

HYDROFOBIZACJA MATERIAŁÓW DRZEWNYCH KOMPOZYCJAMI STYRENU

Alojzy Wójtowicz

Instytut Technologii Drzewnictwa SGGW-AR w Warszawie

WSTĘP

Aktywność sorpcyjna jest źródłem wad i niedostatków drewna. Ze wzrostem wilgotności nie tylko maleje trwałość konstrukcji drewnianych (odporność na działanie grzybów), ale również zmniejsza się wytrzymałość mechaniczna. Pęcznienie sorpcyjne oraz skurcz desorpcyjny są przyczyną pęcznienia się i deformacji wyrobów z drewna. Wymienione względy w pełni uzasadniają celowość podejmowania wysiłków zmierzających do zmniejszenia sorpcyjnej aktywności drewna, do hydrofobizacji i stabilizacji wymiarów przedmiotów wykonanych z drewna.

W dotychczasowych badaniach stosowano następujące metody hydrofobizującej obróbki materiałów drzewnych:

— obróbkę fizyczną, tzn. nasycanie materiałów drzewnych substancjami typu parafin (parafina, petrolatum, gacz barisolowy) czyli klasycznymi „repelentami wody” stosowanymi w przemyśle drzewnym, ewentualnie substancjami typu polietylenoglikoli, wykazującymi powinowactwo względem wody [1, 6, 13 i in.],

— obróbkę fizyczno-chemiczną, tzn. nasycanie substancjami zdolnymi do polimeryzacji w zaimpregnowanym materiale drzewnym lub na jego powierzchni [2-5, 7-11, 14-19],

— obróbkę chemiczną, czyli blokowanie polarnych, hydrofilnych grup wodorotlenowych występujących w substancji drzewnej (na przykład w drodze acetylowania) [12, 15].

Doniesienie niniejsze przedstawia wyniki badań nad hydrofobizacją drewna litego topoli i świerka kompozycjami styrenu.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Próbki do badań wycięto z drewna świerka o gęstości w stanie zupełnie suchym 0,43, **0,47**; 0,53 g/cm³ i szerokości słoja 1,5; **1,9**; 2,9 mm, oraz z drewna topoli o gęstości 0,36; **0,39**; 0,42 g/cm³ i szerokości słoja 5,0; 7,8; 10,3 mm.

Listwy o wymiarach: 20×20×300 mm, o przebiegu włókien równoległym do podłużnej osi oraz układzie słoja stycznym do bocznej krawędzi, dzielono na dziewięć próbek o długości 30 mm, z których sześć przeznaczano do impregnacji, a pozostałe trzy zostawiano jako próbki kontrolne. Próbki ważono na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g, oraz mierzono śrubą mikrometryczną z dokładnością do 0,01 mm.

Do sporządzenia mieszanin impregnacyjnych użyto: styrenu technicznego jako substancji podstawowej (90,5^{0/0}), nadtlenu benzoilu (0,5^{0/0}) jako inicjatora polimeryzacji oraz wody (4,5^{0/0}) i dioxanu (4,5^{0/0}) jako cieczy zwilżających.

Kompozycję oznaczoną symbolem I sporządzono z monomeru styrenu, natomiast kompozycja II była mieszaniną (1 : 1) monomeru oraz oligomeru o lepkości, mierzonej kubkiem Forda nr 4, wynoszącej 15 do 20 St. Lepkość kompozycji I wynosiła 10 St, natomiast kompozycji II 13 St.

Zupełnie suche próbki drewna impregnowano w autoklawie poziomym, przy obniżonym ciśnieniu rzędu 20 mm Hg. Po 60 min działania podciśnienia doprowadzano do próbek impregnat (10 min), po czym utrzymywano w dalszym ciągu podciśnienie przez 30 minut. Następnie ciśnienie wyrównywano z atmosferycznym i pozostawiano próbki w impregnacji przez dalsze 90 minut. Pełny cykl impregnacji wynosił więc 190 minut.

Po wyjęciu próbek z impregnatu usuwano z ich powierzchni ciecz za pomocą bibuły filtracyjnej, po czym ważono je i mierzono w celu stwierdzenia zawartości impregnatu oraz zmian wymiarów. Następnie próbki owijano folią aluminiową i umieszczano w bombach Haeglunda na cztery dni dla wyrównania stężeń w całej objętości poszczególnych próbek. Po tym kondycjonowaniu próbki umieszczone w bombach poddawano obróbce termicznej w celu przeprowadzenia procesu polimeryzacji styrenu w drewnie. Proces polimeryzacji inicjowano za pomocą zawartego w impregnacji nadtlenu, rozpadającego się w podwyższonej temperaturze na wolne rodniki (termochemiczna metoda inicjacji), przez umieszczenie bomby z próbkami na dwie godziny w suszarce, w temp. 105°C, następnie pozostawiono przez cztery dni w temperaturze pokojowej w celu zwolnienia zapoczątkowanego procesu polimeryzacji, po czym przez sześć kolejnych dni ogrzewano (105°C) po dwie godziny dziennie. Proces obróbki termicznej kończono czterodniowym „wygrzewaniem”

próbek w bombach; następowało w tym etapie utwardzenie polimeru w drewnie i odparowanie resztek niespolimeryzowanego monomeru. Po zakończeniu obróbki termicznej nasycone polistyrenem próbki ważono i mierzono.

Ilość pochłoniętego impregnatu oraz ilość polimeru zestalonego w drewnie w wyniku obróbki termochemicznej, czyli obciążenie polimerem, obliczano w procentach w stosunku do masy próbki zupełnie suchej przed impregnacją. Stopień konwersji, tzn. przemiany monomeru w polimer, przedstawiono w procentach w stosunku do masy wprowadzonego do drewna monomeru.

Masę polimeru zaszczipionego na drewnie (związanego) określano poprzez ekstrakcję rozdrobnionych próbek gorącym benzenem, a więc metodą konwencjonalną, opartą na założeniu, iż ekstrakcji ulega homopolimer a nie ulega polimer zaszczipiony. Stopień zaszczipienia wyrażano w procentach, odnosząc masę zaszczipionego polimeru do masy próbki zupełnie suchej, przed impregnacją, natomiast wydajność szczepienia — jako procentowy udział zaszczipionego polimeru w ogólnej masie polimeru zestalonego w drewnie.

Nasiąkliwość drewna i związane z nasiąkaniem spęcznienie badano — podobnie jak wszystkie inne właściwości — porównawczo, trzymając w wodzie o temp. $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ próbki nasycone polistyrenem oraz próbki kontrolne. Próbki ważono i mierzono po 2, 4, 6 godz i następnie po 1, 2, 3, 4, 5, 6, 11, 20 i 30 dobach. Zarówno w tych badaniach jak i w pozostałych używano próbek całkowicie wysuszonych.

Higroskopijność i powodowane nawilżaniem spęcznienie badano trzymając próbki w komorze hydrostatycznej nad nasyconym roztworem azotynu sodu, tzn. przy względnej wilgotności $70 \pm 5\%$, w temp. $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Próbki ważono i mierzono po 4 i 8 godz, a następnie po 1, 2, 4, 6, 8, 12, 21 i 30 dobach nawilżania.

Pojemność wodną i spęcznienie całkowite (maksymalne) badano trzymając próbki w wodzie przy zmniejszonym ciśnieniu (15 mm Hg) w czasie pięciu tygodni. Maksymalną wilgotność równowazną i maksymalne spęcznienie przy tej wilgotności badano również przy zmniejszonym ciśnieniu, trzymając próbki nad lustrem wody w czasie trzech tygodni.

Całkowity skurcz liniowy i objętościowy badano na próbkach maksymalnie nasyconych wodą lub parą wodną, a więc maksymalnie spęczniałych. Próbki te po wysuszeniu ważono i mierzono.

Wszystkie zmiany masy i wymiarów zachodzące przy moczeniu lub nawilżaniu próbek odnoszono do masy i wymiarów badanych próbek zupełnie suchych.

Twardość badano metodą Brinella, stosując przy próbkach impregno-

wanych kulkę o średnicy 10 mm oraz obciążenie 100 kG, a w przypadku próbek nieimpregnowanych (kontrolnych) obciążenie 60 kG.

Zmiany w nasiąkliwości (pęczliwości itd.) spowodowane obróbką (poli)styrenem wyrażono w procentach nasiąkliwości (pęczliwości itd.) próbek kontrolnych.

WYNIKI BADAŃ

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tabelach.

W tabeli 1 przedstawiono wpływ gatunku drewna oraz składu użytej kompozycji impregnacyjnej na nasycalność drewna oraz na stopień i wydajność szczepienia.

Zestawione w tej tabeli wartości średnie wskazują, iż drewno danego gatunku nasycalo się w jednakowym stopniu obiema kompozycjami. Przyczyn tego należy dopatrywać się w fakcie, iż lepkość kompozycji II zawierającej 50⁰% oligomeru o lepkości 15-20 St, była zaledwie o 30⁰% większa od lepkości bardzo płynnej (10 St) kompozycji I.

Tabela 1

Charakterystyka przebiegu nasycania drewna styrenem w kompozycji I i II (%)

Charakterystyka	Świerk		Topola	
	I	II	I	II
Zawartość impregnatu	49	51	140	140
Stopień konwersji	99	100	88	87
Obciążenie polimerem	49	51	123	122
Stopień zaszczepienia	11	9	22	11
Wydajność szczepienia	13	16	20	8

Widać natomiast wyraźny wpływ gatunku drewna na jego nasycalność. Zawartość impregnatu wchłoniętego przez drewno świerka o średniej gęstości 0,47 wynosiła średnio 50,0⁰%, natomiast w drewnie topoli o średniej gęstości 0,39 wynosiła 140⁰%. Stwierdzono więc, iż nasycalność drewna topoli jest nieporównanie większa, aniżeli mogło to wynikać z różnic w gęstości oraz z różnic w porowatości. Ponieważ proces impregnacji prowadzono w ściśle określonych, zawsze takich samych warunkach (ciśnienie, temperatura i czas poszczególnych operacji) oraz stosowano identyczne kompozycje impregnacyjne do obróbki obu gatunków drewna, można stwierdzić, iż różnice w nasycalności drewna świerka i topoli wynikają z różnic w przesiąkliwości, a więc zależą od czynników endogennych.

Liczby wyrażające stopień konwersji wskazują, iż zastosowana w ba-

daniach technologia zestalania wprowadzonego do drewna styrenu zapewnia bardzo wysoką wydajność procesu polimeryzacji, wynoszącą od 87 do 100% w przeliczeniu na styren, którego udział w impregnacji wynosił 90%. Zgodnie z przewidywaniami — straty lotnego monomeru, w przypadku mniej zwartego, łatwiej nasycalnego, zawierającego bardzo dużo impregnatu drewna topoli, były nieporównanie większe (12-13%), aniżeli w przypadku drewna świerka (0-1%).

Obciążenie polimerem drewna świerka (tab. 1) wynosiło średnio 50%, a drewna topoli 122,5%. Z matematycznego przeliczenia tych wartości wynika, iż obciążenie polimerem drewna topoli było o 145% większe. Jeżeli jednak masę polimeru zestalonego w próbce drewna topolowego odniesiemy do masy próbki drewna świerka o takiej samej objętości, tzn. zastosujemy mnożnik $39/47$, to otrzymamy „zredukowaną” wartość obciążenia polimerem drewna topoli (102%) porównywalną z wartością 50% w przypadku drewna świerkowego.

W tabeli 1 przedstawiono również wpływ gatunku drewna i składu kompozycji impregnacyjnej na stopień i wydajność szczepienia. Drewno topoli zostało zaszczepione w większym stopniu, aniżeli drewno świerka. Ale uzyskane wyniki nie upoważniają do jednoznacznego stwierdzenia, iż topola jest gatunkiem łatwiej „zaszczepialnym” aniżeli świerk.

Stopień zaszczepienia zależy również od składu użytej kompozycji impregnacyjnej. Lepsze wyniki uzyskano, gdy zastosowano monometr (kompozycja I).

Nasiąkliwość drewna świerka (tab. 2), zawierającego 49% polistyrenu, moczonego w wodzie przez 30 dni zmniejszyła się o 43-44%, natomiast spęcznienie w kierunku stycznym drewna moczonego przez 10 dni zmniejszyło się o 27-28%. Nasiąkliwość drewna topoli, zawierającego 123% polistyrenu, moczonego przez 30 dni zmniejszyła się o 85%, a spęcznienie drewna moczonego przez 10 dni o 47%. Przy krótszym moczeniu współczynnik zmian był jeszcze wyższy.

Higroskopijność i spowodowane sorbcją pary wodnej spęcznienie drewna świerkowego (tab. 3), zawierającego 48% polistyrenu, poddanego działaniu atmosfery o względnej wilgotności powietrza ok. 75% w czasie 6 dni, uległy zmniejszeniu o 38%, natomiast w przypadku drewna topolowego zawierającego 131% polistyrenu higroskopijność zmniejszyła się o 66%, a spęcznienie o 53%.

Pojemność wodna drewna świerkowego o zawartości polistyrenu 48% zmniejszyła się o 49% (tab. 4), a spęcznienie całkowite przy nawilżaniu o 26%. Pojemność wodna drewna topolowego zawierającego 123% polistyrenu zmniejszyła się o 78%, a całkowite spęcznienie o 27%. Stwierdzono tu wpływ składu kompozycji impregnacyjnej; bardziej skuteczna

Tabela 2

Wpływ obróbki drewna (poli) styrenem na jego nasiąkliwość i pęczliwość w kierunku stycznym

Gatunek drewna	Kompozycja	Obciążenie polimerem %	Zmniejszenie w %					
			nasiąkliwości			spęcznienia		
			czas moczenia w wodzie (godz)					
			2	24	720	2	24	240
Świerk	I	49	76	44	43	86	44	28
	II	49	78	45	44	83	47	27
Topola	I	123	95	89	85	93	70	47
	II	103	94	82	75	88	49	34

Tabela 3

Wpływ obróbki drewna (poli)styrenem na jego higroskopijność i pęczliwość w kierunku stycznym

Gatunek drewna	Kompozycja	Obciążenie polimerem %	Zmniejszenie w %					
			higroskopijności			spęcznienia		
			czas nawilżania (godz)					
			2	24	144	2	24	144
Świerk	I	48	56	49	38	82	59	38
	II	57	63	55	41	91	70	51
Topola	I	131	78	72	66	83	68	53
	II	121	82	75	64	90	71	49

jako czynnik antysorpcyjny okazała się kompozycja II; tzn. mieszanina mono- i oligomeru.

Maksymalna wilgotność równoważna drewna świerkowego zawierającego 48% polistyrenu uległa zmniejszeniu o 36% (tab. 5), a maksymalne spęcznienie w kierunku stycznym o 27%. W przypadku drewna topoli zawierającego 122% polistyrenu wskaźniki te wyniosły odpowiednio: 58 oraz 39%.

Skurcz całkowity objętościowy drewna świerka zawierającego 48% polistyrenu zmniejszył się o 27% (tab. 6), natomiast skurcz drewna topolowego zawierającego 123% polistyrenu — zaledwie o 5%. Rozbieżności takich nie stwierdzono w badaniach dotyczących wpływu obróbki drewna polistyrenem na kurczliwość drewna uprzednio nawilżonego do maksymalnego spęcznienia (tab. 7).

Tabela 4

Wpływ obróbki drewna (poli)styrenem na jego pojemność wodną oraz na spęcznienie całkowite

Gatunek drewna	Kompozycja	Obciążenie polimerem %	Zmniejszenie w %		
			pojemności wodnej	spęcznienia całkowitego stycznego	objętościowego
Świerk	I	44	45	27	25
	II	48	49	18	26
Topola	I	123	78	37	27
	II	119	76	36	35

Tabela 5

Wpływ obróbki drewna (poli)styrenem na jego maksymalną wilgotność równoważną przy nawilżaniu oraz odpowiadające tej wilgotności spęcznienie

Gatunek drewna	Kompozycja	Obciążenie polimerem %	Zmniejszenie w %		
			maksymalnej wilgotności równoważnej	maksymalnego spęcznienia stycznego	objętościowego
Świerk	I	48	36	27	30
	II	57	40	32	29
Topola	I	122	58	42	39
	II	123	59	38	38

Tabela 6

Wpływ obróbki (poli)styrenem na kurczliwość drewna uprzednio moczonego, całkowicie spęczniałego

Gatunek drewna	Kompozycja	Obciążenie polimerem %	Zmniejszenie w % skurczu całkowitego	
			stycznego	objętościowego
Świerk	I	44	31	29
	II	48	28	27
Topola	I	123	7	5
	II	119	6	5

Tabela 7

Wpływ obróbki (poli)styrenem na kurczliwość drewna uprzednio nawilżanego, maksymalnie spęczniałego

Gatunek drewna	Kompozycja	Obciążenie polimerem %	Zmniejszenie skurczu całkowitego w %	
			stycznego	objętościowego
Świerk	I	48	20	17
	II	57	22	20
Topola	I	122	23	20
	II	123	24	21

Tabela 8

Wpływ obróbki drewna (poli)styrenem na jego gęstość i twardość

Gatunek drewna	Kompozycja	Obciążenie polimerem %	Zwiększenie w %	
			gęstości	twardości
Świerk	I	50	40	87
	II	50	45	31
Topola	I	109	90	111
	II	107	90	124

Gęstość drewna świerkowego zawierającego 50⁰/o polistyrenu wzrosła o 40⁰/o w przypadku kompozycji I (tab. 8) oraz o 45⁰/o przy użyciu kompozycji II. Twardość tak nasyconego drewna wzrosła odpowiednio o 87 oraz 31⁰/o. Gęstość drewna topolowego zawierającego od 107 do 109⁰/o polistyrenu wzrosła o 90⁰/o, natomiast twardość o 111 oraz o 124⁰/o.

WNIOSKI

Na podstawie analizy wyników można sformułować następujące wnioski:

Wskutek obróbki drewna (poli)styrenem następuje wydatne zmniejszenie nasiąkliwości, higroskopijności, pęczliwości i kurczliwości drewna.

Zmniejszenie pęczliwości w początkowym okresie jest w przybliżeniu równe zmniejszeniu nasiąkliwości (ewentualnie higroskopijności). Przy dłuższym moczeniu lub nawilżaniu jest ono znacznie mniejsze.

Przy hydrofobizacji drewna polistyrenem nie tylko maleje pęczli-

wość (mimo wzrostu gęstości), ale maleje również współczynnik anizotropii pęcznienia; następuje więc homogenizacja materiału drzewnego.

Wraz z hydrofobizacją i stabilizacją wymiarów następuje znaczny wzrost twardości oraz wzrost gęstości, co jest zmianą raczej niekorzystną.

LITERATURA

1. Borgin K., Corbett K.: The hydrophobic and water-repellent properties to wattle bark extractives. *Wood Science and Technology* 8, 1974, 138-147.
2. Bugajski S., Ławniczak M.: Vergleichende Untersuchungen über die Verschleissfestigkeit von Holzwerkstoffen und Polyamiden für Gleitlager. *Holztechnologie* 15, 1974, 201-205.
3. Burmester A.: Zur Dimensionsstabilisierung von Holz. *Holz als Roh- und Werkstoff* 33, 1975, 333-335.
4. Czajnik M.: Z badań nad zastosowaniem tworzyw sztucznych do konserwacji drewna. *Zesz. nauk. SGGW, Leśnictwo* z. 12, 1968, 81-91.
5. Czajnik M.: Z badań nad zastosowaniem żywic syntetycznych do konserwacji drewna porażonego przez grzyby. *Zesz. nauk. SGGW, Leśnictwo (Materiały V Sympozjum Ochrony Drewna)* z. 14, 1970, 191-203.
6. Krach H., Wójtowicz A.: Badania nad hydrofobizacją niektórych gatunków drewna liściastego. *Fol. for. pol., ser. B*, 4, 1962, 125-243.
7. Ławniczak M.: Einfluss von Erwärmungstemperatur auf die Eigenschaften von Polymerholz. *Holz als Roh- und Werkstoff* 33, 1975, 222-230.
8. Ławniczak M.: Effect of moisture contact changes on the strength of polystyrene modified wood. *Holzforschung und Holzverwertung* 25, 1973, 38-43.
9. Ławniczak M.: Sposób modyfikacji drewna monomerami na drodze polimeryzacji termicznej. AR Poznań 1974.
10. Ławniczak M.: Sposób polimeryzacji monomerów w drewnie. AR Poznań 1975.
11. Meyer J. A.: Treatment of wood-polymer systems using catalyst heat techniques. *Forest Products Journal* 15, 1965, 362-364.
12. Popper R., Bariska M.: Acylierung des Holzes. 3 Mitteilung: Quellungs- und Schwindungseigenschaften. *Holz als Roh- und Werkstoff* 33, 1975, 415-419.
13. Stamm J.: Dimensional stabilization of wood with water-soluble fire retardant bulking chemicals compared with polyethylene glycol-1000. *Wood Science and Technology* 8, 1974, 300-306.
14. Ważny J.: Badanie wpływu impregnacji Vinoflexem MP-400 na właściwości techniczne drewna wystroju rzeźbiarskiego wież pałacu w Wilanowie. *Ochr. Zabyt.* 23, 1970, 83-88.
15. Wójtowicz A.: Stabilizacja płyt pilśniowych metodami wglębnej hydrofobizacji. *Zesz. nauk. SGGW-AR, Technologia Drewna* z. 7, 1976, 33-49.
16. Zicherman J. B.: Urethanes and composite wood products. A review of brief research results. *Forest Products Journal* 25, 1975, 21-25.
17. Zöldners Ju. A., Cinitie A. A., Surna Ja. A., Rasinja R. A.: Wlijanije włagi na polimerizaciju monomerow w drewiesinie I. Wlijanije włagi na propitku bieriezowej drewiesiny stirołom. *Chimija drewiesiny*, z. 9, 1971, 39-44.
18. Zöldners Ju. A., Surna Ja. A., Wandana J. Ja., Edolfa A. Ja.: Wlijanije włagi na polimerizaciju monomerow w drewiesinie. II. Wlijanije włagi na polimerizaciju stiroła w bieriezowej drewiesinie. *Chimija drewiesiny*, z. 9, 1971, 45-52.

19. Zoldners Ju. A., Surna Ja. A., Indane M. K.: O priwivkie polistiroła k dre-wiesinie i niekatorym jejo komponentam putjom pieredaczi cepi. Chimija dre-wiesiny, z. 15, 1974, 153-158.

A. Вуйтович

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ КОМПОЗИЦИЯМИ СТИРОЛА

Резюме

Исследовалось влияние обработки древесных материалов избранными хи-мическими соединениями на их водопоглощение и гигроскопичность, а также на разбухание при увлажнении и вымачивании в воде.

Особенно высокие показатели уменьшения водопоглощения, гигроскопично-сти и разбухания (выше 90%) получены при пропитке древесных материалов стирольными композициями (полимеризация *in situ*). Степень гидрофобизации зависит от процентного содержания в древесине гидрофобной добавки, но в большей степени от размещения введенной химической субстанции в свободных пространствах, а в случае стирольных композиций — от степени возможной связи полистирола и лигноцеллюлозного основания.

A. Wójtowicz

HYDROPHOBIZATION OF WOOD MATERIALS WITH A STYRENE COMPOSITION

Summary

The effect of some chemical compounds used in woodworking on absorption and hygroscopicity of wood and also on swelling due to damping and soaking was tested.

High rate of the decrease of absorption, hygroscopicity and swelling (over 90%) was obtained in the case of wood treated by styrene compounds (polymerization *in situ*).

The level of hydrophobization depended upon the contents of the hydrophobic compound, but even more upon location of the introduced substance in empty spaces. In the case of styrene compounds it depended upon the degree of the eventual possibility of the combination of polystyrene with lignin-cellulose foundations.