, octan winylu i inne [2, 9]. Można też stosować mieszaniny różnych monomerów [8].

Dane literatury przedstawiając wiele bardzo korzystnych cech drewna modyfikowanego w stosunku do tego samego rodzaju drewna naturalnego, szczególnie znacznie zwiększoną stabilność wymiarową, twardość i wytrzymałość na ściskanie skłoniły Instytut Technologii Drewna w Poznaniu do podjęcia prac badawczych w tej dziedzinie.

Do modyfikacji wybrano dwa gatunki drewna liściastego — brzozę i olchę. Przy wyborze wzięto pod uwagę dobrą nasycalność tych gatunków drewna oraz bazę krajową.

Do impregnacji drewna wybrano monomer metakrylanu metylu produkcji krajowej. Metakrylan metylu w porównaniu z wieloma innymi monomerami daje się polimeryzować niewielką dawką promieniowania. Z uwagi na niebezpieczeństwo samorzutnej polimeryzacji monomeru podczas magazynowania lub procesu nasycania drewna używano meta-

krylanu metylu o ściśle określonej zawartości stabilizatora polimeryzacji.

Znane są fakty, że jakość metakrylanu metylu i jego czystość, a także rodzaj i zawartość stabilizatora wpływają na szybkość polimeryzacji i końcowy efekt zabiegu (wydajność reakcji), a nawet właściwości końcowego produktu.

Krajowy metakrylan metylu stabilizowany jest przez producenta hydrochinonem. Do stabilizacji metakrylanu metylu nadają się też inne stabilizatory, m. in. eter dwumetylowy hydrochinonu.

Na podstawie badań porównawczych stabilizacji monomeru w bloku obydwoma rodzajami wymienionych stabilizatorów wykazano, że eteru dwumetylowego hydrochinonu wystarczy dodać 4-krotnie mniej (25 mg/l) niż hydrochinonu (100 mg/l) uzyskując jednakowy stopień stabilizacji [8]. W związku z tym do nasycania drewna zdecydowano stosować monomer metakrylanu metylu stabilizowany eterem dwumetylowym hydrochinonu, zawartym w monomerze w ilości 25 mg/l.

Na podstawie badań postanowiono jednakże wykazać, czy metakrylan metylu produkcji krajowej zawierający wymieniony stabilizator nadaje się do takiego zabiegu i z jakim efektem można go utwardzać w drewnie określonego gatunku za pomocą promieni gamma wywiązywanych z określonego źródła promieniowania.

CEL PRACY

Celem pracy było wyznaczenie warunków polimeryzacji krajowego monomeru metakrylanu metylu w drewnie brzozy i olchy za pomocą promieni gamma wywiązanych z izotopu kobaltu Co^{60} o aktywności 20 tys. Ci. W toku badań postanowiono wyznaczyć:

- najkorzystniejszy sposób ekspozycji próbek podczas napromieniania,
- najkorzystniejsze parametry napromieniania próbek,
- pożądaną wilgotność wyjściowych materiałów napromienianych.

PRÓBKI DO BADAŃ

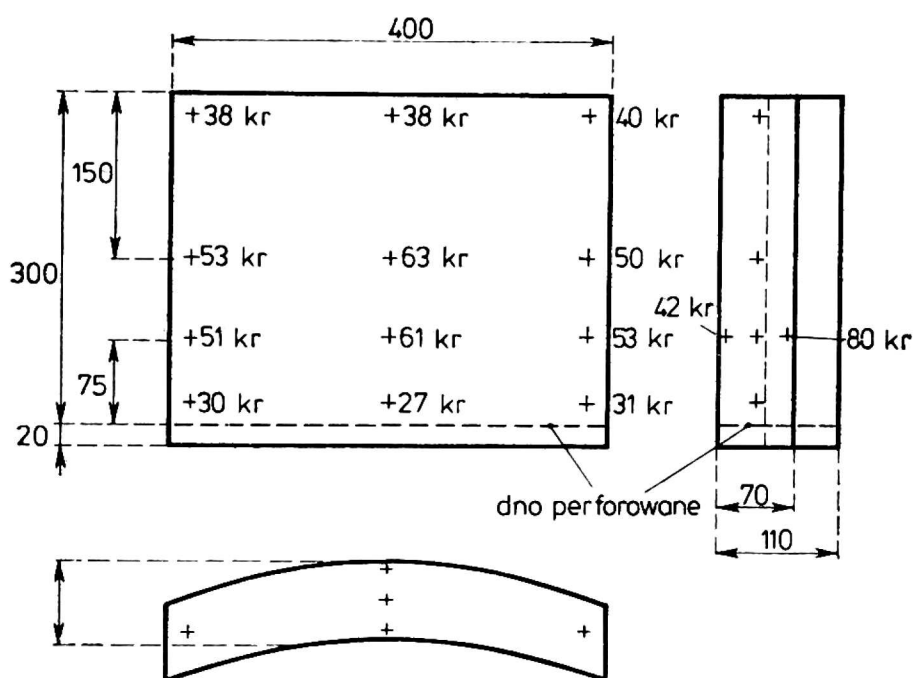
W badaniach stosowano próbki drewna brzozy i olchy o wymiarach $50 \times 50 \times 300$ mm bez sęków i innych wad. Próbki nasycano monomerem metakrylanu metylu w stopniu maksymalnym metodą próżniową (próżnia 400-1330 Pa, czas odpowietrzania próbek pod próżnią — 15 min, moczenie próbek w monomerze — 24 godz.).

WYNIKI BADAŃ

USTALENIE SPOSOBU EKSPOZYCJI PRÓBEK PODCZAS NAPROMIENIANIA

Zastosowane do napromieniania próbek źródło promieniowania składa się z kilkunastu prętów kobaltowych, ustawionych pionowo i rozmieszczonych punktowo na powierzchni o kształcie koła.

Mając na uwadze konieczność równomiernego napromieniania całej serii próbek (6 szt.) uznano za niezbędne nadać pojemnikowi odpowiedni kształt, dostosowany do geometrii tego źródła. Przed rozpoczęciem badań oznaczono rozkład mocy dawek napromienienia w pojemniku. Znajomość tego rozkładu jest niezbędna dla dokładnej dozymetrii eksponowanych próbek. Rozkład mocy dawek w stosowanym pojemniku przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Rozkład mocy dawek w pojemniku

Przeprowadzono dwa warianty napromieniania próbek:

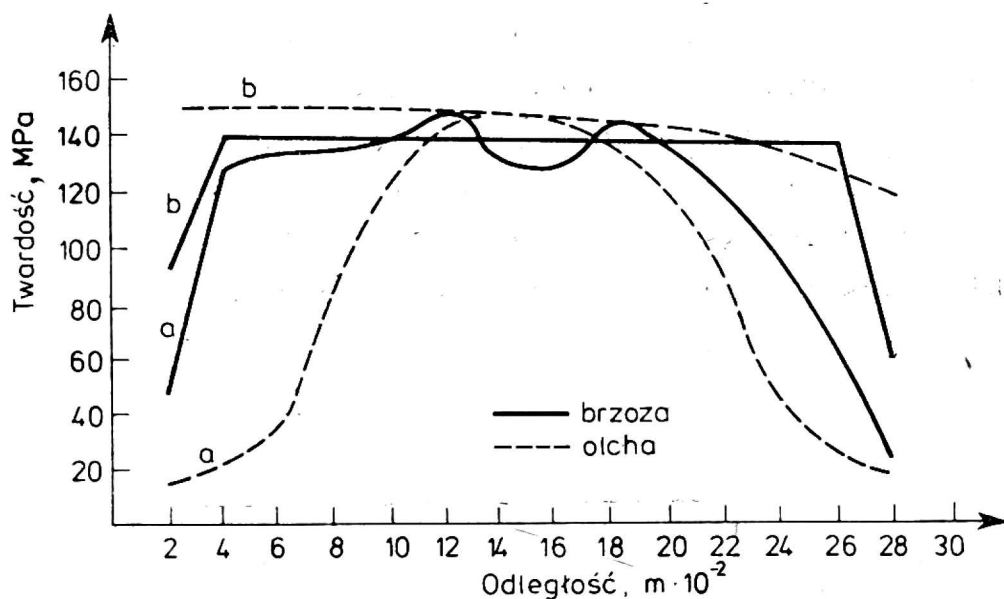
a) w celu wyeliminowania różnic natężenia promieniowania między punktami środkowymi a końcowymi napromienianej próbki oraz uwzględnienia osłabienia natężenia związanego z grubością napromienianej warstwy stosowano następujący sposób postępowania:

- po $\frac{1}{4}$ ogólnego czasu ekspozycji obrócono próbki o 180° ,
- po $\frac{1}{2}$ ogólnego czasu ekspozycji zmieniono położenie próbek w pionie (przesunięcie maksimum natężenia promieniowania),
- po $\frac{3}{4}$ ogólnego czasu ekspozycji obrócono próbki o 180° (powrót do położenia wyjściowego),

b) napromieniane próbki ustawiono tak, aby ich jedno czoło było na

tym samym poziomie co końce prętów kobaltowych. Napromienianie prowadzono z pominięciem przestawiania próbek podczas ekspozycji.

Po napromienieniu próbki przecięto wzdłuż na połowy i zbadano ich twardość metodą Brinella. Wyniki pomiarów twardości przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Rozkład twardości na przekroju ulepszanego drewna brzozy i olchy napromienianego według wariantów *a* i *b*

Porównując wyniki pomiarów twardości próbek różniących się odmiennym ustawieniem podczas napromieniania dostrzega się, że próbki wariantu *b* osiągnęły wysoką twardość na większej powierzchni niż próbki wariantu *a*.

Rezultat przeprowadzonych doświadczeń można tłumaczyć tym, iż w czasie napromieniania próbek następuje częściowe ulatnianie się z nich monomeru, głównie z czoł w wyniku egzotermicznej polimeryzacji monomeru.

Przedstawianie próbek podczas napromieniania mogło powodować zwolnienie szybkości rozpoczętego już procesu polimeryzacji w dalszych częściach próbki. Zanim została zainicjowana lub przyspieszona polimeryzacja w następnej części, z nagrzanej próbki mogła się już ulotnić pewna ilość monomeru.

Na podstawie pomiarów twardości a także innych badań (wygląd zewnętrzny, wytrzymałość na ściskanie na mokro, nasiąkliwość) uznano, że przestawianie próbek podczas radiacji wpływa niekorzystnie na zawartość i równomierność rozmieszczenia polimeru w drewnie. Korzystniej jest, gdy próbki są ustawione naprzeciw prętów kobaltowych i napromieniane nieprzerwanie w stale zamkniętym pojemniku.

WYZNACZENIE PARAMETRÓW NAPROMIENIANIA

Wyznaczenie optymalnej dawki napromienienia

Napromienienie próbek prowadzono przy stałej mocy dawki wynoszącej 0,06 Mrad/godz., stosując następujące dawki: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5 Mrad. Stopień spolimeryzowania monomeru określano na podstawie oznaczeń wolnego monomeru (części lotnych). Wyniki badań zestawiono w tabeli 1.

Z danych tej tabeli wynika, że zarówno drewno brzozy jak i olchy zawiera stosunkowo małe ilości wolnego monomeru po napromienieniu dawką 1,5 Mrad lub wyższą. Zatem można przyjąć jako optymalną dawkę 1,5 Mrad, jednakową dla obydwu gatunków drewna. Jednak należy się liczyć z obecnością w ulepszonym drewnie niewielkiej, resztkowej zawartości wolnego monomeru. Usunięcie tej resztki zawartości monomeru wydaje się możliwe na drodze termicznej lub przez odciążenie pod próżnią.

Tabela 1

Zawartość wolnego monomeru i polimeru w próbkach nasyconych monomerem metakrylanu metylu i poddanych radiacji w zależności od dawki napromienienia próbek

Drewno	Dawka napromie- nienia Mrad	Zawartość w próbkach		Zawartość wolnego monomeru %	Straty monomeru podczas radiacji %
		monomeru przed radiacją %	polimeru po radiacji %		
Brzoza	0,5	84,3	62,9	11,5	9,9
	1,0	87,6	83,0	2,1	2,5
	1,5	93,7	87,8	1,9	4,0
	2,0	91,7	86,5	1,7	3,5
	2,5	86,4	79,2	0,4	6,8
Olcha	0,5	110,0	67,7	35,5	6,8
	1,0	128,5	111,4	6,4	10,7
	1,5	126,6	113,0	4,4	9,2
	2,0	124,2	116,0	4,6	3,6
	2,5	128,1	101,1	4,6	22,4

Wyznaczenie mocy dawki

W zastosowanych warunkach badania jako największą moc dawki można było stosować — 0,06 Mrad/godz. Technicznie było także możliwe stosowanie dawek o niższej mocy jakkolwiek zwiększał się przez to czas napromieniania.

W celu porównania, jaki wpływ ma moc dawki na właściwości mo-

Tabela 2

Własności ulepszanego drewna brzozy w zależności od mocy dawki napromienienia, przy dawce napromienienia 2 Mrad

Moc dawki Mrad/godz.	Zawartość w próbkach, %			Pęcznienie w wodzie (po 24 godz.) %	Wytrzymałość na ściskanie MPa		Twardość wg Brinella MPa
	monomeru	poli- meru	wolnego monomeru		na mokro	na sucho	
0,01	87	73	0,2	2,5	144,5	191,0	126
0,06	93	89	1,6	4,2	154,8	190,6	166

dyfikowanego drewna, napromieniono próbki brzozy stosując dawki o mocy 0,01 i 0,06 Mrad/godz., po czym oznaczono własności fizykomechaniczne ulepszanego drewna. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2. Na podstawie danych tej tabeli nie można zaobserwować istotnej różnicy we właściwościach drewna w zależności od mocy dawki w wymienionym zakresie z wyjątkiem pęcznienia, które okazało się niższe w przypadku dawki o mniejszej mocy dawki. W danych warunkach korzystniej jest stosować dawki o mocy 0,06 Mrad/godz., z uwagi na krótszy czas trwania napromieniania do osiągnięcia wymaganej całkowitej dawki napromienienia. Jednakże i przy tej dawce czas ekspozycji próbek wynosi aż ok. 25 godzin.

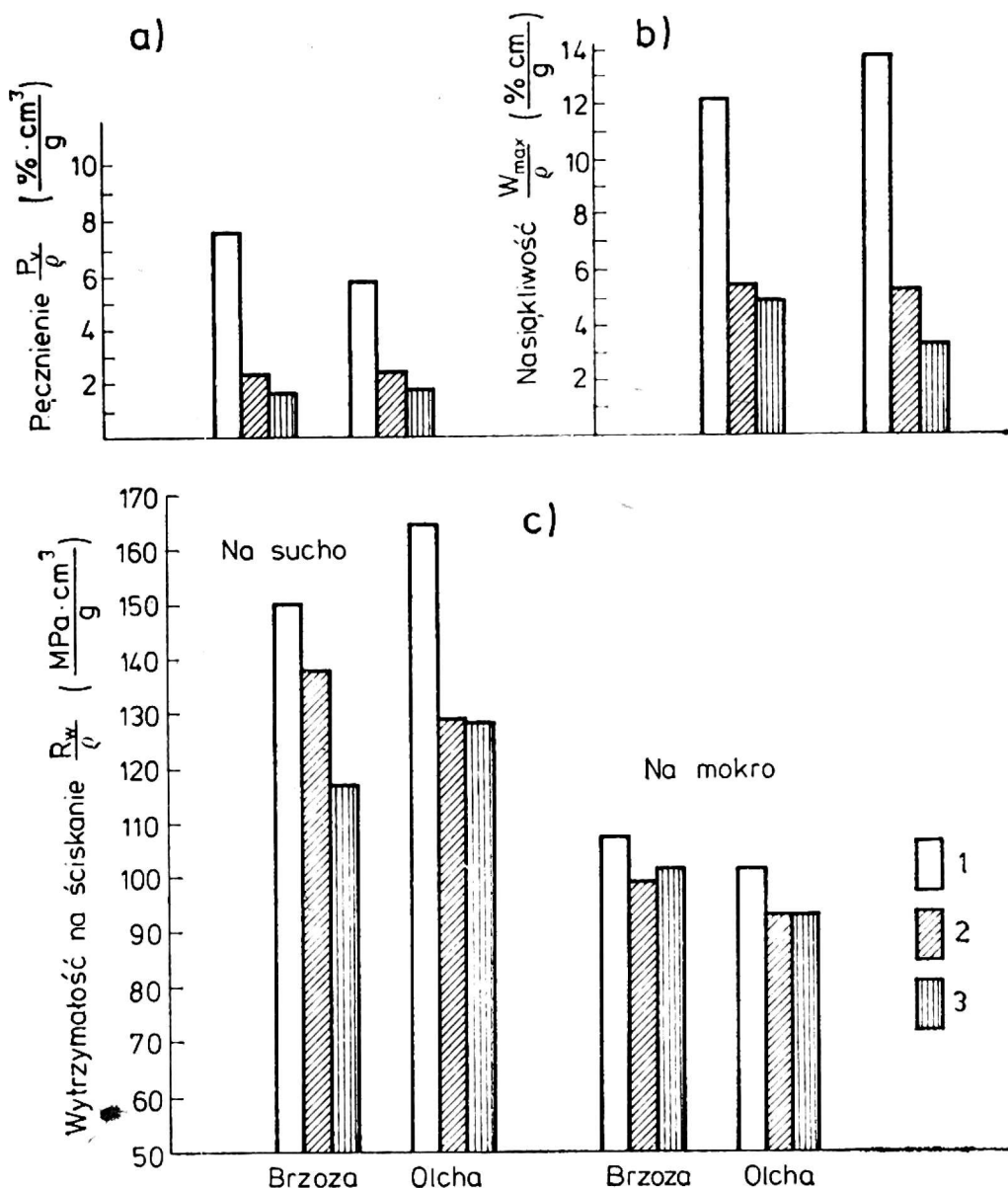
WPLYW WILGOTNOŚCI PRÓBEK PRZED NASYCENIEM I WODY W MONOMERZE NA STABILNOŚĆ WYMIAROWĄ DREWNA

Według danych dostępnych w literaturze [2] w procesie modyfikacji drewna winien być stosowany środek spęczniający drewno w celu rozluźnienia wiązań wodorowych w strukturze cząsteczek celulozy.

W prowadzonych badaniach zamierzano wykazać, jaki jest wpływ wody wprowadzonej do drewna na stabilność wymiarową drewna po modyfikacji i w jaki sposób należy ją do drewna wprowadzać. W tym celu do badań użyto:

- próbek drewna absolutnie suchego nasyconego monomerem metakrylanu metylu (bezwodnym),
- próbek drewna absolutnie suchego nasyconego monomerem metakrylanu metylu uprzednio nasyconego wodą (zawartość wody w monomerze wynosiła ok. 2%),
- próbek drewna powietrznie suchego (8% wilgotności) nasyconego bezwodnym monomerem metakrylanu metylu.

Próbki napromieniano stosując dawkę 2 Mrad i moc dawki 0,06 Mrad/godz.



Rys. 3. Wpływ wilgotności próbek przed nasyceniem oraz zawartości wody w monomerze na:

- a — wskaźnik jakości dla pęcznienia P_v , b — wskaźnik jakości dla nasiąkliwości W_{max} , c — wskaźnik jakości dla wytrzymałości na ściskanie R_w
 1 — próbki $W = 0\%$, monomer nasycony wodą, 2 — próbki $W = 0\%$, monomer bezwodny, 3 — próbki $W = 8\%$, monomer bezwodny

U w a g a: dla celów porównawczych przyjęto wskaźnik jakości, który jest ilorazem wartości określonej właściwości drewna i gęstości drewna.

Modyfikowane drewno poddano badaniom oznaczając jego stabilność wymiarową (pęcznienie, nasiąkliwość) oraz wytrzymałość na ściskanie. Wyniki przedstawiono na rysunku 3. Z danych przedstawionych na tym wykresie wynika, że:

— pęcznienie i nasiąkliwość są najmniejsze w przypadku wariantu, w którym ulepszeniu poddano drewno o wilgotności 8%, stosując do nasycania monomer bezwodny,

— wytrzymałość na ściskanie na sucho i na mokro są najlepsze, w przypadku wariantu, w którym ulepszeniu poddano drewno suche stosując do impregnacji monomer nasycony wodą.

WŁAŚCIWOŚCI DREWNA MODYFIKOWANEGO

Zmodyfikowano drewno brzozy i olchy metakrylanem metylu, według warunków prowadzenia procesu modyfikacji przedstawionych w poprzednich rozdziałach. Właściwości modyfikowanego drewna i dla porównania drewna naturalnego przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Właściwości drewna brzozy i olchy modyfikowanego metakrylanem metylu na drodze radiacji (zawartość polimeru w drewnie: brzozy — 69%, olchy — 89%)

Właściwości	Drewno brzozy		Drewno olchy	
	naturalne	modyfikowane	naturalne	modyfikowane
Gęstość, kg/m ³	660	1190	530	1200
Nasiąkliwość, %	105	5,6	149	4,6
Pęcznienie na przekroju poprzecznym, %	100	5	100	3
Wytrzymałość na ściskanie wzdłuż włókien, MPa				
a) na sucho	82,2	139,0	64,1	153,6
b) na mokro	25,1	120,6	22,5	110,7
Wytrzymałość na zginanie statyczne, MPa	155,8	236,0	106,5	183,7
Moduł sprężystości, MPa	12200	15300	8700	12300
Udarność, kJ/m ²	68	50	35	60
Twardość wg Brinella na przekroju, MPa				
a) poprzecznym	56	83	42	118
b) podłużnym	30	46	20	92

Analizując wartości bezwzględne wymienione w tabeli 3 należy stwierdzić, że nastąpiło znaczne obniżenie nasiąkliwości i pęcznienia. Właściwości te kształtują się na poziomie około 10% wartości obserwowanych dla drewna nie modyfikowanego. Właściwości mechaniczne, z wyjątkiem udarności, uległy poprawie o 20-400% w stosunku do drewna naturalnego. Najwyższy wzrost wartości obserwuje się w wytrzymałości na ściskanie wzdłuż włókien, natomiast szczególnie niekorzystną cechą drewna modyfikowanego jest jego duża gęstość.

WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań nad modyfikacją drewna brzozy i olchy w zastosowanych warunkach wynikają następujące wnioski:

1. Drewno brzozy i olchy można zmodyfikować krajowym monomerym metylakrylanu metylu stabilizowanym eterem dwumetylowym hyd-

rochinonu (25 mg/l) na drodze radiacji za pomocą promieni gamma wywiązywanych z izotopu kobaltu Co^{60} o aktywności 20 tys. Ci. Niezbędny czas napromieniania drewna wynoszący ok. 25 godzin jest jednakże zbyt długi, aby metodę tę można było zalecać do praktycznego wykorzystania. W celu skrócenia ekspozycji drewna pożądane jest stosowanie źródła promieniowania o większej aktywności.

2. Proces napromieniania drewna należy prowadzić w sposób ciągły niemal aż do całkowitego spolimeryzowania monomeru w drewnie (pojemniki z drewnem podczas ekspozycji powinny być stale zamknięte). W zastosowanych warunkach badań najkorzystniejsze wyniki uzyskano przy następujących parametrach napromieniania:

- dawka napromienienia — 1,5 Mrad,
- moc dawki — 0,06 Mrad/godz.

LITERATURA

1. Burmester A.: Polymerholz ein verbesserter Rohstoff für die Parketherstellung? Parkett, 2, 1968.
2. Czvikovszky T.: Wood — plastic combination by monomer impregnation and radiation polymerization. Atom. Energy Rev., 1968, R. 6 nr 3, 3.
3. Hebble K.: Progress through research. For. Prod. J., 2, 1967.
4. Jóźwiak, Achmatowicz-Szmajke T., U. Ługowska: Zastosowanie żywic poliestrowych i metakrylanu metylu do radiacyjnego modyfikowania drewna olchowego. Polimery, 1976, 8, 360, 9.
5. Kannenberg K. G., Bäder E.: Bewertung der Polymerhölzer Mod. Holzverb, 12, 1970.
6. Kollmann F.: Neue Holzwerkstoffe durch Bestrahlung. Holz-Zent-Bl. 49, 1968.
7. Ławniczak M.: Modyfikacja drewna, właściwości i zastosowanie. Przem. drzew. 7, 1971.
8. Petćik Ć.: Vlijnie nekotorych faktorov na svojstva berezovoj i olchovoj dreviesiny, modyficirovannoj metilmetakrilatom. In. Radiac. Graftpolimerizacija, Taškent: „Fan” 1976, 224-230.
9. Szymański W., Grośty I.: Radiacyjna polimeryzacja metakrylanu metylu w niektórych rodzajach drewna. Przem. drzew. 7, 1968.

Чеслав Петшик

ВЛИЯНИЕ ВЫБРАННЫХ ФАКТОРОВ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ ПО МЕТОДУ РАДИАЦИИ В БЕРЕЗОВОЙ И ОЛЬХОВОЙ ДРЕВЕСИНЕ

Резюме

В статье рассматриваются результаты исследований по выбранным вопросам модификации березовой и ольховой древесины метилметакрилатом путем радиации. Установлена пригодность для модификации отечественного мономера

метилметакрилата и гидрохинонового диметилэфира как его стабилизатора, а также источника радиации гамма, исходящей из изотопа Co^{60} с активностью 20 тыс. Ci.

В исследованиях установлено, что является желательным, чтобы в подвергаемых радиации материалах находилось небольшое количество влаги, содержащейся в древесине или мономере. Процесс радиации следует проводить таким образом, чтобы не допускать к потерям мономера из насыщенной им древесины, причем наиболее благоприятными в примененных условиях модификации оказались следующие параметры облучения древесины:

- доза облучения — 1,5 Mrad,
- мощность дозы — ок. 0,06 Mrad/час.

В результате модификации березовой и ольховой древесины путем облучения произошло значительное улучшение её свойств как физических (водопоглощение, набухание), так и механических (устойчивость сжатию и изгибу, модуль упругости, твердость). Основным же недостатком модифицированной древесины является её высокая плотность.

Czesław Pietrzyk

EFFECT OF CHOSEN FACTORS ON THE POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE BY THE RADIATION METHOD IN ALDER AND BIRCH WOOD

Summary

Results of the investigations on chosen questions concerning the birch and alder wood modification with methyl methacrylate by means of radiation are presented in the paper. The suitability of the home-made methyl methacrylate monomer and hydroquinone dimethylether as its stabilizer as well as of the source of gamma radiation emanated from the Co^{60} isotope with the activity of 20 trons. Ci, has been proved.

The investigations have proved that it would be advisable that in the materials subjected to irradiation a little amount of moisture occurring in wood or in monomer will be contained. The radiation process should be conducted in such a way, so as to prevent during the exposition the monomer losses from the wood impregnated with it. The most suitable under the modification conditions applied appeared to be the following wood irradiation parameters:

- irradiation dose — 1.5 Mrad
- dose strength — about 0.06 Mrad/h.

In consequence of the birch and alder wood modification by means of irradiation a considerable improvement of its physical (water sorption, swelling) and mechanical (compression and bending strength, elasticity module, hardness) properties took place. A basic fault of the wood modified is its high density.