

Приравняв эту деформацию к деформации за время t , вычисленной по формуле (11), получим равенство, представляющее собой трансцендентное уравнение

$$\frac{1}{E_a^*} + 0,632 \left(\frac{1}{H_a^*} - \frac{1}{E_a^*} \right) = A + B e^{r_1 t_1} + C e^{r_2 t_1} \quad (24)$$

В нем содержится одно неизвестное t_1 , которое можно найти путем графического отделения корней уравнения (24). После этого определяется время релаксации

$$n_a^* = \frac{H_a^* t_1}{E_a^*} \quad (25)$$

По такой же методике можно вычислить времена релаксации модифицированной древесины при сжатии ее в радиальном и тангенциальном направлениях.

Таким образом, пользуясь приведенными зависимостями, можно планировать получение модифицированной древесины с заранее заданными реологическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаревич С.С., Любецкий Д.И. Определение модуля упругости модифицированной древесины при сжатии. — В сб.: Модификация древесины синтетическими полимерами. Минск, 1973, с. 128—136.
2. Макаревич С.С., Хвесько Г.М. Анизотропия модуля упругости при сжатии модифицированной древесины. — В сб.: Механическая технология древесины: Минск: Вышэйшая школа, 1977, вып. 7, с. 116—119.
3. Хвесько Г.М. К вопросу об оценке количества наполнителя в модифицированной древесине. — В сб.: Механическая технология древесины. Минск: Вышэйшая школа, вып. 12; с. 84—87.
4. Уголев Б.Н. Деформативность древесины и напряжения при сушке. — М.: Лесная пром-сть, 1971. — 174 с.
5. Тарнопольский Ю.М., Скудра А.М. Конструкционная прочность и деформативность стеклопластиков. — Рига: Зинатне, 1966. — 260 с.

УДК 674.04

Г.М.ШУТОВ, канд.техн.наук,
В.С.БОЛТОВСКИЙ, канд.хим.наук,
М.Э.ЭРДМАН, ст.науч.сотр.,
Д.И.ЛЮБЕЦКИЙ, канд.техн.наук (БТИ)

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ АГРЕССИВНЫХ СРЕД И ТЕМПЕРАТУРНО-ВЛАЖНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Эффективной защитой древесины от воздействия различных разрушающих факторов является способ модифицирования ее синтетическими полимерами [1—3]. Известно, что синтетические полимерные соединения заметно

деструктируют под действием кислорода воздуха, Уф-облучения, температурно-влажностных колебаний среды и степени ее агрессивности, что приводит к снижению свойств полученных на их основе полимерных материалов.

В работе определялась стойкость древесины, модифицированной синтетическими полимерами, к температурно-влажностным колебаниям в нейтральных, кислых и щелочных средах. Для оценки использовался принцип экстраполяционного прогноза стойкости модифицированной древесины. Исследовалась древесина, модифицированная фенолоспиртами, фенолформальдегидной смолой марки ФФП-1 и ФФП-2, фурфурольно-ацетоновым мономером (ФАМ), меламино-боратным связующим МБ-40 и др.

Образцы древесины для модифицирования изготавливались согласно ГОСТ 16483.0-70 и ГОСТ 16483.21-72 и методическим указаниям по методам испытаний модифицированной древесины [4].

Способ модифицирования древесины осуществлялся по ГОСТ 24329-80 [5], разработанному для термохимического метода проблемной лабораторией модификации древесины БТИ им. С.М.Кирова. Основные характеристики полученной модифицированной древесины представлены в табл. 1.

В качестве основных агрессивных сред применяли наиболее распространенные и сильнодействующие на древесину химические соединения, в частности кислоты, щелочи и соли при различной их концентрации: кислоты H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HCl (концентрация растворов 1 и 20%), основания — NH_4OH (концентрация 1–12,5%) и $NaOH$ (концентрация 1 и 20%), соли — смесь KCl , $NaCl$, Na_2HPO_4 , $NaNO_3$ с общей концентрацией раствора 20%. Образцы модифицированной и контрольной древесины (размером $10 \times 10 \times 150$ мм) помещались в эксикаторы, содержащие соответствующие агрессивные среды. Выдерживались в течение трех месяцев при температуре $20 \pm 2^\circ C$ и затем испытывались [4]. Испытания проводились в абсолютно сухом и мокром состояниях.

Таблица 1. Основные характеристики модифицированной древесины

| Пропиточный состав | Характеристика пропиточного состава | | Плотность образцов, кг/м ³ | Содержание полимера, % | | Степень отверждения полимера, % | |
|---|-------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|------------------------|--------------|---------------------------------|----------------|
| | сухой остаток, % | вязкость по ВЗ-4, с | | по массе | по плотности | низкомолекулярные продукты | сшитый полимер |
| Фенолоспирты | 50 | 21,45 | 790 | 62,08 | 38,08 | 4,52 | 95,48 |
| | 50 | 21,45 | 774 | 39,8 | 21,7 | 7,07 | 92,98 |
| ФФП-1 | 48 | 50,0 | 815 | 53,15 | 31,67 | — | — |
| ФФП-2 | 25 | 51,5 | 763 | 35,34 | 30,60 | 7,63 | 92,37 |
| ФАМ+2% бензолсульфо-кислоты (БСК) | 75 | 28,9 | 929 | 92,46 | 80,36 | 13,70 | 86,30 |
| Меламино-боратное связующее ММБ-40+1% сернокислого железа | — | 49,8 | 773 | 21,6 | 18,5 | 4,63 | 95,37 |

В качестве показателей, по которым оценивалась химическая стойкость исследуемых материалов, были приняты пределы прочности при статическом изгибе и твердости. Испытания по определению предела прочности при статическом изгибе проводились на машинах ДИ и УММ-10 при двухточечном нагружении в тангенциальном направлении. Определение твердости — на машине Р-0,5. Диаграмма предела прочности при статическом изгибе образцов, выдержанных в различных агрессивных средах, приведена на рис. 1. Из рис. 1 следует, что сильное разрушающее действие на древесину оказывают 20%-ные растворы соляной, фосфорной, азотной кислот и едкого натрия. Растворы аммиака влияют в меньшей степени.

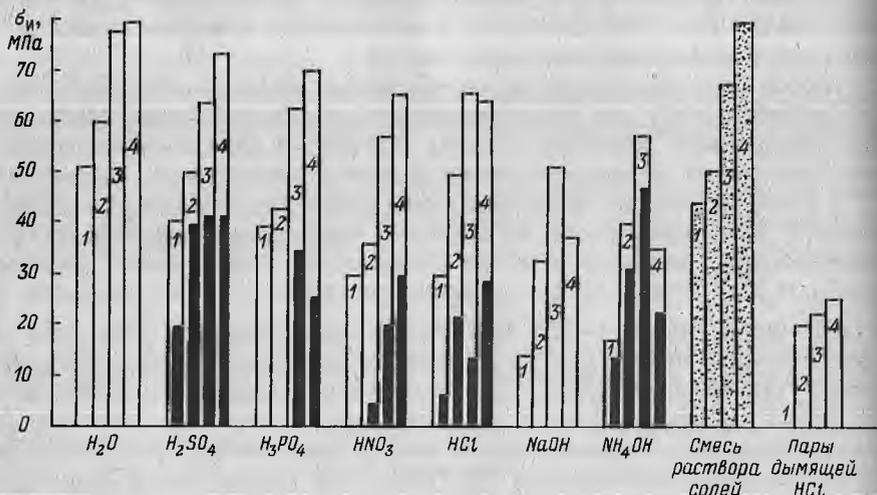


Рис. 1. Диаграмма предела прочности при статическом изгибе для образцов в мокром состоянии:

1 — натуральная древесина; 2, 3, 4 — модифицированная соответственно ФАМ, ФФП, фенолоспиртами; 1, 1 — после обработки соответственно 1%-ным и 20%-ным растворами (для NH₄OH — 12,5%).

Статическая твердость модифицированной и натуральной древесины после трехмесячного пребывания в агрессивных средах приведена в табл. 2. Результаты свидетельствуют, что статическая твердость модифицированной древесины во всех случаях испытаний выше, чем для натуральной в 2–12 раз.

Таким образом, химическая стойкость всех видов модифицированной древесины к исследуемым агрессивным средам при температуре 20 ± 2°С выше по сравнению с натуральной древесиной, причем лучшие результаты имеет древесина, модифицированная фенолоспиртами.

Были проведены исследования влияния сильнодействующих и распространенных представителей кислот и оснований, в частности H₂SO₄ и NaOH, при повышенных температурах.

Эксперимент проводился с использованием статистических методов пла-

Статическая твердость в зависимости от влияния агрессивных сред, МПа

| Вид древесины | Статическая твердость в зависимости от влияния агрессивных сред, МПа | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|------------------|---------------------------|-------|--------------------|----------------|------------------|--|
| | HCl | H ₂ SO ₄ | H ₃ PO ₄ | HNO ₃ | пары ды- млящей HCl | NaOH | NH ₄ OH | смесь солей | H ₂ O | |
| Натуральная древесина | 3,21 | 6,76 | 5,82 | 6,61 | 2,39 | 3,50 | 3,20 | 9,19 | 8,20 | |
| | — | 2,53 | 1,25 | — | — | — | 3,17 | — | — | |
| R | 5,28 | 7,20 | 6,84 | 6,80 | 3,50 | 4,42 | 3,38 | 12,19 | 9,83 | |
| | — | 3,11 | 1,28 | — | — | — | 3,17 | — | — | |
| Древесина, модифици- рованная ФАМ | 35,78 | 33,65 | 36,85 | 26,67 | 37,5 | 4,50 | 26,0 | 18,83 | 35,9 | |
| | — | 22,47 | 8,58 | 1,84 | — | — | — | — | — | |
| R | 44,0 | 39,6 | 44,22 | 29,4 | 22,1 | 43,62 | 30,17 | 20,39 | 40,0 | |
| | — | 37,54 | 7,81 | 3,0 | — | — | — | — | — | |
| ФС | 21,9 | 19,9 | 19,51 | 14,56 | 14,75 | 6,50 | 9,50 | 24,80 | 22,2 | |
| | — | 19,60 | 9,05 | 4,4 | — | — | 8,1 | — | — | |
| T | 25,50 | 23,16 | 19,87 | 24,44 | 12,67 | 8,92 | 13,31 | 32,56 | 25,70 | |
| | 9,0 | 19,60 | 9,78 | 5,20 | — | — | 9,89 | — | — | |
| R | 16,66 | 12,25 | 18,0 | 18,62 | 9,74 | 19,82 | 16,85 | 23,37 | 20,5 | |
| | 5,17 | 10,07 | 9,55 | 11,78 | — | — | 19,50 | — | — | |
| ФП-2 | 21,72 | 13,02 | 22,04 | 23,74 | 10,31 | 20,29 | 19,88 | 42,66 | 31,0 | |
| | 7,17 | 11,11 | 8,25 | 14,67 | — | — | 20,75 | — | — | |

Примечание. В числителе приведены значения статической твердости образцов после обработки 1%-ным раствором, в знаменателе — 20%-ным (для NH₄OH — 12,5%); T — тангенциальное; R — радиальное направление.

нирования эксперимента, в частности метода симплекспланирования. Варьировали концентрацию (X_1), температуру раствора (X_2) и время обработки (X_3). За нулевой уровень приняты следующие значения факторов: $X_{1,0} = 0,5\%$, $X_{2,0} = 55^\circ\text{C}$; $X_{3,0} = 21$ сутки, при шаге варьирования для каждого фактора соответственно $X_1 = 4,5\%$; $X_2 = 42,3^\circ\text{C}$, $X_3 = 15$ суток.

Результаты эксперимента оценивали по пределу прочности при сжатии вдоль волокон как в мокром, так и в комнатно-сухом состояниях. При этом по мере реализации эксперимента отбрасывались лучшие результаты, чтобы оценить предельные условия, для которых испытываемую древесину можно считать химически стойкой.

Эксперимент проводили следующим образом. Образцы древесины, модифицированной фенолоспиртами, размером $10 \times 10 \times 15$ мм (последний размер по длине волокон) помещали в колбы с соответствующим раствором. Колбы выдерживались в термостате при условиях, заданных матрицей.

Проведенные исследования показали, что древесина, модифицированная фенол-формальдегидным полимером, после обработки в кислой среде при испытании в мокром состоянии в 2,7 раза, а в комнатно-сухом состоянии в 3,2 раза более устойчива по сравнению с натуральной древесиной. По отношению к щелочной среде модифицированная древесина ведет себя аналогично натуральной.

В связи с тем что модифицированная древесина может найти применение в качестве элементов рам гальванических ванн, исследована химическая стойкость модифицированной древесины в водных растворах солей многовалентных металлов при циклических изменениях температуры и влажности.

Эксперимент проводили при рабочей температуре гальванических ванн $75-80^\circ\text{C}$ и $25-98^\circ\text{C}$ при циклическом температурном нагреве. Методика эксперимента заключалась в следующем: обработка электролитами в течение 8 ч при температуре $70-80^\circ\text{C}$ или $95-98^\circ\text{C}$, затем 16 ч при температуре $18-20^\circ\text{C}$. Эксперимент длился на протяжении 1200 ч, рН среды электролита поддерживался постоянным.

Химическая стойкость древесины, модифицированной фенолоспиртами, мономером ФА и смолой ФМ-2, определялась по количеству поглощенного электролита, изменению зольности и органической части исследуемых материалов и их механической прочности.

Максимальное поглощение электролита у модифицированной древесины достигается после 940 ч обработки электролитом и составляет $45-80\%$ в зависимости от применяемого для модификации модифицирующего агента, в то время как для натуральной древесины максимальное поглощение составляет 140% и достигается через 240 ч.

Зольность натуральной древесины после обработки ее электролитами равна $16,5\%$, а для модифицированной — $5,4-6,5\%$. Содержание зольных веществ в образцах зависит от количества поглощенного электролита.

Образцы модифицированной древесины незначительно изменили форму и размеры (прирост в тангенциальном направлении составил $1,66\%$, в радиальном — $0,56\%$), а у натуральной древесины произошло значительное изменение формы и размеров (в тангенциальном направлении $10,3\%$, в радиальном — $3,2\%$).

Предел прочности при сжатии вдоль волокон древесины, модифицированной фенолоспиртами, составляет после обработки электролитом 36,2 МПа (при определении в мокром состоянии), в то время как у натуральной древесины — 6,0 МПа, т.е. в 6 раз ниже, чем у модифицированной древесины. Закономерность падения предела прочности наблюдается также при сравнении результатов испытаний образцов, имеющих комнатно-сухую равновесную влажность (8±2%). Следовательно, при обработке электролитом происходит падение прочности. Результаты эксперимента свидетельствуют о значительной стойкости модифицированной древесины, в 4–6 раз превосходящую стойкость натуральной.

Влияние температурно-влажностного воздействия на древесину, модифицированную фенол-формальдегидным полимером, определяли по методике ускоренного старения, заключающейся в следующем; образцы модифицированной древесины вымачивались в воде в течение 3 суток при $T = 18-20^{\circ}\text{C}$, затем сразу после вымачивания они помещались в термостат и выдерживались 8 ч при 105°C и 16 ч при 20°C в течение 4 суток. Обработка по указанному режиму составляла 1 цикл испытаний. Исследования проводились в течение 8 месяцев. Изменение свойства модифицированной древесины в процессе температурно-влажностной обработки определялось на основании изменения предела прочности на сжатие вдоль волокон.

Опыты показали, что снижение предела прочности в зависимости от числа циклов старения происходит по линейному закону. Тангенс угла наклона прямой к оси циклов у модифицированной древесины в 3,16 раза меньше, чем у натуральной. Потеря массы модифицированной древесины за этот период составила 5%, для натуральной — 13,5%. Если принять, что замену элементов нужно производить при 20%-ной остаточной прочности (для несущих конструкций), то это будет соответствовать 129 циклам старения древесины.

Эту же прочность модифицированная фенолоспиртами древесина будет иметь после 540 циклов, т.е. за период времени в 4,186 раза больший.

Таблица 3. Определение глубины разрушения и потери массы образцов

| Древесина | Время обработки, месяцы | Глубина разрушения | | Потеря массы | |
|------------------------------|-------------------------|--------------------|-------------|---------------------------|-------|
| | | мм | % | г | % |
| Натуральная древесина | 3 | 0,56/0,45 | 3,08/3,97 | 2,11 | 12,23 |
| | 6 | 0,62/0,48 | 5,78/3,99 | 1,205 | 8,52 |
| | 9 | 1,11/0,68 | 10,25/6,82 | 1,13 | 14,52 |
| | 12 | 1,06/0,79 | 10,34/7,37 | 2,64 | 14,99 |
| | 18 | 1,22/1,23 | 11,66/11,94 | 4,44 | 26,22 |
| Модифицированная ФФП-1 | 18 | 0,97/0,91 | 8,87/8,18 | 3,78 | 18,73 |
| Пропитанная селькуром | 18 | 0,48/0,49 | 4,85/4,68 | 2,90 | 15,26 |
| Модифицированная ФС и ММБ-40 | 18 | нет | нет | потери массы не произошло | |

Примечание. В числителе — глубина разрушения в тангенциальном направлении (Т); в знаменателе — в радиальном направлении (Р).

Введение стабилизаторов процессов деструкции в пропитывающий состав дополнительно позволило увеличить стойкость модифицированной древесины к температурно-влажностному воздействию.

Для оценки комплексного влияния различных агрессивных сред на модифицированную древесину проведены натурные испытания древесины, модифицированной различными синтетическими полимерами в промышленных условиях в градирнях Гродненского объединения "Азот".

Результаты определения глубины разрушения и потери массы образцов после испытания на Гродненском ПО "Азот" представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что после трех месяцев нахождения в производственных условиях разрушение поверхности натуральной древесины произошло в тангенциальном и радиальном направлениях на глубину 0,5 мм (т.е. на 4–5 %), а потеря массы составила более 10 %. При последующих определениях наблюдается увеличение глубины разрушенного слоя натуральной древесины, которое составило после 1,5 лет более 1 мм в тангенциальном и радиальной направлениях, что соответствует 11 %, а потеря массы — более 25 %.

Древесина, модифицированная ФФП-1 и пропитанная традиционным антисептирующим составом, за этот период потеряла массу 18,7 и 15,3 % соответственно.

У древесины, модифицированной фенолоспиртами или меламино-боратным связующим ММБ-40, потери массы не произошло, нет и поверхностного разрушения.

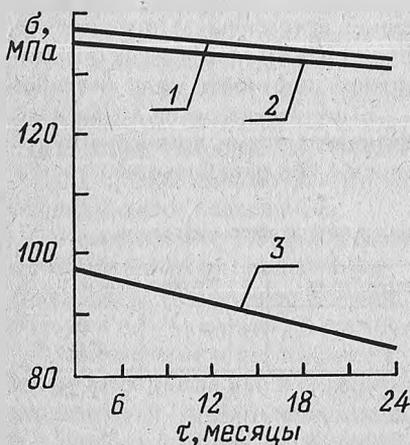


Рис. 2. Изменение предела прочности при статическом изгибе модифицированной и натуральной древесины в мокром состоянии в зависимости от времени обработки оборотными водами градирен: 1 — модифицированная ММБ-40; 2 — модифицированная фенолоспиртами; 3 — натуральная древесина.

Проведены испытания модифицированной древесины на прочность при статическом изгибе при комнатно-сухом и мокром состояниях.

При общей тенденции к снижению предела прочности при изгибе с увеличением времени выдерживания образцов в водах градирни степень снижения прочности разная при различной модификации.

Лучшие показатели у древесины, модифицированной смолой ММБ-40 и фенолоспиртами, причем последняя имеет более высокие значения пределов прочности при изгибе и меньшую тенденцию к их уменьшению с течением времени эксплуатации в градирне.

Прочность при изгибе натуральной древесины после 24-месячного нахождения в оборотных водах градирни уменьшилась на 30,3 %, а модифицированной ФС древесины — на 23,4 %. Результаты исследований приведены на рис. 2.

За этот срок потеря массы, являющаяся характерным показателем стойкости к воздействию агрессивных сред для натуральной древесины, составила 26,2 %, для образцов древесины, модифицированной полимером на основе фенолоспиртов и полимером меламино-боратного связующего, потеря массы практически отсутствовала.

Повышенная химическая стойкость модифицированной древесины дает основание рекомендовать ее для применения в элементах деревянных конструкций предприятий химической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. В и х р о в В.Е. Термохимическая модификация древесины синтетическими смолами. — В сб.: Модификация древесины синтетическими полимерами. Минск: Вышэйшая школа, 1973, с. 9—16.
2. Х о л ь к и н Ю.И. Некоторые вопросы модификации древесины синтетическими полимерами. — В сб.: Модификация древесины синтетическими полимерами. Минск: Вышэйшая школа, 1973, с. 16-26.
3. Современное состояние проблемы модификации древесины: Экспресс-информация. — Минск: БелНИИТИ, 1979. — 28 с.
4. Методы физико-механических испытаний. — М.: Стройиздат, 1973. — 46 с.
5. ГОСТ 24329-80. Древесина модифицированная. Способы модифицирования. — 7 с.