

К ВОПРОСУ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПОЛИЭФИРНЫМИ СМОЛАМИ

Под модификацией древесины следует понимать направленное улучшение свойств цельной древесины и придание ей новых положительных качеств для более широкого и полного использования в народном хозяйстве [1].

В последнее время в отечественной и зарубежной литературе появились данные о применении полиэфирных смол для модификации древесины. И. К. Миттенен отмечает, что комбинацию древесины с полиэфирными смолами следует считать наиболее удачной по сравнению с другими комбинациями. Действительно, древесина, модифицированная полиэфирными смолами, обладает высокой прочностью по сравнению с натуральной древесиной, она значительно лучше натуральной древесины сопротивляется ударным нагрузкам, очень стойка к истиранию, воздействию дегрирующим грибам и бактериям, а также незначительно изменяет свои размеры в среде с переменной влажностью [2].

Модификация древесины проводится путем пропитки ее синтетическими жидкими смолами с последующей их полимеризацией в древесине. Существует несколько способов отверждения полиэфирных смол, введенных в древесину. Среди них следует отметить радиационный, радиационно-химический и термокаталитический.

подавляющее большинство авторов работало в области радиационной модификации древесины.

Заслуживает внимание модификация древесины ненасыщенными полиэфирными смолами термокаталитическим методом, так как радиационный метод требует сложного дорогостоящего оборудования и больших начальных капитальных затрат. К тому же термокаталитический метод отверждения ненасыщенных полиэфирных смол в древесине может быть осуществлен на оборудовании, которое имеется на деревообрабатывающих предприятиях.

Метод термокаталитического отверждения ненасыщенных полиэфирных смол в древесине до настоящего времени практически не изучен. Наиболее интересны в этой области работы И. К. Миттенена [3] и В. Гаммелы [4]. На основании их данных материал, полученный в результате модификации древесины полиэфирными смолами термокаталитическим методом, не уступает по своим свойствам материалу, полученному радиационным способом.

Изучением термокаталитического метода в СССР занимались В. М. Хрулев [5] при модификации фанеры и В. А. Зайвий [6, 7]. В качестве инициаторов использовались перекись бензоила, гидроперекись изопропилбензола, а в качестве ускорителя — нитрат кобальта. Отношение инициатора к весу смолы по В. А. Зайвию составляло 3% инициатора гидроперекиси изо-

пропилбензола и 8% ускорителя нафтената кобальта. Температура полимеризации составляла 80°C. Следует отметить, что этот режим ничем не обоснован, так как время гелеобразования такой иницирующей системы при температуре 20°C составляет 1 ч, что совершенно недостаточно для проведения процесса многократной пропитки древесины [8].

Реакция полимеризации ненасыщенной полиэфирной смолы является экзотермической, и в процессе полимеризации в массе древесины могут возникать высокие температуры, значительно превышающие допустимую для древесины. Некоторые авторы считают, что допустимая температура нагрева древесины должна быть не выше 150°C [9, 10].

Нами было установлено, что при 1% инициатора гидроперокси изопропилбензола и температуре полимеризации 70°C в образце древесины размерами 100×100×300 мм (последний размер вдоль волокон) при массе введенной смолы 1750 г (полная пропитка образца) максимальная температура экзотермической реакции полимеризации достигает 190°C. При увеличении размеров изделий при однозначных режимах полимеризации максимальная температура экзотермической реакции полимеризации возрастает.

Увеличение температуры полимеризации и количества введенного инициатора резко повышает максимальную температуру экзотермической реакции, что приводит к деструкции древесины и снижению физико-механических свойств модифицированной древесины. Поэтому выбор инициаторов, их количества, а также температур полимеризации имеет существенное значение при модификации древесины полиэфирными смолами. Марка инициатора и его количество влияют на жизнеспособность смолы. Однако уменьшение количества инициатора, использование малоактивных инициаторов, а также снижение температуры полимеризации может привести к неполному отверждению смолы в древесине, что резко ухудшит качество получаемого материала.

Полиэфирные смолы представляют собой композицию, состоящую из двух компонентов: ненасыщенного полиэфира, высоковязкого или твердого, и низкомолекулярного растворителя — ненасыщенного мономерного соединения, сополимеризуемого с ненасыщенными полиэфирами. В результате сополимеризации образуется твердый полимер трехмерной структуры.

Из довольно большого числа полиэфирных смол, выпускаемых промышленностью, для модификации древесины нами отобраны три смолы на основе малеинатов: смола общего назначения ПН-1, самозатухающая ПН-62, смола с повышенной ударной вязкостью ПН-69 и смола МГФ-9, относящаяся к полиэфиракрилатам.

Сравнительные данные некоторых механических характеристик прочности древесины березы натуральной и модифицированной полиэфирными смолами, приведены в табл. 1.

Испытания на предел прочности при сжатии вдоль волокон проводились по ГОСТ 11492—65, на ударный и статический из-

Механические характеристики

| Береза | Предел прочности при | | |
|-------------------------------|--|--|---|
| | сжатии вдоль волокон, кгс/см ² $\sigma_{п.ч.сж.}$ | статическом изгибе, кгс/см ² $\sigma_{п.ч.из.}$ | ударном изгибе, кгс.м/см ³ Л |
| Натуральная | 938 | 1669 | 0,47 |
| | 100 | 100 | 100 |
| Модифицированная смолой ПН-1 | 1530 | 1918 | 0,70 |
| | 163 | 115 | 149 |
| Модифицированная смолой ПН-62 | 1882 | 2043 | 0,508 |
| | 201 | 123 | 107 |
| Модифицированная смолой ПН-69 | 1062 | 1667 | 0,678 |
| | 113 | 99,8 | 139 |
| Модифицированная смолой МГФ-9 | 1129 | 1368 | 0,299 |
| | 120,3 | 82 | 63,5 |

Примечание. В числителе приводятся значения механической прочности, в знаменателе — процент ее увеличения по сравнению с натуральной.

гиб — по методике, разработанной в ЦНИИСКЕ под руководством Ю. М. Иванова.

В результате проведенных поисковых опытов было установлено, что наиболее полно поставленным требованиям из исследованных 4 смол (ПН—1, ПН—62, ПН—69, МГФ—9) по водостойкости, прочности и стоимости удовлетворяет смола общего назначения ПН—1. Поэтому нами для модификации древесины принята ненасыщенная полиэфирная смола общего назначения ПН-1 (33%-ый стирольный раствор полидиэтиленгликольмадичинатфталата).

Образцы или заготовки из натуральной древесины березы, высушенные до абсолютно сухого состояния загружаются в емкость, которая помещается в пропиточный цилиндр. Цилиндр герметизируется, после чего создается вакуум 650—700 мм рт. ст. в течении 20—40 мин. После вакуумирования в емкость с образцами подается иницирированная смола. Пропитка производится под давлением 8—10 атм, время выдержки под давлением определяется в зависимости от размеров образцов или заготовок.

Качество и равномерность пропитки зависит в первую очередь от величины вакуума. При недостаточном вакуумировании образцы в средней части имеют светлые размытые полосы плохо пропитанной древесины.

Наличие в составе полиэфирной смолы легколетучего мономера стирола (температура кипения 145°C при атмосферном давлении и 59,8°C — при остаточном давлении 40 мм. рт. ст.) затрудняет пропитку образцов и заготовок, погруженных в смолу, так как испарение стирола приводит к увеличению вязкости смолы.

Полиэфирные смолы заполняют полости клеток и сосуды, проникая в клеточные стенки древесины [11], поэтому набухания древесины в процессе пропитки ее полиэфирными смолами не происходит.

Отверждение смолы ПН—1, как и других ненасыщенных полиэфирных смол (НПС) может быть произведено при комнатной ($t=20^{\circ}\text{C}$) — «холодное» отверждение и умеренно-повышенных температурах ($t=60-80^{\circ}\text{C}$). Для отверждения НПС обычно применяются иницирующие системы, состоящие из инициаторов и ускорителей [8]. В качестве инициаторов применяются органические перекиси.

После полимеризации размеры образцов несколько уменьшаются вследствие усадки смолы. Уменьшение размеров тем больше, чем выше температура полимеризации. Эта закономерность хорошо прослеживается на рис. 1.

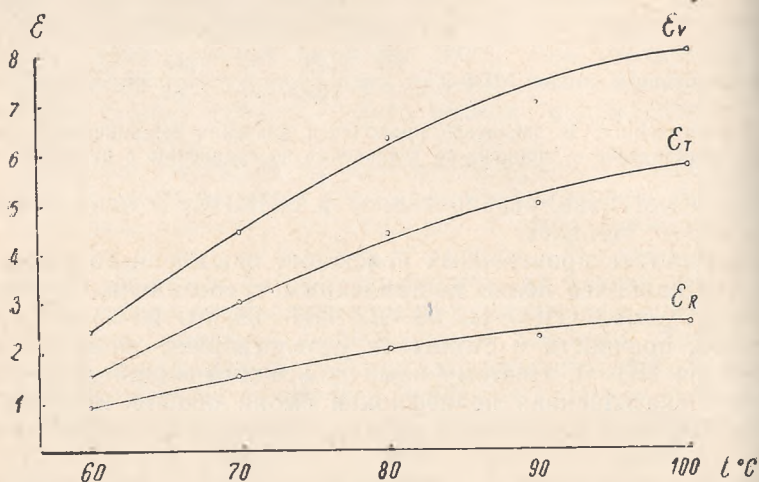


Рис. 1

Рис. 1. Изменение размеров образцов при различных температурах полимеризации:

- ϵ_R — относительное изменение размеров в радиальном направлении;
- ϵ_t — относительное изменение размеров в тангенциальном направлении;
- ϵ_v — относительное объемное изменение размеров.

Величина температурного пика экзотермического процесса полимеризации зависит от температуры полимеризации и размеров образца (скорости отвода тепла). Нами была проведена работа по изучению зависимости максимальной температуры экзотермы реакции сополимеризации ненасыщенной полиэфирной смолы ПН—1 в древесине от размеров образцов. Так как развивающаяся температура зависит от массы образца и массы введенной смолы, то были выбраны следующие размеры образцов: $20 \times 20 \times 60$, $30 \times 30 \times 90$, $40 \times 40 \times 120$, $50 \times 50 \times 150$; $70 \times 70 \times 210$, $100 \times 100 \times 300$ мм соответственно по массам введенной

смолы 14,5; 50; 110; 200; 568 1748 г. В качестве инициатора использовалась гидроперекись изопропилбензола в количестве 1% от веса смолы. Образцы пропитывались по методу полного промочения. Привес смолы составлял около 100% по отношению к весу абсолютно сухой древесины. Температура замерялась с помощью хромель-копелевых термопар, введенных в середину образца с записью на диаграмме потенциометра ЭПП—09М.

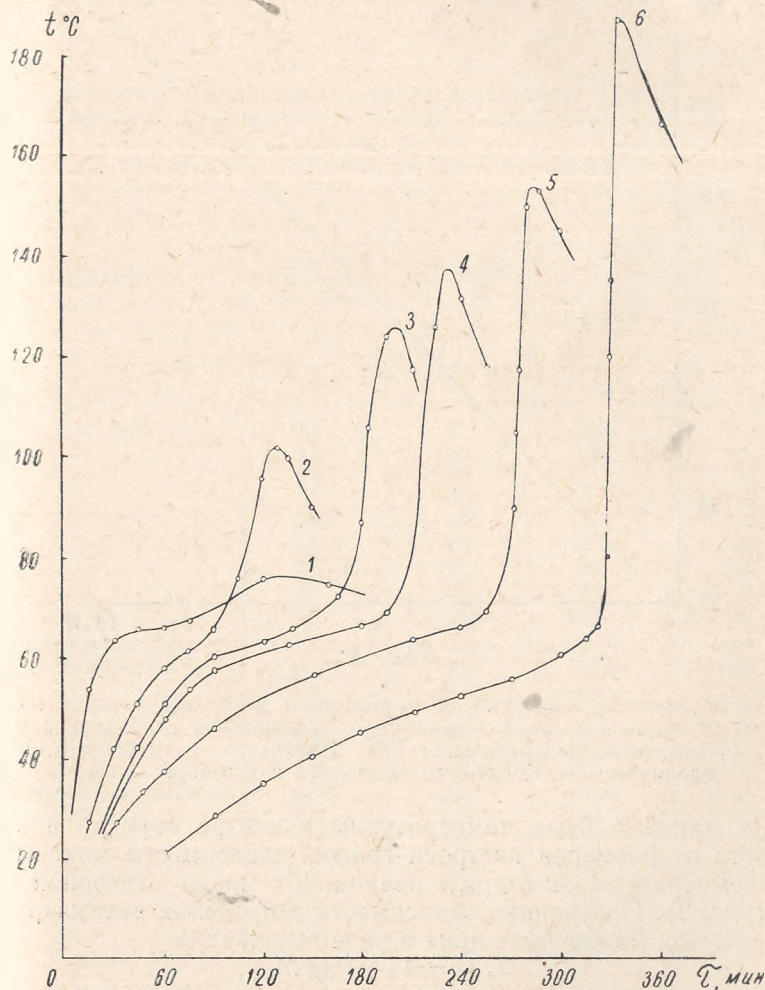


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость максимальной температуры экзотермы реакции полимеризации от размеров образцов. (Температура полимеризации 70°C. Инициатор — гидроперекись изопропилбензола. Количество введенного инициатора — 1%).

1, 2, 3, 4, 5, 6 — соответственно размеры образцов 20×20×60, 30×30×90, 40×40×120, 50×50×150, 70×210, 100×100×300 мм при максимальной температуре экзотермы реакции полимеризации соответственно 76, 102, 126, 139, 158, 187°C.

Данные зависимости максимальной температуры экзотермы реакции полимеризации приведены на рис. 2. Как видно, уже при температуре полимеризации 70°C в образцах размером 70×70×210 мм развивается температура более 150°C, что неминуемо приводит к деструкции древесины.

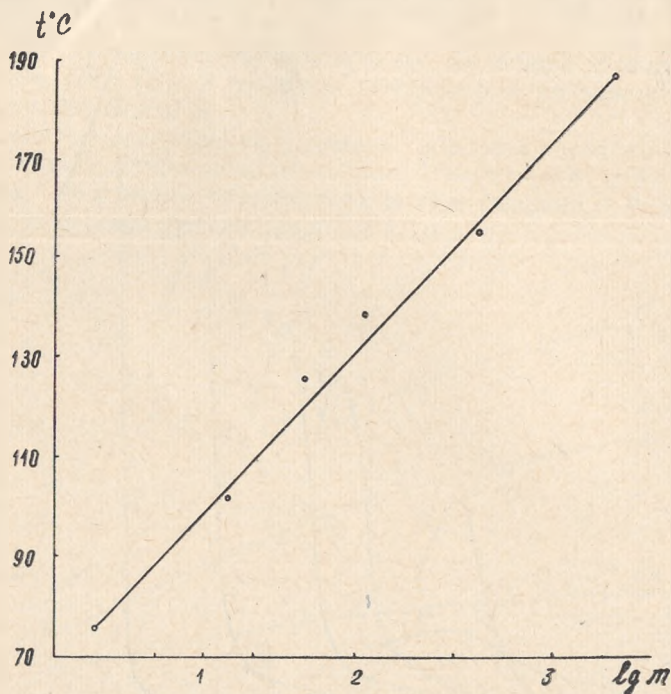


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость максимальной температуры экзотермы реакции полимеризации от массы введенной в древесину ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-1. (Температура полимеризации 70°C. Инициатор — гидроперекись изопропилбензола. Количество введенного инициатора — 1%).

По максимальным температурам в центре образца в зависимости от размеров построен график зависимости максимальной температуры экзотермы реакции от массы введенной смолы (рис. 3). Полученная зависимость в пределах рассматриваемого случая может быть дана в виде выражения:

$$t_{o.m.} = 14 + 15 \lg M_{cm.},$$

где $t_{o.m.}$ — ожидаемая максимальная температура экзотермы реакции полимеризации в центре образца;

$M_{cm.}$ — масса введенной в древесину смолы.

Модифицированные полиэфирной смолой ПН-1 образцы древесины размером 20×20×30 мм (ГОСТ 11492—65) испытывались на сжатие вдоль волокон. Образцы пропитывались полиэфирной смолой со следующими инициаторами: перекись бензола, гидроперекись изопропилбензола, перекись трет-бутила

и трет-бутилпербензоат. Эти инициаторы выбраны по следующим соображениям. Основными показателями активности инициатора служат энергия активации, период полураспада, критическая температура распада и содержание активного кислорода. Эти параметры для выбранных инициаторов находятся в большом диапазоне. Содержание перекисей в смоле составляло 0,2; 0,5 и 1%. Температура полимеризации была выбрана следующей: 70, 85, 100 и 120°C (табл. 2).

Таблица 2

Изменение максимальных температур экзотермы реакции полимеризации полиэфирной смолы ПН-1, введенной в древесину от марки инициатора его содержания в % и температуры полимеризации

| Инициатор | Количество инициатора, % к весу смолы | Температура полимеризации, °C | Максимальная температура экзотермы реакции полимеризации, °C | Время достижения максимальной температуры экзотермы полимеризации от начала процесса, мин |
|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Перекись бензонла | 0,2 | 70 | 93 | 151 |
| | 0,5 | 70 | 123 | 90 |
| | 1,0 | 70 | 131 | 63 |
| | 0,2 | 85 | 126 | 69 |
| | 0,5 | 85 | 151 | 46 |
| | 1,0 | 85 | 159,5 | 40 |
| | 0,2 | 100 | 149 | 52 |
| | 0,5 | 100 | 155 | 48 |
| | 1,0 | 100 | 160 | 45 |
| Гидроперекись изопропилбензола | 0,2 | 85 | 103,5 | 106 |
| | 0,5 | 85 | 111,5 | 85 |
| | 1,0 | 85 | 109,5 | 76,5 |
| | 0,2 | 100 | 162 | 71 |
| | 0,5 | 100 | 158 | 67 |
| | 1,0 | 100 | 162 | 61 |
| Гидроперекись изопропилбензола | 0,2 | 120 | 164,5 | 51 |
| | 0,5 | 120 | 184 | 41 |
| | 1,0 | 120 | 184 | 40 |
| Трет-бутилпербензоат | 0,2 | 85 | 101 | 118 |
| | 0,5 | 85 | 115 | 103 |
| | 1,0 | 85 | 134 | 88 |
| | 0,2 | 100 | 164 | 78 |
| | 0,5 | 100 | 174 | 75 |
| | 1,0 | 100 | 167 | 65,5 |
| | 0,2 | 120 | 184 | 45 |
| | 0,5 | 120 | 178 | 40 |
| | 1,0 | 120 | 191 | 39 |
| Перекись трет-бутила | 0,2 | 100 | 142 | 131 |
| | 0,5 | 100 | 164 | 105 |
| | 1,0 | 100 | 162 | 92,5 |
| | 0,2 | 120 | 141 | 107 |
| | 0,5 | 120 | 171 | 75 |
| | 1,0 | 120 | 167 | 74 |

При температуре 70°C реакция полимеризации в присутствии инициаторов перекиси трет-бутила и трет-бутилпербензоата протекает очень медленно, без заметного увеличения максимума температуры экзотермы, так как критическая температура разложения этих перекисей лежит в области более высоких температур. Дальнейшее же увеличение температуры полимеризации при применении данных перекисей вызывает резкий рост максимальной температуры в образце, что приводит к разрушению древесины. Поэтому на сжатие вдоль волокон нами были испытаны образцы, модифицированные полиэфирной смолой ПН-1, содержащей в качестве инициатора перекись бензоила и гидроперекись изопропилбензола (табл. 3).

Таблица 3

Показатели предела прочности при сжатии вдоль волокон древесины, модифицированной полиэфирной смолой ПН-1

| Инициатор | Количество инициатора, % к весу смолы | Температура полимеризации, °С | Предел прочности при сжатии вдоль волокон, кгс/см ² | Увеличение прочности модифицированной древесины по сравнению с натуральной, % |
|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|--|---|
| Перекись бензоила | 0,2 | 70 | 1470 | 61 |
| | 0,5 | 70 | 1668 | 83 |
| | 1,0 | 70 | 1726 | 89 |
| | 0,2 | 85 | 1696 | 86 |
| | 0,5 | 85 | 1743 | 91 |
| | 1,0 | 85 | 1781 | 95 |
| | 0,2 | 100 | 1792 | 96 |
| | 0,5 | 100 | 1821 | 99 |
| | 1,0 | 100 | 1827 | 100 |
| Натуральная древесина березы | | | 914 | |
| Гидроперекись изопропилбензола | 0,2 | 85 | | 69 |
| | 0,5 | 85 | 1891 | 70 |
| | 1,0 | 85 | 1900 | 76 |
| | 0,2 | 100 | 1962 | 77 |
| | 0,5 | 100 | 1976 | 72 |
| | 1,0 | 100 | 1922 | 81 |
| | 0,2 | 120 | 2017 | 79 |
| | 0,5 | 120 | 1998 | 77 |
| | 1,0 | 120 | 1813 | 62 |
| Натуральная древесина березы | | | 1117 | |

Как видно из табл. 3 увеличение прочности при сжатии вдоль волокон в случае применения перекиси бензоила и гидроперекиси изопропилбензола по сравнению с контрольными образцами натуральной древесины наблюдается с увеличением процентного содержания инициатора в смоле и увеличением температуры полимеризации. Представляет интерес то, что при падении прочности при уменьшении количества перекиси бензоила с 0,5 до 0,2% при температуре полимеризации 70°C

По-видимому, при этой температуре с содержанием перекиси бензоила в качестве инициатора реакции полимеризации прошла неполностью. При применении гидроперекиси изопропилбензола и температуре полимеризации 120°C с ее увеличением от 0,5 до 1% наблюдается также некоторое падение прочности, что по-видимому, можно объяснить значительной температурой в образце (184°C), приведшей к частичной деструкции древесины.

На основании полученных данных можно рекомендовать для термокаталитического метода модификации древесины полиэфирными смолами инициаторы перекись бензоила и гидроперекись изопропилбензола в количестве не более 0,2—0,5% от веса смолы с температурой полимеризации не выше 85°C.

Учитывая, что температура в образце зависит от его массы, а также и от количества введенной смолы эти технологические параметры для крупных заготовок должны быть уменьшены и в каждом конкретном случае обязательно определяться.

Литература

- [1] В. Е. Вихров. Тез. докл. Всесоюз. конф. по совр. проблемам древесиноведения. Минск, 1971. [2] В. П. Лаптев, Ю. Ф. Черноног. Тез. докл. Всесоюз. научно-технич. конф. «Композиционные полимерные материалы и их применение», ч. II, «Композиционные материалы на основе полимеров и древесины», Гомель, 1972. [3] L. K. Miettinen. International Atomic Energy Agency. Vienna, 1968. [4] V. Tammela. Kemian teollisuus, 1969, N 1. 9. [5] В. М. Крулев. Повышение долговечности строительной фанеры. М., 1958. [6] Ю. М. Иванов, А. Л. Панфилов, В. А. Зайвий. Свойства древесины, ее защита и древесные материалы. Красноярск, 1968. [7] В. А. Зайвий. Свойства древесины, ее защита и древесные материалы. Красноярск, 1968. [8] Г. М. Авдеева, П. З. Ли, Л. Н. Седов. «Пластмассы», 1967, № 8. [9] Ю. И. Холькин, Л. П. Степанова, М. Д. Мочалина и др. Сб.: Химия древесины, в. 8, Рига, 1971. [10] А. Я. Калвиньш. Консервирование и защита лесоматериалов. Справочник. Минск, 1971. [11] В. Е. Вихров, Н. П. Синюков. Тез. докл. Всесоюз. конф. по совр. проблемам древесиноведения. Минск, 1971.

Соломаха А. И., Болтовский В. С., Холькин Ю. И.

МНОГОФАКТОРНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ДРЕВСИНЫ ПОЛИВИНИЛФУРАНОМ.

В последнее время большое значение приобретают древесно-пластические материалы, сочетающие свойства древесины и синтетических полимеров. Процесс получения древесно-полимерных материалов заключается в пропитке древесины мономерами или