

УДК 541.64:547.39:674.03

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФОСФОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ДРЕВЕСИНЕ

*B. T. Лебедев, С. И. Суминов, Г. В. Ширяева,
B. L. Карпов, B. Я. Новиков*

В последние годы проявляется повышенный интерес к древесно-пластмассовым материалам (ДПМ), полученным радиационно-химическим способом [1—3]. Радиационно-химическая модификация древесины позволяет повысить ее физико-механические характеристики, а в ряде случаев придать специфические свойства. Таким образом, появляется возможность замены дефицитных дорогостоящих твердолиственных пород древесины более распространенными и дешевыми, а также расширения сферы использования получаемого материала в различных отраслях народного хозяйства.

Усилия исследователей в указанной области направлены, с одной стороны, на поиски способов ускорения полимеризации мономеров в древесине и, с другой стороны,— на подбор композиций и составов, обеспечивающих придаче ДПМ требуемых свойств (например, биостойкость, понижение горючести и т. д.). В частности, установлено, что введение CCl_4 в стирол увеличивает скорость полимеризации последнего в древесине в 1,2—1,3 раза [1—3], а хлористый цинк уменьшает суммарную дозу радиации, необходимую для полимеризации метилметакрилата (ММА), в 1,5—2 раза [4]. Кроме многочисленных патентных данных по пропиточным рецептограм, обеспечивающим огнестойкость древесных материалов, для придания негорючести ДПМ были использованы некоторые непредельные фосфороганические соединения (ФОС), производимые в США в промышленном масштабе [5].

Авторы установили, что введение некоторых предельных ФОС вызывает определенное ускорение процесса радиационно-химической полимеризации винильных мономеров в древесине. Поэтому была поставлена задача кинетического изучения влияния ФОС различных классов на радиационную полимеризацию мономеров и одновременно их использования для получения ДПМ со специфическими свойствами. В данном сообщении использованы MMA и предельные эфиры кислоты фосфора, а именно, диалкилфосфиты $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, триалкилфосфиты $(\text{RO})_3\text{P}$, триалкилфосфаты $(\text{RO})_3\text{PO}$, где R — метил, этил, бутил, а также трифенилфосфит, трифенилфосфат и трикрезилфосфат. Это позволило оценить влияние как типа ФОС, так и характера алкильного заместителя и выбрать наиболее активные промоторы процесса полимеризации при радиационно-химической модификации древесины.

Методика эксперимента

Опыты проводили с образцами воздушно-сухой березы размерами $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}$ и относительной влажности 6—8%. Для пропитки использовали свежеприготовленные смеси MMA и эфиров фосфорных кислот (синтезированных и очищенных по литературным методикам) обычно в соотношении (по объему) 9 : 1. Для этого образцы

помещали в пропиточный контейнер, снабженный двумя вакуумными кранами, откачивали 10—15 мин. до остаточного давления 1—2 мм , заливали пропиточной смесью и выдерживали в течение 30 мин. Затем их переносили в стеклянные ампулы, содержащие на дне небольшое количество пропиточной смеси (для поддержания равновесной концентрации веществ), ампулы продували инертным газом 3—5 мин., запаивали и облучали при комнатной температуре γ -лучами (источник Co^{60} , интенсивность 23—25 $\text{рад}/\text{сек}$) до нужной суммарной поглощенной дозы (0,1—1,2 $M\text{рад}$). По окончании облучения образцы взвешивали, сушили до постоянного веса в вакууме (60° , 1 мм) и по данным привеса определяли конверсию Q мономера, %

$$Q = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100,$$

где m_0 — вес исходного образца древесины, m_1 — вес образца после пропитки и облучения, m_2 — то же после сушки [4]. Соответствующие данные приведены на рис. 1—3; каждая точка на кинетической кривой представляет среднее значение из трех измерений, если разброс не превышал $\pm 3\%$. При больших отклонениях от среднего значения опыт повторяли с тремя другими образцами. В каждой серии ставили контрольный опыт с чистым ММА.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Из полученных данных видно, что большинство испытанных ФОС при введении их в количестве 10% в той или иной степени ускоряют полимеризацию ММА в древесине, точнее, уменьшают минимальную поглощенную дозу, необходимую для практически полной (95—100%) конверсии

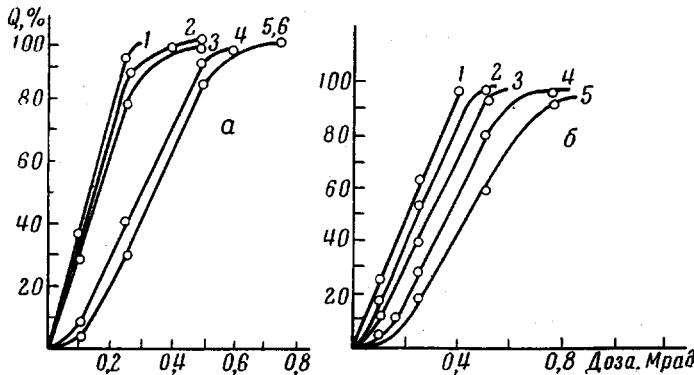


Рис. 1. Влияние добавок триалкилфосфатов $(\text{RO})_3\text{PO}$ (а) и триалкилфосфитов $(\text{RO})_3\text{P}$ (б):

а: 1 — трибутилфосфат, 2 — триэтилфосфат, 3 — триметилфосфат,
4 — трикрезилфосфат, 5 — трифенилфосфат, 6 — чистый ММА;
б: 1 — трибутилфосфит, 2 — триэтилфосфит, 3 — триметилфосфит,
4 — чистый ММА, 5 — трифенилфосфит

ММА. При этом прослеживается следующая закономерность*: возрастание эффективности добавок в ряду диалкилфосфиты < триалкилфосфиты < триалкилфосфаты и по мере повышения длины алкильной группы внутри отдельного класса (метил, этил, бутил). Так, если интегральная доза, требовавшаяся для гомополимеризации ММА в древесине, составляла в среднем 0,75 $M\text{рад}$, при добавке триметилфосфата она уменьшается до 0,45—0,5, триэтилфосфата — 0,4 $M\text{рад}$ (рис. 1, а); наиболее активный в наших опытах трибутилфосфат (ТБФ) вызывал ускорение полимеризации ММА в 2,5 раза. Введение в пропиточную смесь триметил-, триэтил- и трибутилфосфитов (рис. 1, б) приводило к ускорению процесса в 1,2, 1,5, 1,7 раза соответственно. Однако в классе диалкилфосфитов (рис. 2) только бу-

* Имеющиеся в литературе данные не позволяют в настоящее время выдвинуть определенный механизм для объяснения наблюдавшихся явлений, для этого требуются дополнительные исследования.

Таблица 1

Результаты изучения горючести березы, модифицированный смесями
ММА — ТБФ

Смесь	Вес ДПМ, г	Привес по- лимера, %	Время вы- держки пластины, сек.	Время само- стоятельного горе- ния, сек.	Время гле- ния, сек.	Вес после горения, г	Потеря веса, г	Примечания
Контроль	10,8	—	120	60	240	0,8	92,6	Остается зола и мелкие угольки
9 : 1	8,5	—	120	35	180	0,5	94,1	Остаются растрескавшиеся угли
	17,7	63,2	120	280	0	4,4	75,2 *	
	17,6	69,3	120	270	0	5,9	66,5	
4 : 1	16,1	62,6	120	235	0	6,6	59 *	Образцы обугливались
7 : 3	17,9	67,0	120	9—12	0	14,1	21 *	Обугливание сверху

* Средняя для 3—5 образцов.

тильное производное ускоряло радиационную полимеризацию MMA (интегральная доза 0,5 Мрад), диэтилфосфит практически не оказывал никакого влияния, а диметилфосфит даже несколько понижал скорость полимеризации (доза 1 Мрад).

Ароматические эфиры фосфорной кислоты (рис. 1, а) почти не оказывают влияния на скорость радиационной полимеризации MMA; в случае трифенилфосфита кинетическая кривая (рис. 1, б) проходит значительно ниже кривой для чистого MMA, хотя интегральные дозы отличаются мало. Дифенилфосфит не удалось исследовать ввиду его нерастворимости в MMA. Увеличение содержания ФОС в пропиточной смеси до 25—30%,

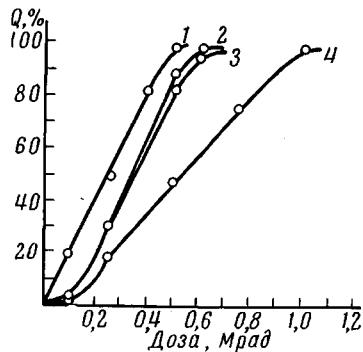


Рис. 2. Влияние диалкилфосфитов $(RO)_2P(OH)$ на конверсию MMA в древесине, MMA : ФОС = 9 : 1:
1 — дибутилфосфит, 2 — диэтилфосфит, 3 — чистый MMA, 4 — диметилфосфит

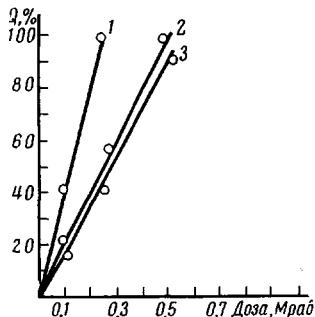


Рис. 3. Влияние концентрации трибутилфосфата в пропиточной смеси на конверсию MMA в древесине: 1 — 30, 2 — 20, 3 — 10%

например ТБФ (рис. 3), как правило, повышает конверсию MMA. Поэтому оптимальные отношения добавка — мономер в производстве ДПМ должны находиться экспериментально в каждом отдельном случае с учетом дополнительных требований к продукции.

При проведении испытаний образцов модифицированной MMA древесины на горючесть по методу «огневой трубы» [6] оказалось, что даже

Таблица 2

Результаты физико-механических испытаний березы, модифицированной различными полимерными смесями

Смесь	Ударная вязкость $a, \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	Предельное напряжение при статическом изгибе $\sigma_{\text{макс}}, \text{ кГ}/\text{см}^2$	Предельное напряжение при скальвании вдоль волокон $\tau_{\text{макс}}, \text{ кГ}/\text{см}^2$
Исходная береза	63	1130	132
Береза + ПММА	89	2000—2100	220—225
Береза + 90% ПММА + 10% ТБФ	71	2610	243
Береза + 80% ПММА + 20% ТБФ	65,1	2340	206
Береза + 70% ПММА + 30% ТБФ	56,5	2280	204,9

добавление к ММА 10% ТБФ подавляет процесс тления и понижает скорость горения почти в четыре раза, хотя и не придает ДПМ негорючести (табл. 1). Увеличение процентного содержания ТБФ в пропиточной смеси вызывает дальнейшее уменьшение времени горения и повышение веса и прочности обугливающихся остатков. ДПМ, полученный в присутствии 30% ТБФ, приближается к трудногорючим материалам: по определению [6], пластик считается трудногорючим, если самостоятельное горение или тление длится не более 30 сек., а потеря в весе не превышает 20% (табл. 1). Это достаточно интересно, поскольку, по литературным наблюдениям [7, 8], для придания негорючести полимерам и целлюлозным материалам недостаточно наличия только производных Р, желательно также присутствие хлора.

Проведенные физико-механические испытания [9] образцов древесины, модифицированной ММА — ТБФ, показывают, что как на ударный изгиб поперек волокон, так на статический изгиб и скальвание вдоль волокон большое влияние оказывает состав пропиточной смеси (табл. 2). Причем наибольшую прочность на статические нагрузки имеет ДПМ, содержащий полиметилметакрилат на основе пропиточной смеси 9 : 1. Это пока первый обнаруженный случай благоприятного влияния пластификаторов на механические свойства ДПМ.

Выводы

1. Установлено ускоряющее влияние предельных фосфорорганических соединений на процесс радиационно-химической полимеризации метилметакрилата в древесине. Исследованные фосфорорганические соединения (ФОС) по эффективности ускоряющего действия располагаются в ряд ди-алкилфосфиты < триалкилфосфиты < триалкилфосфаты и метильный аналог < этильный > бутильный.

2. Изучено влияние содержания трибутилфосфата в смеси с метилметакрилатом на горючесть получаемых древесно-пластмассовых материалов (ДПМ). Установлено, что введение 30% трибутилфосфата в пропиточную смесь приближает ДПМ к трудногорючим материалам.

3. Изучение физико-механических свойств ДПМ, содержащих различные количества трибутилфосфата в пропиточной смеси, показало, что наибольшую прочность на статический изгиб поперек волокон и скальвание вдоль волокон имеет ДПМ, полученный на основе смеси 9 : 1.

Поступила в редакцию
15 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. I. A. Kent, A. Winston, W. R. Boyle, L. Updyke, Industrial uses of large radiation sources, Proceed. Conference, Salzburg, 1963, p. 377.
 2. K. A. J. Singer, Paper presented at the Second Symposium on Radiation chemistry in Tihany, Proceed. Conference, 1967, p. 715.
 3. F. Lütlbauer, E. Proksch, H. Bildstein, Österreichische Chemiker Zeitung, 67, 349, 1966.
 4. В. Т. Лебедев, Г. В. Ширяева, В. Л. Карпов, Пласт. массы, 1969, № 3, 17.
 5. R. A. Kaffe, J. W. Heggick, M. F. Adams, Forest Products Journal, 16, 43, 1966.
 6. Б. А. Архангельский, Пластмассы, Судпромгиз, 1961, стр. 531.
 7. К. Билгер, Г. Мангене, Химия и технол. полимеров, 1966, № 4, 73.
 8. Л. В. Быкова, Л. П. Раскина, З. В. Михайлова, П. З. Ли, А. А. Берлин, Пласт. массы, 1968, № 11, 36.
 9. ГОСТ 11494-65, ГОСТ 11496-65.
-

EFFECT OF ADDITIONS OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS ON POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN WOOD

*V. T. Lebedev, S. I. Suminov, G. V. Shiryaeva,
V. L. Kararov, V. Ya. Novikov*

Summary

The effect of various classes of organophosphorus compounds on the kinetics of radiation-induced polymerization of methyl methacrylate (MMA) in wood has been investigated. A study has been made also of the influence of dialkyl-, trialkyl phosphites and trialkylphosphates on the polymerization rate of MMA in wood as well as of the effect of the alkyl radical dimensions within a particular class on the polymerization rate. The influence of the concentration of tributyl phosphate (TBPH) in a mixture with MMA on the combustibility of the wood-plastic materials (WPM) obtained has been demonstrated. Introduction of 30% TBPH into the impregnating mixture makes WPM approach in their properties the fire-resistant materials. The physico-chemical properties of WPM with different TBPH amounts in the impregnating mixture has been studied.
