

NIEKTÓRE PROBLEMY ZWIĄZANE Z PRZYGOTOWANIEM BARWNEGO
MATERIAŁU DREWNOPLASTYCZNEGO

Henrich Lübke, Jozef Jokel, Mária Pavliková

Państwowy Instytut Badawczy Drzewnictwa w Bratysławie

Na człowieka w sposób wyraźny wpływa otoczenie. Specjaliści zajmujący się środowiskiem stwierdzają, że środowisko, w którym przebywamy - zarówno w domu, jak i w pracy nie jest dość kolorowe. Jest ogólnie wiadome, że wystrój stanowiska pracy wywiera wpływ na człowieka, działa na samopoczucie, co z kolei odbija się na wydajności pracy [4].

Dzięki zabarwieniu materiału drewnoplastycznego (DPL) możemy znacznie podwyższyć poziom estetyczny naszego otoczenia. Potencjalnie szeroki zakres skali barwnej DPL zwiększa możliwość wykorzystania ich w praktyce. Podstawowe wymogi stawiane przy doborze barwnika do produkcji kolorowych DPL:

- 1) dobra rozpuszczalność w zestawie środków impregnacyjnych,
- 2) dostateczna zdolność wchłaniania przez drewno,
- 3) minimalny efekt inhibitujący polimeryzację zestawu,
- 4) odporność na światło i stabilność barwna przy działaniu promieniowania jonizującego,
- 5) dostępność i przystępna cena.

Z uwagi na stale zwiększające się trudności związane z zapewnieniem importu z krajów drugiego obszaru płatniczego, postanowiliśmy badać barwniki krajowe. Barwniki importowane wykorzystaliśmy jedynie jako próbki dla porównań, ewentualnie jako nieodzowny składnik uzyskania żądanych odcieni barw. Na podstawie orientacyjnych prób poszczególnych typów barwników szczegółowiej zajęliśmy się rozpuszczalnością ostazynowych barwników reakcyjnych, octocyanowych barwników dyspersyjnych, octalanowych i chromo-kwasowych barwników metalizowanych oraz rozpuszczalnością neocapono-nych barwników metalizowanych (firmy BASF-RFN).

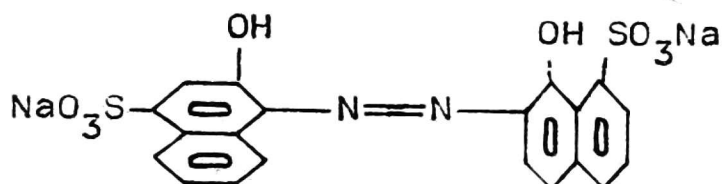
Badaliśmy rozpuszczalność barwników w metakrylanie metylu (MMA) i w styrenie, w różnych rodzajach poliestrów (PE) oraz w alkoholu metylowym (MeOH). Najlepszą rozpuszczalnością charakteryzowały się barwniki metalokompleksowe. Spośród przebadanych barwników produkcji czechosłowackiej najlepszą rozpuszczalność wykazywały barwniki ostalanowe, w których, podobnie jak w neocaponowym barwniku czarnym, stosunek części organicznej do metalu wynosił 1:2. Rozpuszczalność neocaponowych farb, głównie jednak farby czarnej, jest lepsza od rozpuszczalności farb ostalanowych.

Wzory strukturalne zastosowanych barwników
czechosłowackich

Niebieska chromolanowa

C.I. Acid Blue 158

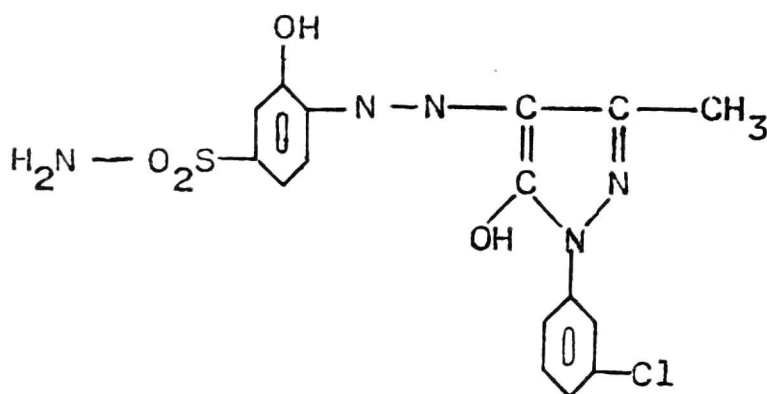
kompleks chromowy w stosunku - org. : Cr = 1 : 1



Szkarłat ostalanowy 2 Gl supra

C.I. Acid Red 209

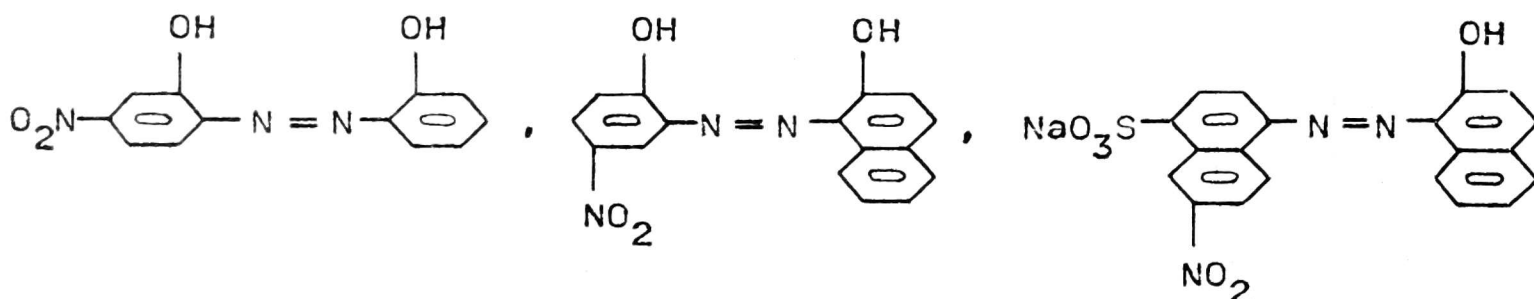
kompleks chromowy w stosunku - org. : Cr = 1 : 2



Czerń ostalanowa FBGL

C.I. Acid Black 196

kompleks chromowy w stosunku - org. : Cr = 1 : 2



Neocapon czarny RE

Kompleks chromowy - 1 : 1

Rozpuszczalność barwników w 1-procentowym stężeniu

Barwnik	Rozpuszczalnik							
	CH ₃ OH	MMA	Styren	PE Chs-116	PE Chs-115	PE Chs-104	PE Chs-300	
1	2	3	4	5	6	7	8	
Fiolet octacetowy PR	+++++	+++++	+	++++	++	+++++	++++	
Żółcień octacetowa P2G Nova	+++	+	++	++++	0	+++	++++	
Brąz octacetowy PN	+++++	+++++	+	++++	+++	++++	++++	
Czerń octacetowa S-8	+++	+++	++	+++	++	++++	++++	
Szkarłat octacetowy S-1.26	++++	++++	++	++++	+++	++++	++++	
Oranż octacetowy SE-26	++++	++	++	++++	-	+++	++++	
Żółcień żywa octazynowa H-5G	++	0	0	0	-	-	++	
Oranż żywy	+++	0	0	0	0	+	+	
Czerwień żywa octazynowa H-3B	+++++	0	0	+	+	+++	++++	
Brąz octazynowy H-4GR	++++	0	0	0	0	+	++	
Fiolet żywy octazynowy H-3R	+++++	0	0	0	0	+	+	
Czerń octazynowa H-N konc.	+++	0	0	0	0	+	0	
Czerń octazynowa H-N	0	0	0	0	0	+	0	
Oliwkowa octazynowa H-G	+++	0	0	0	0	+	++++	
Zieleń oliwkowa B octazynowa	++	0	0	0	0	+	+	
Żółcień ostalanowa GRL-supra	+++++	++	0	++++	-	-	-	
Oranż ostalanowy RL-supra	+++++	++	0	++++	-	-	-	

1	2	3	4	5	6	7	8
Szkarłat ostalanowy 2GL-supra	+++++	++++	0	+++++	+++++	+++++	+++++
Bordo ostalanowa GRL-supra	+++++	+	0	+++++	-	-	-
Brąz ostalanowy 2GL-supra	+++++	+++	0	+++++	-	-	-
Brąz ostalanowy 5RLM-supra	+++++	+++++	0	+++++	-	-	-
Czerń ostalanowa BGL konc.	+++++	0	0	++++	++	+++++	+++++
Czerń chromolanowa WE ex.	++++	0	0	+++	-	-	+++++
Zieleń chromolanowa BL	++	0	0	++	-	-	-
Niebieska chromolanowa	+++++	0	0	++	-	-	-
Neocapon czarny RE	++++	+++++	0	+++++	+++++	++++	+++++
Neocapon brazowy 6R	++++	+++++	0	+++++	++++	+++++	+++++
Neocapon żółty R	+++++	+++++	+++	+++++	-	-	-
Neocapon pomarańczowy 3R	+++++	++++	+++	+++++	+++++	+++++	+++
Neocapon bordo B	+++++	++++	0	+++++	+++++	+++++	+++++
Neocapon niebieski FIE	+++++	+++++	+++++	+++++	-	-	-
Neocapon zielony 3G	+++++	+++++	+++++	+++++	-	-	-

Ocena: 5+ - barwnik całkowicie rozpuszczalny, 0 - barwnik nierozpuszczalny.

MMA - metakrylan metylu, PE - żywica poliestrowa.

Spośród przebadanych chemikaliów stosowanych w zestawie impregnacyjnym najlepszym rozpuszczalnikiem wybranym barwników jest metanol. Żywice poliestrowe różnie rozpuszczają poszczególne rodzaje barwników, najlepiej barwniki rozpuszczają się w żywicy CHS 116. Barwniki metalokompleksowe, a także dyspersyjne barwniki ostocyanowe rozpuszczają się dobrze w tym środku. Rozpuszczalność barwników w MMA jest wyraźnie lepsza niż w styrenie. W styrenie barwniki ostalanowe, chromowe i ostazynowe nie rozpuszczają się.

O wpływie rozpuszczalnika lub monomeru na strukturę cząsteczek barwnika świadczy niejednakowy odcień barwy tego samego barwnika rozpuszczonego w MeOH, MMA lub w poliestrze. W przypadku czerni ostocyanowej następuje wyraźna zmiana czarnego zabarwienia w MeOH na zabarwienie niebieskie w zestawie impregnacyjnym CHS 116 + 40% MMA. Stąd też, jeśli chcemy uzyskać jakieś zabarwienie DPL musimy, obok właściwego barwnika, dobrać także właściwy zestaw impregnacyjny.

Zdolność wchłaniania innych niż czarne barwników metalizowanych, które były dostatecznie rozpuszczalne, tj. wykazywały rozpuszczalność 4+ do 5+ była odpowiednia (tab. 1). Spośród barwników czarnych, ze względu na rozpuszczalność mogą być stosowane czerni ostalanowa i czerni neocaponowa. Wchłanianie barwna czerni neocaponowej jest wyraźnie wyższe niż czerni ostalanowej. W przypadku stosowania czerni ostalanowej należy stosować kombinacje z którąś z ciemnych farb.

Polimeryzację zestawu impregnacyjnego przeprowadziliśmy w warunkach laboratoryjnych z radiacyjnym i radiacyjno-termicznym inicjowaniem polimeryzacji.

Na podstawie cząsteczkowej budowy barwników można założyć ich inhibitujący wpływ na prędkość przebiegu polimeryzacji zestawu impregnacyjnego. Poznanie efektu inhibitującego barwników jest ważne z punktu widzenia technologii produkcji. Efekt inhibitujący może w znaczny sposób pogorszyć efekt ekonomiczny wskutek zwiększenia integralnej dawki (ID) promieniowania lub przedłużenia czasu utwardzania cieplnego zestawu modyfikacyjnego. W niektórych przypadkach efekt inhibitujący barwnika całkowicie uniemożliwia stosowanie danego modyfikującego zestawu barwnego.

Niekorzystny wpływ na szybkość polimeryzacji ma sprzężony układ wiązań podwójnych, ich połączenie z grupami chromoforowymi, a w przypadku barwników metalizowanych z atomami metalu. Prowadzi to do „wchłaniania” powstających rodników. Wiadomo, że sprzężony układ wiązań zmniejsza reaktywność rodników powstałych na jego atomach oraz na atomach z nim sąsiadujących, czyli zwiększa stabilność powstałych w ten sposób rodników do tego stopnia, że nie są one zdolne do wywołania reakcji polimeryzacji [1]. Takie „wchłanianie” wzrasta wraz z wielkością układu sprzężonego. Wielkość układu sprzężonego rośnie począwszy od barwników absorbujących w fioletowym zakresie widma a skończywszy na barwnikach absorbujących w zakresie czerwonym. Barwnik czarny ma największy układ sprzężony, absorbuje bowiem w zakresie całego widma widzialnego [3]. Jako skrajne barwy widma wybraliśmy czerwoną i niebieską. Zakładaliśmy, że w przypadku pozostałych barw będzie potrzebna pośrednia wartość ID promieniowania. Dlatego obserwowaliśmy wpływ stężenia barwnika na kinetykę polimeryzacji radiacyjnej i radiacyjno-termicznej dla następujących barwników: czerni ostalanowej czerni neocaponowej, szkarłatu ostalanowego i barwnika chromowego niebieskiego.

W celu potwierdzenia naszego założenia przebadaliśmy wpływ 1-procentowego stężenia barwników: brązowego ostalanowego, zielonego ostalanowego i żółtego ostalanowego.

Wpływ stężenia barwnika na ID przejawia się wyraźnie głównie w przypadku barwników czarnych. ID promieniowania dla czarnych zestawów impregnacyjnych wzrasta liniowo w miarę wzrostu stężenia barwników, przy czym nachylenie prostej w przypadku czerni ostalanowej wynosi 55° , a w przypadku czerni neocaponowej aż 72° . Wartości ID promieniowania dla 1-procentowego stężenia barwnika są wysokie - dla czerni ostalanowej 28 kJ/kg, a dla czerni neocaponowej aż 54 kJ/kg. W przypadku pozostałych barwników do stężenia wynoszącego 1% wpływ barwnika na ID promieniowania jest bardzo umiarkowany, przy czym wartości dla barwnika czerwonego wynoszą ponad 14 kJ/kg i są wyższe niż wartości dla barwnika niebieskiego - powyżej 10 kJ/kg (rys. 1). Powyżej 1-procentowego stężenia barwnika krzywa wzrasta wyraźniej, jednak zachowuje, głównie w przypadku koloru niebieskiego, niskie wartości ID promieniowania -

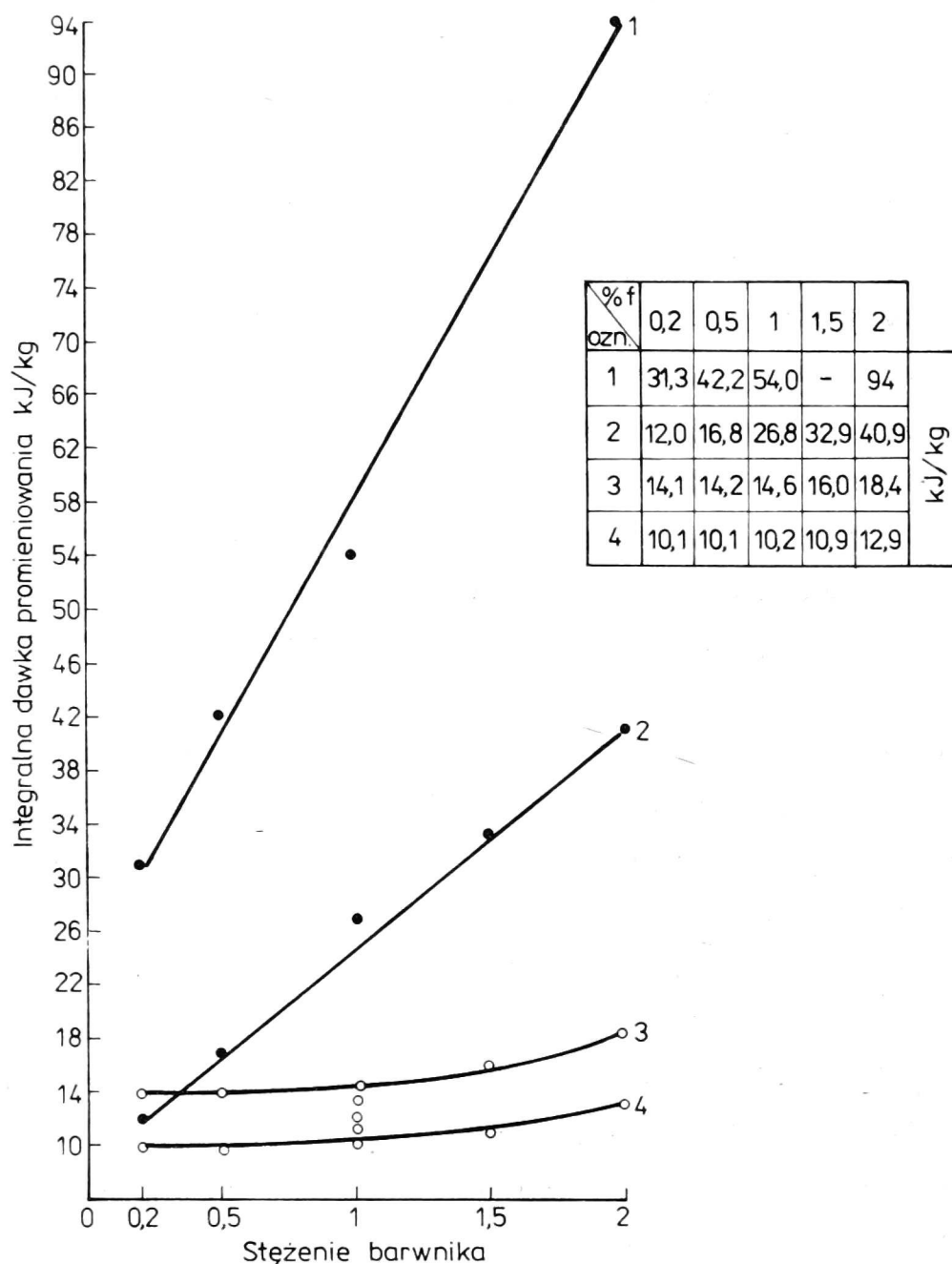
13 kJ/kg. Wartości ID promieniowania dla pozostałych barwników potwierdziły nasze założenia, że ID promieniowania będą się mieścić w zakresie wartości dla koloru niebieskiego i czerwonego. Jedno-procentowe stężenie barwnika ostalanowego żółtego, ostalanowego brązowego, a także zielonego wymaga ID promieniowania 13, 32 kJ/kg i 11,14 kJ/kg. Powstający polimer jest połyskliwy, twardy i jednolity dla wszystkich barwników i wszystkich stężeń barwników. Przy wyższych stężeniach czerni neocaponowej powstały polimer jest kruchy. Temperatura szczytu termicznego spada ze wzrostem stężenia czerni ostalanowej z 55°C do 36°C , zaś czerni neocaponowej - z 49°C do 29°C (rys. 2).

W barwach nie-czarnych temperatura szczytu termicznego obniża się ze wzrostem stężenia barwnika bardzo umiarkowanie, w przypadku chromowej niebieskiej z 64°C do 56°C , a w przypadku barwy ostalanowej szkarłatnej z 55°C do 47°C . Ponieważ temperatura szczytu termicznego jest przejawem szybkości polimeryzacji zestawu impregnującego w danych warunkach, można stwierdzić u wszystkich przebadanych zestawów barwnych impregnujących, że szybkość polimeryzacji spada ze wzrostem stężenia barwnika oraz, że szybkość polimeryzacji u barw nie-czarnych jest wyższa niż u barw czarnych.

Przebieg zapoczątkowanej radiacyjno-termicznie polimeryzacji wykazuje trzy zmienne niezależne:

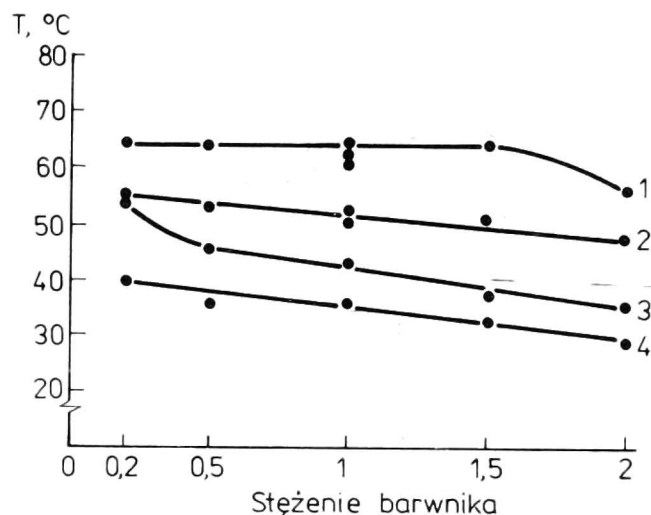
- 1) stopień zżelowania zestawu impregnującego,
- 2) temperaturę dotwardzania zestawu impregnującego w komorze termicznej,
- 3) ilość czynnika inicjującego w zestawie impregnującym.

Dawkę promieniowania potrzebną do zżelowania zestawu impregnującego (ID) dobraliśmy jednakową, tj. $2,74 \text{ kJ/kg}$ dla bezbarwnych zestawów impregnujących oraz dla zestawów impregnujących barw nie-czarnych. Wybraliśmy jednakową $ID_{\text{żel}}$, by móc lepiej porównać wartości uzyskane w komorze termicznej dla poszczególnych nie-czarnych zestawów impregnujących, nawet przy przyjęciu pewnej niedokładności, gdyż $ID_{\text{żel}}$ dla zestawów bezbarwnego, niebieskiego i czerwonego nie były takie same. Z tego samego powodu wybraliśmy jednakową $ID_{\text{żel}}$ dla barwy czarnej - $3,13 \text{ kJ/kg}$. Temperaturę komory termicznej przyjęliśmy 80°C . Wpływ stężenia barwnika na czas i temperaturę utwardzania przedstawia rysunek 3 i 4. U barw nie-czarnych niekorzystny wpływ barwnika przejawia się wyraźnie powyżej

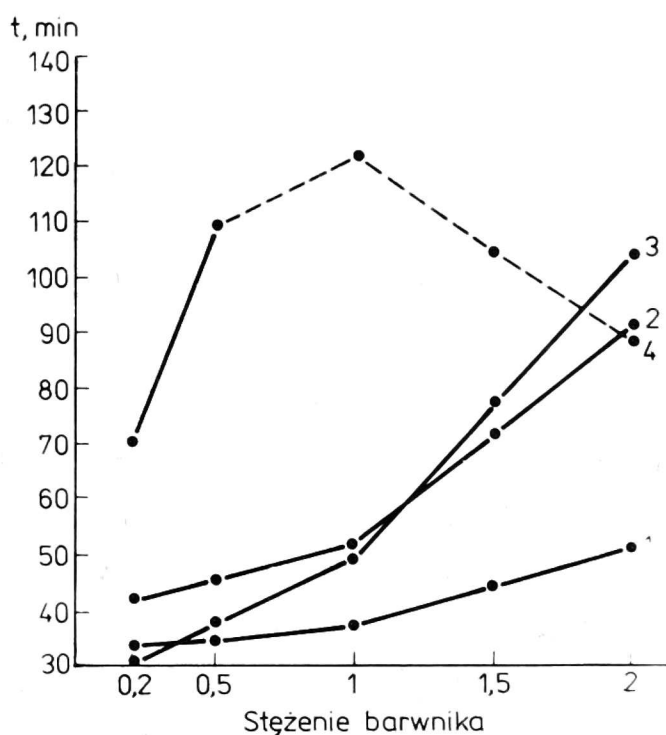


Rys. 1. Wpływ stężenia barwnika na ID promieniowania gamma dla barwnych zestawów impregnujących
 1 - czerń neocaponowa, 2 - czerń ostalanowa, 3 - szkarłat ostalanowy, 4 - niebieska chromowa

1-procentowego stężenia barwnika, w przypadku szkarłatu ostalanowego bardzo umiarkowanie wzrasta czas utwardzania, przy czym temperatura szczytu termicznego nie zmienia się. Dla farby chromowej niebieskiej powyżej 1-procentowego stężenia barwnika wyraźnie wydłuża się czas utwardzania. Powstałe polimery barwy czerwonej, niebieskiej są błyszczące, twarde i jednolite. Przy 2-procentowym stężeniu barwnika w zestawie impregnującym twardość polimeru nieznacznie się zmniejsza. Temperatura i czas polimeryzacji przy zainicjowanej radiacyjno-termicznie polimeryzacji zestawu impregnują-



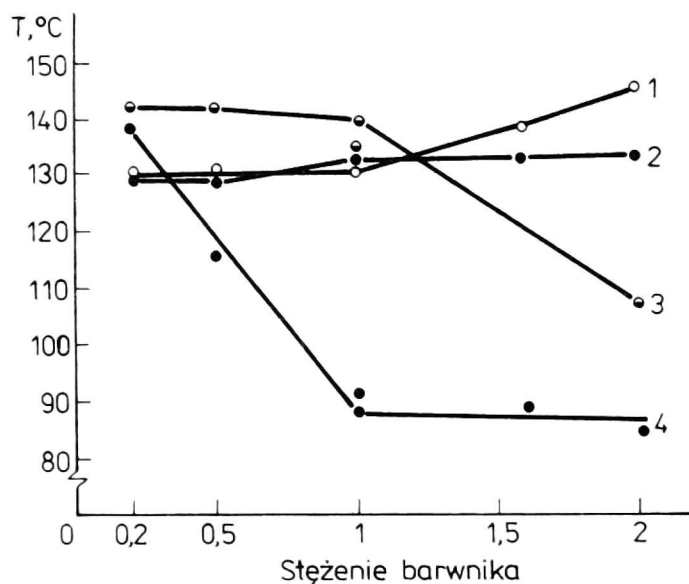
Rys. 2. Wpływ stężenia barwnika na temperaturę szczytu termicznego przy polimeryzacji radiacyjnej
 1 - niebieska chromolanowa, 2 - szkarłat ostalanowy, 3 - czerń ostalanowa, 4 - czerń neocaponowa



Rys. 3. Wpływ stężenia barwnika na czas utwardzania barwnego zestawu impregnującego
 1 - szkarłat ostalanowy, 2 - niebieska chromolanowa, 3 - brązowa ostalanowa, 4 - czerń ostalanowa

cego w przypadku pozostałych barw nie-czarnych nie spadają do wartości charakterystycznych dla barwy czerwonej i niebieskiej, tak jak to ma miejsce w wypadku polimeryzacji radiacyjnej.

Dla 1-procentowego stężenia barwnika poszczególne barwne zestawy impregnujące mają następujące wartości temperatury i czasu szczytu termicznego: ostalanowa żółta - 62,7 min (temp. 135°C),

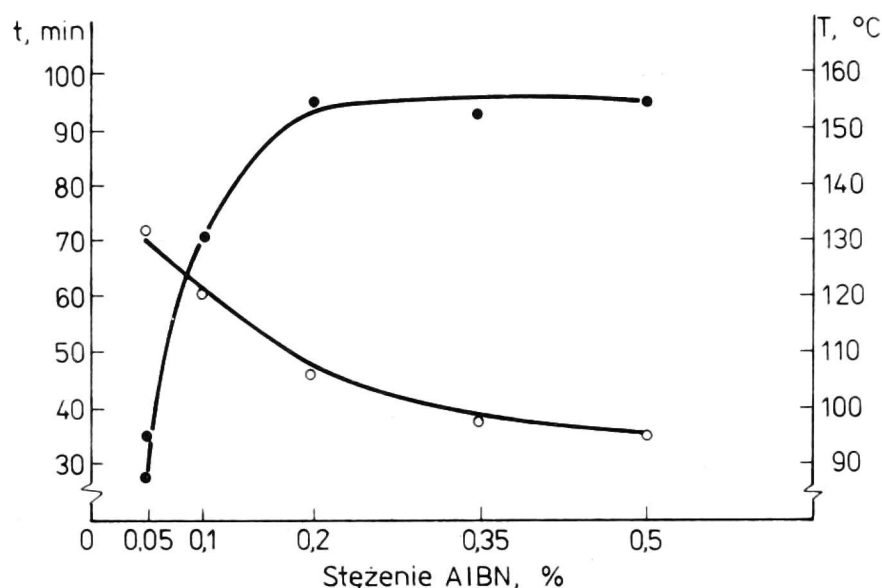


Rys. 4. Wpływ stężenia barwnika na temperaturę utwardzania
 1 - niebieska chromolanowa, 2 - szkarłat ostalanowy, 3 - brązowa ostalanowa, 4 - czern ostalanowa

ostalanowa brązowa - 30 min (temp. 145°C), ostalanowa zielona przy stężeniu AIBN 0,05% nie utwardza się. Po zwiększeniu stężenia AIBN do 0,1-procentowego polimeryzuje w 91°C w ciągu 137 minut. Podwyższenie stężenia czerni ostalanowej w zestawie impregnującym ma bardzo niekorzystny wpływ na kinetykę polimeryzacji zestawu impregnującego. Szybko wzrasta czas utwardzania, a zmniejsza się temperatura szczytu termicznego. Powyżej 0,5-procentowego stężenia czerni ostalanowej przy 0,05-procentowym stężeniu AIBN nie dochodzi do pełnego utwardzenia zestawu impregnującego. Wskutek wzrostu stężenia czerni ostalanowej następuje zmniejszenie twardości powstałego polimeru oraz zwiększenie stężenia pozostałego monomeru (intensywniejszy zapach). Polimer zawierający 1% czerni ostalanowej jest miękki i wydziela silną woń. Z 2-procentową zawartością czerni ostalanowej mieszanina impregnująca jest galaretowata o silnym zapachu monomeru.

Jednym ze sposobów wyeliminowania lub zmniejszenia niekorzystnego wpływu barwników na kinetykę polimeryzacji zestawów impregnujących jest zwiększenie zawartości czynnika inicjującego w zestawie impregnującym. Obserwowaliśmy wpływ zwiększenia stężenia AIBN na zestaw impregnujący CHS 116 + 40% MMA + 1% czerni ostalanowej. Korzystny wpływ zwiększenia ilości AIBN przejawiał się w postaci szybkiego wzrostu temperatury szczytu termicznego aż do zawartości 0,2% AIBN. Spadek czasu utwardzania jest wolniejszy, przy czym

spadek także powyżej 0,2-procentowego stężenia AIBN (rys. 5). Porównując krzywą temperatury i krzywą czasową dochodzimy do wniosku, że powyżej 2% zawartości AIBN zmniejsza się czas utwardzania już nie poprzez zwiększenie szybkości polimeryzacji, lecz poprzez zwiększenie liczby ośrodków polimeryzacji, co w wyniku daje obniżenie średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru.



Rys. 5. Wpływ stężenia AIBN na czas i temperaturę utwardzania zestawu o zawartości czerni ostalanowej wynoszącej 1%

Przy przygotowywaniu barwnego materiału drewnoplastycznego okazało się, że czerń neocaponowa zawarta w zestawie impregnującym zostaje odfiltrowana na powierzchni drewna. Dlatego wyłączyliśmy czerń neocaponową z dalszych badań. Pozostałe barwniki można zaimpregnować w drewnie bez trudu. Zastosowane barwne zestawy impregnujące były trwałe pod działaniem jonizującego promieniowania gamma i sporządzone z nich materiały drewnoplastyczne nie ulegały zmianom barwnym na świetle.

Do sporządzenia równomiernie zabarwionych DPL najlepiej użyć drewna bielastego lub drewna gatunków rozpierzchłonaczeniowych o niewyraźnej twardzieli, np. brzozy lub olszy. W przypadku drewna o wyraźnych promieniach rdzeniowych promienie te pozostają nie zabarwione, co w przypadku buka powoduje powstawanie na przekroju promieniowym nieprzebarwionych błyszczek. W przypadku drewna reakcyjnego, np. topoli następuje nierównomierne zaimpregnowanie, a tym samym także nierównomierne zabarwienie DPL. Taki materiał drewnoplastyczny wykazuje interesujące właściwości nie tylko w przy-

padku topoli, lecz i buka; odpowiednie do zastosowań specjalnych we wnętrzach, jednak jego właściwości fizyczne i mechaniczne nie dorównują DPL z równomiernie rozłożonym składnikiem syntetycznym.

WNIOSKI

1. Rozpuszczalność barwników czechosłowackich w stosowanych zestawach impregnujących jest dostateczna do sporządzania barwnego materiału drewnoplastycznego o odpowiedniej jakości.

2. Dodatek barwnika wykazuje działanie inhibitujące na radiacyjne zapoczątkowanie polimeryzacji oraz na radiacyjno-termiczną polimeryzację zestawów impregnujących.

3. Efekt inhibitujący barwników nie-czarnych zwiększa się w sposób wyraźny powyżej 1-procentowego stężenia barwnika. Barwniki czarne wpływają wyraźnie inhibitująco na polimeryzację już przy 0,2-procentowym stężeniu barwnika. Efekt inhibitujący wzrasta liniowo ze wzrostem stężenia.

4. W przypadku utwardzania radiacyjno-termicznego do zestawów barwnych należy zastosować 0,05-0,1% AIBN dla barwników nie-czarnych i minimalnie 0,2% AIBN dla czerni ostalanowej.

5. Do wykonania DPL równomiernie zabarwionego w całej masie należy stosować drewno bez wad, o większym udziale drewna reakcyjnego, z niewyraźnymi promieniami rdzeniowymi. Najlepiej stosować drewno bielaste.

6. Sporządzony materiał drewnoplastyczny jest światłotrwały.

7. Można wykonywać barwne DPL o różnych odcieniach kolorów od żółtego do czarnego, stosownie do życzeń odbiorców.

8. Materiał drewnoplastyczny można sporządzić z surowców czechosłowackich, na krajowych maszynach i z zastosowaniem krajowej technologii.

LITERATURA

1. Hrnčiar P.: Organická chémia, SBTL, Bratislava 1979.
2. Jokel J., Lübke H.: Radiačné zošľachtovanie materiálov polymerizovateľnými monomérmí, Správa ŠDVÚ 89/81.
3. Kogan J. M.: Chémia farbív, SNTL, Praha 1960.
4. Moravčík F.: Metodika ladenia farieb, Alba, Bratislava 1982.

Г. Любке, Ю. Иокель, М. Павликова

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ СВЯЗАННЫЕ С ИЗГОТОВЛЕНИЕМ
ЛИГНОПЛАСТИЧЕСКОГО ЦВЕТНОГО МАТЕРИАЛА

Р е з ю м е

Исследовали растворимость разных типов красителей в метилово-метакрилате, стироле и полиэфирных смолах. Установлено, что наилучшим растворителем является метиловый метакрилат.

Пропитанную окрашенную мономером древесину подвергали радиационной и термической полимеризации, исследуя влияние красителя на ход полимеризации. Самое сильное отрицательное влияние на полимеризацию оказывали черные красители (уже в концентрации 0,2%). В случае других красителей четко ингибирующее воздействие наблюдалось при концентрациях красителя свыше 1%. Этому можно противодействовать путем применения соответственно повышенных количеств инициатора полимеризации - азоизобутилонитрила AIBN - до 0,2% для черных и 0,1% для остальных красителей.

Полученные лигнопластические материалы устойчивы к действию света, причем обеспечивается равномерная окраска в случае использования беспорочной древесины. Отсутствие окраски сердцевинных лучей (напр. в буковой древесина) обеспечивает дополнительные цветные эффекты.

H. Lübke, J. Jokel, M. Pavliková

SOME PROBLEMS CONNECTED WITH PREPARATION
OF COLOURED LIGNOPLASTIC MATERIAL

S u m m a r y

Solubility of dyestuffs of various type in methyl methacrylate, styrene and polyester resins was studied. It has been found that the best solvent is methyl methacrylate.

Wood was imbibed with coloured monomer and subjected to radiational and thermal polymerization while investigating the dyestuff effect on polymerization course. The strongest negative effect on polymerization exerted black dyestuffs (as early as at the

concentration of 0,2%). In case of other dyestuffs a distinct inhibiting effect was observed at the dyestuff concentration of over 1,0%. This can be counteracted by means of application of adequately higher amounts of the polymerization initiator - azoisobutyronitrile AIBN - to 0,2% for black and to 0.1% for remaining dyestuffs.

The obtained lignoplastic materials were resistant to the action of light, their colour being uniform when defectless wood was used. A lack of colour of nodullary rays (e.g. in beech wood) gives additional colouristic effects.