

эксплуатации только до 20—25 лет позволит исключить как минимум 3 капитальных ремонта оросителей градирен, а, следовательно, получить экономию денежных средств в сумме 20 000 руб. на одну градирию. Кроме того, по каждой градири в результате замены хвойных пород на малоценные лиственные и значительного продления срока службы деталей высвободится для нужд народного хозяйства 1800 м³ сортовых полиэфирных хвойных пород.

Литература

- [1] А. Т. Вакин, Д. В. Соколов., Н. Г. Прикот, Р. Ю. Тарханова, К. В. Малиновский, В. А. Соловьев, Н. Ф. Транина. Комплексная гниль древесины в градирих тепловых электростанций и меры борьбы с ней. Науч. тр. ЛТА, в. 110, Л., 1968. [2] Д. В. Соколов, Р. Ю. Тарханова. Некоторые новые данные о гниль древесине оросителей в градириях. Науч. тр. ЛТА, в. 10, Л., 1968. [3] В. Е. Вихров, Э. Э. Пауль. Модификация древесины синтетическими смолами. В сб.: «Вопросы лесного хозяйства, лесной и химической промышленности». Минск, 1967. [4] Э. Э. Пауль. Физико-механические свойства древесины, модифицированной фенолоспиртами. В сб.: Пластификация и модификация древесины. Рига, 1970.

Черног Ю. Ф.

ВЫБОР ИНИЦИАТОРА ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПОЛИЭФИРНЫМИ СМОЛАМИ.

Модификация древесины синтетическими смолами термокатализическим методом предъявляет ряд требований к используемому импрегненту и технологическому процессу.

Синтетические смолы должны иметь невысокую вязкость, обеспечивающую качественную пропитку древесины.

Как природный полимер, древесина подвержена термической деструкции. Проведенные исследования термической деструкции древесины и ее основных полисахаридных компонентов методами ЭПР, ИК-спектроскопии, ГЖХ и бумажной хроматографии [1] показали, что заметный термический распад полисахаридных компонентов древесины наблюдается при температуре выше 150°C (время воздействия максимальной температуры до 6 ч). Значит, во время процесса отверждения введенных в древесину ненасыщенных полиэфирных смол максимальная температура экзотермы реакции полимеризации не должна превышать

150°C. Время прохождения процесса с максимальной скоростью полимеризации, при котором температура экзотермы поднимается до максимума, незначительно, поэтому временным фактором можно пренебречь.

Процесс пропитки одной партии древесины в зависимости от размеров образцов может длиться от 10 до 24, а иногда и более часов. Поэтому жизнеспособность инициированной смолы должна обеспечивать процесс многократной пропитки древесины для полного использования смолы.

Длительность процесса полимеризации зависит от скорости реакции отверждения и влияет на прочность получаемого материала [2].

Поэтому при модификации древесины ненасыщенными полиэфирными смолами следует учитывать следующие факторы [4, 5]: 1) вязкость инициированной смолы; 2) жизнеспособность инициированной смолы; 3) время гелеобразования; 4) скорость отверждения; 5) время достижения максимальной скорости отверждения; 6) степень отверждения; 7) температуру полимеризации; 8) максимальную температуру экзотермы реакции полимеризации.

Жизнеспособностью инициированной смолы называют время от введения в отверждаемую смолу инициатора до момента достижения такой вязкости смолы, когда она становится непригодной для пропитки древесины. Под временем гелеобразования подразумевается продолжительность необратимого процесса превращения смолы в гель. Это время может косвенно характеризовать жизнеспособность инициированной смолы [6].

Большое значение при модификации древесины имеет скорость отверждения (скорость увеличения твердости смолы после образования геля), так как процесс отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы экзотермический и при высокой скорости отверждения может произойти сильный разогрев массы, в результате чего наступит деструкция как древесины, так и полимера.

После гелеобразования скорость отверждения быстро нарастает (максимальная скорость отверждения) достигает наибольшего значения при максимальной температуре экзотермического разогрева. Далее процесс протекает медленно.

При небольших значениях скорости отверждения и температуры экзотермического разогрева степень отверждения недостаточно высока.

Процесс отверждения ненасыщенных полиэфирных смол проводится в присутствии инициаторов перекисного типа. Под действием инициатора раскрываются двойные связи в полиэфире и мономере, в результате чего происходит их совместная сополимеризация с образованием трехмерной структуры [7].

В настоящее время отверждение ненасыщенных полиэфирных смол при изготовлении стеклопластиков проводится в присутствии системы инициатор+ускоритель [8]. Такая система обеспечивает отверждение смолы при комнатной температуре

и высокой скоростью гелеобразования и отверждения и с низкой жизнеспособностью инициированной смолы, что отвечает потребностям проведения технологического процесса производства стеклопластиков.

При модификации древесины такие технологические параметры непринемлемы. Так, время гелеобразования, характеризующее жизнеспособность системы, состоящей из ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1, 3% гидроперекиси изопропилбензола и 1% нафтената кобальта (ускоритель) при температуре полимеризации 60°C составляет 3 мин [9], а системы, используемой для горячего отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы при модификации древесины, — 150 мин (1% гидроперекиси изопропилбензола, температура полимеризации 70°C), т. е. в 50 раз больше. Поэтому в процессе производства древесины, модифицированной ненасыщенными полиэфирными смолами термokatалитическим методом возможно применение инициаторов перекисного типа только в чистом виде без ускорителей, так как смола, инициированная одной перекисью, имеет значительно более высокую жизнеспособность.

При выборе инициатора необходимо учитывать его рабочую технологическую характеристику, в которую входят содержание активного кислорода, период полураспада, энергия активации, критическая температура разложения, продукты термического распада и т. д.

Основными требованиями, предъявляемыми к инициаторам реакции отверждения при модификации древесины ненасыщенными полиэфирными смолами, являются следующие.

1. При комнатной температуре заметная реакция полимеризации в инициированной смоле должна практически отсутствовать, т. е. критическая температура разложения перекиси должна лежать в пределах не менее 40—50°C, что обеспечит достаточную жизнеспособность смолы.

2. Максимальная температура экзотермы реакции полимеризации не должна превышать 150—160°C.

3. Инициаторы должны быть растворимы в мономере.

4. Инициаторы должны вступать в реакции с мономером только с образованием активированного комплекса.

5. Необходимое относительное количество инициатора в инициированной смоле должно быть оптимальным (в пределах 0,1—2,0%).

Исходя из вышеизложенного, для изучения процесса термokatалитического отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1, введенной в древесину, были исследованы следующие инициаторы: перекись бензоила, гидроперекись изопропилбензола, трет-бутилпербензоат и перекись трет-бутила, технологическая характеристика которых представлена в табл. 1.

Относительную активность иницирующей системы можно оценить по максимальной температуре экзотермы реакции полимеризации t_{\max} , времени достижения этой температуры τ_{\max} , времени гелеобразования τ_r [9].

Технологические характеристики инициаторов, использованных при модификации древесины полиэфирными смолами термokatалитическим методом [8]

Инициатор	Критическая температура разложения, °C	Энергия активации ккал/моль	Период полураспада		Содержание активного кислорода, %
			температура °C	время, мин	
Перекись бензоила	70	30,0	65	32,5	6,5
			70	16,7	
			85	2,4	
			130	0,017	
Гидроперекись изопропилбензола	100	30,0	115	472	9,3
			130	113	
			145	29	
Перекись трет-бутила	100	35,1	100	218	10,94
			115	34	
			120	15,9	
			130	6,4	
			140	1,6	
Трет-бутилпербензоат	90	35,5	95	33,2	8,07
			100	18	
			105	8,9	
			115	3,1	
			130	0,55	

За величину τ_r принимаем время от начала опыта (20°C) до начала подъема температуры экзотермы реакции полимеризации. В качестве критерия скорости отверждения принимаем разность $\tau_{\max} - \tau_r$ (время отверждения).

Известно [10], что для гелеобразования полиэфирных смол в присутствии иницирующих систем при $t = \text{const}$ справедливо уравнение:

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{K_{ин} \cdot I \cdot A}{[X_o]} \quad (1)$$

где I — концентрация инициатора;

A — концентрация ускорителя;

$[X_o]$ — концентрация ингибитора;

$K_{ин}$ — константа скорости иницирования.

В случае отсутствия ускорителя формула (1) принимает вид:

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{K_{ин} \cdot I}{[X_o]} \quad (2)$$

Концентрация ингибитора (гидрохинона) составляет 0,02% от веса полиэфира.

Так как τ_r близко по величине индукционному периоду при сополимеризации ненасыщенного полиэфира, оно может служить критерием скорости иницирования [10].

$$v_{ин} = \frac{[X_o]}{\tau_r} \quad (3)$$

По экспериментальным данным зависимости максимальной температуры экзотермы реакции полимеризации введенной в древесину ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1, полученным по модифицированной методике SPI (навеска смолы в древесине составляла 7,5 г., в качестве термостатирующего устройства применялась полимеризационная камера с мощным воздушным обдувом, позволявшим иметь во всем объеме камеры постоянную заданную температуру), и с помощью графо-аналитических методов были вычислены зависимости времени гелеобразования $t_{г}$, максимального времени τ_{max} , времени отверждения $\tau_{отв}$, константы скорости иницирования $K_{ин}$, скорости иницирования $v_{ин}$, скорости гелеобразования $v_{г}$.

Данные кинетики отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1 при модификации древесины приведены на рис. 1, 2, 3.

При использовании перекиси бензоила и гидроперекиси изопропилбензола в качестве инициаторов термokatалитического процесса отверждения древесины, модифицированной ненасыщенной полиэфирной смолой ПН-1, максимальные температуры экзотермы реакции полимеризации при температурах полимеризации в пределах 70—100°C и содержании инициатора в смоле

Таблица 2

Технологические параметры режима отверждения лабораторных образцов древесины, модифицированной ненасыщенной полиэфирной смолой ПН-1 различными инициаторами

Инициатор	Содержание инициатора в смоле, %	Температура полимеризации, °C
Перекись бензоила	0,2—1,0	70—120
Гидроперекись изопропилбензола	0,2—1,0	70—100
Трет-бутилпербензоат	0,2—1,0	85
Перекись трет-бутила	0,2	100—120

от 0,2 до 1% не превышают допустимых. При температуре полимеризации 120°C и содержании в смоле 1% гидроперекиси изопропилбензола максимальная температура реакции превышает допустимую ($>160^{\circ}\text{C}$). Для перекисей трет-бутила и трет-бутилпербензоата можно рекомендовать лишь температуру полимеризации не выше 85—120°C с содержанием инициатора в смоле не более 0,2%.

Зависимости скорости иницирования реакции сополимеризации ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1, введенной в древесину, выбранными перекисями от температуры полимеризации и процентного содержания инициатора представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1 и 2 с увеличением процентного содержания инициатора в смоле и повышением температуры полимеризации скорость иницирования реакции сополимеризации

увеличивается. Следует отметить, что уменьшение скорости иницирования при применении 1% перекиси бензоила при температуре полимеризации 100°C можно объяснить тем, что при этой температуре еще до ее достижения происходит интенсивное ра-

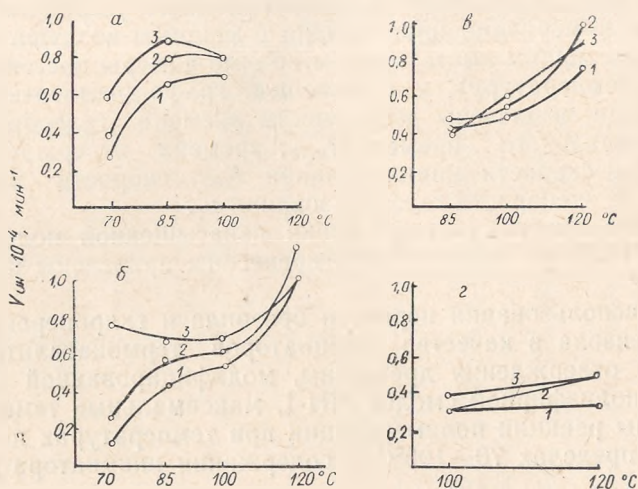


Рис. 1. Зависимость скорости иницирования процесса полимеризации ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1 при модификации древесины от температуры полимеризации при различном содержании инициатора в смоле.

а — перекись бензоила; б — гидроперекись изопропилбензола; в — трет-бутилпербензоил; г — перекись трет-бутила; 1, 2 и 3 — соответственно 0,2; 0,5 и 1% инициатора.

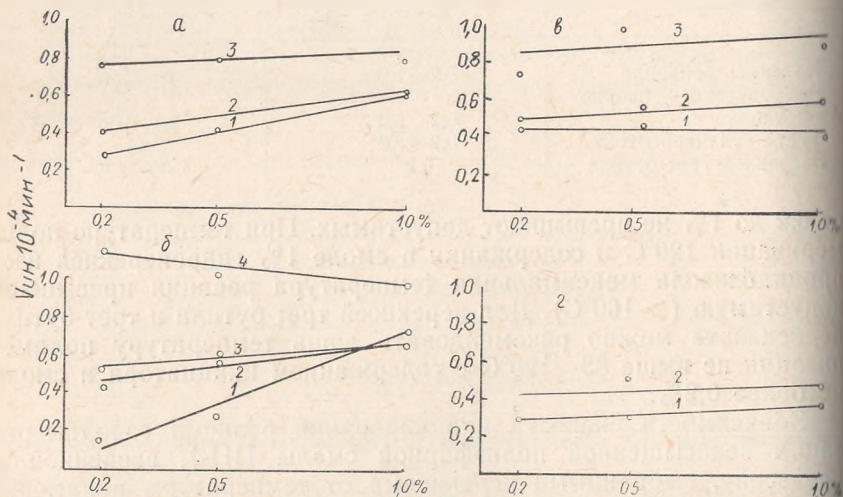


Рис. 2. Зависимость скорости иницирования процесса полимеризации ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1 при модификации древесины от содержания инициатора в смоле при различных температурах полимеризации.

а — перекись бензоила; б — гидроперекись изопропилбензола; в — трет-бутилпербензоил; г — перекись трет-бутила. 1, 2, 3, 4 — соответственно 70, 85, 100 и 120°C.

ложение перекиси бензоила на свободные радикалы с большой скоростью инициирования, и к моменту достижения температуры полимеризации 100°C значительная часть инициатора уже разложилась. Аналогичные результаты дает и 1% перекиси трет-бутила при температуре 120°C, и 1% трет-бутилпербензоата при температуре 100°C (см. рис. 1).

Эта же закономерность прослеживается и на рис. 2, показывающем зависимость скорости инициирования от содержания инициатора при различных температурах полимеризации.

На рис. 3 представлена зависимость скорости гелеобразования $\frac{1}{\tau_g}$ при сополимеризации ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1, введенной в древесину, от процентного содержания инициатора в смоле при различной температуре полимеризации. Эта зависимость имеет хорошо выраженный линейный характер.

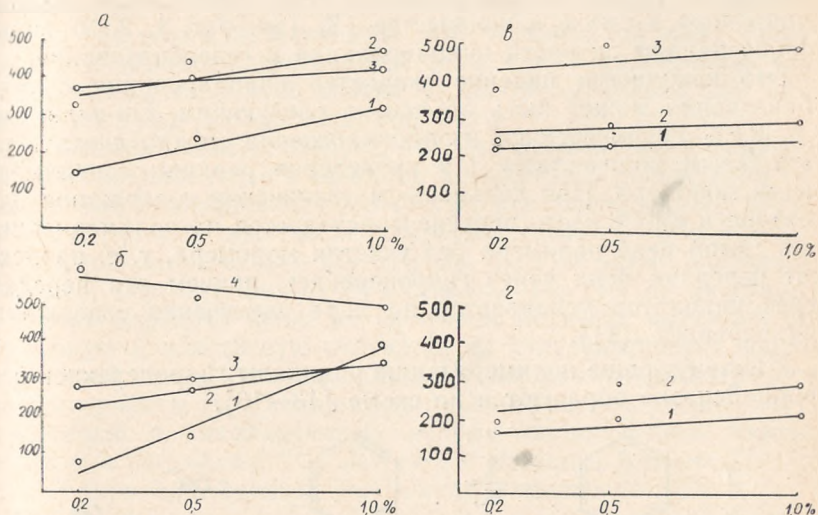


Рис. 3. Зависимость скорости гелеобразования ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1, введенной в древесину, от содержания инициатора в смоле при различных температурах полимеризации.

а — перекись бензоила; б — гидроперекись изопропилбензола; в — трет-бутилпербензоат; г — перекись трет-бутила. 1, 2, 3, 4 — соответственно 70, 85, 100 и 120°C.

Обращает на себя внимание особое поведение гидроперекиси изопропилбензола в процессе отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1 в древесине.

Взаимодействие свободных радикалов, полученных при термическом разложении инициатора в процессе отверждения ненасыщенных полиэфирных смол можно представить следующим образом.

Свободный радикал инициатора, подходя к молекуле мономера, инициирует его с образованием инициированного гомополимера. Такой инициированный гомополимер, состоя-

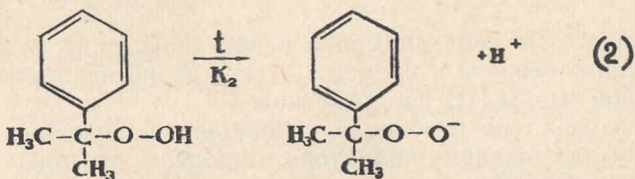
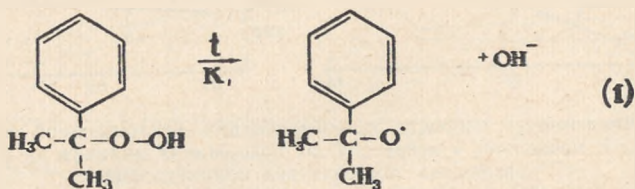
щий из 2—5 молекул мономера, подходя к ненасыщенной двойной связи полиэфира, раскрывает ее и вступает в реакцию сополимеризации с образованием трехмерной сетчатой структуры. В этом случае радикалы инициатора присутствуют только в цепи гомополимера, образующего шивку между цепями полимера полиэфира.

В случае применения гидроперекиси изопропилбензола в качестве инициатора отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1 при модификации древесины было замечено аномальное протекание процесса.

Так, для всех инициаторов с увеличением температуры полимеризации и процентного содержания инициатора в смоле все кинетические константы процесса отверждения в той или иной степени увеличиваются. Эта же закономерность прослеживается и для гидроперекиси изопропилбензола, но уже в узком диапазоне процентного содержания инициатора в смоле. Так, в диапазоне температур полимеризации 70—100°C и содержании инициатора в смоле в количестве 1% (см. рис. 1, 2, 3) значительно падают скорости инициирования и гелеобразования.

Это кажущееся падение скоростей инициирования и гелеобразования может быть объяснено следующим. По-видимому, 0,2—0,5% гидроперекиси изопропилбензола можно считать оптимальным количеством для проведения реакции сополимеризации мономера. При дальнейшем увеличении содержания инициатора в смоле часть перекиси расходуется на полимеризацию уже самой цепи полимера без участия мономера, т. е. происходит передача цепи через гидроперекись, причем эта передача через инициатор усиливается по мере увеличения содержания гидроперекиси [11].

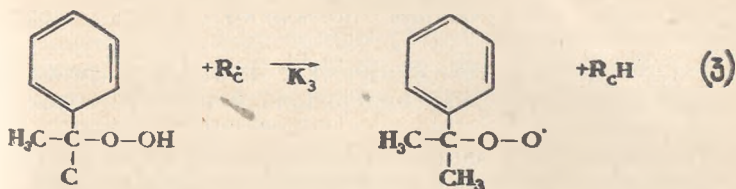
Иницирующие полимеризацию радикалы гидроперекиси изопропилбензола образуются по схеме [13—16].



причем, вследствие избытка гидроперекиси между реакциями (1) и (2) устанавливается равновесие [12].

Описываемое аномальное действие гидроперекиси изопропилбензола может быть объяснено, если наряду с распадом гид-

гидроперекиси изопропилбензола по реакциям (1) и (2) и независимо от него будет происходить передача цепи через гидроперекись:



в простейшем случае приводящая к кажущемуся замедлению полимеризации вследствие уменьшения молекулярного веса полимера [12].

Вместе с тем, поскольку пероксирадикалы ROO^{\cdot} сравнительно малоактивны в реакции инициирования [11], можно предположить, что обрыв реакционной цепи в известной мере сопровождается обрывом кинетической цепи, т. е. гидроперекись изопропилбензола действует в этих условиях не только как инициатор, но и как слабый ингибитор [12].

Из вышесказанного следует, что при применении гидроперекиси изопропилбензола в качестве инициатора отверждения ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1 при модификации древесины получается низкомолекулярный полимер, обладающий увеличенной твердостью и хрупкостью. В то же время, применяя, например, перекись бензоила, радикалы которой не участвуют в реакции передачи цепи, мы получаем полимер, имеющий более гибкую и пластичную структуру за счет увеличения длины полимерной цепи. Эти соображения хорошо подтверждаются данными работы [9]. Так, твердость по Бринеллю смолы ПН-1, содержащей в иницирующей системе гидроперекись изопропилбензола составляет $11,4 \text{ кгс/мм}^2$, а перекись бензоила — $1,5 \text{ кгс/мм}^2$ (при однозначных режимах полимеризации).

Таким образом, при выборе инициатора для проведения процесса отверждения ненасыщенных полиэфирных смол при модификации древесины следует обращать внимание на природу инициатора.

Так, при необходимости получения максимальной твердости материала можно использовать гидроперекись изопропилбензола, но такой материал будет обладать повышенной хрупкостью. Если изделие работает на ударные нагрузки, т. е. к пластичности предъявляются повышенные требования, следует применять в качестве инициатора перекись бензоила.

По исследованным органическим перекисям для процесса модификации древесины ненасыщенной полиэфирной смолой ПН-1 можно рекомендовать определенные технологические параметры режима отверждения (табл. 2).

Следует отметить, что данные режимы рекомендованы для лабораторных образцов $20 \times 20 \times 30 \text{ мм}$, используемых для опре-

деления предела прочности при сжатии вдоль волокон (ГОСТ 11492—65).

Для промышленных изделий эти режимы необходимо уточнять в каждом конкретном случае.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Рекомендованы технологические параметры режима отверждения древесины, модифицированной ненасыщенной полиэфирной смолой.

2. Даны критерии подбора инициатора для термokatалитического процесса отверждения древесины, модифицированной ненасыщенными полиэфирными смолами.

3. Найдено аномальное протекание реакции при использовании в качестве инициатора гидроперекиси изопропилбензола.

4. Возможно применение перекиси бензоила и гидроперекиси изопропилбензола в качестве инициаторов реакции полимеризации ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1 при модификации древесины с точки зрения прочности и твердости модифицированной древесины.

Кроме того, даны следующие рекомендации:

1. При комнатной температуре заметная реакция полимеризации в иницированной смоле должна отсутствовать.

2. Максимальная температура экзотермы реакции полимеризации не должна превышать 150—160°C.

3. Критическая температура разложения инициатора должна лежать в пределах 50—120°C.

Литература

- [1] Ю. И. Холькин, Л. П. Степовая, М. Д. Мочалина и др. Сб.: Химия древесины, в. 8, Рига, 1971. [2] *Plastics*, 1956, 21, 229, с. 78. [3] «Химия и технология полимеров», 1966, № 8, с. 78. [4] «Пластические массы», 1965, № 4, с. 18. [5] А. А. Прохорова. Новые катализаторы и инициаторы процесса отверждения полимеров. Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. НИИТЭХИМ, в. 1, 3, М., 1971. [6] А. Ф. Николаев. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., 1966. [7] *Mod. Plast. Encyclopedia*, 1968, 45, 14A, 424. [8] Б. А. Киселев. Стеклопластик. М., 1961. [9] Г. М. Авдеева, П. З. Ли, Л. Н. Седов. «Пластические массы», 1967, № 8. [10] Л. Н. Седов. «Пластические массы», 1966, № 12. [11] Ч. Уоллинг. Свободные радикалы в растворе. М., 1960. [12] М. З. Гиршович. «Пластические массы», 1967, № 8. [13] Е. И. Тинякова, Т. Г. Журавлева. *ЖОХ*, 1959, № 29. [14] Е. И. Тинякова, Б. А. Долгопоск, М. Б. Рабинович. ИАН СССР, сер. хим. наук, в. 6. 1957. [15] М. М. Могилевич, М. И. Архипов. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 3. [16] M. E. Muller. *L. Polymer Sci*, 1962, 58, N 166.