

WOLNY MONOMER W DREWNIEM MODYFIKOWANYM POLIMERAMI

Jozef Jokel, Henrich Lübke, Mária Pavliková

Państwowy Instytut Badawczy Drzewnictwa w Bratysławie

Stopień konwersji monomeru w polimer zależy od technologicznych warunków polimeryzacji. Polimeryzacja radiacyjna może przebiegać ze 100-procentową konwersją, natomiast radiacyjno-termiczna prowadzona w warunkach laboratoryjnych nie daje całkowitej konwersji. Niespolimeryzowany (wolny) monomer, który ciągle ulatnia się z drewna modyfikowanego wywiera niekorzystny wpływ na otoczenie. Wolny monomer zawarty w drewnie modyfikowanym w niektórych przypadkach, np. przy stosowaniu w pomieszczeniach lub na elementy instrumentów muzycznych, może okazać się poważną wadą tego materiału. Wymagania higieniczne dla niektórych wyrobów są bardzo wysokie. Zarówno styren jak i metakrylan metylu są substancjami toksycznymi i dlatego ich stężenie w atmosferze oraz w materiałach, z którymi styka się człowiek jest ściśle kontrolowane. Przepisy sanitarne w CSRS dopuszczają średnie dobowe stężenie styrenu w atmosferze $0,003 \text{ mg/m}^3$, natomiast metakrylanu metylu $0,001 \text{ mg/m}^3$. Dopuszczalne stężenia chwilowe są 10-krotnie wyższe - odpowiednio $0,03$ i $0,1 \text{ mg/m}^3$.

W celu uniknięcia zastrzeżeń instytucji sanitarnych oraz użytkowników podjęliśmy próby określenia stężenia wolnych monomerów w drewnie modyfikowanym otrzymanym przez nasycanie i polimeryzację radiacyjną lub radiacyjno-termiczną.

Stosowane do chwili obecnej metody oznaczania stopnia konwersji monomerów [1] nie mogły być w tym przypadku użyte, ponieważ badania dotyczyły usieciowanych kopolimerów nienasyconych poliesterów, styrenu i metakrylanu metylu powstających in situ w drewnie. Opracowaną przez nas metodą [2] oznaczyliśmy stężenie wolnego monomeru w drewnie bukowym modyfikowanym nienasyconą żywicą poliesterową CHS 116, styrenem, metakrylanem metylu z dodatkiem AIBN (azoizobutyronitrylu) i barwników. Utwardzenie mieszaniny nasycania

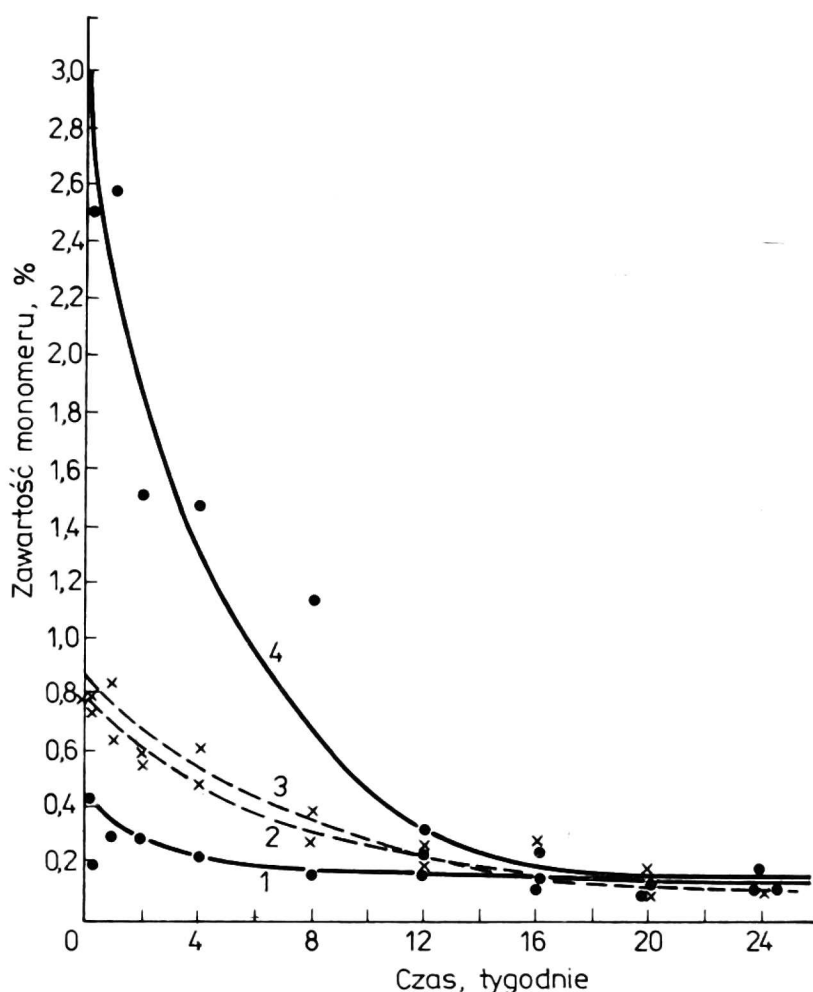
jącej w drewnie następowało metodą radiacyjną i radiacyjno-termiczną przy równoczesnej kontroli kinetyki polimeryzacji tej mieszaniny w próbówce [3]. Utwardzanie metodą radiacyjno-termiczną przeprowadzono napromieniowując nasycone drewno dawką promieniowania niezbędną do wywołania żelowania polimeru w drewnie, a następnie ogrzewając drewno w temperaturze 80 i 90°C [2].

Zawartość monomeru wolnego oznaczano dla układów bezbarwnych CHS 116 + 40% metakrylanu metylu i CHS 116 + 30% styrenu oraz dla układów zabarwionych dodatkami barwników: żółtego, brązowego, czerwonego i czarnego.

W przypadku układów bezbarwnych oznaczaliśmy zawartość wolnego monomeru w zależności od czasu przechowywania drewna modyfikowanego metodą radiacyjną i radiacyjno-termiczną. Dla układów barwnych oznaczaliśmy zawartość wolnego monomeru przy różnych stężeniach inicjatora, temperaturze utwardzania 80 i 90°C, i radiacyjno-termicznej metodzie utwardzania. Oznaczano także zawartość wolnego monomeru wewnątrz próbki drewna (30 x 30 x 120 mm) i w warstwach powierzchniowych.

Zawartość wolnego monomeru oznaczano w odstępach: 1 godziny, 1 doby, 1, 2 i 4 tygodni do 6 miesięcy od zakończenia polimeryzacji. Polimeryzację metodą radiacyjno-termiczną przeprowadzono w układzie CHS 116 + 30% styrenu z dodatkiem 0,1% AIBN i metakrylanu metylu z dodatkiem 0,1% AIBN. Nasycaniu poddano próbki o wymiarach 20 x 8 x 120 mm. W obydwu przypadkach zawartość monomeru po 1-godzinnej polimeryzacji wynosiła ok. 0,8%. Spadek zawartości wolnego monomeru jest wyraźny przez pierwsze dwa tygodnie; potem tempo spadku zmniejsza się. Po 6 miesiącach przechowywania zawartość wolnego monomeru wynosi 0,1-0,2%.

Radiacyjna polimeryzacja układu CHS 116 + 30% styrenu daje lepsze wyniki. Zawartość wolnego monomeru godzinę po polimeryzacji wynosiła w tym przypadku ok. 50% analogicznej zawartości po polimeryzacji radiacyjno-termicznej. Po 4 tygodniach zawartość wolnego monomeru spadła do 0,2% i utrzymała się na tym poziomie. Układ CHS 116 + 30% styrenu napromieniowano dawką większą o 2,5 kJ/kg od dawki niezbędnej do wywołania piku temperaturowego. W przypadku drewna modyfikowanego metakrylanem metylu napromieniowanie przerywano po osiągnięciu piku. W tym przypadku stwierdzono wyższą zawartość wolnego monomeru - 3,02%. Krzywa spadku zawartości wolnego monomeru (rys.1) jest najsilniej nachylona przez pierwsze cztery tygod-



Rys. 1. Przebieg ulatniania się wolnego monomeru z drewna modyfikowanego

1 - żywica poliestrowa CHS-116 + 30% styrenu, polimeryzacja radiacyjna, 2 - żywica poliestrowa CHS-116 + 30% styrenu, polimeryzacja radiacyjno-termiczna, 3 - metakrylan metylu, polimeryzacja radiacyjno-termiczna, 4 - metakrylan metylu, polimeryzacja radiacyjna

nie. Po trzech tygodniach zawartość wolnego monomeru spada do połowy a po 6 tygodniach osiąga wartość 1%. Potem spada do 0,1-0,2%.

Barwne drewno modyfikowane otrzymano przez nasycanie drewna bukowego mieszaniną CHS 116 + 40% metakrylanu metylu z dodatkiem 1% barwnika. Polimeryzację prowadzono metodą radiacyjną i radiacyjno-termiczną. W przypadku polimeryzacji radiacyjnej zawartość wolnego monomeru bezpośrednio po polimeryzacji wynosiła 0-0,1%. Polimeryzację metodą radiacyjno-termiczną przeprowadzono w temperaturze 80° i 90°C. Można stwierdzić, że zawartość wolnego monomeru nie różni się zbytnio w obydwu temperaturach dla układów o barwie jasnej (żółta, czerwona). W przypadku barwy brązowej, w temperaturze 80°C zawartość wolnego monomeru jest nieco większa.

Przy okazji otrzymywania kompozytów o barwie czarnej badano także wpływ zawartości AIBN na zawartość wolnego monomeru. Stosowano AIBN w ilości 0,05, 0,1, 0,2%. Układ o zawartości AIBN 0,05% i zawartości czarnego barwnika 1% nie daje się spolimeryzować ani w temp. 80°C ani przy 90°C. Po powiększeniu zawartości inicjatora do 0,1% polimeryzacja zachodzi, jednak zawartość wolnego monomeru wynosi 5% w temp. 80°C. Można ją obniżyć do 3,4% stosując temperaturę polimeryzacji 90°C. Dalszy wzrost stężenia AIBN do 0,2% powoduje obniżenie zawartości wolnego monomeru do 1,8%. W tym przypadku zawartość wolnego monomeru mało zależy od temperatury. Z tych danych można wyciągnąć wniosek, że temperatura (80°C lub 90°C) wpływa wyraźnie na proces polimeryzacji tylko w przypadku układów o niskiej zawartości inicjatora. Ponadto podnosząc stężenie inicjatora do odpowiedniej wartości można obniżyć zawartość wolnego monomeru w kompozycie.

Zawartość wolnego monomeru wewnątrz próbki o wymiarach 30 x 30 x 120 mm i w powierzchniowej warstwie próbki o grubości 5-10 mm jest różna. Niższa zawartość wolnego monomeru w środkowej warstwie próbki potwierdza niekorzystny wpływ tlenu z powietrza na proces polimeryzacji. Po upływie 30 dni zawartość wolnego monomeru we wszystkich warstwach próbki wyrównuje się. Jest to spowodowane różną szybkością parowania monomeru z warstw powierzchniowych i ze środka próbki. W ciągu 30 dni zawartość wolnego monomeru na powierzchni próbki zmniejsza się w przybliżeniu o połowę.

Na podstawie badań próbek kompozytu w Instytucie Higieny i Epidemiologii w Pradze (jest to instytucja oceniająca nowe wyroby z punktu widzenia ich szkodliwości, będąca agendą Ministerstwa Zdrowia CSRS) stwierdzono, że płytki mozaikowe z kompozytu drewno-polimer spełniają wymogi przepisów sanitarnych dla podłóg. Z przytoczonych rezultatów wynika, że płytki wykonane z kompozytu polimeryzowanego metodą radiacyjną można montować bezpośrednio po polimeryzacji. Płytki przygotowane metodą radiacyjno-termiczną można montować po 1 miesiącu. Płytki wykonane z barwnego kompozytu trzeba sezonować dłużej - w zależności od rodzaju barwnika. W przypadku kompozytów jasnych (np. żółtych, czerwonych, jasnobrązowych) i radiacyjno-termicznej metody polimeryzacji można postępować tak, jak w przypadku kompozytu bezbarwnego, natomiast dla kompozytów ciemnych należy oznaczać zawartość wolnego monomeru, a czas sezonowania określać według wykresu przedstawionego na rysunku 1. Na-

T a b e l a 1

Zawartość wolnego monomeru w barwnych kompozytach drewno-polimer po 1 godzinie od zakończenia polimeryzacji. Drewno nasycano układem: żywica poliestrowa CHS-116 + 40% metakrylanu metylu + AIBN + barwnik (%)

Barwnik	AIBN %	Temperatura polimeryzacji				Zawartość polimeru %	Wolny monomer, %		
		80°C		90°C			meta-krylanu metylu	styrenu	ogółem
		czas min	temp. °C	czas min	temp. °C				
żółty	0,05	230	115,5	-	-	60,5	1,37	0,23	1,60
	0,05	-	-	155	123,5	72,4	1,66	0,32	1,98
brązo- wy	0,05	205	109,0	-	-	61,2	2,17	0,60	2,77
	0,05	-	-	180	113,0	77,8	1,46	0,24	1,70
czer- wony	0,05	205	112,0	-	-	62,8	0,95	0,20	1,15
	0,05	-	-	232	99,7	70,1	1,05	0,18	1,23
czarny	0,1	285	100,5	-	-	63,4	3,52	1,04	4,56
	0,1	-	-	232	99,7	64,8	2,52	0,68	3,20
czarny	0,2	225	110,7	-	-	60,9	1,33	0,21	1,54
	0,2	-	-	165	117,5	66,7	1,50	0,21	1,71

AIBN - azoizobutyronitryl,

leży przy tym tak dobierać warunki technologiczne, aby po upływie 1 godziny od polimeryzacji zawartość wolnego monomeru nie przekraczała 3%.

LITERATURA

1. Gordon M. Klime (red.): Analytical Chemistry of Polymers, National Bureau of Standards, Washington D.C.
2. Jokel J., Lübke H.: Radiačné zošľachtovanie materiálov polymerizovateľnými monomérmi, správa ŠDVU, č. 89/81.
3. Jokel J., Lübke H.: Radiačné zašľachtovanie materiálov polymerizovateľnými monomérmi, správa ŠDVU, č. 78/76.

Ю. Иокель, Г. Любке, М. Павликова

СВОБОДНЫЙ МОНОМЕР В МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРАМИ ДРЕВЕСИНЕ

Р е з ю м е

Целью труда было определение оптимальных условий полимеризации ненасыщенной полиэфирной смолы, стирола и метилового метакрилата в древесине для получения продукта с минимальным содержанием неполимеризованного мономера. Полимеризация проводилась по радиационному и радиационно-термическому методу, а затем проверялся ход изменений содержания мономера в композите с истечением времени. Сверх того исследовали влияние красителей прибавленных к пропитывающей смеси на степень конверсии. Установлено, что мозаиковый паркет произведенный из композита изготовленного Радиационным методом без прибавки красителей, а также при применении светлых красителей можно прокладывать непосредственно после полимеризации. Композит черной окраски следует до использования кондиционировать с целью снижения содержания свободного мономера.

J. Jokel, H. Lübke, M. Pavliková

FREE MONOMER IN WOOD MODIFIED WITH POLYMERS

S u m m a r y

The aim of the work was to determine optimum polymerization conditions of unsaturated polyester resin, styrene and methyl methacrylate in wood for getting the product of the minimum content of non-polymerized monomer. The polymerization was carried out by the radiation and radiation-thermal method and then the course of changes of the monomer content in the composite along with the passage of time was verified. Moreover, the effect of dyestuffs added to imbibing mixture on the conversion degree was investigated. It has been found that the mosaic parquet made from the composite produced by the radiation method without application of any dyestuff and/or at application of bright dyestuffs can be assembled directly after polymerization. The composite dyed dark colours should be seasoned prior to its use in the form of parquet, in order to reduce the free monomer content.