

WPLYW RODZAJU MONOMERU WINYLOWEGO SPOLIMERYZOWANEGO TERMICZNIE W DREWNIENIE NA NIEKTÓRE JEGO WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE

Maciej Ławniczak

Katedra Mechanicznej Technologii Drewna WSR w Poznaniu

Synopsis. The paper contains investigation results concerning modification of wood by means of vinyl monomer grafting technique. Methyl metacrylate (MM) styren (ST) and vinyl acetate (OW) were used as monomers which were introduced to birch, oak and beech wood. Methanol was used as a swelling agent. Lauroil peroxide was used as an initiator of thermal polymerization process. For assessing the effect of the kind of monomer used on some physical properties of treated wood, swelling of wood samples in water and humid air was observed.

I. GENEZA ZAGADNIENIA I CEL PRACY

Drewno jako materiał higroskopijny, jak ogólnie wiadomo, charakteryzuje się dużym powinowactwem do wody, którego bezpośrednim skutkiem jest wchłanianie i wydzielanie wody. Pośrednim skutkiem powinowactwa drewna do wody są jego odkształcenia wilgotnościowe. W celu usunięcia tej zasadniczej wady drewna przeprowadzono szereg badań z zakresu hydrofobizacji i stabilizacji wymiarowej drewna [7].

W ostatnich latach podjęto badania zmierzające do zwiększenia stabilności wymiarowej drewna oraz do poprawienia niektórych właściwości mechanicznych przez modyfikację drewna monomerami winylowymi. Modyfikacja ta polega na wprowadzeniu do drewna monomeru i poddaniu nasyczonego drewna zabiegom zmierzającym do spolimeryzowania wprowadzonych do tkanki drzewnej monomerów. Zakłada się przy tym, że powstały w drewnie polimer jest chemicznie związany ze składnikami drewna w postaci kopolimeru szczepionego. Jak się zdaje, założenie to jest tylko częściowo słuszne, gdyż jedynie nieznaczna część wprowadzonego do tkanki drzewnej monomeru tworzy ze składnikami drewna kopolimer, reszta zaś przekształca się w homopolimer wypełniający wolne przestrzenie w drewnie.

Tworzenie kopolimerów szczepionych na drewnie po raz pierwszy przeprowadzono w 1958 r. w ZSRR [1] oraz w USA [4].

Proces polimeryzacji monomerów w drewnie można zapoczątkować działaniem promieniowania o wielkiej energii w temperaturze pokojowej lub działaniem podwyższonej temperatury w obecności inicjatorów polimeryzacji. W zależności od tego, wyróżnia się polimeryzację radiacyjną i termiczną.

Podczas polimeryzacji radiacyjnej drewno nasycone monomerem poddaje się działaniu promieniowania o wielkiej energii, głównie promieniowania gamma.

Proces polimeryzacji radiacyjnej obok bezspornych zalet odznacza się także — zwłaszcza z punktu widzenia jego przemysłowego zastosowania — istotną wadą, a mianowicie bardzo wysokimi nakładami inwestycyjnymi. Nakłady te według źródeł amerykańskich wynoszą przy produkcji 10 tys. ton drewna zmodyfikowanego rocznie około 1,5 mln dolarów, z czego średnio 50% przypada na źródło promieniowania [2, 11]. W konfrontacji z tym korzystnie przedstawia się proces polimeryzacji termicznej, gdyż nakłady inwestycyjne potrzebne do produkcji takiej samej ilości drewna zmodyfikowanego wynoszą w tym przypadku tylko 1/4 nakładów niezbędnych do przemysłowej polimeryzacji radiacyjnej [3, 5].

Jeśli się nadto zważy, że rodzaj polimeryzacji (radiacyjna lub termiczna) praktycznie nie wpływa na właściwości drewna zmodyfikowanego [9, 10, 12], to wypada stwierdzić, że większe możliwości przemysłowego zastosowania ma proces polimeryzacji termicznej.

Do zalet polimeryzacji termicznej można dodatkowo zaliczyć to, że:

— zbiornik i źródło ogrzewania mogą być dostosowane do wymiarów drewna;

— do procesu polimeryzacji może być użyta zwykła suszarnia;

— nie zachodzi konieczność zatrudnienia personelu specjalnie przeszkolonego w zakresie ochrony radiacyjnej.

Uwzględniając te rozważania uznano, że dla polskich warunków najbardziej celowe jest podjęcie badań zmierzających do opracowania przemysłowego sposobu modyfikacji drewna na drodze termicznej polimeryzacji monomerów.

Z prowadzonych dotychczas badań z zakresu modyfikacji drewna wynika, że do tego celu stosowano przede wszystkim takie monomery winylowe, jak metakrylen metylu, styren i octan winylu. Jednakże porównywanie dostępnych w literaturze wyników doświadczeń z tego zakresu jest utrudnione, gdyż w większości wypadków każdy z autorów stosował inny rodzaj drewna, inny rodzaj monomeru, jak również odmienny sposób nasycania i polimeryzacji.

W związku z tym zdecydowano się wykonać, przy użyciu tego samego materiału drzewnego i zastosowaniu jednakowej metodyki badań, doświadczenie zmierzające do wykazania wpływu rodzaju monomeru winylowego wprowadzonego do drewna i spolimeryzowanego termicznie na zmianę niektórych właściwości fizycznych drewna.

Celem pośrednim było dążenie do przemysłowego opracowania procesu polimeryzacji termicznej monomerów winylowych wprowadzonych do drewna.

Praktyczny aspekt badań nad polimeryzacją wprowadzonych do drewna monomerów polega na tym, że nowo powstałe tworzywo już w najbliższej przyszłości może znaleźć zastosowanie w budowie morskich jednostek pływających, w produkcji sprzętu sportowego i stolarki budowlanej, jak również w produkcji elementów taboru kolejowego. Drewno zmodyfikowane może znaleźć zastosowanie wszędzie tam, gdzie jest wymagana duża stabilność wymiarów i kształtu, odporność na działanie zmiennych czynników atmosferycznych i duża dokładność obróbki. Drewno takie charakteryzuje się zwiększoną wytrzymałością i odpornością biotyczną.

Drewno zmodyfikowane jest już dziś na niewielką skalę produkowane przemysłowo, zwłaszcza w USA, a badania z tego zakresu do niedawna zajmowały, według klasyfikacji USA, 4 miejsce w skali badań ważnych dla przemysłu.

II. SPOSÓB PRZEPROWADZENIA DOŚWIADCZEŃ

1. MATERIAŁ DOŚWIADCZALNY

Rodzaj drewna. Ponieważ monomer wprowadza się do drewna przez nasycanie, które jest analogiczne do impregnacji drewna, przeto do doświadczeń użyto brzoźowego i bukowego drewna liściastego rozpiechłonoczyniowego jako łatwo nasycalnego oraz drewna dębowego jako reprezentanta gatunków pierścieniowoczyniowych nasycających się trudniej.

W celu otrzymania jak najbardziej jednorodnego materiału drzewnego, z bali pozyskanych z tej samej kłody drzewnej wyrobiono próbki do badań o wymiarach $30 \times 30 \times 10$ mm (ostatni wymiar wzdłuż włókien).

Wszystkie próbki wyrobiono z tej samej strefy przyrostów rocznych. Próbki te przed nasyceniem monomerami wysuszone do stanu zupełnie suchego i oznaczono ich ciężar właściwy (γ_0).

Rodzaj monomeru i skład substancji nasycającej. Ponieważ w dotychczasowych badaniach przeprowadzonych za granicą najczęściej do modyfikacji drewna stosowano takie monomery winylowe, jak metakrylen metylu, styren oraz w niektórych wypadkach octan winylu, przeto do doświadczeń wchodzących w zakres niniejszej pracy użyto tych samych związków.

Techniczny metakrylan metylu zawierał 93,7% metakrylanu metylu, 0,032% kwasów oraz 0,019% wody.

Styren techniczny o gęstości $0,906 \text{ G/cm}^3$ w temp. 20°C zawierał 98,74% styrenu i 0,08% etylobenzenu.

Octan winylu o gęstości $0,9335 \text{ G/cm}^3$ w temp. 20°C zawierał 98,5% octanu winylu, 0,01% kwasów, 0,038% aldehydów oraz 0,045% wody.

Wymienione monomery pochodziły z produkcji Zakładów Chemicznych „Oświęcim”.

Ponieważ monomery winylowe jako ciecze o małej polarności wprowadzo-

ne do drewna suchego nie powodują w zasadzie jego pęcznienia, przeto jako czynnik spęczniający zastosowano metanol, w którym rozpuszczają się wszystkie monomery użyte w doświadczeniach [6]. Zastosowanie czynnika spęczniającego drewno miało na celu ułatwienie penetracji monomeru w głąb błon komórkowych oraz zwiększenie powierzchni kontaktu. Tylko duża powierzchnia kontaktu monomeru ze ścianami komórkowymi zapewnia powstanie kopolimeru szczepionego.

Do nasycenia próbek użyto mieszaniny monomeru z metanolem o składzie: 90% monomeru + 10% metanolu oraz mieszaniny trzech monomerów w ilości 30% każdego monomeru + 10% metanolu.

Jako inicjatora polimeryzacji użyto nadtlenu lauroilu, który obok nadtlenu benzoiłu jest najważniejszym przedstawicielem grupy nadtlenu dwuacylowych [8]. Nadtlenek lauroilu po 1950 r. znalazł zastosowanie za granicą jako inicjator do polimeryzacji chlorku winylu i etylenu.

W stosunku do monomeru nadtlenek lauroilu dodawano w ilości 0,5% części wagowych.

Przed nasycaniem roztwór monomeru wraz z inicjatorem homogenizowano przez dokładne zmieszanie.

2. SPOSÓB NASYCANIA

W celu równomiernego rozmieszczenia monomeru w drewnie nasycanie przeprowadzono po uprzedniej ewakuacji powietrza z drewna stosując następujące zabiegi:

- a) wytworzenie podciśnienia w zbiorniku zawierającym drewno do poziomu 50 mm Hg przez okres 30 minut;
- b) wprowadzenie do zbiornika roztworu mieszaniny monomeru z metanolem do całkowitego zanurzenia w nim drewna;
- c) redukcja podciśnienia do ciśnienia atmosferycznego za pomocą azotu;
- d) pozostawienie próbek drewna w zbiorniku przez 20 godzin;
- e) wyjęcie próbek ze zbiornika i umieszczenie w szczelnie zamkniętych metalowych naczyniach.

Próbki drewna nasycone w podany sposób w dalszej kolejności poddano procesowi polimeryzacji.

3. SPOSÓB POLIMERYZACJI

Szczelnie zamknięte w metalowych naczyniach próbki ogrzewano przez 24 godziny w temperaturze uzależnionej od rodzaju monomeru wprowadzonego do drewna. Tak więc próbki nasycone metakrylanem metylu ogrzewano w temp. 65°C, styrenem — w temp. 75°C i octanem winylu — w temp. 50°C.

Próbki po wyjęciu z naczyń poddano ogrzewaniu przez następne 24 godziny w temp. 100°C. Na próbkach tych określono ciężar właściwy w stanie suchym oraz zawartość polimeru w drewnie obliczoną w procentach w stosunku do ciężaru próbki całkowicie suchej przed nasyceniem.

4. OZNACZANIE I OBLICZANIE SPĘCZNIENIA, NASIĄKLIWOŚCI I HIGROSKOPIJNOŚCI

W celu stwierdzenia efektu modyfikacji drewna określono spęcznienia drewna w wodzie, oraz w wilgotnym powietrzu. Wielkość spęcznienia drewna zmodyfikowanego można uznać za wskaźnik charakteryzujący powstałe połączenia między wytworzonym polimerem a związkami tworzącymi drewno. W przypadku braku takiego połączenia wystąpiłoby zmniejszenie szybkości pęcznienia, ale maksimum spęcznienia pozostałoby nie zmienione.

Próbki nawilżono w wodzie o temp. 18°C w ten sposób, że umieszczono je w naczyniu z wodą w odstępach 10 mm. Odległość między górną powierzchnią zanurzonych w wodzie próbek a lustrem wody wynosiła 10 mm.

Odształcenie wilgotnościowe próbek mierzono w kierunku stycznym i promieniowym za pomocą mikromierza tarczowego z dokładnością do 0,01 mm w następujących odstępach czasu: 0, 0,5, 1, 2, 3, 6, 9, 24, 48, 72, 168, 336 i 502 godziny.

Za celowością tak długiego moczenia próbek w wodzie przemawiał fakt, że czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnego spęcznienia próbek z drewna zmodyfikowanego jest niewspółmiernie dłuższy niż dla próbek z drewna naturalnego.

Można to tłumaczyć zmniejszoną szybkością dyfuzji wody do wnętrza ścian komórkowych wskutek zmian fizycznych i chemicznych powstałych w substancji drzewnej podczas jej modyfikacji.

W celu określenia spęcznienia próbek w wilgotnym powietrzu umieszczono je w komorze klimatyzacyjnej, w której powietrze wykazywało temp. 10°C oraz wilgotność względną $94 \pm 3\%$. Spęcznienie mierzono w tych samych warunkach, przy zastosowaniu tej samej dokładności jak podczas moczenia w wodzie, w odstępach 0, 0,5, 1, 2, 3, 6, 9, 14, 21, 30, 40 i 60 dób.

Oznaczenie nasiąkliwości i higroskopijności polegało na systematycznym ważeniu próbek moczonych w wodzie oraz nawilżanych w wilgotnym powietrzu w sposób opisany poprzednio.

III. WYNIKI DOŚWIADCZEŃ I ICH ANALIZA

Wszystkie wartości liczbowe stanowią średnią z 10 powtórzeń.

1. CIĘŻAR WŁAŚCIWY

Wyniki doświadczeń obrazujące wpływ rodzaju polimeru zawartego w drewnie na jego ciężar właściwy zestawiono w tab. 1. Z tabeli tej wynika, że największy wzrost ciężaru właściwego wykazuje drewno zawierające poli-metakrylen metylu (PMM) oraz mieszaninę monomerów metakrylanu metylu, styrenu i octanu winylu. Najmniejszy natomiast wzrost ciężaru właściwego wykazuje drewno zawierające polioctan winylu (POW). Wzrost ciężaru właściwego drewna zmodyfikowanego jest uzależniony od ilości monomeru spolimeryzowanego w drewnie, na co wyraźnie wskazują dane zawarte w tab. 1.

Tabela 1

Wpływ rodzaju i ilości polimeru zawartego w drewnie na jego ciężar właściwy

Rodzaj polimeru	Rodzaj drewna	Zawartość polimeru %	Ciężar właściwy	
			G/cm ³	%
—	buk	—	0,70	100
	dąb	—	0,62	100
	brzoza	—	0,58	100
PMM	buk	42	0,97	139
	dąb	27	0,78	125
	brzoza	67	0,93	160
PST	buk	32	0,86	123
	dąb	21	0,75	121
	brzoza	46	0,81	140
POW	buk	5	0,73	103
	dąb	4	0,65	105
	brzoza	6	0,63	109
PMM+PST+POW	buk	38	0,92	131
	dąb	29	0,80	129
	brzoza	74	0,92	159

Z trzech rodzajów drewna użytych do badań największy wzrost ciężaru wykazywało drewno brzozowe i bukowe, a najmniejszy — drewno dębowe, w którym zawartość polimeru była o wiele mniejsza niż w drewnie brzozowym i bukowym.

2. SPECZNIE NIE

Przebieg pęcznienia w powietrzu o względnej wilgotności $94 \pm 3\%$ i o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$ zobrazowano na rys. 1-3; pęcznienie w wodzie o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$ przedstawiono na rys. 4-6. Z rysunków tych wynika, że w największym stopniu zmniejsza pęcznienie drewna brzozowego polistyren, natomiast drewna dębowego i bukowego — mieszanina polistyrenu z metakrylenem metylu i polioctanu winylu.

Drewno zawierające polioctan winylu wykazuje spadek pęcznienia w najmniejszym stopniu.

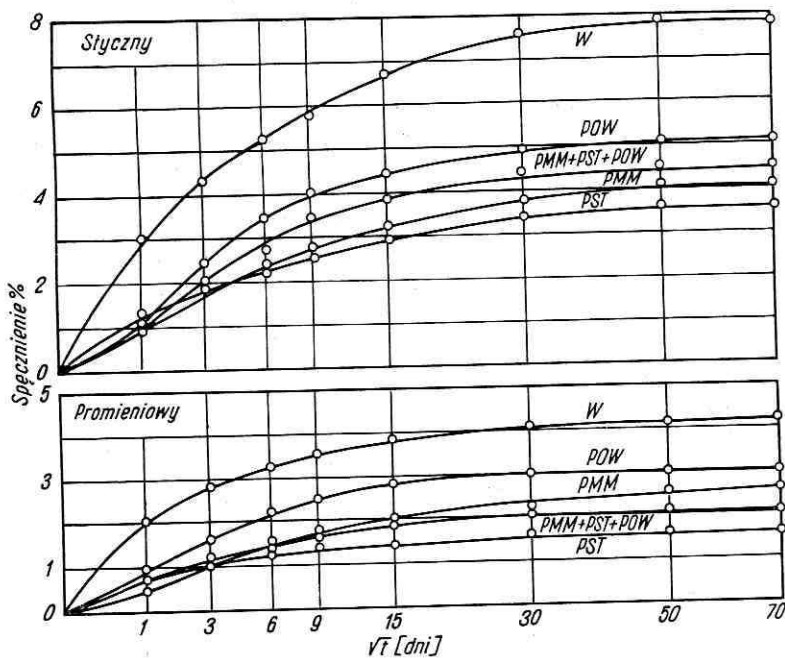
Po 8-dobowym nawilżaniu w wilgotnym powietrzu największy spadek pęcznienia w stosunku do drewna naturalnego (5-65%) wykazało drewno zawierające polistyren (tab. 2). Z trzech polimerów wprowadzonych do drewna najmniejszy spadek pęcznienia spowodował polioctan winylu.

Po 70-dobowym nawilżaniu zmodyfikowanego drewna w wilgotnym powietrzu spadek pęcznienia nie jest tak duży, jak w próbkach nawilżonych przez okres 8 dób.

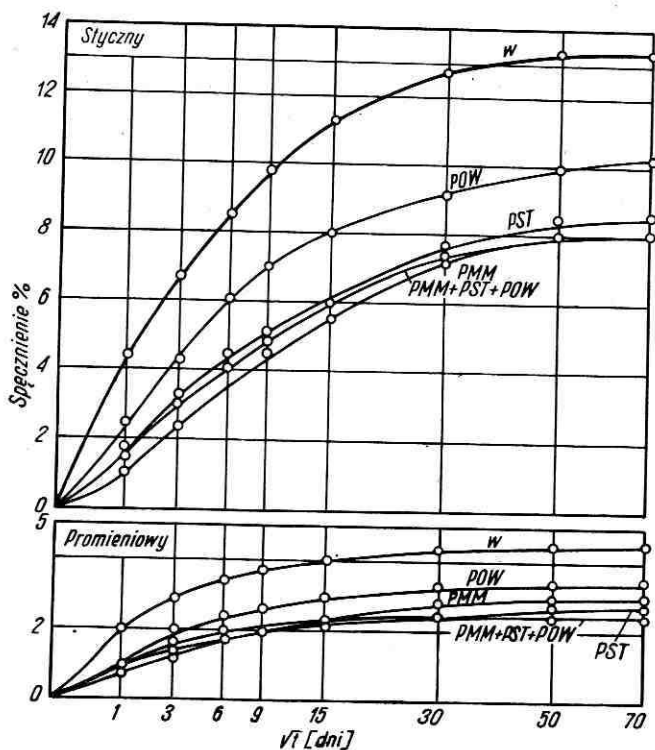
Tabela 2

Wpływ rodzaju monomeru termicznie spolimeryzowanego w drewnie na zmniejszenie jego pęcznienia po 8-dobowym nawilżaniu w powietrzu o względnej wilgotności $94 \pm 3\%$ i o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$

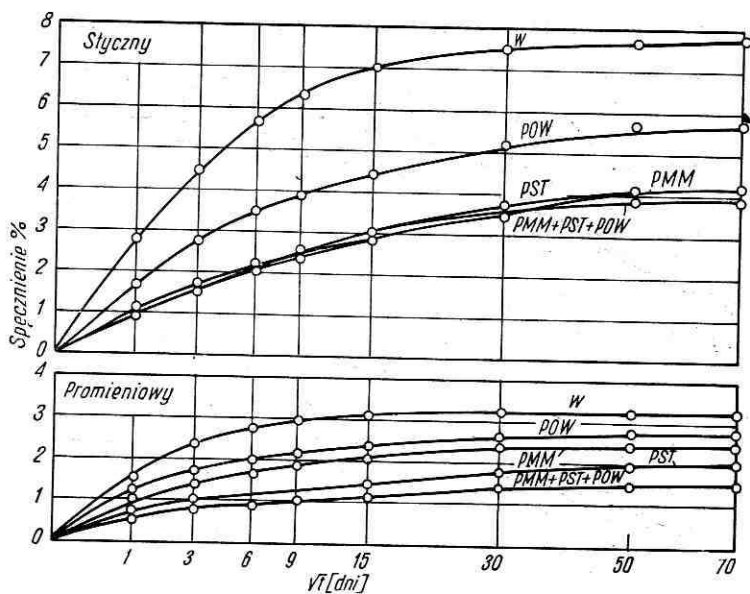
Rodzaj polimeru	Kierunek pomiaru	Zmniejszenie pęcznienia w procentach spęcznienia próbek kontrolnych			wartość średnia dla badanych rodzajów drewna
		rodzaj drewna			
		brzoza	buk	dąb	
PMM	T	52	55	63	51
	R	50	46	41	
PST	T	60	52	65	59
	R	62	53	60	
POW	T	33	27	39	32
	R	26	32	34	
PMM+PST+POW	T	47	51	63	51
	R	36	46	62	



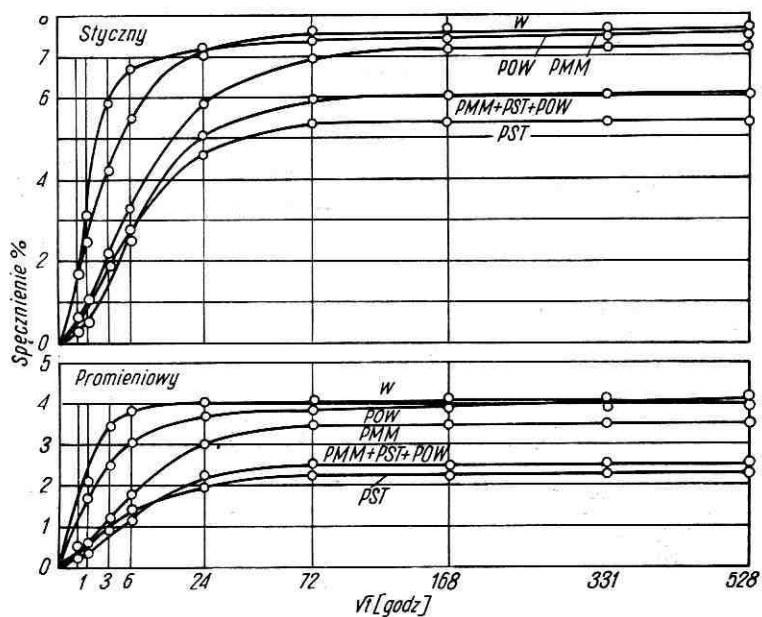
Rys. 1. Przebieg pęcznienia drewna brzoazowego naturalnego (W) i zmodyfikowanego w powietrzu o względnej wilgotności $94 \pm 3\%$ i o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$



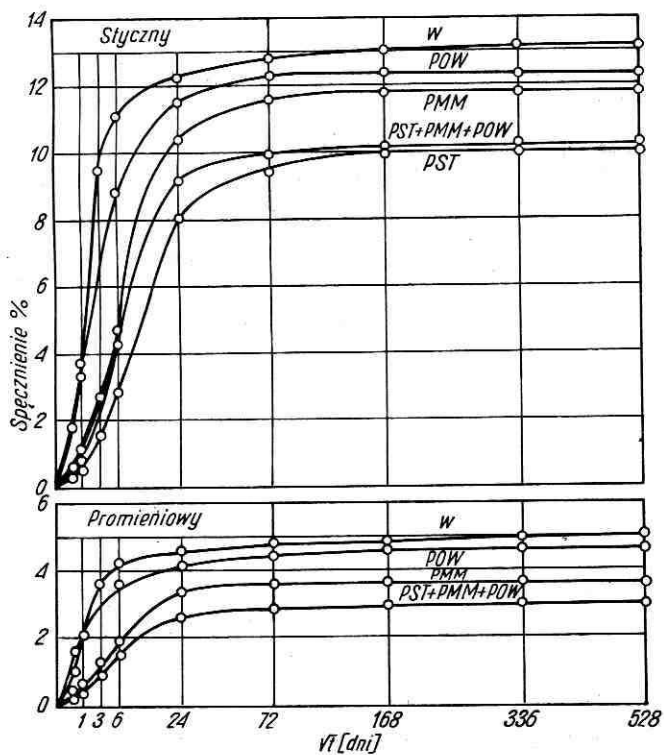
Rys. 2. Przebieg pęcznienia drewna bukowego naturalnego (W) i zmodyfikowanego w powietrzu o względnej wilgotności $94 \pm 3\%$ i o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$



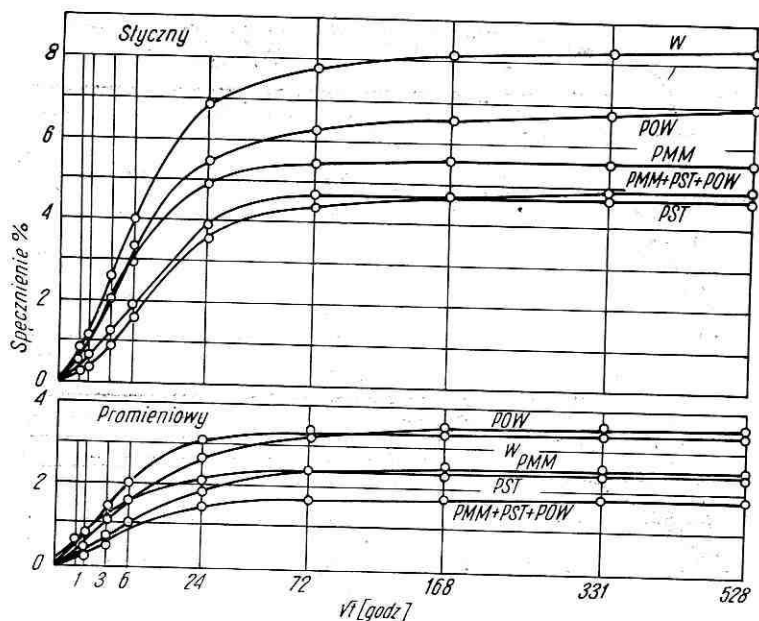
Rys. 3. Przebieg pęcznienia drewna dębowego naturalnego (W) i zmodyfikowanego w powietrzu o względnej wilgotności $94 \pm 3\%$ i o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$



Rys. 4. Przebieg pęcznienia drewna brzoazowego naturalnego (W) i zmodyfikowanego w wodzie o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$



Rys. 5. Przebieg pęcznienia drewna bukowego naturalnego (W) i zmodyfikowanego w wodzie o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$



Rys. 6. Przebieg pęcznienia drewna dębowego naturalnego (W) i zmodyfikowanego w wodzie o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$

Tabela 3

Wpływ rodzaju monomeru termicznie spolimeryzowanego w drewnie na zmniejszenie jego pęcznienia po 70-dobowym nawilżaniu w powietrzu o wilgotności względnej $94 \pm 3\%$ i o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$

Rodzaj polimeru	Kierunek pomiaru	Zmniejszenie pęcznienia w procentach spęcznienia próbek kontrolnych			
		rodzaj drewna			wartość średnia dla badanych rodzajów drewna
		brzoza	buk	dąb	
PMM	T	48	38	46	38
	R	37	33	27	
PST	T	25	31	46	41
	R	63	40	39	
POW	T	30	23	28	25
	R	30	24	18	
PMM+PST+POW	T	39	37	51	45
	R	51	37	55	

W danych tabeli 3 trudno jest dopatrzeć się zasadniczych różnic pomiędzy zmniejszeniem spęcznienia uzyskanym dla drewna zawierającego polistyren i dla drewna z polimetakrylanem metylu. Także i w tym przypadku drewno zawierające polioctan winylu spęczniało dużo więcej od drewna zmodyfiko-

wanego polistyrenem i polimetakrylanem metylu. Wskaźnik zmniejszenia pęcznienia drewna zmodyfikowanego po 70-dobowym nawilżaniu w wilgotnym powietrzu jest średnio o 12% mniejszy od wskaźnika uzyskanego dla drewna nawilżanego przez 8 dób. Dodać należy, że po tym okresie nawilżania nie zaobserwowano już dalszego pęcznienia drewna. W związku z tym, wartości uzyskane po 70-dobowym nawilżaniu można uznać za maksymalne spęcznienie drewna zmodyfikowanego. W przypadku tym wskaźnik zmniejszenia pęcznienia świadczy o trwałości połączenia pomiędzy monomerami spolimeryzowanymi w tkance drzewnej a wielocząsteczkowymi składnikami substancji drzewnej, zwłaszcza z celulozą.

Zmniejszenie więc maksymalnego spęcznienia drewna można uznać za wskaźnik modyfikacji drewna.

W celu przeprowadzenia szczegółowej analizy wpływu poszczególnych monomerów na pęcznienie, obliczono wskaźniki zmniejszenia spęcznienia w procentach spęcznienia próbek kontrolnych (tab. 4 i 5).

Tabela 4

Wpływ rodzaju monomeru termicznie spolimeryzowanego w drewnie na zmniejszenie jego pęcznienia po 6-godzinnym moczeniu w wodzie o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$

Rodzaj polimeru	Kierunek	Zmniejszenie spęcznienia w procentach spęcznienia próbek kontrolnych			wartość średnia dla badanych rodzajów drewna
		rodzaj drewna			
		brzoza	buk	dąb	
PMM	T	52	58	37	48
	R	54	55	35	
PST	T	60	63	52	51
	R	38	40	55	
POW	T	18	24	17	18
	R	19	10	20	
PMM+PST+POW	T	63	75	60	65
	R	65	65	60	

Podczas nawilżania w wodzie najmniej spęczniało drewno zawierające: polimetakrylan metylu + polistyren + polioctan winylu.

Pomijając wyniki uzyskane dla drewna zawierającego polioctan winylu można stwierdzić, że drewno zmodyfikowane pozostałymi polimerami po 6-godzinnym moczeniu w wodzie spęczniało o blisko 50% mniej od drewna naturalnego natomiast po 22-dobowym moczeniu w wodzie — o 30% mniej.

Wyływa stąd wniosek praktyczny, że drewno zawierające polimery winylowe wykazuje większą stabilność wymiarową przy krótkotrwałych okresach nawilżania. Spowodowane to jest niewątpliwie tym, że tylko część polimerów jest trwale związana z substancją drzewną w postaci kopolimeru,

Tabela 5

Wpływ rodzaju monomeru termicznie spolimeryzowanego w drewnie na zmniejszenie jego pęcznienia po 22-dobowym moczeniu w wodzie o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$

Rodzaj polimeru	Kierunek pomiaru	Zmniejszenie pęcznienia w procentach spęcznienia próbek kontrolnych			wartość średnia dla badanych rodzajów drewna
		rodzaj drewna			
		brzoza	buk	dąb	
PMM	T	15	11	33	24
	R	22	31	35	
PST	T	29	23	40	35
	R	44	42	32	
POW	T	0	7	16	8
	R	5	12	8	
PMM+PST+POW	T	18	23	41	36
	R	39	44	51	

a reszta polimeru znajdującego się w drewnie blokuje tylko wewnątrz komórek w postaci homopolimeru, który opóźnia pęcznienie, a nie powoduje trwałego zmniejszenia spęcznienia drewna. Zaznaczyć jednakże należy, że w praktyce drewno zmienia wilgotność w ograniczonym zakresie w zależności od warunków użytkowania, a tym samym nie pęcznieje do wartości maksymalnych.

3. HIGROSKOPIJNOŚĆ

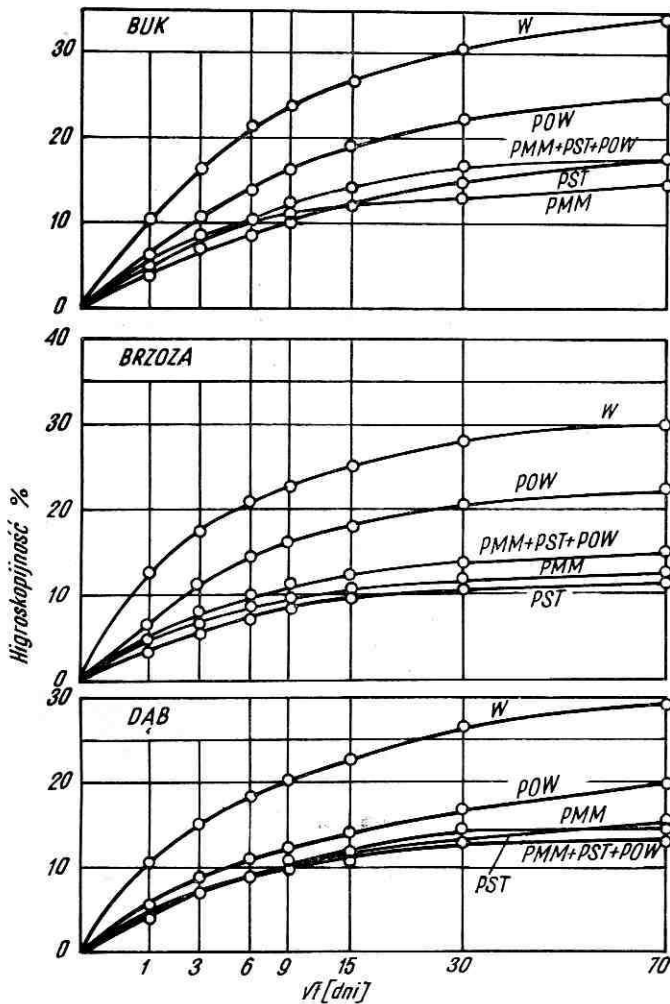
Wpływ rodzaju monomeru spolimeryzowanego termicznie w drewnie ma zdolność wchłaniania pary wodnej z wilgotnego powietrza obrazuje rys. 7.

Z rysunku tego wynika, że higroskopijność, podobnie jak pęcznienie w wilgotnym powietrzu, zmniejsza się w zależności od rodzaju polimeru zawartego w drewnie.

Obserwacje dokonane po 70-dobowym nawilżaniu wykazały, że zmodyfikowane drewno podczas dalszego nawilżania nie wchłania pary wodnej. Uzyskane po tym okresie nawilżania wartości końcowe higroskopijności zestawiono w tab. 6.

Z danych tej tabeli wynika, że w powietrzu o względnej wilgotności $94 \pm 3\%$ i o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$ równowaga higroskopijna drewna zmodyfikowanego polistyrenem, metakrylanem metylu i mieszaniną PMM+PST+POW kształtuje się średnio na poziomie wilgotności około 15% , natomiast dla drewna zawierającego polioctan winylu kształtuje się średnio na poziomie wilgotności około 22% .

Zmniejszenie higroskopijności drewna zmodyfikowanego wynosi średnio od 51% dla (PMM+PST+POW) do 55% dla (PMM), natomiast dla drewna zmodyfikowanego POW — tylko 28% (tab. 7).



Rys. 7. Higroskopiność drewna naturalnego (W) i zmodyfikowanego w powietrzu o względnej wilgotności $94 \pm 3\%$ i o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$

4. NASIĄKLIWOŚĆ

Wpływ rodzaju monomeru spolimeryzowanego termicznie w drewnie na przebieg nasiąkliwości podczas moczenia w wodzie o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$ zobrazowano na rys. 8.

Jak było do przewidzenia, zmodyfikowane drewno podczas moczenia wchłania wodę o wiele wolniej i w mniejszym zakresie od drewna naturalnego. Najwolniej i najmniej wody wchłania drewno zawierające polistyren i metakrylan metylu, z wyjątkiem drewna dębowego zmodyfikowanego polimetakrylanem metylu. W przypadku tym drewno to wchłaniało szybciej i więcej wody od drewna dębowego zmodyfikowanego polioktaniem winylu. Fakt ten można hipotetycznie wytłumaczyć tym, że w drewnie dębowym zawierającym

Tabela 6

Wpływ rodzaju monomeru termicznie spolimeryzowanego w drewnie na jego równowagę higroskopijną po 70-dobowym nawilżaniu w powietrzu o względnej wilgotności $94 \pm 3\%$ i o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$

Rodzaj polimeru	Higroskopijność w procentach ciężaru próbek w stanie zupełnie suchym			
	rodzaj drewna			wartość średnia dla badanych rodzajów drewna
	brzoza	buk	dąb	
PMM	13	13	15	14
PST	12	18	15	15
POW	22	25	20	22
PMM + PST + POW	15	18	13	15

Tabela 7

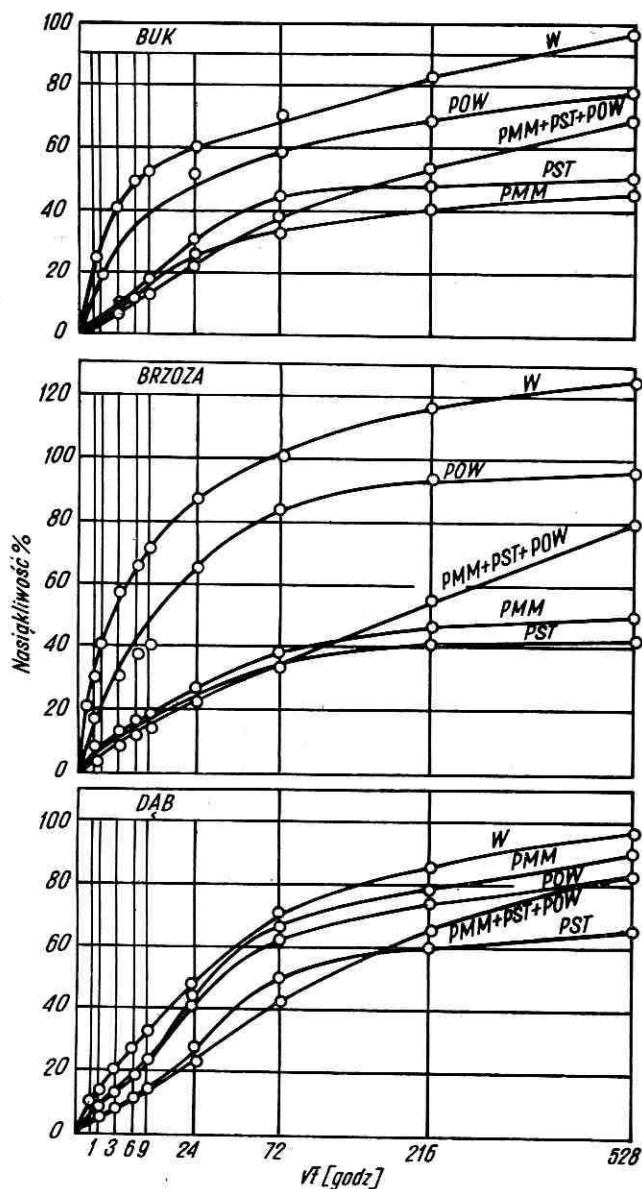
Wpływ rodzaju monomeru termicznie spolimeryzowanego w drewnie na zmniejszenie jego higroskopijności po 70-dobowym nawilżaniu w powietrzu o wilgotności względnej $94 \pm 3\%$ i o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$

Rodzaj polimeru	Zmniejszenie higroskopijności w procentach higroskopijności próbek kontrolnych			
	rodzaj drewna			wartość średnia dla badanych rodzajów drewna
	brzoza	buk	dąb	
PMM	57	62	48	55
PST	60	47	48	52
POW	27	26	31	28
PMM + PST + POW	50	47	55	51

Tabela 8

Wpływ monomeru termicznie spolimeryzowanego w drewnie na zmniejszenie jego nasiąkliwości po 22-dobowym moczeniu w wodzie o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$

Rodzaj polimeru	Zmniejszenie nasiąkliwości w procentach nasiąkliwości próbek kontrolnych		
	rodzaj drewna		
	brzoza	buk	dąb
PMM	60	53	7
PST	67	47	32
POW	24	20	13
PMM + PST + POW	37	29	15



Rys. 8. Nasiąkliwość drewna naturalnego (W) i zmodyfikowanego w wodzie o temp. $18 \pm 2^\circ\text{C}$

tylko 27% polimetakrylanu metyłu światła naczyń charakteryzujące się dużą pojemnością wodną nie zostały całkowicie wypełnione polimerem.

Obliczone wskaźniki zmniejszenia nasiąkliwości potwierdzają uprzednie spostrzeżenia, że drewno zawierające polistyren i polimetakrylan metyłu wykazują najlepszą poprawę właściwości hydrofobowych (tab. 8).

IV. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonej analizy wyników doświadczeń można sformułować następujące wnioski.

1. Z trzech użytych do badań monomerów winylowych najskuteczniej zmniejsza higroskopijność i pęcznienie drewna spolimeryzowanego monomer styrenu. Nieco mniej skutecznie działa spolimeryzowany monomer metakrylanu metylu.

2. Spolimeryzowany w drewnie monomer octanu winylu w najmniejszym stopniu zmniejsza higroskopijność i pęcznienie drewna. Spowodowane to jest niewątpliwie tym, że podczas stosowanej obróbki termicznej tylko ograniczona ilość monomeru ulega spolimeryzowaniu w drewnie.

3. Drewno modyfikowane przez jednoczesne wprowadzanie mieszaniny trzech monomerów (MM+ST+OW) wykazuje podobną zmianę badanych właściwości fizycznych jako drewno modyfikowane monomerem styrenu i metakrylanu metylu, a w niektórych przypadkach nawet charakteryzuje się większym spadkiem pęcznienia.

4. Za uzasadnione należy uznać przeprowadzenie dalszych badań polegających na jednoczesnym wprowadzeniu i polimeryzacji w drewnie dwóch lub więcej z wymienionych monomerów, przy różnym stosunku wagowym.

LITERATURA

1. Freidnin A. S., Malenskij F. M., Karpow W. Z., Romanow N. T.: Awtorskoje Swidietelstwo Nr 122219. 7 April 1958. „Biul. Izobr.” 1959; nr 19.
2. Halamas E. E.: The atomic age's WPC (Wood Plastic Composite). „Wood Preserv. News” 1965; 9, 43.
3. Hebble K.: Progress through research. „Forest Prod. J.” 1967; z. 19 - 21; 17.
4. Kenaga D. L.: Stabilization of wood and wood products with winyl comoaunds. Pat. USA, kl. 117 - 59, Nr 3077419, 5.02. 1948. Opublikowany 12.02.1963.
5. Kisseloff P.: Stand der Forschungs und Entwicklungsarbeiten über Polymer-Holz. „Parkett” 1968; 4, 17.
6. Ławniczak M.: Wpływ dodatku metanolu do monomerów winylowych na pęcznienie drewna. Maszynopis w Katedrze Mechanicznej Technologii Drewna WSR w Poznaniu. Poznań 1969.
7. Ławniczak M., Raczkowski J., Helińska-Raczkowska L.: Studia nad hydrofobizacją i stabilizacją wymiarową drewna. Maszynopis w Katedrze Mechanicznej Technologii Drewna WSR w Poznaniu. Poznań 1968.
8. Ławniczak M., Raczkowski J., Helińska-Raczkowska L.: Wpływ rodzaju i stężenia inicjatora polimeryzacji wprowadzonych do drewna monomerów winylowych na niektóre właściwości układu drewno-polimer. Maszynopis w Katedrze Mechanicznej Technologii Drewna WSR w Poznaniu. Poznań 1969.
9. Meyer J. A.: Treatment of Wood — polymer systems using catalyst heat techniques. „Forest Prod. J.” 1965; 8; 15.
10. Proksch E.: Die Herstellung von Polymerholz aus Rotbuchenholz. „Holzforschung” 1969; 3, 23.
11. Renner H. J.: Herstellung von Holzkunststoff Parkett. „Parkett 1968”; 4, 17.
12. Siau J. F., Meyer J. A.: Comparison of the properties of heat and radiation cured wood-polymer combinations. „Forest Prod. J.” 1966; 8, 16.

Maцей Лавничак

ВЛИЯНИЕ ВИДА ВИНИЛОВОГО МОНОМЕРА, ПРЕВРАЩЕННОГО
В ДРЕВЕСИНЕ В ПОЛИМЕР ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ,
НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСИНЫ

Краткое содержание

Темой работы является модификация березовой, буковой и дубовой древесины метилметакрилатом, стиролом и винилацетатом путем термической полимеризации при применении в качестве инициатора перекиси бензоила. О целесообразности применения в настоящем исследовании термической полимеризации можно судить по факту, что капиталовложения, связанные с запуском промышленного производства модифицированной древесины, составляют только 1/4 капиталовложений, необходимых для производства модифицированной древесины путем радиационной полимеризации.

Кроме того, вид полимеризации (радиационная или термическая) не влияет на свойства модифицированной древесины.

Для получения сопоставимых результатов при проведении исследований применялись опытные материалы, основываясь на одинаковой методике исследований.

Анализ результатов проведенных исследований показал, что из применяемых в исследовании виниловых мономеров в наибольшей степени повышают стабильность размеров модифицированной древесины полимеризованные в древесине стирол и метилметакрилат. Древесина модифицированная винилацетатом характеризуется большей гигроскопичностью и набуханием по сравнению с древесиной содержащей полистирол и полиметилметакрилат. Древесина модифицированная одновременно тремя мономерами (ММ+СТ+ВА) характеризуется таким же повышением стабильности размеров, как древесина, содержащая только полистирол или полиметилметакрилат, а в некоторых случаях характеризуется даже более высокими показателями уменьшения набухания.

Таким образом, следует признать целесообразным проведение дальнейших исследований в области одновременного введения и полимеризации в древесине двух или более мономеров в разных весовых отношениях.

Maciej Ławniczak

EFFECT OF THE KIND OF VINYL MONOMER POLYMERIZED IN WOOD BY
MEANS OF HEATING, ON SOME PHYSICAL PROPERTIES OF WOOD-PLASTIC
COMPOSITE

Summary

The paper deals with the subject of modification of birch, beech and oak wood with the application of methyl methacrylate, styrene and vinyl acetate monomers polymerized in wooden tissue by heating method and use of benzoyl peroxide as an initiating agent.

Heat polymerization method was chosen as a subject of investigation because its application on commercial scale in the manufacture of wood-plastic composite is preferable from financial point of view as the investment outlay needed is only one fourth of that necessary for the production of improved wood with the application of radiation polymerization method. Besides, as it was found, the method of polymerization (by heat or radiation) does not influence the properties of modified wood.

Analysis of results obtained in the course of investigation showed that styrene and methyl methacrylate monomers are more effective in dimension stabilization of modified

wood than vinyl acetate monomer. Wood-plastic composite obtained from the combination of wood and vinyl acetate was characteristic by higher hygroscopicity and water absorption ability in comparison with wood combined with polystyrene or methyl polymethacrylate. It is supposed that in the course of vinyl acetate polymerization, the conversion degree is lower than that occurring in the polymerization of either styrene or methyl methacrylate monomers.

Wood impregnated at the same time with all three monomers (MM+ST+VA) featured the like improvement in dimensional stability as wood combined only with polystyrene or methyl polymethacrylate and, in some instances, was characteristic by higher index of swelling decrease.

In the face of these findings it is justifiable to carry out further investigations on the modification of wood by the impregnation with two or more monomers with different weight ratio at the same time, followed by heat polymerization in the wooden tissue.

Wpłynęło do Komitetu Redakcyjnego 6 XII 1969