

WPLYW MODYFIKACJI DREWNA BRZOWEGO MIESZANINAMI STYRENU
I ŻYWICY POLIESTROWEJ PE-246 NA NIEKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI
MECHANICZNE I PARAMETRY WYTRZYMAŁOŚCIOWE

Maja W. Grinberg, Jurij A. Zołdners

Instytut Chemii Drewna AN Łotewskiej SRR w Rydze

Właściwości drewna modyfikowanego polimerami zależą od wielu czynników, wśród których najważniejszymi są: rodzaj stosowanego monomeru, stopień wypełniania systemu kapilarnego drewna przez czynnik modyfikujący, gęstość i wilgotność drewna przeznaczonego do modyfikacji, a także technologiczne warunki modyfikacji. Przy termochemicznej metodzie modyfikacji istotny wpływ ma temperatura środowiska i warunki wymiany ciepła w układzie. Celem niniejszej pracy było ustalenie wpływu niektórych spośród wymienionych czynników, a w szczególności wilgotności drewna i temperatury środowiska podczas polimeryzacji styrenu i jego mieszanin z żywicą poliestrową PE-246 w drewnie brzozowym na niektóre właściwości wytrzymałościowe otrzymanego materiału.

1. METODYKA BADAŃ

Do badań stosowano próbki drewna brzozowego o rozmiarach 10 x 10 x 150 mm (zginanie statyczne, moduł sprężystości), 10 x 10 x 90 mm (udarność), 10 x 10 x 20 mm (wytrzymałość na ściskanie wzdłuż włókien), 20 x 20 x 24 mm (temperaturowe badania polimeryzacji). Gęstość próbek wynosiła $580 \pm 10 \text{ kg/m}^3$. Część drewna po uprzednim wysuszeniu poddano klimatyzacji do wilgotności 6, 10, 16, 20%. Pierwotna wilgotność drewna była zachowana do momentu przeprowadzenia badań mechanicznych materiału modyfikowanego. Właściwości mechaniczne oznaczano według metodyki [3]. Charakterystyki sprężystości (dynamiczny moduł sprężystości E_a^{dyn} i moduł ścinania

G_{ra}^{dyn}) oznaczono metodą rezonansową (2), przy czym drgania zginające próbek występowały w kierunku promieniowym.

Skład mieszanin nasycających podano w tabeli 1. Drewno nasycono metodą próżniową (ciśnienie resztkowe 4 kPa, czas ewakuacji - 20 min, czas nasycania - 30-45 min). Przyrost masy próbek wskutek nasycania wynosił 90-94%, a stopień wypełnienia por - 80-86%.

Temperaturę wewnątrz drewna określano za pomocą termopar. Stopień konwersji styrenu oznaczano na podstawie przyrostu masy próbek po ich zmieleniu i ekstrakcji etanolem w temperaturze pokojowej. Polistyren wydzielano z drewna przez ekstrakcję benzenem w ekstraktorze Soxhleta i wytrącanie polimeru etanolem. Ciężar cząsteczkowy polistyrenu oznaczano wiskozymetrycznie (w toluenie). Moment zakończenia polimeryzacji żywicy PE-246 określano na podstawie krzywych temperatury.

2. WYNIKI BADAŃ

Szybkość konwersji monomeru w drewnie, podobnie jak i w bloku, zależy od rodzaju stosowanego monomeru i szybkości inicjowania, która z kolei jest uzależniona od rodzaju inicjatora i temperatury. W opisywanej serii doświadczeń stosowano jako inicjatory azoizobutyronitryl (AIBN) i wodoronadtlenek kumenu (WNK) o temperaturach krytycznych odpowiednio 60° i 90°C [4].

Już wcześniej przeprowadzono pewne doświadczenia nad inicjowaną AIBN polimeryzacją polistyrenu i żywicy PE-246 w drewnie brzożowym. W obecnej serii doświadczeń temperaturę polimeryzacji zmieniano w zakresie 50-80°C. Szybkość konwersji styrenu w drewnie wyznaczona na podstawie początkowych, prostoliniowych fragmentów krzywych konwersji rośnie w tym zakresie temperatur 12-krotnie, a czas zakończenia procesu skraca się z 50 do 6 godzin dla styrenu i z 40 do 4 godzin dla żywicy PE-246. Z technologicznego punktu widzenia skrócenie czasu polimeryzacji jest korzystne, jednak już przy niewielkich rozmiarach badanych próbek i temperaturze utwardzania 80°C wewnątrz próbek wytwarza się temperatura o 10-15°C wyższa od temperatury medium ogrzewczego, co może być przyczyną odparowania części monomeru z powierzchni próbek. Krzywe temperaturowe procesu utwardzania żywicy PE-246 różnią się tylko nieznacznie (o 5-10°C) od analogicznych krzywych dla styrenu przy tem-

T a b e l a 1

Receptury mieszanin monomerów do nasycania drewna

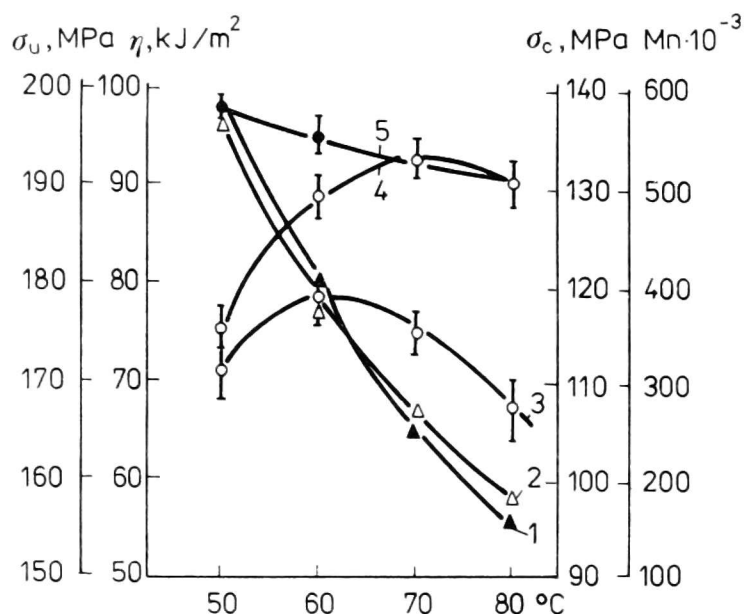
| Numer zestawu | Zawartość poszczególnych składników, % wag. | | | | Lepkość zestawu cP |
|---------------|---|-----------------------------|------------------|-----------|--------------------|
| | styren | żywica poli-estrowa PE-246* | ftalan dwubutyłu | inicjator | |
| 1 | 99,5 | - | - | 0,5 | 0,781 |
| 2 | 30,0 | 64,5 | 5,0 | 0,5 | 20,6-22,0 |
| 3 | - | 99,5 | - | 0,5 | 38,4-40,0 |
| 4 | 50,0 | 44,5 | 5,0 | 0,5 | 12,5-14,3 |

* Żywica PE-246 zawiera około 35% styrenu.

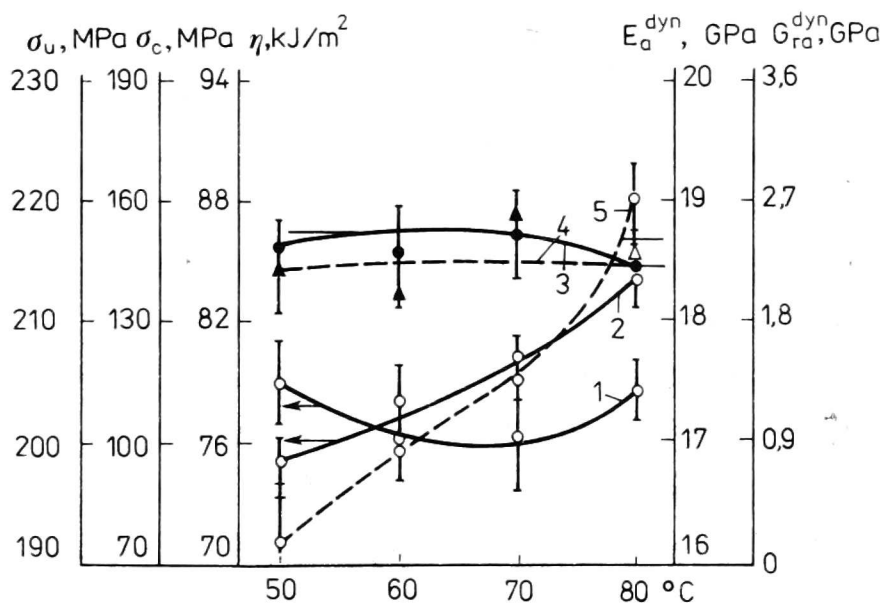
peraturze 50-80°C i jednakowej ilości inicjatora. Przy temperaturach polimeryzacji 90-110°C i inicjatorze WNK maksymalna temperatura wewnątrz drewna sięga 92-130°C.

Ciężar cząsteczkowy polistyrenu w drewnie zmniejsza się od 560 000 do 180 000 przy podwyższeniu temperatury od 50 do 80°C. Nie istnieje przy tym prosta korelacja między średnią długością łańcuchów polimeru a parametrami wytrzymałościowymi drewna (rys. 1). Wyraźne zmniejszenie wskaźników obserwuje się przy temperaturze polimeryzacji przekraczającej 65-70°C (rys. 1, krzywe 3,4,5). W przypadku drewna modyfikowanego żywicą PE-246 wzrost temperatury pociąga za sobą wzrost udarności i modułu sprężystości. Pozostałe wskaźniki nie zmieniają się w sposób istotny (rys. 2).

Nieco inny charakter mają zmiany mechanicznych i lepkością właściwości drewna modyfikowanego żywicą PE-246 (impregnat 3) oraz impregnatami 2 i 4 przy temperaturach polimeryzacji 80-110°C i przy zastosowaniu jako inicjatora WNK. W badanym zakresie temperatur wytrzymałość na zginanie statyczne, udarność (rys. 3), dynamiczny moduł sprężystości i ścinania (rys. 4) osiągają maksymalne wartości przy temperaturze 90-95°C. Dalsze podwyższenie temperatury polimeryzacji powoduje wyraźne zmniejszenie wszystkich wy-

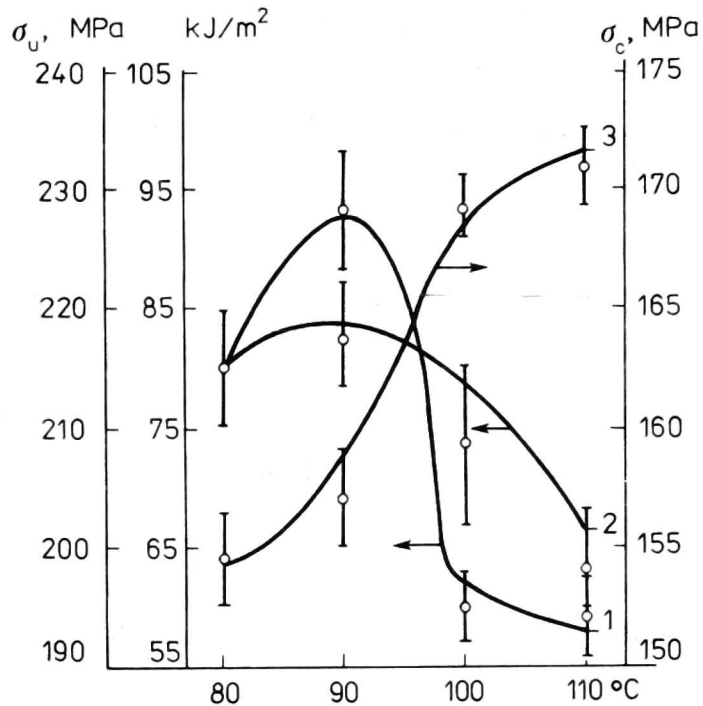


Rys. 1. Wpływ temperatury polimeryzacji na ciężar cząsteczkowy M_n polistyrenu powstającego w bloku (1), w drewnie (2), na uduerność drewna modyfikowanego η (3), wytrzymałość na ściskanie wzdłuż włókien σ_c (4) i wytrzymałość na zginanie statyczne σ_u (5). Odchylenie od średniej $\pm 2\sigma$

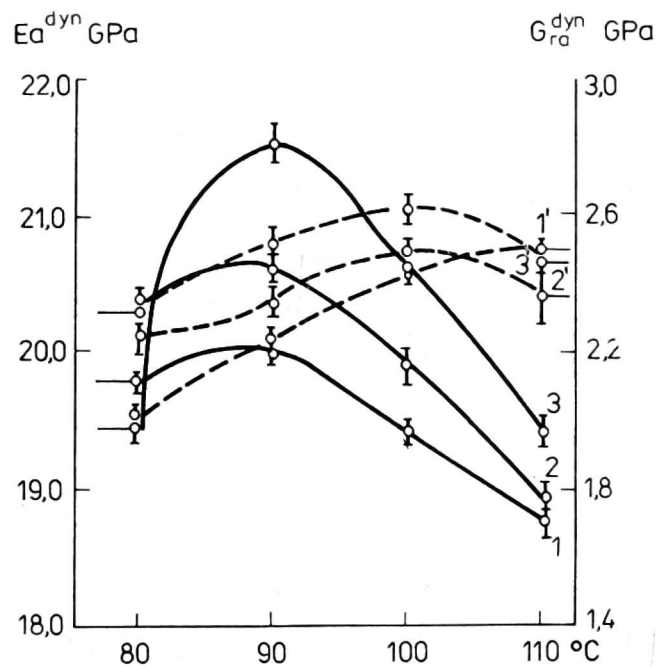


Rys. 2. Wpływ temperatury utwardzenia na wytrzymałość drewna modyfikowanego żywicą PE-246 na zginanie statyczne σ_u (1), uduerność η (2), ściskanie wzdłuż włókien σ_c (3), moduł ścinania G_{ra}^{dyn} (4), moduł sprężystości E_a^{dyn} (5). Odchylenie od średniej $\pm 2\sigma$

mienionych wskaźników z wyjątkiem wytrzymałości na ściskanie wzdłuż włókien (rys. 3, krzywa 3). Dla impregnatów 2 i 4 wpływ temperatury na wymienione parametry jest analogiczny.



Rys. 3. Wpływ temperatury polimeryzacji na udarność η (1), wytrzymałość na zginanie statyczne σ_u (2), ściskanie wzdłuż włókien σ_c (3) drewna modyfikowanego żywicą PE-246 (zestaw 3). Odchylenie od średniej $\pm 2\sigma$



Rys. 4. Zależność modułu sprężystości E_a^{dyn} (————) i modułu ścinania G_{ra}^{dyn} (-----) drewna brzozonego modyfikowanego zestawami polimerów: 3 - 1,1'; 4 - 2,2'; 2 - 3,3' od temperatury ich utwardzania w drewnie. Odchylenie od średniej $\pm 2\sigma$

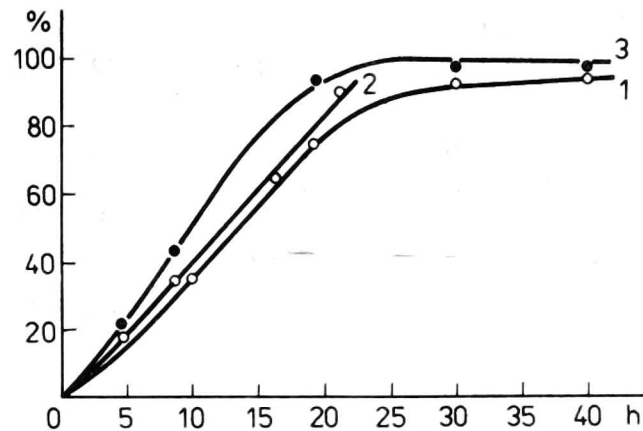
Dość skomplikowany związek między temperaturą polimeryzacji styrenu a mechanicznymi właściwościami drewna modyfikowanego jest, zgodnie z przytoczonymi tu danymi, spowodowany działaniem co naj-

mniej dwóch czynników - długości łańcuchów polimeru i wielkości naprężeń wewnętrznych. Ten ostatni czynnik jest uwarunkowany skurczem polimeryzacyjnym i różnicą współczynników rozszerzalności cieplnej drewna i polimeru. Z tych dwóch efektów większe znaczenie ma skurcz polimeryzacyjny. Możliwość relaksacji powstałych wskutek niego naprężeń rośnie w miarę zbliżania się temperatury polimeryzacji do temperatury mięknienia polimeru, 80-90°C. Równocześnie zmniejsza się ciężar cząsteczkowy polimeru. Przy temperaturze polimeryzacji 80°C dominuje zmniejszenie wytrzymałości na skutek obniżenia ciężaru cząsteczkowego.

W przypadku tworzenia się w drewnie polimeru usieciowanego wzrost temperatury utwardzania prowadzi najwidoczniej do wzrostu stopnia usieciowania żywicy wskutek zwiększenia ruchliwości matrycy. W pewnym stopniu świadczy o tym wzrost modułu sprężystości drewna modyfikowanego żywicą PE-246 z 16,1 do 21,7 GPa w miarę wzrostu temperatury z 50 do 90°C (rys. 2 i 4). W ten sam sposób rośnie o ok. 20-22% udarność. Pozostałe wskaźniki - wytrzymałość na zginanie statyczne i moduł ścinania - zmieniają się jedynie w granicach przedziału ufności. Wytrzymałość na ściskanie wzdłuż włókien rośnie o ok. 20-30% wskutek tego, że w podwyższonej temperaturze proces tworzenia sieci dobiega do końca.

Podczas otrzymywania drewna modyfikowanego polimerami surowiec zawiera określoną ilość wilgoci, która może wpływać zarówno na sam proces modyfikacji, jak i na właściwości mechaniczne produktu. W naszych badaniach uwzględniliśmy wpływ wilgoci zawartej w drewnie w granicach 0,4-20% na proces konwersji styrenu i żywicy poliestrowej PE-246 wewnątrz komórek oraz na niektóre parametry wytrzymałościowe i sprężyste drewna modyfikowanego.

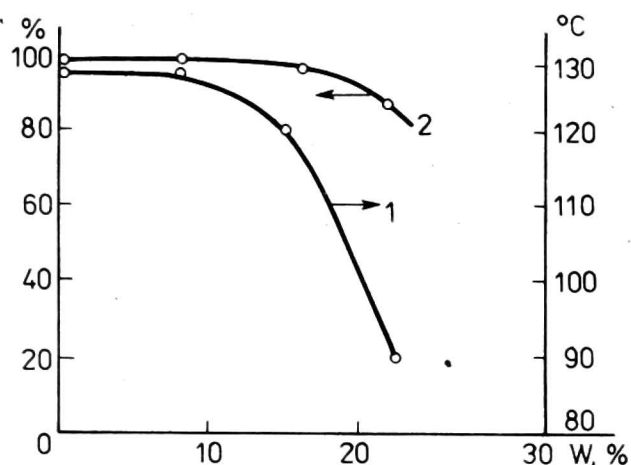
W wyniku badań nad polimeryzacją styrenu wykazano [5], że konwersja monomeru w drewnie jest silnie hamowana przez czynniki spęczniające drewno - tj. wodę i metanol, jeżeli jako inicjatory polimeryzacji stosuje się nadtlenki. Główną przyczyną tego zjawiska jest inhibitujący wpływ utlenionych form ligniny i substancji ekstrakcyjnych na proces polimeryzacji. Lignina wywiera szczególnie silny wpływ na polimeryzację monomeru w ścianach komórkowych drewna. W przypadku drewna absolutnie suchego szybkość polimeryzacji styrenu w drewnie jest w zasadzie równa szybkości polimeryzacji w bloku (rys. 5). Jeżeli polimeryzację inicjuje się związkami azowymi - AIBN, to wpływ naturalnych grup fenolowych objawia się w znacznie mniejszym stopniu [1].



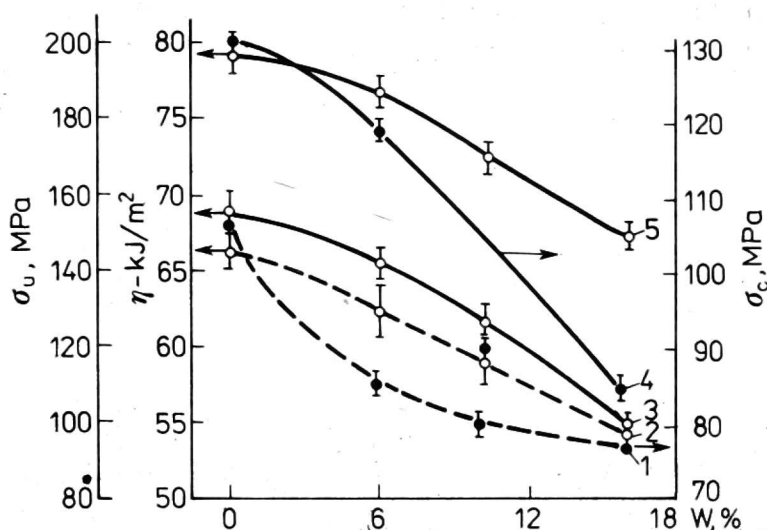
Rys. 5. Polimeryzacja styrenu w drewnie brzoźowym w temperaturze $60 \pm 2^\circ\text{C}$, inicjator - 0,5% AIBN: 1 - drewno o wilgotności 22%, 2 - polimeryzacja styrenu w bloku, 3 - drewno absolutnie suche

Podczas modyfikacji drewna żywicami poliestrowymi, a w szczególności żywicą PE-246, tworzy się usieciowana struktura polimeru, lepkość żywicy rośnie szybko i w rezultacie przenikanie czynnika modyfikującego do ścian komórkowych jest utrudnione. Dlatego też podjęto próbę sprawdzenia, czy obecność czynnika hydrofilowego wpływa inhibitująco na kopolimeryzację mieszaniny żywicy PE-246 i styrenu w drewnie. W przypadku stosowania inicjatora AIBN stopień konwersji określany na podstawie zawartości resztkowego monomeru nie zmienia się w zasadzie aż do zawartości wilgoci 10% (rys. 6 krzywa 2). Oznacza to, że do modyfikacji można stosować drewno powietrznie suche. Dalsze zwiększenie wilgotności powoduje spadek szybkości utwardzania. Podobne zjawisko obserwuje się podczas badania zmian temperatury wewnątrz drewna (rys. 6, krzywa I). Obniżenie piku temperatury jest związane się tylko z wyparowaniem pewnej ilości wody z powierzchni próbki, ale także ze zmniejszeniem szybkości polimeryzacji. Zatem do modyfikacji żywicą PE-246 w mieszaninie ze styrenem można zalecić drewno o wilgotności do 10%.

Podczas badania wpływu początkowej wilgotności drewna na właściwości wytrzymałościowe i sprężyste drewna modyfikowanego we wszystkich seriach doświadczeń utrzymywano temperaturę $60 \pm 2^\circ\text{C}$. Wykazano bowiem, że materiał otrzymany w tej temperaturze charakteryzuje się najlepszymi właściwościami. Niektóre dane dotyczące wpływu wilgotności na wytrzymałość drewna modyfikowanego polistyrenem przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 6. Wpływ wilgotności drewna brzoźowego na stopień konwersji żywicy PE-246 w mieszaninie zestyrenem 1 : 1 (2) oraz na maksymalną temperaturę wewnątrz drewna. Inicjator - AIBN, temperatura polimeryzacji - $60 \pm 2^\circ\text{C}$



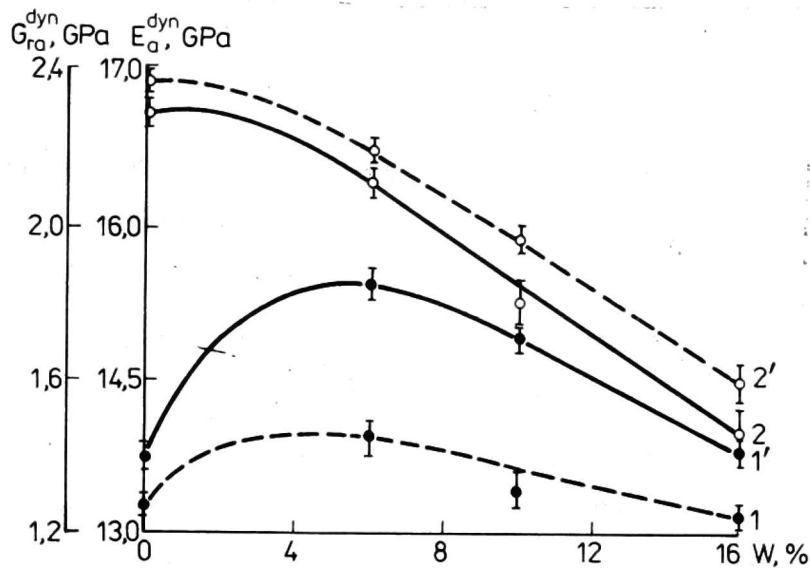
Rys. 7. Wpływ wilgotności na wytrzymałość drewna naturalnego (1,2) i modyfikowanego polistyrenem (3,4,5) na ściskanie wzdłuż włókien σ_c (1,4), zginanie statyczne σ_u (3,5) i udarność η (2)

3. WNIOSKI

Na podstawie otrzymanych wyników można wyciągnąć następujące wnioski.

Wzrost wilgotności drewna od 0,4 do 16% powoduje 37-procentowy spadek wytrzymałości na zginanie statyczne drewna naturalnego i 23-procentowy spadek tej wytrzymałości drewna zmodyfikowanego, przy czym wytrzymałość wilgotnego drewna modyfikowanego odpowiada wytrzymałości absolutnie suchego drewna naturalnego. Wytrzymałość na ściskanie drewna modyfikowanego obniża się ze wzrostem wilgotności w większym stopniu w przypadku drewna naturalnego. Dla drewna naturalnego charakterystyczny jest wzrost modułów sprężystości i ścinania ze wzrostem wilgotności o 4-6%. W przypadku drewna

modyfikowanego ze wzrostem wilgotności obserwuje się systematyczny spadek obydwu modułów (rys. 8). Zmiany właściwości drewna modyfikowanego ze wzrostem wilgotności są spowodowane nie tylko zerwaniem wiązań wodorowych, lecz także przeniknięciem części monomeru do ścian komórkowych i utworzeniem polistyrenu szczepionego. W praktyce stosowanie do modyfikacji drewna o wilgotności powyżej 8-10% jest niecelowe.



Rys. 8. Zależność modułu sprężystości E_a^{dyn} (————) i modułu ściana G_{ra}^{dyn} (-----) drewna naturalnego (1,1') i modyfikowanego polistyrenem (2,2') od wilgotności drewna

LITERATURA

1. Bagdasarian Ch. S.: Teoria radikalnoj polimerizacji. Nauka, Moskwa 1966, s. 37-44.
2. Berzon A. W., Okonow Z. W.: Niekotoryje dinamiczeskije uprugije charakteristiki acetilirovannoj dreviesiny bieriozy i osiny. Technologija modifikacji dreviesiny, Riga 1978, s. 76-82.
3. Metody fiziko-mechaniczeskich ispytanij modifitsirovannoj dreviesiny. Moskwa 1973, s. 43.
4. Prochorowa A. A.: Nowyje katalizatory i inicjatory processa otwierzhdienija polimerow. NIITECHIM, Moskwa 1971, s. 35.
5. Zołdners J. A., Tirzina J. E., Kriwisza Ch. D., Surna J. A.: Termochimiczeskaja polimerizacija monomerow w dreviesinie. I. Wlijanije gidrofilnych agentow na polimerizaciju stiroła w bieriozowej dreviesinie. Chimija Dreviesiny, 2, 1975, s. 112-118.

М. И. Гринберг, Ю. А. Золднерс

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИКАЦИИ БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ
ПРОПИТЫВАЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ НА БАЗЕ СТИРОЛА И ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ
НА НЕКОТОРЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ УСТОЙЧИВОСТНЫЕ СВОЙСТВА

Р е з ю м е

Предметом соответствующих исследований являлись соотношения между температурой полимеризации и влажностью древесины с одной стороны и некоторыми свойствами древесины модифицированной полистиролом и полиэфирной смолой ПЭ-246 с другой. Температуру, полимеризации измеряли с помощью двух введенных внутрь древесины термометров. Исследования учитывали два предела температуры: 50–80°С при применении в качестве инициатора полимеризации бис-азоизобутиронитрила и 80–110°С при применении гидропероксида кумена. Исследовали молекулярный вес произведенного в древесине полистирена, устойчивость полученного композита к статическому изгибу, сжатию, модуль гибкости и модуль среза.

Установлено, что в связи с неблагоприятным влиянием воды на ход полимеризации подвергание модификации древесин с влажностью свыше 10% нецелесообразно. Отдельные свойства композита зависят в различной степени от температуры полимеризации, однако оптимальная температура полимеризации составляет 90–95°С для смолы ПЭ-246 и около 60°С для полистирола. Сложность описанных явлений связана с противоположным действием напряжений вызванных полимеризационной усадкой, которые снижаются по мере роста температуры, а также ослабления полимера вследствие снижения молекулярного веса с повышающейся температурой.

M. W. Grinberg, J. A. Zoldners

EFFECT OF MODIFICATION CONDITIONS OF BIRCH WOOD
IMPREGNATED ON THE BASIS OF STYRENE
AND POLYESTER RESIN ON SOME MECHANICAL
AND DYNAMICAL RESISTANCE PROPERTIES

S u m m a r y

The subject of the respective investigations was relationship between the polymerization temperature and the wood humidity on the one hand and some properties of wood modified with polystyrene and polyester resin PE-246 on the other. The polymerization temperature was measured using thermographs introduced into wood. Two temperature ranges were applied in the investigations, viz.: 50-80°C at application of bis-azoisobutyronitrile as an initiator of the polymerization, and 80-110°C at application of cumene hydroperoxide. The molecular weight of polystyrene produced in the wood, static bending strength, compression as well as elasticity and shear module were determined.

It has been proved that in connection with an unfavourable effect of water on the polymerization course, the modification of wood of the humidity of over 10% is unpurposeful. Particular properties of the composite depend to a different degree on the polymerization temperature, the optimum polymerization temperature being, however, 90-95°C for the PE-246 resin and about 60°C for polystyrene. Complexity of the above phenomena is connected with opposed action of stresses caused by the polymerization shrinkage, decreasing with the temperature growth and with weakening of polymer due to a reduction of molecular weight along with increasing temperature.