

Вихров В. Е.

ТЕРМО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ СИНТЕТИЧЕСКИМИ СМОЛАМИ.

Наряду с достоинствами, древесина, как материал, имеет крупные недостатки. Улучшение свойств натуральной древесины не только увеличит время и надежность ее службы в постройках, изделиях, но расширит области ее применения и позволит более широко использовать древесину мягких лиственных пород.

Одним из методов, комплексно улучшающим свойства древесины, является ее модификация синтетическими смолами.

Под модификацией древесины в широком смысле следует понимать направленное улучшение ее свойств, придание ей новых положительных качеств, устранение природных недостатков для более широкого и полного использования в народном хозяйстве.

Новым, несомненно, весьма перспективным методом модификации древесины является пропитка ее мономерами или олигомерами с последующим отверждением их в древесине под воздействием ионизирующей радиации, термической обработки или других способов.

Положительный эффект радиационно-химической и термохимической модификации древесины зависит от многих факторов, влияние которых, благодаря интенсивной научно-исследовательской работе постепенно раскрывается.

Термохимической модификации древесины мы уделяем в своих исследованиях большее внимание, так как считаем, что этот способ наиболее доступен предприятиям лесной и деревообрабатывающей промышленности. Пропитка древесины смолами принципиально не отличается от пропитки ее антисептиками и антипиренами, а термообработку пропитанных смолами изделий можно с успехом проводить в обычных сушильных камерах. Это обстоятельство значительно облегчит внедрение этого метода в промышленность.

Я позволю себе рассказать о некоторых итогах научно-исследовательской работы по модификации древесины термохимическим методом и наметить направления исследований в этой области.

1. Важным вопросом является определение научных прин-

цинов выбора мономеров и олигомеров для модификации древесины и действия различных добавок (катализаторов, пластификаторов) и выбор оптимальных разных соотношений компонентов смол при различных стадиях их полимеризации и конденсации.

Особенно большая работа в проблемной лаборатории Белорусского технологического института имени С. М. Кирова была проведена по исследованию фенолоформальдегидных смол (фенолоспирты, смолы «БТИ-1», ЛАФ, СБС-11 и другие), смол фуранового ряда (ФА, ФЛ-2, ЛФ-1, ФАЭ-8) и полиэфирных смол (ПН-1, ПН-10, ПН-62, МГФ-9, ТМГФ-11 и др.).

Было установлено, что для целей модификации наиболее пригодны смолы, обладающие низкой вязкостью и полярностью, легко проникающие в древесину и отверждающиеся при температурах до 100—150°C. Смолы, придающие древесине высокую водо- и влагостойкость и хорошую стабильность размеров и форму изделий, должны иметь сравнительно низкий молекулярный вес и располагаться в межмолекулярных пространствах клеточных стенок. Высокомолекулярные и относительно более вязкие смолы размещаются в основном в полостях клеток и не придают древесине существенной гидрофобности. Косвенно о количестве смол, разместившихся в клеточных стенках, можно судить по величине критерия, названного Ю. В. Вихровым «остаточным набуханием» модифицированной древесины.

Остаточное набухание — это увеличение размеров модифицированной древесины, выраженное в процентах к размерам натуральной (до модификации) в абсолютно сухом состоянии.

Чем выше остаточное набухание, тем модифицированная древесина более гидрофобна и стабильна по своим размерам в среде с переменной влажностью.

Размещение хрупких неэластичных полимеров в клеточных стенках сильно повышает хрупкость древесины. Таким образом, придавая древесине гидрофобные свойства и повышая ее прочность при действии статических нагрузок, мы увеличиваем хрупкость. Уменьшить хрупкость материала возможно введением эластичных полимеров или же расположением даже «жестких» полимеров только в полостях клеток.

В полостях клеток в виде тонких нитей, связанных между собой еще более тонкими перемычками, проходящими через окаймленные и простые поры, располагается полиэфирная высокомолекулярная смола ПН-1 и сплавы металлов. При таком расположении смолы и сплавы металлов, повышая значительно прочностные свойства древесины при действии статических и ударных нагрузок, не придают древесине стабильности размеров, так как введение этих смол не изменяет физических свойств и структуры клеточных стенок.

Большое значение при использовании модифицированной древесины имеет степень ее токсичности, например, количество свободного фенола при модификации фенолоформальдегидными смолами.

Наиболее эффективны для целей термо-химической модификации древесины, по нашим данным, смолы ФА, фенолоспирты, СВС-II, БТИ-I, БТИ-II и полиэфирная смола ПН-I. Несомненно, что изыскание новых смол для модификации древесины должно быть продолжено. Причем, нужно использовать не только композиции и режимы производства уже существующих смол, но и создавать специальные смолы для модификации древесины.

2. Процессы пропитки древесины смолами или их исходными продуктами и характер размещения смол в древесине имеют существенное значение для определения режимов первой стадии модификации — введения полимеров.

Водорастворимые сравнительно низкомолекулярные, полярные и невязкие агенты типа фенолоспиртов, проникая под давлением в древесину в капельно-жидком состоянии по полостям клеток и каналам пор, быстро поглощаются клеточными стенками, где размещаются в межмолекулярных пространствах, вызывая разбухание древесины. Лишь после полного объемного разбухания эти смолы начинают скопляться в полостях клеток и межклетниках (например, в древесине березы). В большинстве случаев полости клеток остаются свободными, если количество сухого остатка полимера не превышает 30—35% к весу древесины в абсолютно сухом состоянии.

Подробные микроскопические исследования клеточных стенок в поляризованном свете показали, что полимер образуется преимущественно в вторичных оболочках и почти не проникает в первичные оболочки и особенно в межклеточные слои. В результате этого при полимеризации клеточные стенки по толщине усыхают неравномерно, возникают внутренние напряжения, приводящие иногда к появлению трещин. Что же касается высокомолекулярных, с повышенной вязкостью смол, (например, полиэфирных), то они, продвигаясь лишь по макрокапиллярам древесины, образуют полимер в полостях клеток, межклетниках и каналах окаймленных и простых пор, не откладываясь в толщине клеточных стенок. Вполне естественно, что в зависимости от характера расположения полимера свойства модифицированной древесины будут различны.

В результате изучения характера размещения полимера в лаборатории был создан материал, состоящий из натуральной древесины, синтетического полимера, расположенного в клеточных стенках, и сплава металлов, размещающегося в полостях и межклетниках. Такое сочетание позволило впервые получить новый оригинальный материал с очень высокой прочностью, практически абсолютно водостойкий и стабильный по размерам в средах с переменной влажностью. На это изобретение выдано авторское свидетельство.

Теоретические и экспериментальные исследования позволили разработать расчет возможного поглощения металла древесиной и создать критерий оценки качества пропитки (В. Е. Вихров и С. И. Карпович).

3. Модификация древесины синтетическими смолами не мо-

жет быть успешной без детального изучения природы процессов, происходящих при полимеризации и поликонденсации смол в древесине (Г-лучами или термообработкой) и исследовании характера взаимодействия смол с компонентами древесины. С помощью метода селективной экстракции было определено количество МФА, прочно связанного со всеми высокомолекулярными компонентами древесины (Ю. И. Холькин, М. Э. Эрдман и др.). Результаты этих исследований были дополнены методом пиро-литической газо-жидкостной хроматографии (РЖХ), ИК-спектроскопии и химическими методами.

Оказалось, что количество привитого полимера на основе МФА в древесине составляет около 8,3% и поэтому изменение физико-механических свойств древесины, модифицированной этим полимером, можно отнести в основном за счет гомополиконденсации МФА в пористой структуре древесины.

Почти аналогичные результаты были получены В. М. Резниковым при исследовании природы процессов, протекающих при модификации древесины фенолоспиртами.

Процессы полимеризации фенолоспиртов протекают во много раз быстрее, чем процессы их химического взаимодействия с компонентами древесины. Поэтому химические взаимодействия фенолоспиртов с лигнином, в частности, не оказывают существенного влияния на свойства модифицированной фенолоспиртами древесины. Кроме того, В. М. Резников считает, что при подсушке заготовок концентрация растворов фенолоспиртов, сильно возрастая, ускоряет деградацию лигнина. Несмотря на это влияние все же введение фенолоспиртов в древесину и их поликонденсация за счет физико-механических взаимодействий с древесиной значительно улучшает ее.

Исследования вопросов сополимеризации смол с компонентами древесины имеют весьма большое значение, так как при успешном химическом взаимодействии смол с компонентами древесины открываются широкие возможности для получения совершенно новых оригинальных материалов.

4. Прессованная древесина не всегда находит применение в машиностроении из-за низкой влаго- и водостойкости и способности распрессовываться в средах с переменной влажностью.

Работы по стабилизации прессованной древесины показали, что наибольший стабилизирующий эффект достигается при предварительной до прессования обработке заготовок фенолоспиртами. В этом случае разбухание прессованной и прошедшей термообработку древесины по линии прессования снижается в 5—6 раз и не превышает 6—7%, а прочность возрастает в 1,5—2 раза (И. П. Майко). Довольно тщательно были разработаны технологические режимы получения стабилизированно-прессованной древесины (СПД) и изучены ее физико-механические свойства. Этот новый материал может использоваться в машиностроении, особенно при изготовлении подшипников скольжения.

Для успешного применения модифицированной древесины в

качестве нового материала в машиностроении, промышленном и гражданском строительстве, в сельском хозяйстве и других отраслях народного хозяйства необходимо подробно изучить ее физико-механические свойства и особенности процессов, происходящих при действии на нее различных факторов (воды, влаги, внешних статических и динамических сил, химических реагентов, высоких температур, биологических агентов, электричества и т. п.). Несомненно, что все эти исследования должны проводиться с учетом не только физических и химических особенностей той или иной марки смолы, но и количества введенной смолы в древесину, характера ее распределения и процессов полимеризации и поликонденсации при разных способах иницирования.

В целом нам сейчас ясно, что модификация древесины смолами комплексно улучшает ее свойства. Повышается водо- и влагостойкость, стабилизируются форма и размеры деревянных изделий, особенно при применении смол, размещающихся в клеточных стенках, значительно повышаются прочностные показатели (при применении смол, размещающихся в клеточных стенках, уменьшаются показатели прочности при ударных нагрузках, а при применении смол, располагающихся лишь в полостях клеток, ударная вязкость значительно повышается). Сильно возрастает грибостойкость, огнестойкость и химическая стойкость (В. Е. Вихров, Э. Э. Пауль, С. И. Карпович, Ю. В. Вихров, Г. М. Шутов, В. П. Лаптев).

Одним техническим приемом мы получаем новый материал, состоящий из природного полимера-древесины и искусственного полимера, причем улучшение многих показателей древесины совершается с большим эффектом. Так, например, усушка и разбухание уменьшаются по сравнению с этими показателями натуральной древесины в 2—4 раза, сопротивление сжатию вдоль и поперек волокон возрастает в 1,2—2 раза, твердость — в 2—4 раза, значительно улучшаются антифрикционные свойства, особенно при работе подшипников в абразивных средах. Во многих случаях модифицированная древесина совершенно не поддается гниению, в 2—4 раза возрастает химическая стойкость, уменьшается недостаток натуральной древесины — анизотропия прочности, усушки и разбухания.

В модифицированной смолами древесине изменяется, сравнительно с натуральной, характер ее взаимодействия с жидкостями. Максимальные показатели водо- и влагопоглощения уменьшаются (пропитка фенолоформальдегидными смолами и смолами фуранового ряда) или же динамика влагопоглощения, сорбции и десорбции сильно падают. Притом в большинстве случаев происходит значительное уменьшение коэффициента α , показывающего уменьшение или увеличение прочности при изменении гигроскопической влаги на 1%.

Повышенная прочность модифицированной древесины позволяет увеличить допускаемые напряжения, а уменьшение коэффициента α — снизить запасы прочности.

Что же касается других физических свойств модифицированной древесины — тепловых, звуковых, электрических, действия знакопеременных нагрузок, проницаемости лучей света, рентгеновских лучей и т. п. —, то они должны быть исследованы. Наряду с этим, необходимо изучить и технологические свойства модифицированной древесины: антифрикционные свойства, степень истираемости, прочность склеивания, проницаемость жидкостями и газами, сопротивление резанию, строганию, сверлению, способность удерживать гвозди и шурупы, сопротивление действию химических реагентов и т. п.

6. Внедрение модифицированной смолами древесины не может быть успешным без тщательной разработки технологических режимов модификации в производственных условиях.

Такие режимы и рабочие чертежи оборудования были разработаны в проблемной лаборатории Белорусского технологического института имени С. М. Кирова для модификации древесины фенолоформальдегидными смолами и смолами фуранового ряда. Что же касается других смол, и в частности полиэфирных, то эти вопросы требуют еще серьезных уточнений, а параметры, особенно температурных воздействий, проверки. Дело в том, что реакция полимеризации полиэфирной смолы протекает термореактивно, причем количество выделяемого тепла зависит от состава смол, от степени нагревания древесины при полимеризации, от количества введенной смолы, от размера изделий.

В настоящее время действия этих факторов исследуется.

7. Для успешного применения модифицированной древесины в машиностроении, на транспорте, сельском хозяйстве и строительстве необходима большая работа по определению сфер ее возможного использования и конкурентноспособности сравнительно с другими материалами с подсчетом экономического эффекта.

Решение этой задачи может быть успешным только при модификации смолами древесины по промышленным и технологическим режимам и широком опробовании работы разных деталей в производственных условиях. В результате массовой эксплуатации деталей и изделий в условиях производства определились главные сферы использования модифицированной древесины. Она успешно применялась на ряде предприятий в качестве материала для подшипинок скольжения, работающих в абразивных средах.

Удачным может оказаться применение такой древесины в градириях. Подсчеты показали, что срок службы строительных деталей из модифицированной фенолоспиртами древесины в градириях увеличивается сравнительно с деталями из натуральной древесины в 3—4 раза. Экономия только за счет снижения расходов пиломатериалов составит по БССР около 100 тыс. руб. в год.

В 1967—1969 гг. были проведены испытания на комбинате «Североникель» в городе Мончегорске катодных диафрагм из

древесины, пропитанной синтетическими смолами. Основным достоинством этих деталей явилась их сравнительно высокая химическая стойкость. Срок службы увеличивался в 4 раза, при этом детали разрушались не от деградации древесины под влиянием химических воздействий, а от механических повреждений, возникающих при перебивке полотен. Работа в этом направлении продолжается.

Хорошие результаты были получены при замене древесины кори модифицированной древесиной березы при производстве горючих лыж. Такие работы велись на Телеханской лыжной фабрике. Совет Министров БССР принял решение о широком внедрении новой технологии на этой фабрике. Изготавливается пятая партия лыж из модифицированного шпона в Тюмени.

В стадии внедрения находится изготовление из модифицированной древесины березы, ольхи, осины и сосны щитового паркета и паркетных досок. Испытания показали, что стойкость на истирание такого паркета выше, чем дубового, а стоимость согласно предварительных расчетов несколько ниже. Декоративные же качества паркета весьма высокие. Укладывая дощечки (ламельки) различной распиловки и применяя древесину разных пород, можно создавать красивый декоративный паркет. Декоративный цветной паркет возможно получать также добавляя в смолы различные красители.

Интересные испытания были проведены в 1969—1967 гг. по выяснению возможности применения модифицированной древесины для литейных моделей, мастер-моделей и копиров. Эти испытания, проведенные на Минском станкостроительном заводе им. С. М. Кирова, Минском тракторном заводе, заводе автоматических линий показали, что модифицированная древесина может быть использована на участках ЖСС (жидкие самоотверждающие смеси) литейного производства и для изготовления шпоров.

Анализируя опыт применения модифицированной древесины в машиностроении, мы пришли к заключению, что простая замена металлических деталей на детали из модифицированной древесины не всегда целесообразна. Необходимо по-новому решать задачи по изысканию оптимальных конструкций узлов трения и способов их смазки и охлаждения.

К сожалению, широкое внедрение модифицированной смолы и древесины задерживается из-за отсутствия на предприятиях специальных пропиточных установок и установок для термообработки.

Для успешного решения этой задачи необходимо создавать промышленные установки по производству модифицированной древесины и деталей из этого материала. Такой цех позволит провести широкие испытания деталей в производственных условиях и разработать наиболее экономичные и технически совершенные промышленные режимы модификации. Без подобного дела внедрения в производство модифицированной древесины будет идти очень медленно и не принесет быстрого и дол-

жного технического и экономического эффекта. В целом метод термической модификации древесины синтетическими смолами несомненно эффективен и может во многих случаях с должным экономическим успехом внедряться в различные производства и строительство.