

септиков и антипиренов, дает возможность заменить метилметакрилат на более дешевый винилацетат, получить более устойчивую и равномерную окраску древеснополимерного материала.

УДК 674.048 + 541.15

Ю.М.Ванинская, В.С.Кучук, Н.Н.Бажанова,
Г.А.Жалейко

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ С ДОБАВКАМИ КРАСИТЕЛЕЙ И АНТИПИРЕНОВ

Целенаправленная модификация свойств древесины, достигаемая радиационно-химическим воздействием, общепризнана перспективным направлением разработки процессов получения новых материалов.

Свойства полученного материала и процессов его окраски следует изучать с помощью методов, основанных на спектроскопии [1], микроскопического анализа, все шире применяющимся в прикладном древесиноведении, а также определением физико-механических показателей.

При радиационной модификации древесины с целью ее окраски наиболее перспективными являются метилметакрилат, стирол и другие соединения винилового типа, позволяющие осуществить прививку их полимеров к высокомолекулярным компонентам древесины [2].

Процесс крашения полимерных материалов, если его рассматривать с физико-химической точки зрения, представляет собой неразрывное единство 3-х стадий: диффузии красителя в растворе, сорбции активной поверхностью полимерного и древесного материала, активной диффузии красящего вещества в структуре древесно-полимерного материала. В случае окраски древесины в процессе ее радиационно-химической модификации к этим стадиям еще добавляются процессы образования прочных химических связей красителя с полимером и компонентами древесины. Эффективность процесса крашения зависит от каждой из этих стадий [3, 4], но наиболее лимитирующей считают третью стадию. Аналитическое решение задач окраски древесины сложно: свойства красящего вещества в одной позиции не являются критерием для определения его поведения в другой. Более рациональным в этом отношении было бы

использование обобщенных и, следовательно, наиболее универсальных расчетов, имеющихся в теории крашения древесины, которые учитывали бы специфику каждого примененного красителя и условий модификации. Но чтобы осуществить такие расчеты, необходимо предварительно располагать данными по всем свойствам натуральной и модифицированной древесины.

На рис. 1 показаны кинетические изменения оптической плотности красящей смеси в процессе пропитки древесины. Из пропиточного раствора в различные промежутки времени отбирались пробы и измерялись их спектры поглощения. Для исключения влияния на спектр растворимых компонентов древесины параллельно изучалась аналогичная модель без красителей в растворе. Зная оптическую плотность модельной смеси, можно было зарегистрировать выход экстрагированных из древесины веществ и учесть их влияние на спектр поглощения пропиточной смеси.

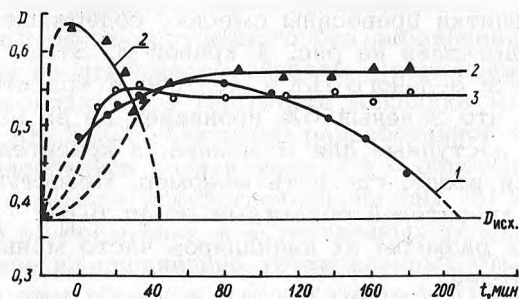


Рис. 1. Оптическая плотность красящей смеси в процессе пропитки древесины: 1 — коричневый краситель; 2 — красный краситель; 3 — зеленый краситель.

Выяснилось, что концентрация красителя в пропиточной смеси со временем пропитки в ней древесины увеличивается. Это объясняется более высокой скоростью проникновения мономера (в нашем случае метилметакрилата) или существованием в древесине участков, более доступных для мономера и растворителя, чем для красителей. Куполообразность кривой 1 (рис. 1) обусловлена увеличением концентрации коричневого красителя в пропиточной смеси в результате его более медленного проникновения в древесину по сравнению с мономером и растворителем.

В процессе диффузии происходит выравнивание концентрации красителя в древесине и в оставшейся пропиточной смеси. Купол первой части кинетической кривой 2 (рис. 1) обусловлен также различием в скоростях проникновения красного красителя и мономера. Вторая часть этой кривой говорит о наличии в древесине участков, не доступных для этого красителя. Долю этих областей (φ) можно вычислить, используя параметры кинетической кривой, по выведенной на основании закона Ламберта-Бера формуле

$$\varphi = \frac{1}{a} \left(1 - \frac{D_0}{D} \right),$$

где D_0 - оптическая плотность пропиточной смеси после насыщения процесса пропитки; a - доля смеси, вошедшей в древесину.

Процесс пропитки древесины смесью, содержащей зеленый краситель, представлен на рис. 1 кривой 3. Этот краситель состоит из смеси зеленого 6Ж и желтого К красителей. Из графика видно, что зеленый 6Ж проникает не во все элементы древесины, доступные для мономера, а краситель желтый К фиксируется везде, где есть мономер. Недоступными для проникновения красителей областями могут быть клеточные стенки, так как размеры их капилляров часто меньше размеров молекул красителей.

В работе приведена лишь небольшая часть полученных сведений о процессе глубокой окраски древесины. Метод исследования отличается высокой информативностью, может быть применен для изучения структуры и кинетики пропитки других пористых материалов, а также смесей, содержащих иные добавки - антисептики, антипирены и другие компоненты направленного действия.

При введении в мономер красителей можно получать ДПМ, покрашенный по всему объему. В этом случае очень важно знать расположение в анатомических элементах древесины не только мономера (полимера), но и красителя.

Микроскопические исследования показали, что небольшое количество красного красителя обнаруживается в паренхимных клетках. Клеточные стенки древесины в этом случае пропитаны неокрашенным полимером.

В случае пропитки березовой древесины мономерами с ко-ричневым красителем последний равномерно проникает во всю

древесину, откладываясь в полостях клеток и клеточных оболочках. Особенно много красителя скапливается в паренхимных клетках и преимущественно в сердцевинных лучах.

Наши наблюдения показали, что окрашенный полимер в основном располагается во вторичной оболочке клеточной стенки.

С помощью микроскопического анализа древесины, пропитанной метилметакрилатом с зеленым красителем, установлено, что он также локализуется в полостях клеток и их стенках, но окраска анатомических элементов происходит иначе. Полости паренхимных и прозенхимных клеток окрашены интенсивным зеленым цветом, а клеточные стенки — желтоватым. Ясно, что в этом случае клеточная стенка древесины поглощает из смеси только желтый К краситель, имеющий меньший молекулярный вес, оставляя в полостях клеток зеленый с более громоздкой структурой. Эти данные хорошо согласуются с результатами спектрофотометрического анализа.

Прочностные характеристики декоративного ДПМ практически не отличаются от полученного без добавления красителя. Исследования на атмосферостойкость радиационно-окрашенной древесины проводились в Институте механики металлополимерных систем АН БССР. Согласно разработанной там методике, образцы подвергались воздействию УФ — облучения и перепаду температур в камере искусственной погоды ИП — 1 — 3 в течение 1100 ч. Испытания в естественных условиях проводились на крыше на специально установленных стендах. При визуальном осмотре образцов внешних изменений в цвете за время опыта не произошло. Данные веса и размеров (площадь поперечного сечения), твердость по Бринелю и сжатие вдоль волокон у испытуемых образцов практически не отличались от контрольных.

Поскольку древесно-полимерные материалы находят применение в строительной промышленности, очень существенным является придание им огнезащитных свойств. С этой целью в модифицирующий состав вводились антипиреновые добавки, ингибирующие радикальные реакции и уменьшающие содержание горючих газов в продуктах термической деструкции [4, 5]. Древесина пропитывалась смесью метилметакрилата, акриловой кислоты (основной антипирен), являющейся простейшей ненасыщенной карбоновой кислотой, способной к реакциям сополимеризации и легко полимеризующейся, и водного раствора мочевины (H_2NCONH_2), увеличивающего эффект самозатухания и служащего дополнительным антипиреном. Метилметакрилат вводится в состав для улучшения физико-механических свойств

полученного материала (предел прочности при статическом изгибе и сжатии вдоль волокон соответственно 1934 кгс/см^2 и 1100 кгс/см^2) и его удешевления. Модифицированная древесина, полученная на основе только акриловой кислоты, обладает низкой водо-влажностойкостью. При испытаниях согласно ГОСТ 16360-70 методами "огневая труба" и "керамическая труба" самостоятельного горения материала не наблюдалось, самая большая продолжительность тления 45 с, потеря веса образцов - 4,4%, что соответствует группе трудно сгораемых материалов.

Таким образом, исследование химизма процесса, проводимое попутно с изучением физико-механических свойств, дает ценные сведения о ДПМ, появляется возможность разработки количественной стороны процесса, увеличения практического значения результатов различных типов испытаний, определения последующих этапов теоретической и экспериментальной работ в рассматриваемой области. Все это позволит прогнозировать свойства нового материала и условия его эксплуатации.

Литература

1. Методические особенности исследования свойств радиационно-модифицированной древесины/ Ю.М.Ванинская, В.И. Крот, Д.Ю. Ландо, В.С.Кучук. - Изв. АН БССР, 1976, № 2.
2. Саундерс Д.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. - М., 1968.
3. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. - Л., 1957, т.2.
4. Демидов П.Г. Основы горения веществ. - М., 1951.
5. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. - М.-Л., 1967.

УДК 674.048

Ф.М.Олехнович, С.Ю.Казанская, Ю.В.Вихров

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ

Длительные производственные испытания древесины березы, модифицированной низкомолекулярным полиэтиленом (ПЭНМ), в узлах трения деревообрабатывающего оборудования позволяют утверждать, что долговечность указанных узлов можно увеличить в несколько раз, применяя модифицированную древесину взамен металлических антифрикционных материалов.