

Выводы

Установлено увеличение скорости реакции галоидангидридов с аминами при увеличении содержания воды в водно-органических средах. Это в ряде случаев может быть причиной образования высокомолекулярных полимеров.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол
Донецкое отделение Института физиче-
ской химии АН УССР

Поступила в редакцию
11 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, изд-во «Химия», 1966.
2. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 1899, 1965.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Фрунзе, А. С. Лебедева, В. В. Курашев, Высокомолек. соед., 3, 371, 1961.
4. Л. Б. Соколов, С. С. Медведь, Н. В. Новожилова, Т. В. Кудим, В. Д. Герасимов, Д. Ф. Соколова, Г. А. Кузнецова, Высокомолек. соед., A11, 1121, 1969.
5. Л. М. Литвиненко, Г. В. Семенюк, И. М. Олейник, Докл. АН СССР, 176, 1107, 1967.
6. Л. М. Литвиненко, В. А. Савелова, Реакционная способность органических соединений, 5, 838, 862, 1968.
7. С. А. Закоцников, Г. М. Зубарева, Г. М. Золотарева, Высокомолек. соед., B9, 837, 1967.
8. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, Н. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., 5, 222, 1963.
9. Л. М. Литвиненко, В. А. Савелова, Ж. органич. химии, 36, 1524, 1966; Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Ж. органич. химии, 33, 1059, 1963.
10. Л. Б. Соколов, В. И. Логунова, Д. Ф. Соколова, Докл. АН СССР, 189, 347, 1969.

УДК 541.64:542.952/954:674.03

ПРИВИВКА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА К ДРЕВЕСИНЕ

Н. Д. Прищепа, Г. В. Ширяева, В. Л. Карпов

Древесно-пластмассовые материалы (ДПМ), получаемые путем пропитки древесины мономерами или олигомерами с последующим отверждением под действием ионизирующего излучения, сочетают в себе свойства исходной древесины и полимерного материала [1, 2].

Одним из основных требований, предъявляемых к изделиям из древесины, является стабильность форм и размеров во влажной среде.

Для улучшения этой характеристики древесины до сих пор использовали различные методы: сшивка с формальдегидом, тепловая обработка, пропитка термореактивными фенольными смолами [3].

В случае радиационно-химической модификации древесины также можно повысить ее формостабильность. Некоторые авторы [4, 5] связывают это свойство ДПМ с привесом полимера: с увеличением привеса формостабильность улучшается. В случае абсорбции воды образцами сосновой, модифицированной с помощью смеси стирол—метanol — вода, количество поглощенной влаги было значительно меньше, чем для исходной древесины [6].

Ранее нами было исследовано влияние агентов набухания на привес и прививку полимера [7]. В данной работе изучали влияние привеса

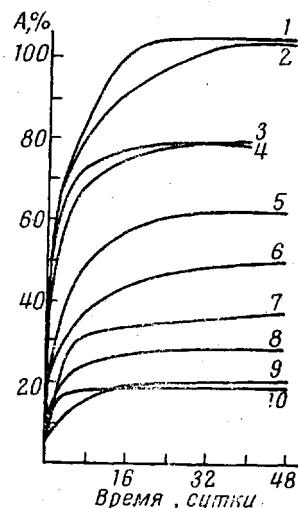
полимера (полиметилметакрилата) и степени его прививки к компонентам древесины на водопоглощение и формостабильность древесины березы.

Оба показателя (привес и степень прививки) варьировали с помощью применения для пропитки смесей различных концентраций, состоящих из этилового спирта и метилметакрилата (ММА). Высушенные при 105° до постоянного веса образцы березы ($10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$) вакуумировали в течение 30 мин., после чего образцы заливали смесью метилметакрилат — этиловый спирт, и затем сосуд заполняли аргоном, доводя давление до атмосферного. После пропитки смесь выливали из сосуда в токе аргона, образцы облучали дозой 2 Мрад при мощности дозы 100 рад/сек. Пропитанные и облученные образцы затем доводили до постоянного веса при 105°.

Высушенные и измеренные образцы помещали в воду и через определенные промежутки времени взвешивали. Эту операцию повторяли до тех пор, пока вес образцов не становился постоянным; затем измеряли размеры предельно набухших образцов.

Рис. 1. Водопоглощение образцов древесины с различным привесом полиметилметакрилата:

1 — контрольный; 2 — 90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 10\%$ MMA; 3 — 70% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 30\%$ MMA; 4 — 80% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 20\%$ MMA; 5 — 60% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 40\%$ MMA; 6 — 50% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 50\%$ MMA; 7 — 40% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 60\%$ MMA; 8 — 30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 70\%$ MMA; 9 — 10% MMA; 10 — 10% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 90\%$ MMA; A — содержание воды в образцах



Для определения степени прививки использовали экстракцию толуолом в аппаратах Сокслетта мелко расщепленных образцов. После удаления гомополимера и высушивания до постоянного веса рассчитывали привес привитого полимера (степень прививки). За показатель стабильности размеров ДПМ принимали коэффициент формостабильности ($K\Phi$), определяемый из уравнения

$$K\Phi = \frac{S_c - S_p}{S_c} \cdot 100 [\%], \quad (1)$$

где S_c и S_p — объемное набухание в воде исходной и модифицированной древесины соответственно

$$S_{c,p} = \frac{V_{\text{п.н.}} - V_{\text{д.н.}}}{V_{\text{д.н.}}}, \quad (2)$$

где $V_{\text{п.н.}}$ и $V_{\text{д.н.}}$ — объем образца после и до набухания соответственно.

Увеличение привеса полимера в проведенных нами опытах приводит к уменьшению предельного водопоглощения: с возрастанием привеса от 0 до 90% предельное водопоглощение уменьшается приблизительно на такую же величину, причем чем больше привес полимера, тем раньше достигается предельное содержание воды в образце (рис. 1, таблица). Во всех случаях максимальное количество поглощенной воды у образцов модифицированной древесины меньше, чем у исходной.

Влияние привеса полиметилметакрилата и степени его прививки на формостабильность ДПМ

Содержание метилметакрилата в пропитывающем спиртовом растворе, об. %	Привес, %	Степень прививки, %	КФ, %	Содержание метилметакрилата в пропитывающем спиртовом растворе, об. %	Привес, %	Степень прививки, %	КФ, %
100	82	4	0	40	52	28	60
90	90	46	60	30	47	33	56
70	91	52	53	20	36	19	57
60	83	53	70	10	18	15	7
50	60	39	54				

Максимальное количество поглощенной воды складывается из предельного количества связанный влаги (предел гигроскопичности; в случае модифицированной древесины он всегда меньше 30%) и гораздо большего количества свободной влаги.

Вполне очевидно, что это количество свободной влаги зависит от объема полостей в древесине, поэтому чем больше общий привес полимера у образца, тем меньшее количество влаги он может поглотить.

В то же время, решающим фактором, влияющим на формостабильность модифицированной древесины, является степень прививки полимера. Действительно, из данных, приведенных в таблице, видно, что заметное улучшение формостабильности наблюдается лишь в тех случаях, когда образуется в более или менее значительных количествах привитый полимер. Присутствие же в исходной древесине даже 80% полимера не приводит к улучшению ее формостабильности, если все это количество состоит только из гомополимера.

Такого рода зависимость КФ от привеса и прививки полимера можно, вероятно, объяснить следующим образом. При проникновении воды в стенки клеток и присоединении ее к активным гидроксильным группам целлюлозы и лигнина происходит увеличение объема образца на величину, почти равную объему поглощенной воды. Очевидно, что за счет внедренного в клеточную стенку неэкстрагируемого («привитого») полимера способность оболочек поглощать воду и разбухать будет снижаться. Внешне привести к изменению размеров древесины не может.

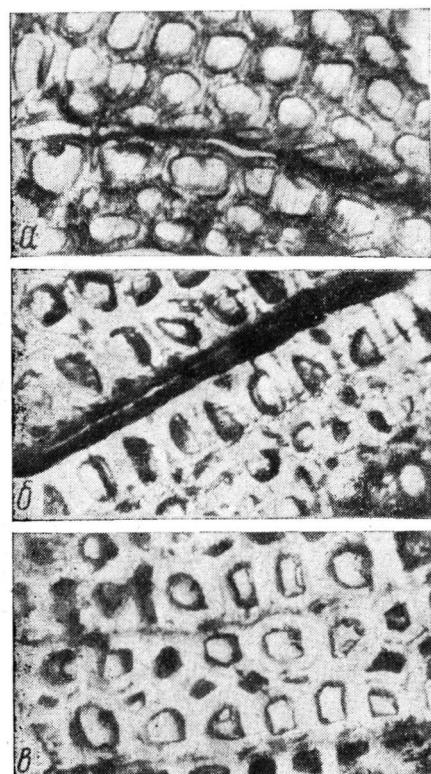


Рис. 2. Микрофотографии поперечных срезов образцов березовой древесины с коэффициентом формостабильности 39 (a), 79, (b) и 98% (c) ($\times 200$)

дрение же воды в макрокапилляры привести к изменению размеров древесины не может.

Нужно отметить, что количество привитого полимера является главным, но не единственным фактором, влияющим на стабильность размеров ДПМ при водопоглощении. Полимер, не находящийся внутри клеточной стенки, а привитый к ней непосредственно из полостей клеток и макро-

капилляров, практически на стабильность форм образцов не влияет. Это было показано с помощью микроскопического исследования трех образцов с одинаковым количеством привитого полимера (55—59%) и различным значением коэффициента формостабильности — 39, 79 и 98%. Промеры толщины оболочек клеток проводили на поперечных срезах, полученных с использованием микротома. Срезы делали из середины образца. Измерения проводили с помощью светового микроскопа и прибора ФМН-2 (для получения изображения среза на бумагу и при увеличении в 800 раз). Оказалось, что толщина стенки клетки у образца с небольшим КФ (39%) наименьшая (рис. 2, а). Толщина оболочки второго образца с КФ=79% больше толщины оболочки первого образца на 0,375—1,370 мк (рис. 2, б), третьего образца — на 3,750—4,700 мк (при 95%-ном доверительном интервале выборок) (рис. 2, в).

Таким образом, хотя согласно данным экстракции количество привитого полимера во всех образцах одинаково, формостабильность образцов определяется не этой величиной в целом, а только количеством внедренного в клеточную стенку и привитого к различным компонентам древесины полимера. Природа зависимости распределения привитого полимера между различными структурными элементами древесины от условий проведения реакции в настоящее время исследуется.

Выводы

1. Количество воды, поглощенной древесно-пластмассовым материалом (ДПМ) тем меньше, чем больше привес полимера.
2. Формостабильность ДПМ от привеса полимера не зависит, а определяется наличием привитого полимера.
3. Формостабильность ДПМ тем лучше, чем больше привитого полимера находится в стенках клеток древесины.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. F. G ü t l b a u e r, E. P r o k s c h, H. B i l d s t e i n, Österr. Chem.-Ztg., 1966, No 10, 349.
2. S. V a r g a, M. K o š i k, Jaderna energie, 13, 62, 1967.
3. J. A. K e n t, A. W i n s t o n, W. R. B o y l e, Division of Technical Information US — AEC, Rep. ORO — 612, 1963.
4. D. S. B a l l a n t i n e, Isotopes and Radiation Technology, 1, 189, 1963/1964.
5. М. Я. Пормале, Н. А. Кацкина, Я. А. Сурина, Сб. Модификация древесины, Рига, 1967, стр. 217.
6. K. V. R a m a l i n g a m, G. N. W e r e z a k, J. W. H o d g i n s, J. Polymer Sci., C2, 153, 1963.
7. Н. Д. П р и щ е п а, Г. В. Ш и р я е в а, В. Л. К а р п о в, Высокомолек. соед., Б11, 111, 1969.