

В. С. Болтовский, О. В. Остроух, Ю. Н. Кардаш

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ ДИАНОВОЙ СМОЛОЙ

Аннотация. Получена древесина, модифицированная термохимическим методом, который включает пропитку образцов древесины диановой смолой и последующую термообработку для отверждения смолы. Обоснован выбор пропиточного состава, изучено влияние условий термохимического модифицирования на изменение свойств древесины березы и сосны. Определены показатели эффективности процессов пропитки и термообработки древесины, а также массовая доля свободного формальдегида, водопоглощение, термоустойчивость и предел прочности при статическом изгибе. Установлено, что модифицированная полимером на основе диановой смолы древесина обладает комплексом улучшенных свойств по сравнению с натуральной: повышенной водостойкостью (водопоглощение модифицированной древесины березы уменьшилось на 43,3 %, сосны – на 37,7 %), большей термостойкостью, более высокими прочностными свойствами. Полученные результаты позволяют рекомендовать модифицированную древесину для применения в промышленности.

Ключевые слова: диановая смола, термохимическое модифицирование, модифицированная древесина, степень отверждения, содержание свободного формальдегида, прочность при статическом изгибе, водопоглощение, термоустойчивость

Для цитирования. Болтовский, В. С. Термохимическое модифицирование древесины диановой смолой / В. С. Болтовский, О. В. Остроух, Ю. Н. Кардаш // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 103–108.

V. S. Boltovsky, O. V. Ostroukh, Y. N. Kardash

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

THERMOCHEMICAL WOOD MODIFICATION WITH POLYMER BASED ON BISPHENOL PITCHES

Abstract. The wood modified with thermochemical method including impregnation of wood samples with diane resin and subsequent heat treatment to cure the resin was obtained. The choice of the impregnating composition is explained, and the effect of the thermochemical modification conditions on the change of properties of birch and pine was studied. The indices of efficiency of impregnation and heat treatment of wood, as well as the mass fraction of free formaldehyde, water absorption, thermal stability and tensile strength under static bending, were determined.

It is found that the wood modified with polymer based on diane resin has a number of improved properties as compared with natural timber: increased water resistance (the water absorption of modified birch wood decreased by 43.3 %, pine wood – by 37.7 %), higher heat resistance, higher strength properties. These results allow us to recommend modified wood for industrial applications.

Keywords: diane resin, thermochemical modification, modified wood, the degree of curing, the content of free formaldehyde, static bending strength, water absorption, thermal stability.

For citation. Boltovsky V. S., Ostroukh O. V., Kardash Y. N. Thermochemical wood modification with polymer based on bisphenol pitches. *Vesti Natsyional'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 103–108 (In Russian).

Введение. Благодаря своим уникальным свойствам (возобновляемость, доступность, достаточно высокие физико-механические показатели, низкая теплопроводность, технологичность при использовании и др.) древесина широко используется во многих отраслях промышленности. Однако анизотропность, повышенная гигроскопичность, легкая возгораемость, низкая биостойкость и другие недостатки древесины ограничивают области ее применения. Комплексное улучшение свойств древесины достигается путем ее модифицирования различными методами. Модифицированная древесина обладает повышенной прочностью, долговечностью, биостойкостью, меньшей влаго- и водостойкостью, а также более высокой устойчивостью к воздействию агрессивных сред и другими улучшенными свойствами по сравнению с натуральной древеси-

ной [1–3]. Проблемой модификации древесины в той или иной степени занимаются практически все развитые страны [2]. Основными направлениями получения модифицированной древесины являются химическое, радиационно-химическое, термомеханическое и термохимическое [4, 5], а также термическое модифицирование [6].

Одним из перспективных методов комплексного улучшения свойств древесины является ее термохимическое модифицирование синтетическими полимерами, заключающееся в пропитке древесины мономерами и олигомерами и последующей термообработке для их отверждения путем гомополимеризации или привитой сополимеризации с высокомолекулярными компонентами древесины.

Термохимическое модифицирование древесины позволяет получать композиционные древесно-полимерные материалы с заданными свойствами: повышенной прочностью и твердостью, пониженной горючестью, истираемостью и водопоглощением, устойчивостью к агрессивным средам и т. д. При этом древесина сохраняет свои положительные качества: малую массу, высокую прочность, тепло- и звукоизолирующую способность и др., вследствие чего она может применяться в сложных климатических условиях и химически агрессивных средах [3]. Однако практически все применяемые в процессах модификации древесины мономеры, олигомеры и синтетические смолы токсичны. В частности, токсичность фенолоформальдегидных смол определяется наличием в них в свободном состоянии фенола и формальдегида. Применение для модификации древесины водостойких смол, не содержащих фенола, является актуальной задачей.

В качестве альтернативы возможно использование водорастворимой бесфенольной гидролитически устойчивой диановой смолы. Перспективность использования таких смол для получения экологически чистой модифицированной фанеры с высокими физико-механическими показателями показана в работе [7].

Методы исследования. В качестве пропиточного состава использовали бесфенольную водостойкую диановую смолу, полученную реакцией поликонденсации диана (дифенилолпропана) с формальдегидом в щелочной среде [7]. Для исследования брали образцы древесины березы и сосны различных размеров (20×20×10 мм, 10×10×150 мм, 20×20×300 мм), которые пропитывали диановой смолой. Пропитку образцов древесины смолой проводили в автоклаве методом «вакуум–давление» при следующих условиях: выдерживание под вакуумом 0,085 МПа в течение 15 мин, затем под давлением 1,0 МПа – 20–40 мин. После пропитки образцы древесины взвешивали и по разности масс до и после пропитки рассчитывали поглощение пропиточного состава в процентах относительно исходной массы образцов.

Отверждение проводили в сушильном шкафу при начальной температуре 80 °С с последующим постепенным подъемом температуры до 120 °С в течение 200 мин, при которой образцы выдерживали 30–40 мин. По разнице масс исходной и модифицированной древесины после термообработки и экстракции горячей водой определяли степень отверждения смолы в полученных образцах.

Массовую долю свободного формальдегида в полученных образцах модифицированной древесины определяли на рН-метре с хлорсеребряными электродами по ГОСТу 16704-71 «Смолы фенолоформальдегидные. Методы определения свободного формальдегида».

Определение водопоглощения модифицированной и натуральной древесины проводили в соответствии с ГОСТом 16483.20-72 «Древесина. Метод определения водопоглощения». Испытания проводили на образцах древесины размером 20×20×10 мм. Термостойкость модифицированной древесины определяли термогравиметрическим анализом на термоанализаторе TA-4000 METTLER TOLEDO (Швейцария). Использовали навеску образца массой 10 мг, скорость подъема температуры 5 °С/мин в интервале температур 25–550 °С с продувом воздуха 200 мл/мин.

Определение предела прочности при статическом изгибе проводили в соответствии с ГОСТом 16483.3-84 «Древесина. Метод определения предела прочности при статическом изгибе». Проводили испытания образцов натуральной и модифицированной древесины размером 10×10×150 мм и 20×20×300 мм.

Результаты и их обсуждение. Результаты определения содержания смолы в древесине после ее пропитки показали, что более эффективное поглощение пропиточного состава обеспечивается

при выдерживании после вакуумирования под давлением в течение 40 мин. Эффективность пропитки древесины диановой смолой и ее отверждения в древесине после термообработки приведена в таблице.

Относительная погрешность определения содержания полимера от исходной массы образца составила 1,1–1,5 % в зависимости от породы древесины. Количество веществ, экстрагируемых горячей водой, в модифицированной древесине составило 9,5 и 9,4 % для березы и сосны соответственно. Содержание свободного формальдегида в диановой смоле составило 4,26 %, в полимере после ее отверждения – 2,56 %, а в модифицированной древесине березы – 0,89 %, сосны – 0,38 %.

Влияние породы и размера образцов древесины на эффективность пропитки древесины смолой и ее отверждения в древесине

Influence of wood species and the size of wood samples on the efficiency of wood impregnation with resin and its curing in wood

Порода древесины	Размер образца, мм	Содержание в древесине, % от исходной массы образца	
		смолы после пропитки	полимера после отверждения
Береза	20×20×10	94,3	46,5
	10×10×150	72,1	34,8
	20×20×300	45,5	21,2
Сосна	20×20×10	109,5	52,2
	10×10×150	89,2	43,8
	20×20×300	32,3	16,1

При определении водостойкости образцов показателем являлось максимальное водопоглощение древесины, выдержанной до прекращения поглощения влаги, но не менее 30 сут. Зависимость водопоглощения древесины различных пород от продолжительности выдерживания образцов в воде приведены на рис. 1.

Древесина, модифицированная полимером на основе диановой смолы, приобретает в результате модификации значительную водостойкость. Водопоглощение модифицированной древесины березы уменьшилось на 43,3 %, сосны – на 37,7 % по сравнению с натуральной древесиной.

Оценку термической устойчивости натуральной и модифицированной полимером на основе диановой смолы древесины осуществляли путем термогравиметрического анализа по кривым потери массы (*TG*) и изменения скорости потери массы (*DTG*) (рис. 2 и 3).

Сравнение термостойкости образцов натуральной и модифицированной древесины осуществляли по температурам начала и окончания деструкции материала, максимальной скорости разложения, потере массы образцов и температурному интервалу разложения. Процесс термического разложения древесины протекает поэтапно: 25–150 °С – десорбция физически связанной

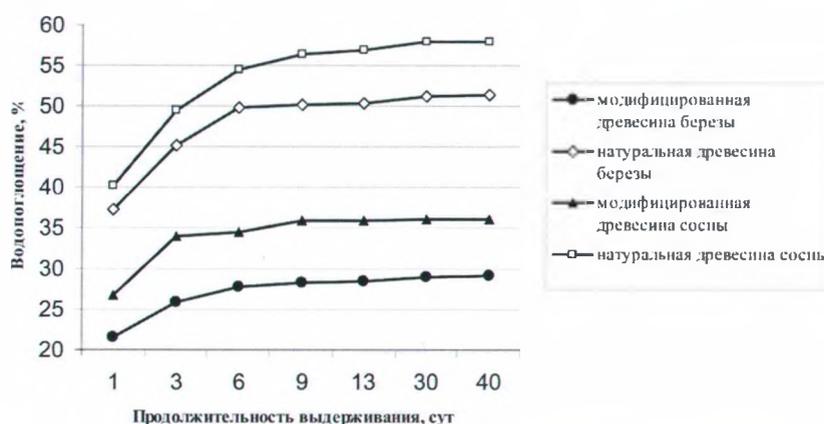


Рис. 1. Динамика изменения водопоглощения натуральной и модифицированной древесины

Fig. 1. Dynamics of water absorption of natural and modified wood

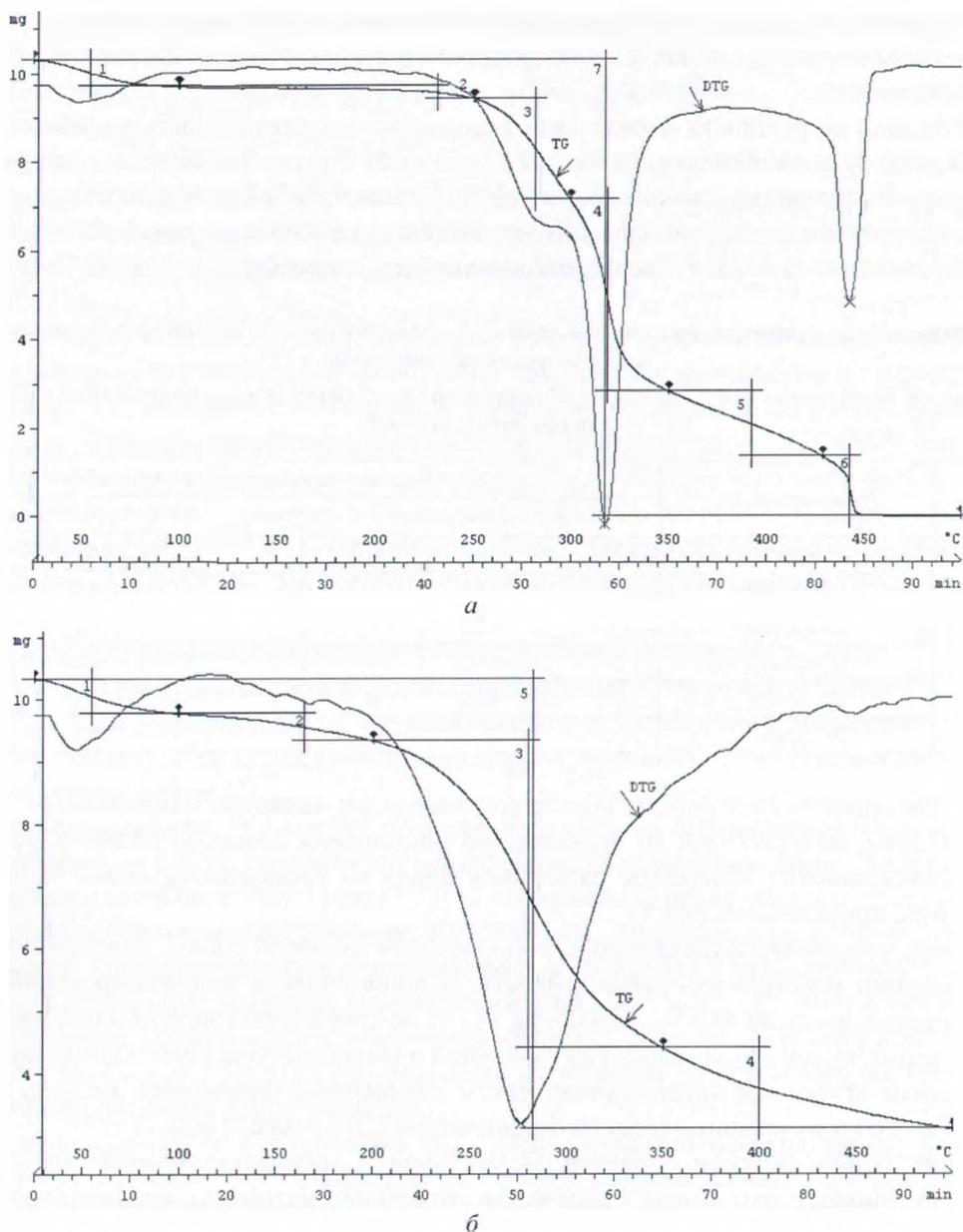


Рис. 2. Термограммы натуральной (а) и модифицированной (б) древесины березы

Fig. 2. Thermograms of natural (a) and modified (b) birch wood

воды; 150–250 °С – дегидратация и другие химические реакции; 250–350 °С – активный термораспад, сопровождающийся максимальной потерей массы. При термической обработке в интервале температур 350–500 °С протекают процессы деструкции, приводящие к карбонизации и образованию углистого остатка.

Как видно из термограмм, потеря массы модифицированной древесины при сжигании, в отличие от натуральной, происходит менее интенсивно и не полностью: для натуральной древесины березы и сосны при температуре 500 °С составляет почти 100 %, для модифицированной древесины березы – 70 %, сосны – 59 %. Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что древесина, модифицированная полимером на основе диановой смолы, обладает повышенной термической устойчивостью по сравнению с натуральной.

Определение предела прочности при статическом изгибе показало, что данный показатель выше для модифицированной древесины по сравнению с натуральной. Так, для модифицированной древесины березы он составляет 137 МПа, для натуральной – 123 МПа.

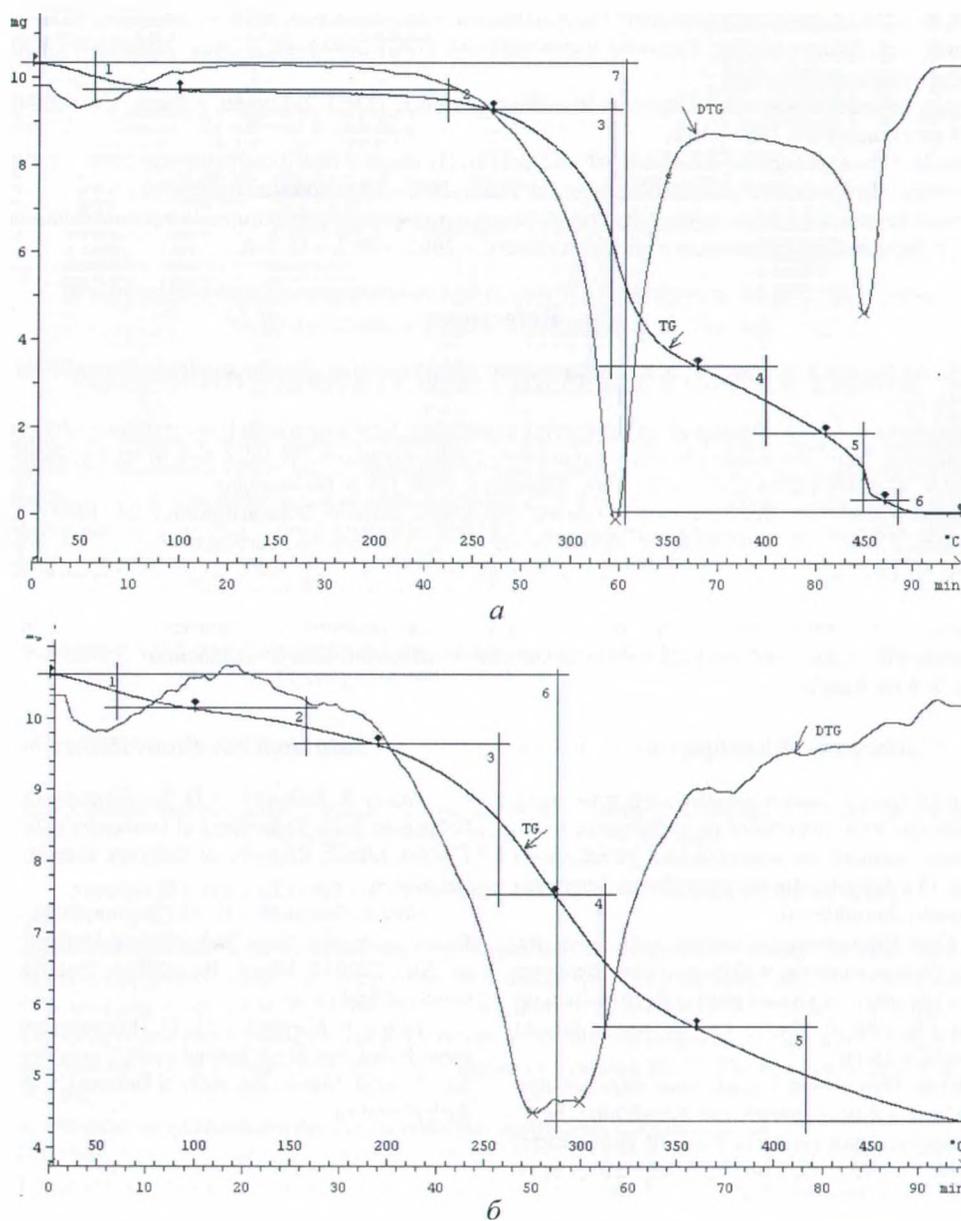


Рис. 3. Термограммы натуральной (а) и модифицированной (б) древесины сосны
 Fig. 3. Thermograms of natural (a) and modified (б) pine wood

Заклучение. Модифицированная полимером на основе диановой смолы древесина обладает улучшенными по сравнению с натуральной древесиной свойствами: повышенной водостойкостью (водопоглощение модифицированной древесины березы уменьшилось на 43,3 %, сосны – на 37,7 %), большей термостойкостью, более высокими прочностными свойствами. Таким образом, древесина, модифицированная полимером на основе диановой смолы, обладает комплексом улучшенных свойств по сравнению с натуральной, что позволяет рекомендовать ее для использования.

Список использованных источников

1. Роценс, К. А. Особенности свойств модифицированной древесины / К. А. Роценс, А. В. Берзон, Я. К. Гулбис; под ред. К. А. Роценс. – Рига: Зинатне, 1983. – 207 с.
2. Матюшенкова, Е. В. Модификация древесины. Зарубежный опыт [Электронный ресурс] / Е. В. Матюшенкова // ЛесПромИнформ. – 2009. – № 4(62). – Режим доступа: <http://www.lesprominform.ru/jarchive/articles/itemshow/708>. – Дата доступа: 01.10.2016.

3. Шамаев, В. А. Модификация древесины / В. А. Шамаев. – М.: Экология, 1990. – 126 с.
4. Древесина модифицированная. Термины и определения: ГОСТ 23944–80. – Введ. 1980–16–01. – М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1980 – 9 с.
5. Древесина модифицированная. Способы модифицирования: ГОСТ 24329–80. – Введ. 1980–29–07. – М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1980 – 16 с.
6. Налимов, Н. Термодревесина [Электронный ресурс] / Н. Налимов // ЛесПромИнформ. – 2008. – № 9(58). – Режим доступа: <http://www.lesprominform.ru/jarchive/articles/itemshow/391>. – Дата доступа 01.10.2016.
7. Безопасные технологии водостойкой диановой смолы и древесной продукции с ее использованием / В. П. Кондратьев [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. – 2002. – № 3. – С. 2–6.

References

1. Rocens K. A., Berzon A. V., Gulbis Ya. K. *Features of the properties of modified wood*. Riga, Zinatne Publ., 1983. 207 p. (in Russian).
2. Matyushenkova E. V. Modification of wood. Foreign experience. LesPromInform [*Forest Industry Information*], 2009, no. 4 (62). Available at: <http://www.lesprominform.ru/jarchive/articles/itemshow/708> (accessed: 01 October 2016) (in Russian).
3. Shamaev V. A. *Modification of wood*. Moscow, Ekologiya, 1990. 126 p. (in Russian).
4. *State Standard 23944–80. Wood modified. Terms and Definitions*. Moscow, Standartinform Publ., 1980. 9 p. (in Russian).
5. *State Standard 24329–80. Wood modified. Methods of modifying*. Moscow, Standartinform Publ., 1980. 16 p. (in Russian).
6. Nalimov, N. Thermowood. LesPromInform [*Forest Industry Information*], 2008, no. 9(58). Available at: <http://www.lesprominform.ru/jarchive/articles/itemshow/391> (accessed 1 October 2016).
7. Kondrat'ev V. P., Doronin Yu. G., Kondrashchenko V. I., Aleksandrova N.D., Borodkina L. V. Safe technologies waterproof bisphenol resin and wood products with its use. *Derevoobrabatvayushaya promishlennost' = Woodworking industry*, 2002, no. 3, pp. 2–6 (in Russian).

Сведения об авторах

Болтовский Валерий Станиславович – д-р техн. наук, профессор кафедры хим. переработки древесины, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Остроух Олег Владиславович – канд. техн. наук, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ostrouxx@mail.ru

Кардаш Юлия Николаевна – канд. техн. наук, ст. преподаватель кафедры хим. переработки древесины, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yulyakardash@mail.ru

Information about the authors

Valery S. Boltovsky – D. Sc. (Engineering), Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Oleg V. Ostroukh – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ostrouxx@mail.ru

Yuliya N. Kardash – Ph. D. (Engineering), Senior Lecturer, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yulyakardash@mail.ru