FOLIA FORESTALIA POLONICA

Seria B, zeszyt 13, 1979

WPŁYW WARUNKÓW OBRÓBKI TERMICZNEJ ORAZ RODZAJU I STĘŻENIA INICJATORÓW POLIMERYZACJI NA NIEKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI JODŁOWEGO DREWNA SPOLIMERYZOWANEGO

Maciej Ławniczak

Instytut Mechanicznej Technologii Drewna Akademii Rolniczej w Poznaniu

Synopsis. Badania zmierzały do ustalenia optymalnego doboru inicjatorów i warunków polimeryzacji styrenu w drewnie jodłowym, zapewniającego minimalne straty monomeru. Zastosowano dwa rodzaje inicjatorów polimeryzacji oraz cztery rodzaje parametrów obróbki termicznej w oleju mineralnym. Za kryterium oceny jakości drewna spolimeryzowanego przyjęto stabilizację wymiarową, nasiąkliwość i wytrzymałość na zginanie statyczne.

I. GENEZA ZAGADNIENIA I CEL PRACY

W ostatnich latach wyodrębniła się nowa dziedzina wiedzy — inżynieria materiałowa, której celem jest między innymi opracowywanie technologii tworzenia nowych kompozytów materiałowych, charakteryzujących się doskonalszymi właściwościami.

Drewno jako materiał o wysokim stopniu organizacji struktury ma niektóre właściwości bardzo korzystne, ale jednocześnie jest obarczone szeregiem przyrodzonych wad, z których należy wymienić małą stabilność wymiarową, bardzo niską wytrzymałość w kierunku prostopadłym do włókien, małą odporność na ścieranie i działanie czynników biotycznych. Poprawę tych najbardziej niekorzystnych cech drewna uzyskuje się dotyczczas przede wszystkim przez rozdrabnianie i ponowne scalanie drewna kosztem utraty szczytowych jego właściwości.

Przed nauką stanęło zadanie opracowania takiej technologii ulepszania drewna, która pozwoli zachować i wykorzystać w najwyższym stopniu jego naturalne cechy pozytywne, a jednocześnie poprawić właściwości oraz ograniczyć ujemne skutki przyrodzonych wad drewna. Warunek ten spełnia jedynie technologia polegająca na wprowadzeniu do drewna tworzyw syntetycznych o bardzo małych cząsteczkach — monomerów, a następnie na ich spolimeryzowaniu w drewnie. Zachodzi

wówczas częściowo trwałe powiązanie między substancją drzewną jako polimerem naturalnym a polimerem syntetycznym powstałym w drewnie [1, 47].

Proces polimeryzacji rodnikowej monomerów w drewnie można zainicjować działaniem promieniowania o wielkiej energii lub działaniem ciepła w obecności inicjatorów polimeryzacji. Dotychczas za granicą przeprowadzano badania przede wszystkim z zakresu polimeryzacji radiacyjnej. Jednakże dawki promieniowania niezbędne do spolimeryzowania monomerów w drewnie są wysokie i na przykład w przypadku styrenu dochodzą do 35 Mrad [15]. Tymczasem już przy dawce promieniowania 20 Mrad wytrzymałość drewna na zginanie statyczne zmniejsza się o 20%, a wytrzymałość dynamiczna spada o 40%. Dalszą wadą polimeryzacji radiacyjnej jest bardzo wysoki koszt i konieczność zatrudnienia wysoko kwalifikowanej kadry. Z wymienionych przyczyn polimeryzacja radiacyjna nie znalazła szerszego zastosowania w praktyce modyfikacji drewna. Natomiast o wiele korzystniej przedstawia się proces polimeryzacji termicznej, gdyż nakłady inwestycyjne są tu wielokrotnie niższe w porównaniu z nakładami niezbędnymi do uruchomienia polimeryzacji radiacyjnej. Przy polimeryzacji termicznej uzyskuje się też wyższe wartości właściwości mechanicznych drewna. W związku z tym, mimo iż obydwie metody polimeryzacji w jednakowym stopniu zwiększają stabilność wymiarową drewna, można stwierdzić, że bardziej przydatna dla praktyki przemysłowej jest polimeryzacja termiczna.

Polimeryzację termiczną uzyskuje się ogrzewając drewno nasycone monomerem z dodatkiem inicjatora, tj. substancji rozpadającej się w podwyższonej temperaturze na wolne rodniki, które zapoczątkowują reakcję polimeryzacji. Ze względu jednak na to, że monomery mają niską temperaturę wrzenia i dużą lotność pod wpływem działania ciepła, ulatniają się. Straty monomeru mogą dochodzić nawet do 90% w stosunku do ilości wprowadzonej do drewna [41]. Jest to zasadnicza wada tej metody. W celu zmniejszenia strat monomeru próbowano stosować za granicą owijanie nasyconego drewna folią aluminiową. Jednakże zabieg ten nie eliminuje całkowicie ulatniania się monomeru z drewna. W związku z tym od szeregu lat w Instytucie Mechanicznej Technologii Drewna Akademii Rolniczej w Poznaniu prowadzi się badania zmierzające do opracowania technologii produkcji drewna spolimeryzowanego[1] na drodze obróbki termicznej, która ograniczy do minimum wydalanie monomeru uprzednio wprowadzonego do drewna.

Celem niniejszej pracy jest stwierdzenie wpływu parametrów obróbki termicznej oraz rodzaju i stężenia inicjatorów polimeryzacji na przebieg temperatury wewnątrz drewna w procesie polimeryzacji oraz na stopień przemiany monomeru styrenu w polistyren i na niektóre właściwości spolimeryzowanego drewna jodłowego. Celem praktycznym jest ustalenie dalszych wytycznych zmierzających do opracowania optymalnych parametrów dla procesu produkcji drewna spolimeryzowanego na drodze obróbki termicznej.

[1] Drewnem spolimeryzowanym nazywa się w tej pracy drewno, do którego wprowadzono monomer, a następnie spowodowano polimeryzację tego monomeru.

II. METODYKA BADAŃ I SPOSÓB PRZEPROWADZENIA DOŚWIADCZEŃ

1. MATERIAŁ BADAWCZY

Rodzaj drewna. Do doświadczenia użyto drewna jodły (*Abies alba*), kierując się następującymi względami:

— łatwością nasycania się drewna jodły;

— niskimi właściwościami wytrzymałościowymi, ograniczającymi użycie tego drewna w niektórych zastosowaniach, np. w stolarce budowlanej;

— istnieniem w Polsce dostatecznie dużej bazy surowcowej drewna jodłowego, która stwarza możliwości produkcji drewna spolimeryzowanego na skalę przemysłową.

Z kłody średnicy 32 cm wyrobiono próbki o wymiarach 50×50×300 mm (ostatni wymiar wzdłuż włókien) w taki sposób, że pochodziły one z tych samych stref przyrostów rocznych. Zapewniło to jednorodność struktury drewna w próbce.

Próbki przed nasyceniem doprowadzono poprzez klimatyzację do wilgotności 10±2%. Drewno znajdujące się w stanie wilgotności około 10% jest dostatecznie spęczniałe, aby umożliwić przenikanie molekuł monomeru do wnętrza ścian komórkowych. Wyższa wilgotność — jak wykazały dotychczasowe badania — jest niepożądana, gdyż obniża nasycalność drewna [23].

Rodzaj monomeru. Z dotychczasowych publikacji wynika, że najbardziej przydatne do modyfikacji drewna są monomery winylowe. Monomery tej grupy powodują poprawę szeregu właściwości fizycznych i mechanicznych drewna, przy jednoczesnym zachowaniu jego naturalnego wyglądu.

W przeprowadzonych badaniach stosowano do modyfikacji drewna monomer styrenu z dodatkiem inhibitora w postaci hydrochinenu w ilości 300 mg/kg, produkowanego przez Oświęcimskie Zakłady Chemiczne. Monomer styrenu charakteryzował się gęstością w 20°C — 0,906 g/cm^3 oraz zawartością 99,67% styrenu i 0,1% etylobenzenu. Za celowością użycia styrenu przemawiał fakt, że jest on o wiele tańszy od monomeru metakrylanu metylu i że zwiększa stabilność wymiarową, podobnie jak metakrylan metylu [29].

Rodzaj inicjatorów. Ponieważ od doboru inicjatorów jest uzależniony przebieg procesu polimeryzacji, któremu towarzyszą zmiany temperatury wewnątrz drewna, przeto w niniejszych badaniach zdecydowano się na zastosowanie dwóch rodzajów inicjatorów polimeryzacji, a mianowicie: Perkadoxu 16 i Pianoforu AN, charakteryzujących się zróżnicowanym czasem i temperaturą półrozpadu.

Perkadox 16, produkcji firmy Akzo Chemie Nederland, jest białym proszkiem, zawierającym 98% nadwęglanu bis (4-tert-butylocykloheksylowego). Preparat ten przechowywany w temperaturze 25°C nie zmienia swego stężenia w sposób zauważalny przez okres 5 miesięcy, a w temperaturze niższej niż 20°C — przez okres ponad 6 miesięcy. Jest bezpieczny w użyciu, gdyż nie ma właściwości wybuchowych. Odznacza się bardzo krótkim czasem półrozpadu w podwyższonej temperaturze, np. przy temperaturze 50°C czas ten wynosi 2,6 godziny, a przy 70°C — już tylko 9 minut.

Pianofor AN, produkcji Zakładów Chemicznych „Zachem" w Bydgoszczy, stanowi proszek o barwie zielonkawoniebieskiej, którego podstawowym składnikiem jest 2,2-azo-izo-butyronitryl o temperaturze rozkładu rozpoczynającej się w 50°C. Podczas przechowywania w temperaturze niższej niż 20°C preparat ten nie ulega rozkładowi.

Omówione inicjatory dodawano do monomeru w następującym składzie i ilościach (na 100 części wagowych styrenu): 1) Perkadox 16 — 0,5 cz.w., 2) Pianofor AN — 0,5 cz.w., 3) Pianofor AN — 1,0 cz.w., 4) Perkadox 16 — 0,5 cz. w. + Pianofor AN — 0,5 cz.w.

Roztwór monomeru styrenu wraz z inicjatorami homogenizowano przed nasyceniem przez dokładne zmieszanie.

2. NASYCANIE DREWNA

Podczas produkcji drewna spolimeryzowanego pierwszym zabiegiem technologicznym jest odpowiednie jego nasycenie. Zakres modyfikowania drewna przy użyciu danego monomeru jest w znacznej mierze zależny od stopnia jego wniknięcia do ścianek komórkowych. Wnikanie roztworu do drewna zależy zarówno od gęstości, lepkości i lotności roztworu, jak też od budowy anatomicznej oraz wilgotności drewna i sposobu nasycania. Dlatego też do nasycania użyto drewna w stanie częściowego spęcznienia o wilgotności $10 \pm 2\%$, gdyż monomer styrenu — jako ciecz o małej polarności — nie powoduje pęcznienia drewna [23]. Użycie drewna w stanie częściowego spęcznienia miało na celu ułatwienie wniknięcia monomeru do wnętrza ścian komórkowych.

Podczas nasycania graniaków z drewna jodłowego zastosowano następujące zabiegi technologiczne:

— wytworzenie w autoklawie, w którym umieszczono graniaki, podciśnienia o wysokości 0,9 kG/cm^2 przez 30 minut;

— wprowadzenie do autoklawu roztworu monomeru wraz z dodatkiem substancji inicjujących proces polimeryzacji w ilości zapewniającej całkowite zanurzenie graniaków i zredukowanie podciśnienia;

— pozostawienie graniaków w roztworze nasycającym przez 3 godziny.

3. OBRÓBKA TERMICZNA DREWNA NASYCONEGO STYRENEM

W celu spolimeryzowania znajdującego się wewnątrz drewna monomeru nasycone graniaki poddano zabiegom obróbki termicznej wymienionym w tabeli 1. Jako medium ogrzewcze zastosowano olej termol 190 produkcji Naftochem Kraków, charakteryzujący się w temperaturze 50°C lepkością 100°St, temperaturą zapłonu 274°C i temperaturą krzepnięcia —10°C.

Graniaki nasycone monomerem styrenu z różnymi dodatkami substancji inicjujących poddawano kąpieli olejowej. Olej ogrzewczy swobodnie opływał ogrzewane graniaki, a jego poziom wynosił 200 mm powyżej górnych płaszczyzn graniaków.

W celu usunięcia oleju z powierzchni graniaków, a z ich wnętrza — śladów niespolimeryzowanego styrenu, graniaki po wyjęciu z oleju ogrzewano w suszarce przy podciśnieniu 0,8 kG/cm² przez 2 godziny.

Tabela 1

Zestawienie parametrów obróbki termicznej graniaków drewna jodłowego nasyconego monomerem styrenu

Wariant ogrzewania	Rodzaj środowiska ogrzewczego			
	olej termol 190			powietrze p = =0,2 kG/ /cm²
	temperatura środowiska w °C			
	65	85	100	85
	czas ogrzewania w godz.			
A	9	—	9	2
B	6	3	9	2
C	3	6	9	2
D	—	9	9	2

4. POMIAR TEMPERATURY WEWNĄTRZ DREWNA

W czasie procesu polimeryzacji monomeru styrenu temperaturę wewnątrz graniaków mierzono przy użyciu termopar o układzie żelazo-konstantan. Jej zapis odbywał się na wyprodukowanym przez zakłady Lumel rejestratorze kompensacyjnym typu MK o dokładności 0,5° C, prędkości przesuwu taśmy 4 cm/godz i częstotliwości zapisu 1 punkt co 5 sekund. Termopary wprowadzono do otworu o średnicy 2 mm wykonanego w środku długości i szerokości każdego graniaka na głębokość 25 mm. Otwory, do których wprowadzano termopary, uszczelniano trocinami z drewna jodłowego z dodatkiem żywicy epoksydowej.

5. OKREŚLANIE ZAWARTOŚCI STYRENU I POLISTYRENU ORAZ STOPNIA PRZEMIANY STYRENU W POLISTYREN

Próbki ważono przed nasyceniem, po nasyceniu monomerem oraz po polimeryzacji. Ilość wprowadzonego do próbki monomeru oraz ilość zawartego w próbce polimeru obliczono w procentach ciężaru próbki nie nasyconej. Stopień przemiany monomeru (styren) w polimer (polistyren) obliczono jako procentowy stosunek zawartości polimeru do ilości wprowadzonego do próbki monomeru.

6. OZNACZANIE STABILNOŚCI WYMIAROWEJ DREWNA SPOLIMERYZOWANEGO

Do określenia spęcznienia drewna spolimeryzowanego użyto próbek o wymiarach 30×30×10 mm (ostatni wymiar wzdłuż włókien) i o przyrostach przebiegających równolegle do jednej z bocznych krawędzi. Próbki umieszczono w naczyniu

z wodą o temperaturze 20±2° C. Odległość pomiędzy górną powierzchnią a lustrem wody wynosiła zawsze 15 mm.

Spęcznienie mierzono z dokładnością do 0,01 mm w kierunku stycznym i promieniowym w następujących odstępach czasu: 3, 9, 24, 240 godzin. Próbki przeznaczone do badania pęcznienia w wilgotnym powietrzu umieszczono w komorze klimatyzacyjnej; utrzymywana w niej temperatura wynosiła 20±2° C, a wilgotność względna powietrza 94 ±3 %. W tym przypadku pęcznienie mierzono w odstępach czasu: 3, 7, 14, 28 dni.

W celu ustalenia wpływu modyfikacji na stabilność wymiarową drewna spolimeryzowanego obliczono stopień spęcznienia oraz dodatkowo wskaźnik zmniejszenia pęcznienia według wzoru

$$W_{zp} = \frac{P_n - P_z}{P_n} \cdot 100\,\%$$

gdzie

W_{zp} — wskaźnik zmniejszenia pęcznienia w %,

P_z — pęcznienie drewna zmodyfikowanego w %,

P_n — pęcznienie drewna naturalnego w %.

Nasiąkliwość i higroskopijność oznaczano równolegle z pomiarem pęcznienia w wodzie i w wilgotnym powietrzu na tych samych próbkach, ważąc je z dokładnością do 0,75 g w odstępach czasu podanych uprzednio.

Podobnie jak dla spęcznienia, obliczono również wskaźniki zmniejszania nasiąkliwości i higroskopijności.

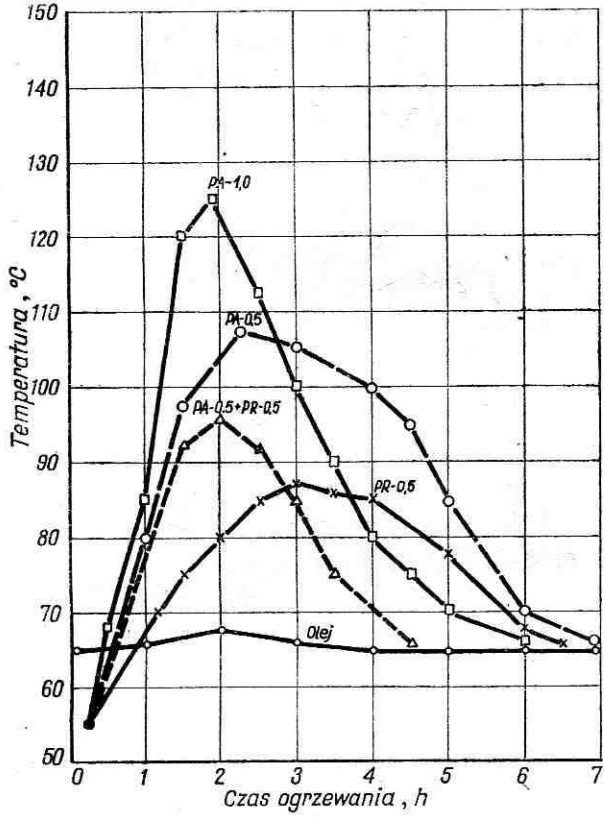
Wytrzymałość na zginanie statyczne określono przy użyciu urządzenia do badania wytrzymałości tworzyw sztucznych „Dynstat" na próbkach o wymiarach 3×10×15 mm. Kierunek działania siły odpowiadał kierunkowi promieniowemu w drewnie.

Twardość oznaczono metodą Brinella, stosując kulkę średnicy 10 mm i siłę nacisku 100 kG. Średnicę wcisku mierzono z dokładnością do 0,01 mm.

III. WYNIKI DOŚWIADCZEŃ I ICH ANALIZA

1. WPŁYW RODZAJU I ZAWARTOŚCI INICJATORÓW POLIMERYZACJI ORAZ WARUNKÓW OBRÓBKI TERMICZNEJ NA EFEKT EGZOTERMICZNY PROCESU POLIMERYZACJI

Z krzywych obrazujących przebieg temperatury wewnątrz drewna (rys. 1 i 2) wynika, że w początkowym okresie ogrzewania temperatura w drewnie dochodzi stopniowo do temperatury medium ogrzewczego. Po osiągnięciu przez drewno temperatury rozpadu jednego z inicjatorów następuje w pierwszym etapie absorbowanie wolnych rodników przez cząsteczki inhibitora, a następnie rozpoczyna się polimeryzacja styrenu, czego przejawem jest wydzielanie się znacznej ilości ciepła. Rezultatem tego zjawiska jest gwałtowany wzrost temperatury wewnątrz drewna.

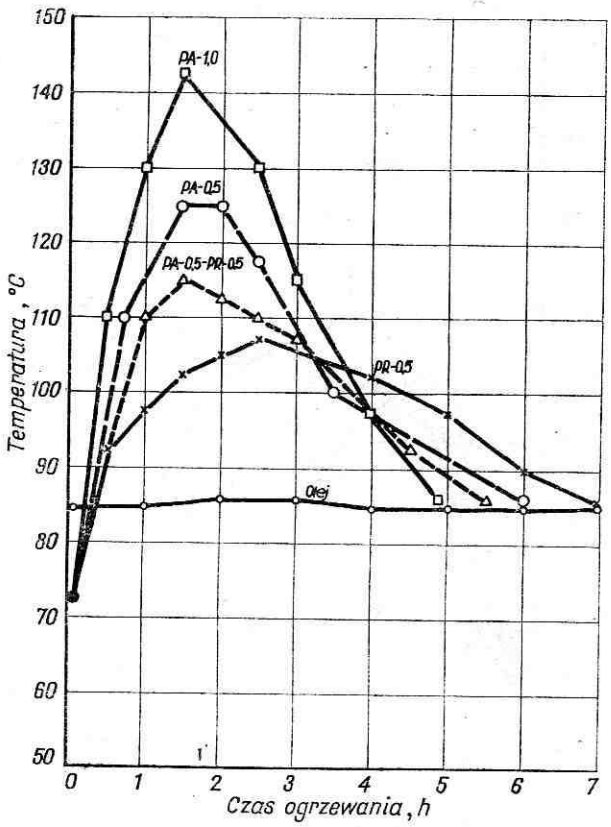


Rys. 1. Wpływ rodzaju i zawartości inicjatorów w styrenie na temperaturę w środku próbek drewna jodłowego o wymiarach 50×50×250 mm podczas ich ogrzewania w oleju o temperaturze 65°C (PA — Pianofor AN, PR — Perkadox 16)

Nadmienić należy, że ciepło polimeryzacji styrenu wynosi 174 kcal/kg. Po osiągnięciu szczytu egzotermicznego następuje spadek temperatury wewnątrz drewna aż do zrównania się z temperaturą medium ogrzewczego.

Jak wynika z krzywych (rys. 1 i 2), temperatura szczytowa efektu egzotermicznego jest uzależniona przed wszystkim od rodzaju użytego inicjatora polimeryzacji, od temperatury medium obróbki termicznej oraz od stężenia i składu inicjatorów.

Z użytych do doświadczeń inicjatorów polimeryzacji najwyższą temperaturę efektu egzotermicznego wywołuje Pianofor AN. W przypadku użycia pianoforu AN w stosunku 1,0 cz. wagowa na 100 cz.w. styrenu temperatura ta była o 56—58°C wyższa od temperatury oleju ogrzewczego (tab. 2), natomiast przy zawartości 0,5 cz.w. — odpowiednio o 40—43°C wyższa. Przyrost temperatury, będący skutkiem efektu egzotermicznego, ustalono w stosunku do rzeczywistej maksymalnej temperatury oleju w chwili wystąpienia temperatury szczytowej wewnątrz próbek. Najniższą szczytową temperaturę egzotermicznej reakcji polimeryzacji styrenu w drewnie



Rys. 2. Wpływ rodzaju i zawartości inicjatorów w styrenie na temperaturę w środku próbek drewna jodłowego o wymiarach 50×50×250 mm podczas ich ogrzewania w oleju o temperaturze 85°C (PA — Pianofor AN, PR — Perkadox 16)

jodłowym zaobserwowano przy zastosowaniu jako inicjatora Perkadoxu 16. W tym przypadku przyrost temperatury w stosunku do temperatury medium ogrzewczego był o połowę mniejszy niż przy użyciu Pianoforu AN. Jednakże okres ogrzewania, po którym wystąpił pik temperatury reakcji egzotermicznej, był wówczas najdłuższy.

Z danych zestawionych w tabeli 2 wynika bezspornie, że temperatura wewnątrz drewna w początkowym okresie procesu polimeryzacji jest uzależniona od temperatury oleju ogrzewczego. W razie stosowania w początkowym okresie obróbki termicznej temperatury oleju 85°C, temperatura wewnątrz drewna jodłowego nasyconego styrenem była około 20°C wyższa niż podczas jego ogrzewania w oleju o temperaturze 65°C.

Zawartość styrenu w badanym materiale wahała się od 87 do 113% w stosunku do ciężaru drewna przed nasyceniem. Zaobserwowano tylko nieznaczny wpływ zawartości styrenu na temperaturę rosnącą wskutek wydzielania się ciepła w pro-

Tabela 2

Wpływ rodzaju i zawartości inicjatorów oraz warunków obróbki termicznej na temperaturę szczytową efektu egzotermicznego, występującego podczas polimeryzacji styrenu w graniakach z drewna jodłowego o wymiarach 50×50×300 mm (wartości średnie z 5 powtórzeń)

Inicjator		Czas i temperatura ogrzewania											
		9 h – 65°C 9 h – 100°C			6h – 65°C 3h – 85°C 9h < 100°C			3h – 65°C 3h – 85°C 9h – 100°C			9h – 85°C 9h – 100°C		
Rodzaj	zawartość w cz. w. na 100 cz.w. styrenu	czas ogrzewania	temperatura szczytowa	przyrost[a]	czas ogrzewania	temperatura szczytowa	przyrost[a]	czas ogrzewania	temperatura szczytowa	przyrost[a]	czas ogrzewania	temperatura szczytowa	przyrost[a]
		min	°C		min	°C		min	°C		min	°C	
Pianofor AN	0,5	130	108	41	126	107	42	110	110	43	96	125	40
Perkadox 16	0,5	180	87	20	174	88	22	176	90	23	150	107	22
Pianofor AN Perkadox 16	0,5 0,5	120	97	31	123	96	31	117	95	30	82	116	30
Pianofor AN	1,0	110	124	57	117	122	56	113	125	58	89	142	56

[a] Przyrost temperatury obliczono w stosunku do rzeczywistej maksymalnej temperatury oleju ogrzewczego, która w następstwie efektu egzotermicznego w niektórych wypadkach nieco wzrosła w porównaniu do zaprogramowanej dla danego doświadczenia (rys. 1 i 2).

cesie polimeryzacji (przy wyższej zawartości styrenu temperatura szczytowa była nieco wyższa).

Stosowanie oleju jako medium ogrzewczego miało tę korzyść, że ciepło będące efektem reakcji egzotermicznej, wyzwalające się z drewna nasyconego styrenem, było odprowadzane na zewnątrz do oleju, który w tym okresie spełniał rolę medium chłodzącego i przejmującego ciepło od drewna. Stosunek masy oleju do masy drewna w wannie ogrzewczej kształtował się jak 1:1. Olej doprowadzano do wanny ogrzewczej przez termostat, zapewniający utrzymanie stałej temperatury oleju.

Z chwilą rozpoczęcia się procesu polimeryzacji występował minimalny wzrost temperatury oleju otaczającego drewno. Jednakże wskutek stałej cyrkulacji oleju ogrzewczego przez termostat następowało bieżące chłodzenie oleju do wymaganej temperatury.

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że jednoczesne użycie dwóch inicjatorów polimeryzacji, tj. Pianoforu AN i Perkadoxu 16, powodowało obniżenie temperatury szczytowej efektu egzotermicznego w stosunku do piku temperatury występującej przy stosowaniu Pianoforu AN. Wytłumaczyć to można tym, że prawdopodobnie proces polimeryzacji najpierw został zainicjowany przez Perkadox 16, który charakteryzuje się niższą temperaturą półrozpadu, a dopiero po częściowym powstaniu polistyrenu włączył się do procesu polimeryzacji Pianofor AN. Najprawdopodobniej obecność cząsteczek już częściowo spolimeryzowanych, w chwili rozpoczęcia polimeryzacji pozostałych monomerów styrenu przez rodniki powstałe wskutek rozpadu Pianoforu AN, spowodowała obniżenie temperatury szczytu reakcji egzotermicznej, będącej następstwem działania Pianoforu AN jako inicjatora polimeryzacji.

2. WPŁYW RODZAJU I ZAWARTOŚCI INICJATORÓW POLIMERYZACJI ORAZ WARUNKÓW OBRÓBKI TERMICZNEJ NA STOPIEŃ PRZEMIANY STYRENU W POLISTYREN

Z danych zestawionych w tabeli 3 wynika, że stopień przemiany styrenu w polistyren — jak było do przewidzenia — jest uzależniony od rodzaju użytego inicjatora oraz temperatury obróbki termicznej zastosowanej w pierwszym okresie procesu polimeryzacji. Przy stosowaniu na początku procesu obróbki termicznej temperatury ogrzewania 65° C stopień przemiany monomeru styrenu w polimer był znacznie wyższy niż w przypadku ogrzewania w oleju w temperaturze 85° C, niezależnie od użytych inicjatorów polimeryzacji.

Uzyskane wyniki, charakteryzujące stopień przemiany styrenu w polistyren, wykazują pewną zależność od szczytowej temperatury efektu egzotermicznego, występującej w procesie polimeryzacji, a mianowicie — im wyższa temperatura szczytowa procesu polimeryzacji, tym niższy stopień przemiany monomeru w polimer. Fakt ten można wytłumaczyć tym, że im niższa temperatura występuje wewnątrz drewna w procesie polimeryzacji, tym mniejsze są straty monomeru, będące skutkiem jego wydalania się z drewna. Wiadomo, że styren charakteryzuje się dużą lotnością i niską temperaturą wrzenia, wynoszącą 145,2° C.

Tabela 3

Wpływ rodzaju i zawartości inicjatorów oraz warunków obróbki termicznej na stopień przemiany styrenu w polistyren (wartości średnie z 5 powtórzeń)

Inicjator		Czas i temperatura ogrzewania			
Rodzaj	Zawartość w cz.w. na 100 cz. w. styrenu	9h – 65°C 9h – 100°C	6h – 65°C 3h – 85°C 9h – 100°C	3h – 65°C 6h – 85°C 9h – 100°C	9 h – 85°C 9 h – 100°C
		stopień przemiany styrenu w polistyren			
Pianofor AN	0,5	87	85	82	76
Perkadox 16	0,5	93	89	85	83
Pianofor AN Perkadox 16	0,5 0,5	91	96	96	97
Pianofor AN	1,0	79	83	76	69

Ogólnie można stwierdzić, że największa ilość monomeru styrenu uległa spolimeryzowaniu podczas jednoczesnego użycia dwóch inicjatorów polimeryzacji i wówczas, gdy temperatura wewnątrz drewna nie przekroczyła 110°C.

3. WPŁYW RODZAJU I ZAWARTOŚCI INICJATORÓW ORAZ WARUNKÓW OBRÓBKI TERMICZNEJ NA GĘSTOŚĆ DREWNA SPOLIMERYZOWANEGO

Wobec stwierdzenia zależności między rodzajem i zawartością inicjatora polimeryzacji oraz warunkami obróbki termicznej a gęstością spolimeryzowanego drewna jodłowego obliczono dane zestawione w tabeli 4. Analizując te dane można ogólnie stwierdzić, że przy jednakowej zawartości w drewnie polistyrenu wyższą gęstość ma

Tabela 4

Wpływ rodzaju i zawartości inicjatorów oraz warunków obróbki termicznej na zawartość polistyrenu i gęstość drewna spolimeryzowanego (wartości średnie z 5 powtórzeń)

Inicjator		Czas i temperatura ogrzewania							
Rodzaj	zawartość w cz.w. na 100 cz. w. styrenu	9h – 65°C 9h – 100°C		6h – 65°C 3h – 85°C 9h – 100°C		3h – 65°C 6h – 85°C 9h – 100°C		9h – 85°C 9h – 100°C	
		polistyren %	gęstość G/cm³	polistyren %	gęstość G/cm³	polistyren %	gęstość G/cm³	polistyren %	gęstość G/cm³
Pianofor AN	0,5	89	0,85	83	0,86	80	0,82	68	0,73
Perkadox 16	0,5	93	0,88	94	0,89	88	0,90	77	0,81
Pianofor AN Perkadox 16	0,5 0,5	94	0,92	94	0,94	92	0,92	83	0,85
Pianofor AN	1,0	88	0,82	79	0,80	80	0,82	64	0,69

to drewno, w którym proces polimeryzacji styrenu był zapoczątkowany dwoma inicjatorami. Można to wytłumaczyć tym, że polistyren powstały w drewnie wskutek działania dwóch różnych inicjatorów ma większą gęstość niż polistyren wytworzony działaniem jednego rodzaju inicjatora.

Nie zaobserwowano wyraźnej zależności między warunkami obróbki termicznej a gęstością otrzymanego drewna spolimeryzowanego.

4. WPŁYW WARUNKÓW OBRÓBKI TERMICZNEJ ORAZ RODZAJU I ZAWARTOŚCI INICJATORÓW POLIMERYZACJI NA STABILNOŚĆ WYMIAROWĄ DREWNA SPOLIMERYZOWANEGO

W celu ustalenia wpływu wymienionych parametrów na stabilność wymiarową spolimeryzowanego drewna jodłowego obliczono wskaźniki zmniejszenia pęcznienia drewna spolimeryzowanego w stosunku do pęcznienia drewna naturalnego, które to wartości zestawiono w tabelach 5 i 6. Z zestawionych liczb, charakteryzujących pęcznienie drewna spolimeryzowanego zarówno w wodzie, jak i w wilgotnym powietrzu, wynika, że najwyższą stabilność wymiarową wykazało drewno spolimeryzowane, wytworzone przy użyciu jako inicjatora polimeryzacji 0,5 cz.w. Perkadoxu 16 plus 0,5 cz.w. Pianoforu AN oraz przy zastosowaniu następujących parametrów obróbki termicznej: 3 godz 65°C+6 godz 85°C+9 godz 100°C.

Ogólnie można stwierdzić, że niezależnie od stosowanego rodzaju i składu inicjatorów polimeryzacji najwyższą stabilność wymiarową wykazywało drewno spolimeryzowane, do którego wyprodukowania zastosowano w pierwszym okresie ogrzewania temperaturę obróbki 65°C.

Przy stosowaniu jako inicjatora polimeryzacji Pianoforu AN wyższą stabilność wymiarową wykazało drewno spolimeryzowane, które zostało nasycone styrenem z dodatkiem Pianoforu AN w ilości 0,5 cz.w. w stosunku do 100 cz.w. styrenu. Dodanie do styrenu 1,0 cz.w. Pianoforu AN powodowało, jak już uprzednio stwierdzono, wystąpienie wysokiej temperatury szczytowej reakcji egzotermicznej, wskutek czego część monomeru została wydalona z drewna, a otrzymane drewno spolimeryzowane zawierało mniejszą ilość polistyrenu — tym samym wykazywało również mniejszą stabilność wymiarową.

5. WPŁYW WARUNKÓW OBRÓBKI TERMICZNEJ ORAZ RODZAJU I ZAWARTOŚCI INICJATORÓW POLIMERYZACJI NA NASIĄKLIWOŚĆ I HIGROSKOPIJNOŚĆ DREWNA SPOLIMERYZOWANEGO

Nasiąkliwość jodłowego drewna spolimeryzowanego — jak wynika z tabeli 7 — jest w mniejszym zakresie uzależniona od warunków obróbki termicznej niż pęcznienie drewna. Jednakże i w tym przypadku wariant obróbki termicznej 3 godz 65°C, 6 godz 85°C i 9 godz 100°C okazał się najkorzystniejszy, gdyż w najwyższym zakresie obniżył nasiąkliwość drewna spolimeryzowanego.

Wskaźnik zmniejszenia higroskopijności jodłowego drewna spolimeryzowanego — jak wynika z tabeli 8 — jest uzależniony od warunków obróbki termicznej, szczególnie w przypadku użycia jako inicjatora polimeryzacji Pianoforu AN, a mianowicie zastosowanie na początku procesu polimeryzacji medium ogrzewczego o tem-

Tabela 5

Wpływ warunków obróbki termicznej oraz rodzaju i zawartości inicjatorów polimeryzacji na wskaźnik zmniejszenia pęcznienia spolimeryzowanego drewna jodłowego podczas moczenia w wodzie o temperaturze 20±2°C
(wartości średnie z 30 powtórzeń)

Warunki obróbki termicznej	Kierunek pomiaru	Rodzaj i zawartość inicjatora polimeryzacji															
		Pianofor AN 0,5 cz.w.				Perkadox 16 0,5 cz.w.				Pianofor AN 0,5 cz.w. Perkadox 16 0,5 cz.w.				Pianofor AN 1,0 cz.w.			
		czas obserwacji w godzinach															
		3	9	24	240	3	9	24	240	3	9	24	240	3	9	24	240
		wskaźnik zmniejszenia pęcznienia w procentach															
9h — 65°C	T	75	52	45	27	72	52	43	30	83	70	45	40	80	71	44	30
9h — 100°C	R	73	48	44	25	87	47	36	30	77	65	46	41	75	65	45	30
6h — 65°C	T	86	65	47	27	78	61	45	34	89	72	51	41	76	59	39	32
3h — 85°C		70	50	38	34	65	46	41	30	76	64	53	41	74	61	46	31
9h — 100°C	R																
3h — 65°C	T	87	70	46	38	93	87	65	35	89	75	65	47	77	60	51	45
6h — 85°C																	
9h — 100°C	R	71	66	44	34	88	75	63	44	87	71	66	53	86	68	51	47
9h — 85°C	T	82	78	51	34	89	72	51	41	91	81	61	42	74	60	47	30
9h — 100°C	R	86	70	49	30	76	64	50	41	88	78	68	46	77	68	45	32

Tabela 6

Wpływ warunków obróbki termicznej oraz rodzaju i zawartości inicjatorów polimeryzacji na wskaźnik zmniejszenia pęcznienia spolimeryzowanego drewna jodłowego podczas nawilżania w powietrzu o względnej wilgotności 94±3% i o temperaturze 20±2°C (wartości średnie z 30 powtórzeń)

Warunki obróbki termicznej	Kierunek pomiaru	Rodzaj i zawartość inicjatora polimeryzacji															
		Pianofor AN 0,5 cz.w.				Perkadox 16 0,5 cz.w.				Pianofor AN 0,5 cz.w. Perkadox 16 0,5 cz.w.				Pianofor AN 1,0 cz.w.			
		czas obserwacji w godzinach															
		3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28
		wskaźnik zmniejszenia pęcznienia w procentach															
9h — 65°C	T	37	31	30	30	52	49	46	44	54	52	50	48	47	45	44	40
9h — 100°C	R	35	27	25	25	50	47	45	43	52	50	46	45	44	44	41	37
6h — 65°C 3h — 85°C	T	55	49	44	37	54	49	45	45	65	59	57	56	38	36	34	30
9h — 100°C	R	52	45	40	33	52	46	46	43	57	52	52	50	35	39	32	30
3h — 65°C 6h — 85°C	T	67	62	55	52	63	51	48	45	68	63	60	56	65	62	57	54
9h — 100°C	R	59	57	48	46	65	53	48	42	59	58	53	52	56	54	52	52
9h — 85°C	T	64	60	54	50	63	50	48	40	63	60	58	55	45	40	30	30
9h — 100°C	R	61	58	45	44	60	51	47	42	58	54	47	45	48	46	34	32

Tabela 7

Wpływ warunków obróbki termicznej oraz rodzaju i zawartości inicjatorów polimeryzacji na wskaźnik zmniejszenia nasiąkliwości spolimeryzowanego drewna jodłowego podczas moczenia w wodzie o temperaturze 20±2°C
(wartości średnie z 30 powtórzeń)

Warunki obróbki termicznej	Rodzaj i zawartość inicjatora polimeryzacji															
	Pianofor AN 0,5 cz.w.				Perkadox 16 0,5 cz.w.				Pianofor AN 0,5 cz.w. Perkadox 16 0,5 cz.w.				Pianofor AN 1,0 cz.w.			
	czas obserwacji w godzinach															
	3	9	24	240	3	9	24	240	3	9	24	240	3	9	24	240
	wskaźnik zmniejszenia nasiąkliwości															
9h – 65°C 9h – 100°C	88	84	74	60	95	94	87	80	94	92	86	72	91	90	75	65
6h – 65°C 3h – 85°C 9h – 100°C	79	72	70	53	88	86	80	68	93	87	82	70	82	78	73	60
3h – 65°C 6h – 85°C 9h – 100°C	94	89	85	77	95	92	86	78	95	94	92	83	92	86	70	67
9h – 85°C 9h – 100°C	92	86	70	67	92	89	82	70	93	92	88	76	81	79	74	64

Tabela 8

Wpływ warunków obróbki termicznej oraz rodzaju i zawartości inicjatorów polimeryzacji na wskaźnik zmniejszenia higroskopijności spolimeryzowanego drewna jodłowego podczas nawilżania w powietrzu o względnej wilgotności 94±3% i o temperaturze 20±2°C (wartości średnie z 30 powtórzeń)

Warunki obróbki termicznej	Rodzaj i zawartość inicjatora polimeryzacji															
	Pianofor AN 0,5 cz.w.				Perkadox 16 0,5 cz.w.				Pianofor AN 0,5 cz.w. Perkadox 16 0,5 cz.w.				Pianofor AN 1,0 cz.w.			
	czas obserwacji w dniach															
	3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28
	wskaźnik zmniejszenia higroskopijności															
9h — 65°C 9h — 85°C	58	48	47	45	52	50	48	46	54	51	50	47	61	60	58	52
6h — 65°C 3h — 85°C 9h — 100°C	59	52	43	38	63	56	52	50	64	62	55	52	62	58	50	40
3h — 65°C 6h — 85°C 9h — 100°C	59	56	52	43	72	65	65	57	74	61	58	51	60	52	47	36
9h — 85°C 9h — 100°C	61	58	55	45	61	57	52	46	63	58	54	45	71	61	55	51

peraturze 85°C spowodowało zmniejszenie higroskopijności drewna w wyższym zakresie niż w przypadku zastosowania medium ogrzewczego o temperaturze 65°C. Spowodowane to było tym, że zastosowanie na początku procesu polimeryzacji medium ogrzewczego w temperaturze 85°C spowodowało wzrost temperatury wewnątrz drewna znacznie powyżej 110°C (tab. 2), co niewątpliwie dodatkowo obniżyło higroskopijność samej substancji drzewnej.

Największy wzrost wskaźnika zmniejszenia higroskopijności — podobnie jak stabilności wymiarowej — miało drewno spolimeryzowane, które wyprodukowano przy użyciu jako inicjatora polimeryzacji 0,5 cz.w. Pianoforu AN plus 0,5 cz.w. Perkadoxu 16 w stosunku do 100 cz.w. monomeru styrenu.

6. WPŁYW PARAMETRÓW OBRÓBKI TERMICZNEJ ORAZ RODZAJU I ZAWARTOŚCI INICJATORÓW POLIMERYZACJI NA WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE STATYCZNE JODŁOWEGO DREWNA SPOLIMERYZOWANEGO

Wyniki badań zmierzających do ustalenia wpływu parametrów obróbki termicznej oraz rodzaju i zawartości inicjatorów polimeryzacji na wytrzymałość na zginanie statyczne zestawiono w tabeli 9. Z tabeli tej wynika, że najwyższą wytrzymałość na zginanie stytyczne ma drewno spolimeryzowane, do którego wyprodukowania jako substancji inicjującej proces polimeryzacji użyto 0,5 cz.w. Pianoforu AN+0,5 cz.w. Perkadoxu 16 w stosunku do 100 cz.w. monomeru styrenu.

Za najbardziej korzystne parametry obróbki termicznej, biorąc za kryterium oceny wytrzymałość na zginanie statyczne jodłowego drewna spolimeryzowanego, należy uznać ogrzewanie przez 6 godzin w temperaturze 65°C, 3 godz. w temperaturze 85°C oraz 9 godzin w temperaturze 100°C z wyjątkiem przypadku, w którym jako inicjatora polimeryzacji użyto 0,5 cz.w. Perkadoxu 16.

Bezpośrednie ogrzewanie drewna nasyconego styrenem w temperaturze 85°C przez okres 9 godzin oraz dalsze ogrzewanie przez ten sam okres w 100°C w najmniejszym zakresie zwiększyło wytrzymałość drewna spolimeryzowanego na zginanie statyczne w stosunku do wytrzymałości drewna naturalnego. Zastosowanie do ogrzewania drewna oleju o temperaturze 85°C spowodowało wzrost temperatury wewnątrz drewna powyżej 110°C, co niewątpliwie wpłynęło na obniżenie wytrzymałości wyprodukowanego drewna spolimeryzowanego w odniesieniu do wytrzymałości drewna spolimeryzowanego, które w początkowym okresie procesu polimeryzacji ogrzewano w temperaturze 65°C.

7. WPŁYW PARAMETRÓW OBRÓBKI TERMICZNEJ ORAZ RODZAJU I ZAWARTOŚCI INICJATORÓW POLIMERYZACJI NA TWARDOŚĆ WZDŁUŻ WŁÓKIEN JODŁOWEGO DREWNA SPOLIMERYZOWANEGO

Wpływ parametrów obróbki termicznej oraz rodzaju i zawartości inicjatorów polimeryzacji na twardość wzdłuż włókien jodłowego drewna spolimeryzowanego obrazują liczby zestawione w tabeli 10. Z liczb tych wynika, że najwyższą twardość wykazało drewno spolimeryzowane przy użyciu jako inicjatorów polimeryzacji

Tabela 9

Wpływ parametrów obróbki termicznej oraz rodzaju i zawartości inicjatorów polimeryzacji na wytrzymałość na zginanie statystyczne jodłowego drewna spolimeryzowanego (wartości średnie z 30 powtórzeń)

Rodzaj inicjatora	Zawartość inicjatora w cz.w.	Oznaczenie	Stan próbki w chwili badania							
			wilgotność 8 ±2%				maksymalnie mokry			
			czas i temperatura obróbki termicznej							
			3h – 65°C 6h – 85°C 9h – 100°C	6h – 65°C 3h – 85°C 9h – 100°C	9h – 65°C 9h – 100°C	9h – 85°C 9h – 100°C	3h – 65°C 6h – 85°C 9h – 100°C	6h – 65°C 3h – 85°C 9h – 100°C	9h – 65°C 9h – 100°C	9h – 85°C 9h – 100°C
Perkadox 16	0,5	M	1058	960	1000	897	542	468	452	448
		±δ	127	96	63	75	49	22	68	65
		%	161	146	152	136	210	182	176	174
Pianofor AN	0,5	M	1058	1195	1183	1154	550	580	561	506
		±δ	77	103	195	117	92	13	61	52
		%	161	182	180	176	214	226	218	196
Perkadox 16 Pianofor AN	0,5 0,5	M	1134	1388	1276	1222	601	684	677	558
		±δ	176	203	160	155	21	25	46	34
		%	173	212	195	186	234	266	263	217
Pianofor AN	1,0	M	1120	1212	1100	1200	555	631	515	496
		±δ	132	143	151	193	11	35	40	58
		%	171	185	167	183	216	246	200	193

Drewno naturalne: M = 656 kG/cm² ±δ = 60 kG/cm² % = 100

M = 257 kG/cm² ±δ = 15 kG/cm² % = 100

M = średnia arytmetyczna w kG/cm²,
±δ = odchylenie standardowe w kG/cm²,
% = wytrzymałość drewna spolimeryzowanego w procentach wytrzymałości drewna naturalnego.

Tabela 10

Wpływ parametrów obróbki termicznej oraz rodzaju i zawartości inicjatorów polimeryzacji na twardość wzdłuż włókien jodłowego drewna spolimeryzowanego o wilgotności 8 ±2% (wartości średnie z 30 powtórzeń)

Rodzaj inicjatora	Zawartość inicjatora w cz.w.	Czas i temperatura obróbki termicznej			
		3h – 65°C 6h – 85°C 9h 100°C	6h – 65°C 3h – 85°C 9h – 100°C	9h – 65°C 9h – 100°C	9h – 85°C 9h – 100°C
		twardość w kG/mm³			
Perkadox 16	0,5	12,8	10,1	8,7	8,2
Pianofor AN	0,5	9,6	10,1	9,5	7,8
Perkadox 16 Pianofor AN	0,5 0,5	12,8	13,8	13,3	12,3
Pianofor AN	1,0	7,8	8,5	8,2	8,0

0,5 cz.w. Perkadoxu 16 i 0,5 cz.w. Pianoforu AN w stosunku do 100 cz.w. styrenu. Natomiast najniższą twardością charakteryzowało się drewno spolimeryzowane przy zastosowaniu jako inicjatora 1,0 cz.w. Pianoforu AN. Nadmienić należy, że twardość naturalnego drewna jodłowego wynosiła 4,2 kG/mm².

IV. WNIOSKI

Przeprowadzona analiza wyników badań pozwala na sformułowanie następujących wniosków.

1. Podczas termicznej polimeryzacji monomeru styrenu w drewnie należy stosować jednocześnie dwa rodzaje inicjatorów polimeryzacji charakteryzujących się zróżnicowaną temperaturą półrozpadu.

2. Jednoczesne zastosowanie dwóch inicjatorów polimeryzacji, tj. Pianoforu AN i Perkadoxu 16, powoduje obniżenie piku temperatury reakcji egzotermicznej, występującej w procesie polimeryzacji, a tym samym wyższy stopień przemiany styrenem w polistyren.

3. Najkorzystniejszy wpływ na właściwości jodłowego drewna zmodyfikowanego polistyrenu wywarły następujące warunki obróbki termicznej:
3 godz 65°C+6 godz 85°C+9 godz 100°C oraz
6 godz 65°C+3 godz 85°C+9 godz 100°C.

4. Stosowanie na początku procesu obróbki termicznej temp. oleju 85°C, którą uważa się za konieczną do zainicjowania polimeryzacji monomeru styrenu, jest szkodliwe, gdyż w przypadku tym temperatura wewnątrz drewna przekracza 110°C wskutek wyzwolenia się ciepła reakcji egzotermicznej i wpływa niekorzystnie na właściwości drewna spolimeryzowanego.

5. Temperaturę medium ogrzewczego należy podnieść do 85°C dopiero po wystąpieniu piku temperatury reakcji egzotermicznej procesu polimeryzacji.

LITERATURA

1. Autio T., Mietinen J. K.: Experiments in Finland on Properties of Wood Combinations. „For. Prod. J." 1970; 3.
2. Bader N., Koert H.: Holz+Kunstoff = Polymerholz. Zur Polymerisation von Methylmethacrylate in Holz. „Moderne Holzbearbeitung" 1968; 4.
3. Beal F. C., Meyer J. A.: Direct and R F Heat Curing of Wood-Plastic Composites. "For. Prod. J." 1966; 9,
4. Czvikovszky T.: Woodplastic combination by monomer impregnation and radiation polymerization. „Anatomic Energy Review" 1968; 3.
5. Durban J. A., Meyer A. J.: Exothermic heat released during catalytic polymerization of Basswood-methyl methacrylate composites. „Wood Science and Technology" 1972; 6.
6. Edlag H.: Herstellung von Holz-Kunststoff-Kombinationen. „Holz-Zbl". 1967; 93.
7. Freidin A. S., Malinskij J. M., Karpow W. L., Romanow N. T.: Awtorskoje swidietielstwo No 122219, 7 April 1958, Biull. 1 obr. 17.
8. Freidin A. S., Malinskij J. M., Karpow W. L., Romanow N. T.: Diejstwije jonizirujuszczej radiacji na driewiesinu i jego komponienty. Goslezbumizdat, Moskwa 1960.
9. Freidin A. S., Malinskij J. M., Karpow W. L., Romanow N. T.: Modyfikacija swoistw driewiesiny s pomoszczju jonizirujuszczich izłuczeni. „Dieriewoobr. Prom". 1960; 9.
10. Gibson E., Laidlaw K. A., Smith G. A.: Dimensional Stabilization of Wood. I. Impregnation with Methyl Methacrylate and Subsequent Polymerization by means of Gamma Radiation. „J. Appl. Chem." 1966; 16.
11. Halamos E. E.: The Atomic age'a WPC (Wood Plastic Composite). „Wood Preserv. News." 1965; 9.
12. Hebble K.: Progress through research. „For. Prod. J." 1967; 2.
13. Helińska-Raczkowska L., Ławniczak M., Raczkowski J.: Wpływ rodzaju i stężenia inicjatora polimeryzacji wprowadzonych do drewna monomerów winylowych na niektóre właściwości układu drewno-polimer. PTPN, 1973; 4.
14. Helis P.R.: Polymer-Wood composites: New materials for the furniture manufactures. „Furn. Bed. Prod." 1972.
15. Karpow W. L.: Radiacionno-chimiczeskaja modyfikacja driewiesiny. Chimija driewiesiny. Zinatne, Riga 1971.
16. Kaszkina N. A., Pornale M. J., Aurna J. A.: O radiacionno-chimiczeskoj modyfikacji driewiesiny. Zinatne, Riga 1967.
17. Kenaga D. L.: Stabilization of Wood and Wood Products with vinyl Compound. Pat. USA 3077419, 5 Feb. 1958.
18. Kenaga D. L., Fennessey J. P., Stannet V. T.: Radiation Grafting of Vinyl Monomers to Wood. „For. Prod. J." 1962; 3.
19. Kisseloff P.: Stand der Forschungs und Entwicklungsarbeiten über Polymer-Holz. „Parkett" 1968; 4.
20. Kreicberg Z. N., Siergiejewa W. N., Grabowskij J. K., Ore W. N.: Radiacionno-chimiczeskaja modyfikacja celnoi driewiesiny mietil-mietakrylatom. Modyfikacja driewiesiny. Zinatne, Riga 1967.
21. Laidlaw R. A., Pinion L. C., Smith G. A.: Dimensional Stabilization of Wood. II. Graftings of Vinyl-Polymers to Wood Components. „Holzforschung" 1967; 3.
22. Laidlaw R. A.: Wood-plastic composite materials. „New Scientist" 1967.
23. Laidlaw R. A., Pinion L. C., Smith G. A.: Dimensional stabilization of Wood. II. Graftings of Vinyl-Polymers to Wood Components. „Holzforschung" 1967; 4.
24. Lutomski K., Ławniczak M.: Z badań nad odpornością drewna modyfikowanego na działanie grzybów. „Zeszyty Naukowe SGGW — Leśnictwo" 1972; 18.

25. Ławniczak M., Grażyński T.: Polimeryzacja drewna. „Wojskowy Przegląd Techniczny" 1970; 3.
26. Ławniczak M.: Badania pęcznienia drewna w monomerach winylowych z dodatkiem metanolu. PTPN, 1970; 2.
27. Ławniczak M.: Modyfikacja drewna, właściwości i zastosowanie. „Przemysł Drzewny" 1970; 7.
28. Ławniczak M.: Modyfikácia dreva vinylovými monomérami postupom termickej polymerizácie. „Drevo" 1971, 11.
29. Ławniczak M.: Wpływ rodzaju monomeru winylowego spolimeryzowanego termicznie w drewnie na niektóre jego właściwości fizyczne. „Folia Forestalia Polonica" 1971; seria B, 10.
30. Ławniczak M.: Effect of temperature on some rheologica properties of modified beech wood. „Holzforschung und Holzverwertung" 1971; 6.
31. Ławniczak M.: Wlijanije tiermiczeskoj polimierizacji monomierow mietylmietakrylata i styrola w driewiesnostrużecznoj plitie na jej swojstwa. „Miechaniczeskaja Obrabotka Driewiesiny" 1971.
32. Ławniczak M.: Drewno zmodyfikowane monomerami winylowymi jako nowe tworzywo konstrukcyjne. Materiały z VI Krajowej Konferencji Wytrzymałości i Badania Materiałów — Trwałość i Niezawodność Konstrukcji Mechanicznych. Poznań 1972.
33. Ławniczak M.: Zur Modifizierung von Holz durch thermische Polymerisation von Vinylmonomeren. „Holzforschung und Holzverwertung" 1972; 3.
34. Ławniczak M.: Wpływ temperatury na odkształcenia zmodyfikowanego drewna brzozowego podczas obciążania w poprzek włókien. „Folia Forestalia Polonica" 1972; seria B, 11.
35. Ławniczak M.: Wpływ modyfikacji drewna topolowego izocyjanianami na niektóre właściwości. „Folia Forestalia Polonica" 1972; seria B, 11.
36. Ławniczak M.: Effect of Moisture Contact Changes on the strength of Polystyrene Modified Wood. „Holzforschung und Holzverwertung" 1973; 2.
37. Ławniczak M.: Polymerholz: Neue Wege für die thermische Polymerisation. „Holz-Zbl." 1973; 138.
38. Ławniczak M.: Studia z zakresu modyfikacji drewna topolowego. PTPN, 1973; 3.
39. Ławniczak M.: Sposób modyfikacji drewna monomerami na drodze polimeryzacji termicznej. Akademia Rolnicza, Poznań 1974.
40. Ławniczak M.: Nacin modyfikacije drva monomerima putem termicke polimerizacije izraden u Poljskoj. „Drvna Industrija" 1974; 3/4.
41. Meyer J. A.: Treatment of Wood-polymer systems using catalystheat techniques. „For. Prod. J." 1965; 8.
42. Meyer J. A., Loos W. E.: Process of and Products from, Treating Southern Wood for Pine Wood Modification of Properties. „For. Prod. J." 1969.
43. Pormale M. J., Kaszkina N. A., Surna J. A.: O stabilizacji razmierow driewiesiny radiacionno-chimiczeskim mietodom. W: „Modyfikacija driewiesiny". Zinatne, Riga 1967.
44. Proksch E.: Die Herstellung von Polymerholz aus Rotbuchenholz. „Holzforschung" 1969; 3.
45. Raff R. A., Herrick J. W., Adams M. F.: Polymerization of Styrene and Styrene-Divinylbenzene in Wood. „For. Prod. J." 1965; 7.
46. Ramalingam K. V., Werezak G. M., Hodgins J. W.: Radiation-Induced Graft Polymerization of Styrene in Wood. „J. Polymer Sci." 1963; 6.
47. Renner H. J.: Herstellung von Holzkunstoff Parkett. „Parkett" 1968; 4.
48. Siau J. F., Meyer J. A.: Comparison of the properties of heat and radiation cured wood-polymer combinations. „For. Prod. J." 1966; 8.
49. Young R. A., Meyer J. A.: Hardwood and Softwood Impregnations with Vinyl Monomers. „For. Prod. J." 1968; 4.
50. Wichrow W. E.: Tiermo-chimiczeskaja modyfikacija driewiesiny sinteticzeskimi smołami. Tezy dokładow Wsiesojuznoj Konfierenciji po Sowriemiennym probliemom driewiesinowiedienija. Mińsk 1971.

Мацей Лавничак

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ, ВИДА И КОНЦЕНТРАЦИИ ИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРИЗИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ПИХТЫ

Краткое содержание

Проведенные исследования были посредственно устремлены на определение дальнейших рекомендаций по разработке оптимальных параметров процесса производства полимеризированной древесины путем тепловой обработки. В исследованиях использовали стирол, в качестве инициатора радикальной полимеризации препараты Перкадокс-16 и Пианофор-АН, а также четыре вида параметров тепловой обработки в минеральном масле Термол 190. На основе оценки качества полимеризированной древесины установлено, что наиболее полезным является одновременное применение двух инициаторов полимеризации с различной температурой полураспада, а также термическая обработка при начальной температуре 65°C, а затем при температуре 85°C. Применение начальной температуры 85°C, которую считают необходимой для инициирования полимеризации стирола, является вредным потому что происходит тогда устранение мономера стирола, а также ухудшение свойств полимеризированной древесины. Температуру обогревательного агента следует повысить до 85°C после пика экзотермической реакции процесса полимеризации стирола.

Maciej Ławniczak

EFFECT OF THERMAL TREATMENT CONDITIONS AND THE KIND AND CONCENTRATION OF POLYMERIZATION INITIATORS ON SOME PROPERTIES OF MODIFIED FOR WOOD

Summary

Investigations carried out were aimed directly at the establishment of new guidelines in the development of optimal parameters of wood-polymer composites production with the application of thermal treatment.

Styrene was used as a wood modifying agent while Perkadox 16 and Pianofor AN were applied as radical polymerization initiators. Polymerization process was carried out in mineral oil „termol 190" heating medium, using four kinds of thermal treatment parameters.

Assuming the quality of wood-plastic composite as a criterion of assessment, it was ascertained that the most advantageous method consisted in simultaneous application of both polymerization initiators characteristic by different temperatures of half-disintegration, and heat treatment at 65°C initial temperature followed by 85°C temperature. Using initially 85°C temperature is not recommended because of monomer losses and deterioration of composite's properties. Temperature of heating medium should be raised only after achieving exothermic reaction peak in the process of styrene polymerization.

Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego w styczniu 1975 r.