

WPŁYW NASYCANIA DREWNA STYRENEM Z DODATKIEM METAKRYLANU BUTYLU I AKRYLONITRYLU NA JAKOŚĆ OTRZYMANEGO LIGNOMERU

Maciej Ławniczak, Hanna Pawlak

Instytut Mechanicznej Technologii Drewna AR w Poznaniu

GENEZA ZAGADNIENIA I CEL PRACY

W ciągu ostatnich lat wykonano wiele prac zmierzających do otrzymania kopolimerów na bazie styrenu. Stwierdzono, że kopolimery te wykazują zwiększoną odporność na działanie rozpuszczalników i charakteryzują się wyższą udarnością, a tym samym zwiększoną elastycznością [1].

W zakresie badań dotyczących modyfikacji drewna na drodze polimeryzacji radiacyjnej próbowano również zastosować styren z dodatkiem komonomerów [2, 3, 7]. Głuchow, Szyrajewa i Karpow [3] stwierdzili, że zastosowanie mieszaniny styrenu i akrylonitrylu do polimeryzacji radiacyjnej pozwala uzyskać drewno modyfikowane z polepszonymi właściwościami wytrzymałościowymi oraz o zwiększonej stabilności wymiarowej niż w przypadku zastosowania styrenu. Ponadto dodatek akrylonitrylu do styrenu obniża dawkę napromieniowania potrzebną do całkowitego spolimeryzowania styrenu w drewnie. Podobną sytuację zaobserwowali Cinitje, Zołdners i in. [2] stosując do nasycania drewna mieszaninę styrenu z metakrylanem metylu i styrenu z akrylonitrylem. Dodatek komonomeru do styrenu zdaniem tych autorów zwiększa stopień szczypania polimeru na drewnie.

Pruszczepa, Szyrajewa i Karpow [7] zauważyli ponadto, że drewno modyfikowane mieszaniną styrenu-akrylonitrylu-butadienu wykazuje lepszą udarność w porównaniu z drewnem modyfikowanym styrenem. Następuje także ustalenie struktury drewna na skutek związania się jego poszczególnych składników.

Badania te wykazały korzystny wpływ jednoczesnego wprowadzenia do drewna kilku monomerów na jakość otrzymanego kompozytu materiałowego drewno - polimer.

W związku z opracowaną w Polsce technologią produkcji kompozytu materiałowego drewno - polimer na drodze obróbki termicznej uznano za uzasadnione przeprowadzenie prób zmierzających do określenia wpływu nasycenia drewna mieszaniną styrenu z dodatkiem metakrylanu butylu i akrylonitrylu na jakość lignomeru otrzymanego tą metodą.

MATERIAŁ I SPOSÓB PRZEPROWADZENIA DOŚWIADCZEŃ

Do badań użyto monomerów styrenu z metakrylanem butylu i akrylonitrylem według układów podanych w tabeli 1.

Za celowością doboru wyznaczonego układu substancji nasycającej stanowiącej składnik materiałowy przeznaczony do otrzymywania nowego kompozytu na bazie drewna przemawia fakt, że te 3 monomery są cieczami, łatwo je można wprowadzić do drewna.

Tabela 1

Zestawienie składów mieszanin nasycających

Nr układu	ST	AN	MB
	cz. wag.		
1	95	5	—
2	90	10	—
3	85	15	—
4	95	—	5
5	90	—	10
6	85	—	15
7	80	10	10
8	80	5	15

Do wymienionych układów substancji nasycających jako inicjatorów polimeryzacji użyto wodoronadtlenku mentapinanu (TR), wodoronadtlenku kumenu (WNK) i nadtlenku benzoilu (NB) w stosunku 0,5 cz. wag. TR + 0,5 cz. wag. WNK + 0,5 cz. wag. NB na 100 cz. wag. substancji nasycającej.

Materiał drzewny użyty do badań stanowiło drewno olchy i brzozy jako szczególnie łatwo nasycalne. W celu otrzymania materiału możliwie jednorodnego z tych samych warstw przyrostów rocznych wyrobiono próbki o przekroju 50×50 mm i o długości 170 mm, które następnie doprowadzono do wilgotności 10 ± 2%. Tak przygotowane próbki po ewakuacji z nich powietrza* nasycano układami substancji nasycających (tab. 1).

* Zastosowano próżnię 1,3 kPa przez 1 godzinę.

Proces polimeryzacji wprowadzonych do drewna substancji nasycających przeprowadzono na drodze obróbki termicznej [4] wykorzystując do tego celu olej maszynowy 26 przy następujących parametrach: 3 godz. — temp. oleju — 90°C , 4 godz. — temp. oleju — 110°C .

Tabela 2

Charakterystyka monomerów

Monomer	Gęstość kg/m^3	Temp. wrzenia $^{\circ}\text{C}$	Ciepło poli- meryzacji kJ/mol
ST	906	146	69,3
AN	806	77	72,7
MB	897	163	56,7

W celu dokonywania obserwacji zmian temperatury wewnątrz drewna w czasie procesu polimeryzacji styrenu w połowie długości próbek, na głębokości 25 mm umieszczono termopary żelazo-konstantan, które podłączono do rejestratora kompensacyjnego.

Jako kryterium oceny jakości otrzymanego kompozytu materiałowego drewno - polimer nazywanego lignomerem przyjęto pęcznienie, maksymalną nasiąkliwość w wodzie o temp. $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, oraz wytrzymałość na zginanie statyczne.

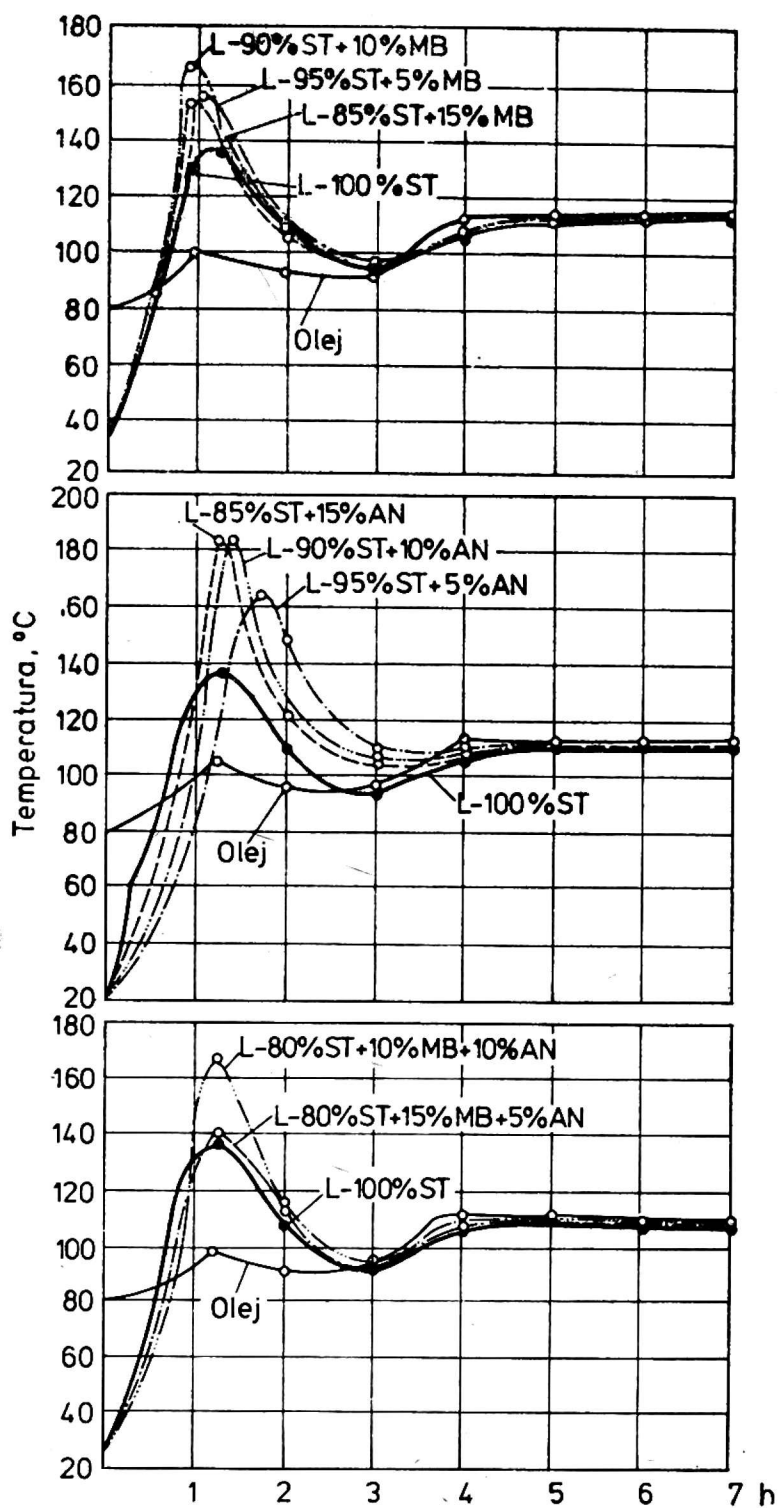
Wytrzymałość na zginanie statyczne badano metodą „Dynstat” stosowaną dla tworzyw sztucznych [5] przy użyciu próbek o wymiarach $3 \times 10 \times 15$ mm (ostatni wymiar wzdłuż włókien) o wilgotności $8 \pm 2\%$ i w stanie maksymalnego nasycenia wodą.

WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

WPŁYW KOMONOMERÓW W STYRENIE NA EFEKT EGZOTERMICZNY PROCESU POLIMERYZACJI

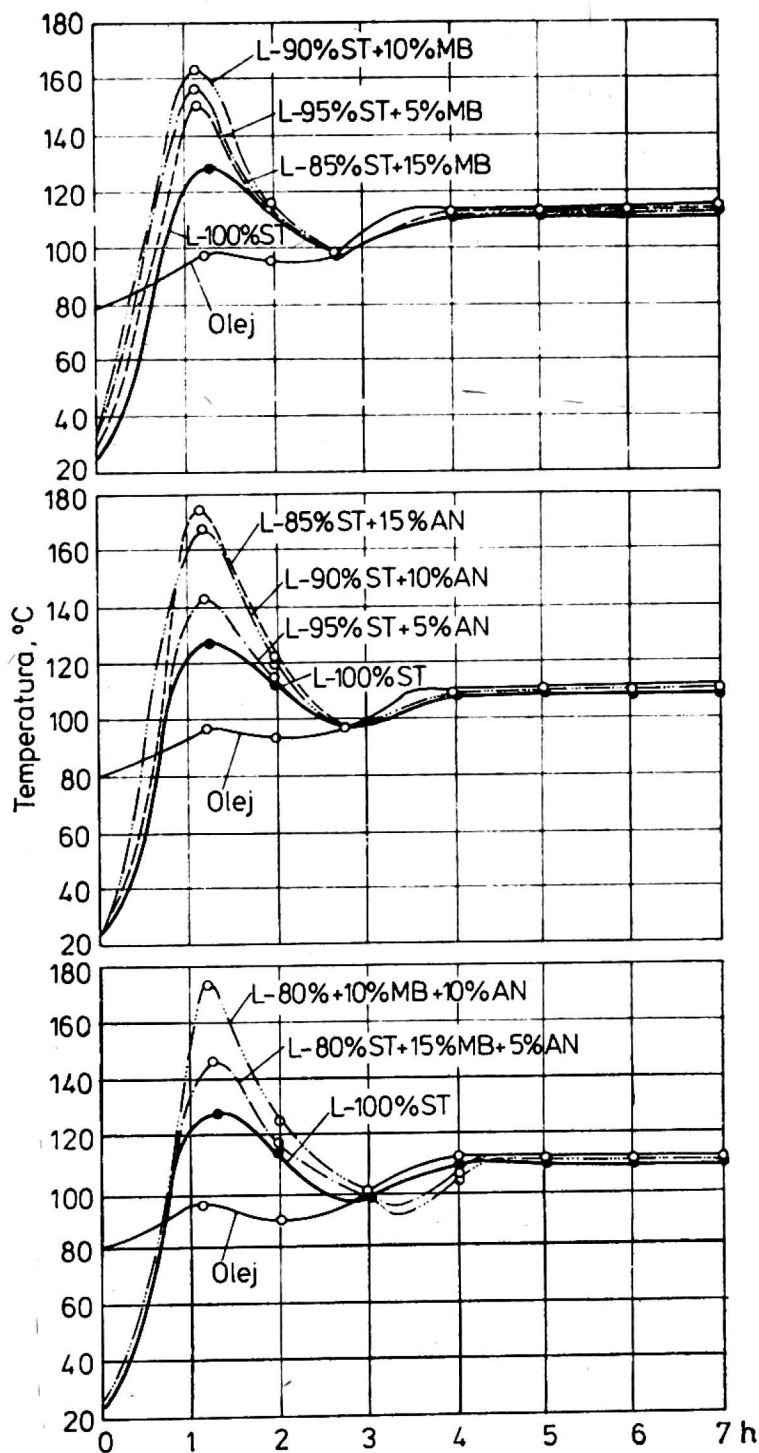
Wpływ poszczególnych dodatków komponentów do styrenu na przebieg zmian temperatury wewnątrz drewna w czasie polimeryzacji przedstawiają rysunki 1 i 2. Z rysunków tych wynika, że dodatek akrylonitrylu do styrenu nieco opóźnia inicjację procesu polimeryzacji monomerów, jednakże wyraźnie zwiększa temperaturę piku efektu egzotermicznego będącego skutkiem tworzenia się polimeru. Wytłumaczyć to można tym, że ciepło polimeryzacji akrylonitrylu jest wyższe niż styrenu.

Obecność w drewnie metakrylanu butylu podwyższa również temperaturę piku, jednakże w mniejszym zakresie niż w obecności akrylonitrylu.



Rys. 1. Wpływ dodatku AN i MB do ST na efekt egzotermiczny reakcji polimeryzacji ST w drewnie olchy

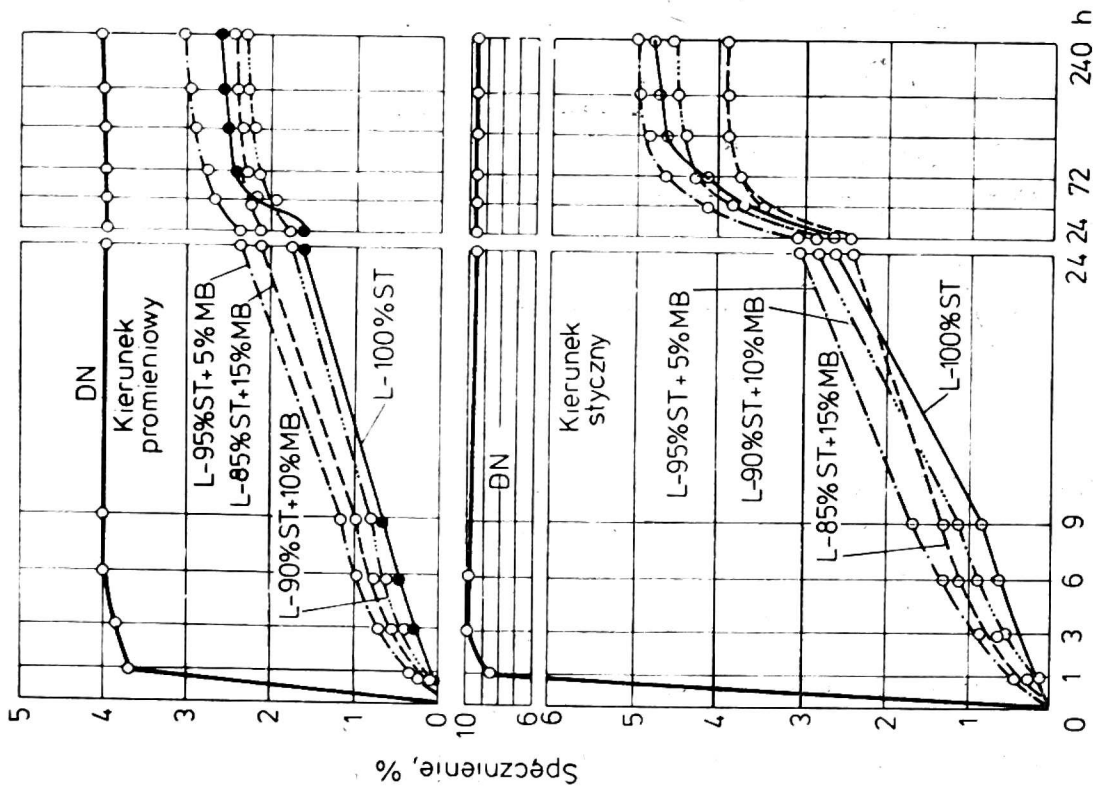
Zastosowanie styrenu z jednakowym dodatkiem akrylonitrylu i metakrylanu butylu (po 10 cz. wag.) wywołuje podobny przebieg zmian temperatury w drewnie jak przy użyciu styrenu z 10⁰% dodatkiem samego akrylonitrylu. Zwiększenie zawartości metakrylanu butylu w styrenie kosztem obniżenia zawartości akrylonitrylu wyraźnie zmniejsza pik temperatury efektu egzotermicznego procesu polimeryzacji, jednakże jest on nieco wyższy niż podczas polimeryzacji samego styrenu.



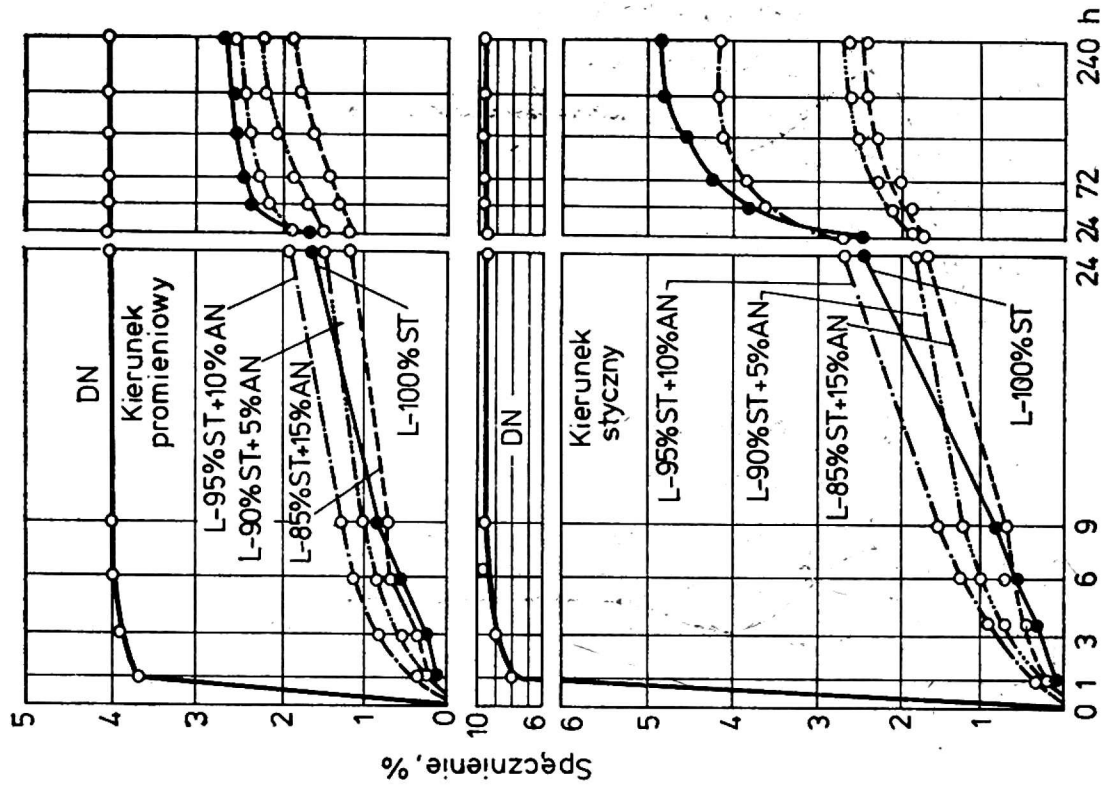
Rys. 2. Wpływ dodatku AN i MB do ST na efekt egzotermiczny reakcji polimerizacji ST w drewnie brzozy

WPŁYW DODATKU KOMONOMERÓW DO STYRENU NA PĘCZNIENIE LIGNOMERU

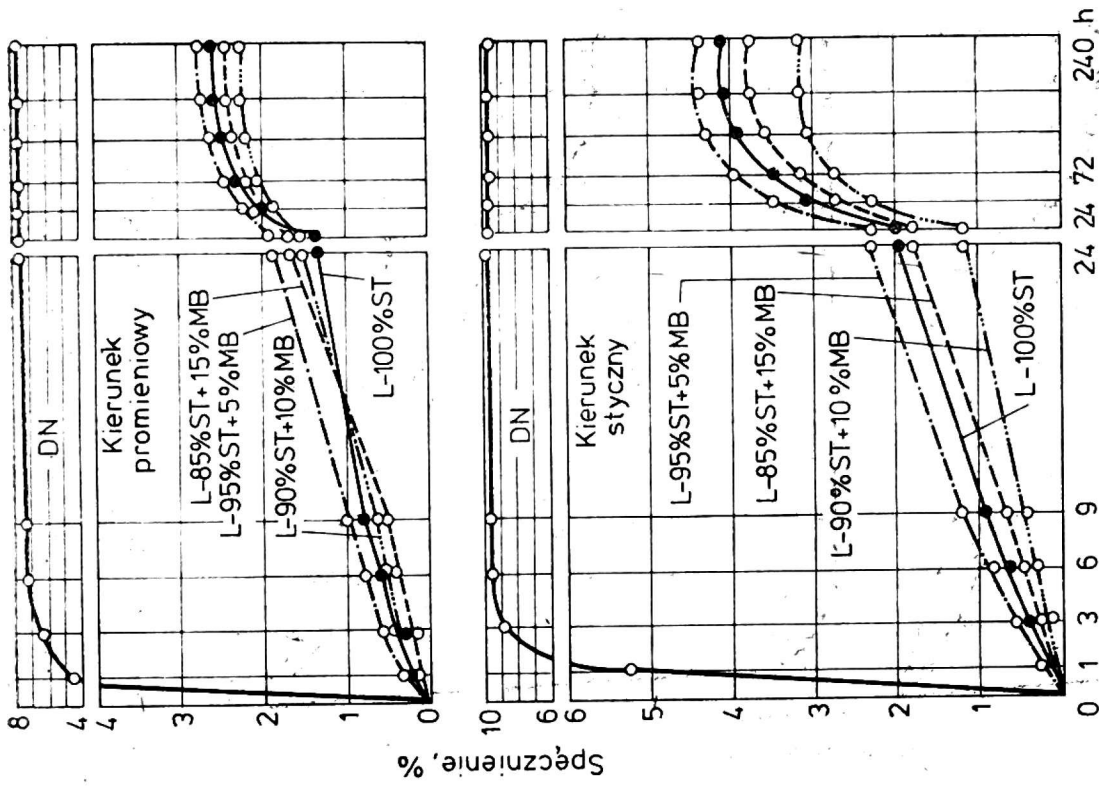
Kinetykę pęcznienia lignomeru w zależności od rodzaju i ilości dodawanych do styrenu komonomerów przedstawiają rysunki 3-8. Z rysunków tych wynika, że dodatek komonomerów do styrenu w początkowym okresie moczenia lignomeru w wodzie przyspiesza jego pęcznienie, jednakże maksymalne spęcznienie w większości przypadków jest mniejsze niż pęcznienie lignomeru otrzymanego przy użyciu tylko samego styre-



Rys. 3. Wpływ dodatku MB do ST na kinetykę pęcznienia lignomeru olchowego w wodzie o temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$



Rys. 4. Wpływ dodatku AN do ST na kinetykę pęcznienia lignomeru olchowego w wodzie o temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$

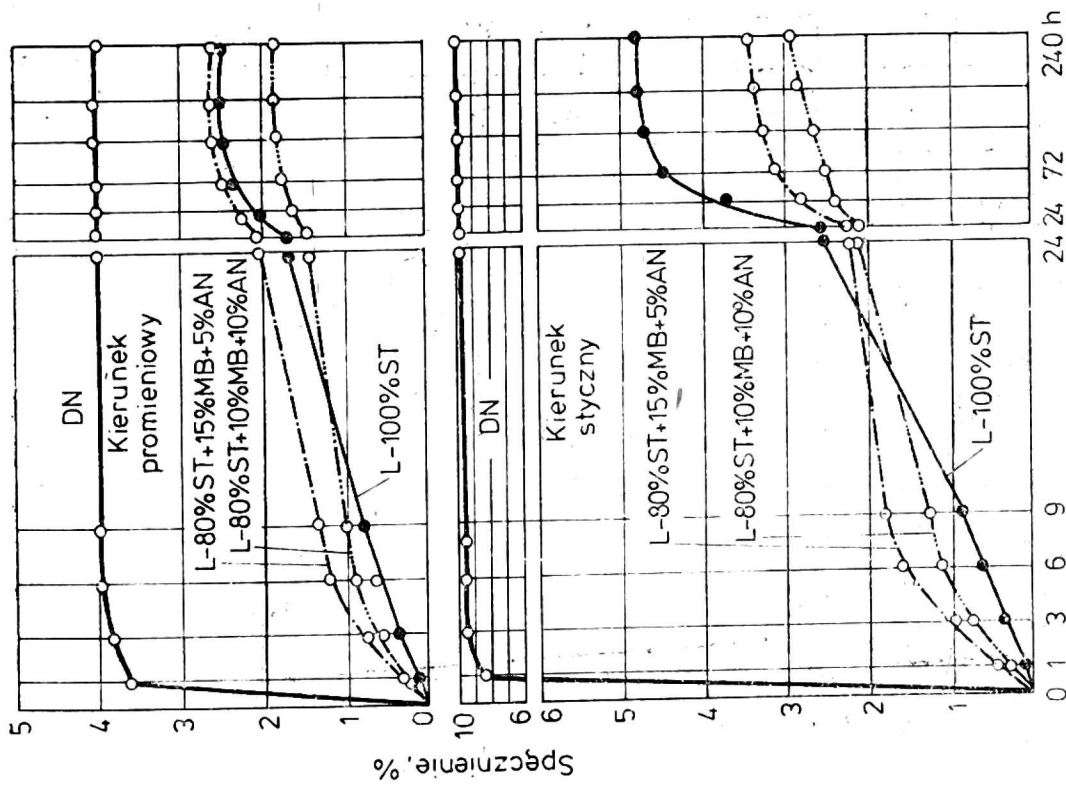


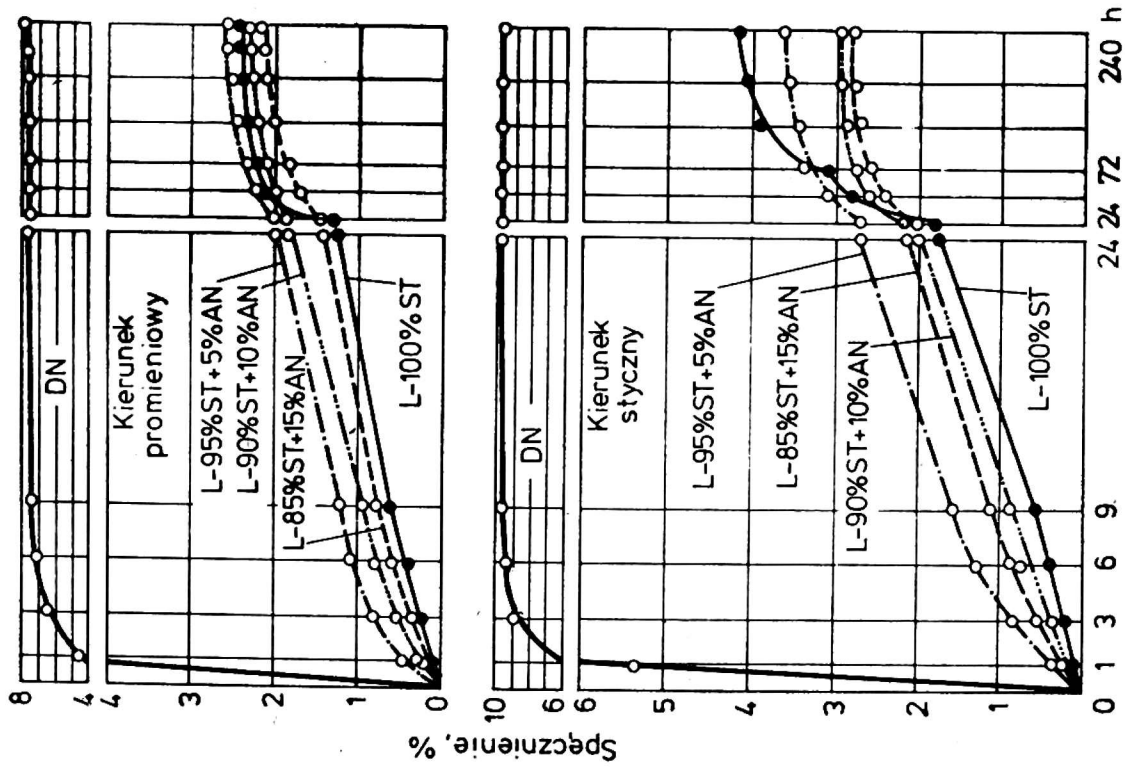
Rys. 5. Wpływ dodatku AN i MB do ST na kinetykę pęcznienia lignomeru olchowego

w wodzie o temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$

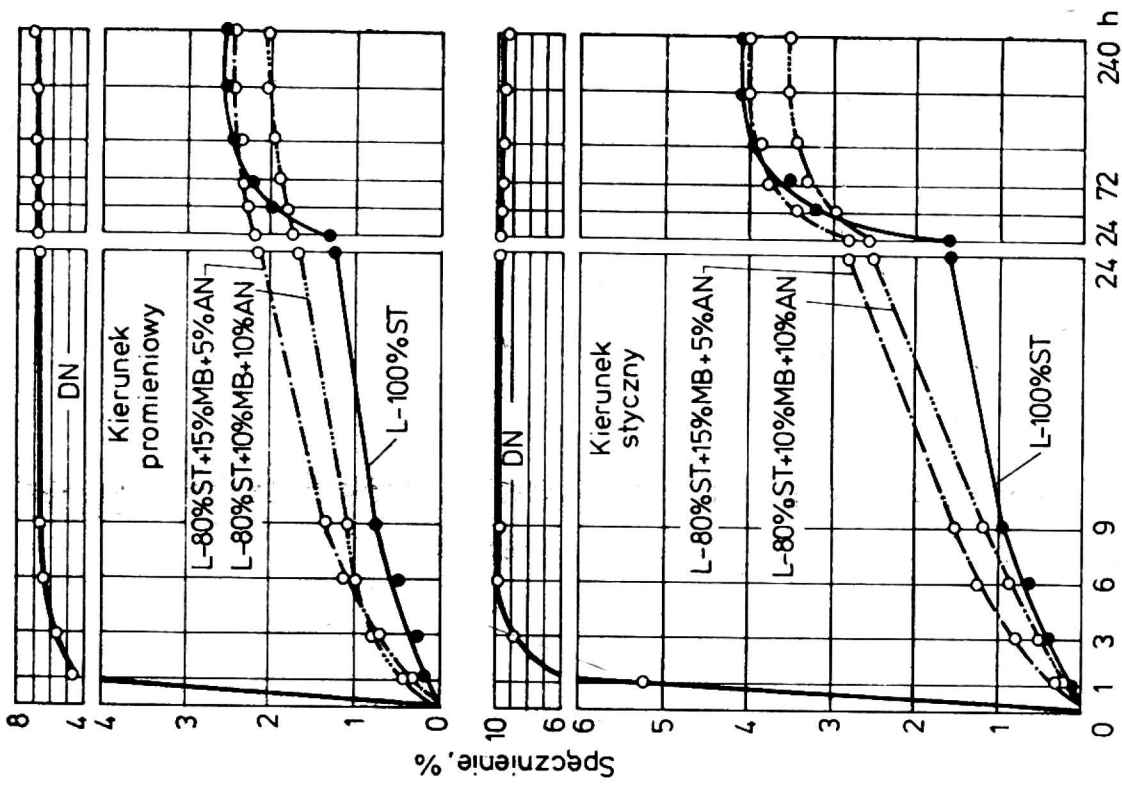
Rys. 6. Wpływ dodatku MB do ST na kinetykę pęcznienia lignomeru brzozonego

w wodzie o temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$





Rys. 7. Wpływ dodatku AN do ST na kinetykę pęcznienia lignomeru brzozonego w wodzie o temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$



Rys. 8. Wpływ dodatku AN i MB do ST na kinetykę pęcznienia lignomeru brzozonego w wodzie o temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$

nu. Wyjątek stanowi lignomer otrzymany przy użyciu styrenu z 5% dodatkiem metakrylanu butylu (rys. 3, 6), który nieco więcej spęczniał od lignomeru stanowiącego kompozyt drewno - polistyren.

WPLYW DODATKU KOMONOMERÓW DO STYRENU NA NASIĄKLIWOŚĆ LIGNOMERU

Wpływ dodatku komonomerów do styrenu na maksymalną nasiąkliwość lignomeru przedstawiają liczby zestawione w tabeli 3. Z liczb tych wynika, że dodatek akrylonitrylu i metakrylanu butylu do styrenu nie

Tabela 3

Wpływ dodatku komonomerów do styrenu na maksymalną nasiąkliwość lignomeru w wodzie o temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$ po 10 dniach moczenia

ST	AN	MB	Nasiąkliwość	
			% ciężaru próbek w stanie zupełnie suchym z lignomeru	
	cz. wag.		olchowego*	brzozowego**
100	—	—	22	19
95	5	—	30	23
90	10	—	18	17
85	15	—	23	22
95	—	5	21	12
90	—	10	20	16
85	—	15	19	14
80	10	10	23	22
80	5	15	23	20

* Nasiąkliwość dla drewna olchowego — 120%.

** Nasiąkliwość dla drewna brzozowego — 100%.

wywarł wyraźnego wpływu na maksymalną nasiąkliwość lignomeru. Występujące różnice wynikają z zawartości polimeru w lignomerze, który wypełnia w drewnie wolne przestrzenie i w ten sposób ogranicza nasiąkliwość.

WPLYW DODATKU KOMONOMERÓW DO STYRENU NA WYTRZYMAŁOŚĆ LIGNOMERU NA ZGINANIE STATYCZNE

Wytrzymałość lignomeru na zginanie statyczne w zależności od rodzaju i ilości dodatku komonomerów do styrenu charakteryzują liczby zestawione w tabeli 4. Z tabeli tej wynika, że dodatek metakrylanu butylu do styrenu wyraźnie zwiększył wytrzymałość na zginanie statyczne, niezależnie od jego ilości. Zwiększenie wytrzymałości na zginanie wykazał

Tabela 4

Wpływ dodatku komonomerów do styrenu na wytrzymałość lignomeru na zginanie statyczne

Material	Zawartość mono- meru w cz. wag.	Zawartość			Wilgotność próbek				Stopień modyfi- kacji %	
		ST	AN	MB	Zawartość polimeru %	8±2%		maksymalnie mokre		
						MPa	%	MPa		%
Olcha	drewno	0	0	0	0	65	100	29	100	
	lignomer	100	0	0	92	128	197	85	293	21,8
		95	5	0	83	129	198	84	290	20,5
		90	10	0	90	124	191	97	334	33,6
		85	15	0	85	124	191	92	317	29,6
		95	0	5	96	162	249	97	334	15,3
		90	0	10	100	146	225	98	338	22,5
		85	0	15	91	149	229	92	317	17,1
		80	10	10	84	135	208	90	310	22,0
		80	5	15	85	133	206	88	303	21,6
Brzoza	drewno	0	0	0	0	84	100	30	100	
	lignomer	100	0	0	70	158	188	108	360	32,6
		95	5	0	66	165	196	125	417	40,0
		90	10	0	64	157	187	118	393	39,4
		85	15	0	63	158	188	115	383	37,1
		95	0	5	66	191	227	129	430	31,8
		90	0	10	70	176	209	125	417	35,3
		85	0	15	65	181	215	129	430	35,6
		80	10	10	64	158	188	130	433	46,6
		80	5	15	67	181	215	120	400	30,6

również lignomer otrzymany przy użyciu styrenu z 15% dodatkiem metakrylanu i 5% dodatkiem akrylonitrylu.

Zastosowanie samego akrylonitrylu jako dodatku do styrenu nie wywarło wpływu na wytrzymałość podczas zginania statycznego.

Wzrost wilgotności lignomeru obniża jego wytrzymałość w znacznie mniejszym stopniu niż w drewnie naturalnym, a dodanie komonomeru do styrenu dodatkowo poprawia ten efekt.

Najłatwiej można to zauważyć wprowadzając tzw. stopień modyfikacji E_m [6], obliczony ze wzoru:

$$E_m = \left[1 - \frac{R_{g_1}}{R_{g_2}} - \left(1 - \frac{R_{g_3}}{R_{g_4}} \right) \right] \cdot 100\%$$

gdzie:

R_{g_1} — wytrzymałość na zginanie statyczne drewna maksymalnie mokrego, MPa,

- R_{g_2} — wytrzymałość na zginanie statyczne drewna o wilgotności $8 \pm 2\%$, MPa,
- R_{g_3} — wytrzymałość na zginanie statyczne lignomeru maksymalnie mokrego, MPa,
- R_{g_4} — wytrzymałość na zginanie statyczne lignomeru o wilgotności $8 \pm 2\%$, MPa.

Dla lignomeru olchowego najwyższy stopień modyfikacji wykazuje drewno modyfikowane mieszaniną styrenu z dodatkiem 10 cz. wag. akrylonitrylu, stopień modyfikacji jest o 12% wyższy od stopnia modyfikacji dla drewna polimeryzowanego samym styrenem.

Dla lignomeru brzozowego dodatek komonomeru do styrenu powoduje wzrost stopnia modyfikacji prawie we wszystkich przypadkach (z wyjątkiem drewna modyfikowanego układami — 5 cz. wag. MB+95 cz. wag. ST oraz 5 cz. wag. AN+15 cz. wag. MB+80 cz. wag. ST), przy czym najwyższy stopień modyfikacji uzyskano dla układu 10 cz. wag. AN + 10 cz. wag. MB + 80 cz. wag. ST.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonej analizy wyników badań można sformułować następujące wnioski.

1. Dodatek metakrylanu butylu i akrylonitrylu do styrenu zwiększa efekt egzotermiczny reakcji polimeryzacji, czyli zwiększa wysokość piku temperaturowego w stosunku do piku występującego podczas polimeryzacji samego styrenu w drewnie. Maksimum piku uzyskano dla drewna modyfikowanego układem substancji nasycających: 15 cz. wag. akrylonitrylu + 85 cz. wag. styrenu dla lignomeru brzozowego i układami: 10 cz. wag. akrylonitrylu + 90 cz. wag. styrenu oraz 15 cz. wag. akrylonitrylu + 85 cz. wag. styrenu dla lignomeru olchowego.

2. W większości przypadków dodatek akrylonitrylu i metakrylanu butylu do styrenu zmniejsza kinetykę pęcznienia oraz zwiększa stabilność wymiarową otrzymanego kompozytu materiałowego drewno-polymer. Zarówno dla lignomeru olchowego, jak i brzozowego najmniejsze spęcznienie wykazuje drewno modyfikowane układem substancji: 15 cz. wag. akrylonitrylu + 85 cz. wag. styrenu.

3. Zastosowane dodatki komonomerów poprawiają wytrzymałość na zginanie statyczne otrzymanego lignomeru, szczególnie duży wzrost wytrzymałości na zginanie występuje w stanie maksymalnie mokrym.

4. Dodając akrylonitrylu i metakrylanu butylu do styrenu daje się zauważyć większy wpływ metakrylanu butylu na wartości wytrzymałości

na zginanie statyczne aniżeli dodatku akrylonitrylu. Najwyższą wartość wytrzymałości na zginanie posiada lignomer, zarówno olchowy jak i brzozowy, uzyskany po modyfikacji mieszaniną 5 cz. wag. metakrylanu butylu + 95 cz. wag. styrenu.

LITERATURA

1. Ceresa R. J.: Kopolimery blokowe i szczepione, WNT Warszawa 1965.
2. Cinitje A. A., Zoldners J. A., Surna J. A., Rasinia R. A.: Priwywka niekatorych polimierow w bierzowej driewiesinie miętodom przedwaritielnogo obluczenia. Chimja Driewiesiny, 14, 144, 1973.
3. Głuchow J., Szyrajewa G. W., Karpow W. Ł.: Radiacionnoje modifitsirowanje driewiesiny sopolimierom styrola s akrylonitrylom. Chimja Driewiesiny, 2, 28, 1972.
4. Ławniczak M.: Sposób polimeryzacji monomerów w drewnie. Opis patentowy wynalazku. Urząd Patentowy PRL nr 81908.
5. Ławniczak M.: Badania zmierzające do opracowania technologii modyfikacji drewna monomerami na drodze modyfikacji termicznej. PTPN Prace Komisji Technologii Drewna, 5, 57-77, 1976.
6. Ławniczak M.: Effect of moisture content changes on the strength of polystyrene modified wood. Holzforschung und Holzverwertung, 2, 38-43, 1973.
7. Priszczepa N. D., Szyrajewa G. W., Karpow W. Ł.: Radiacionnaja priwitaja polimierzacja monomierow w driewiesinie. Chimija Driewiesny, 14, 136-143, 1973.

Мацей Лавничак, Ганна Павляк

ВЛИЯНИЕ НАСЫЩЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ СТИРОЛОМ С ПРИБАВКОЙ БУТИЛЕВОГО МЕТАКРИЛАТА И АКРИЛОНИТРИЛА НА КАЧЕСТВО ПОЛУЧЕННОГО ЛИГНОМЕРА

Резюме

Ольховая и березовая древесина была модифицирована стиролом с прибавкой ко-мономеров: бутилевого метакрилата и акрилонитрила. Полученное материальное соединение древесина-полимер подвергали испытаниям на устойчивость статическому изгибу воздушно-сухом и максимально мокрому состоянию, а также определяли набухание и водопоглощение в температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Установлено, что прибавка ко-мономера к стиролу повышает экзотермический эффект реакции полимеризации, улучшает устойчивость лигномера статическому изгибу и повышает его размерную стабильность. Наивысшей размерной стабильностью отличается лигномер как ольховый так и березовый, полученный при применении смеси 15 в. ч. акрилонитрила + 85 в. ч. стирела.

Maciej Ławniczak, Hanna Pawlak

EFFECT OF THE WOOD SATURATION WITH STYRENE AT AN ADDITION OF BUTYL METHACRYLATE AND ACRYLONITRILE ON THE QUALITY OF THE LIGNOMER OBTAINED

S u m m a r y

Alder and birch wood was modified with styrene at addition of co-monomers: butyl methacrylate and acrylonitrile. The obtained material composition of wood-polymer was subjected to tests for static bending strength in air-dry and maximum wet state and its swelling and water sorption at the temperature of $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ was determined.

It has been proved that the co-monomer addition to styrene improves the exothermic polymerization reaction effect and increases its dimensional stability. With the highest dimensional stability distinguishes itself the lignomer, both alder and birch one, obtained at use of the mixture of 15 p.b.w. of acrylonitrile + 85 p.b.w. of styrene.