

VI. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

РАЗМЕЩЕНИЕ ПОЛИМЕРА В ДРЕВЕСИНЕ БЕРЕЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ СМОЛАМИ

В. Е. ВИХРОВ, Н. П. СИНЮКОВ

(Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова)

В проблемной лаборатории по модификации древесины синтетическими смолами Белорусского технологического института удалось получить новый материал, состоящий из природного (древесина) и искусственного полимера.

В результате специальной обработки древесина значительно изменяет свои свойства. Она становится водовлагостойкой, приобретает стабильность размеров в средах с переменной влажностью, значительно упрочняется, возрастает ее стойкость к воздействию химических реагентов, дереворазрушающих грибов и высоких температур. Такое комплексное улучшение свойств древесины открывает новые возможности ее использования.

Модификация древесины синтетическими смолами заключается в пропитке натуральной древесины олигомерами и мономерами с последующим переводом этих исходных продуктов в отвержденное состояние под действием высоких температур (термо-химическая модификация), γ -лучей (радиационно-химическая модификация или же в результате действия катализаторов).

При модификации древесины смолами мы встречаемся с рядом сложных и пока еще далеко не раскрытых процессов. К таким процессам, во-первых, можно отнести явления, происходящие при пропитке древесины жидкостями с различным молекулярным весом, диэлектрическими постоянными, вязкостями и т. п. Характер движения этих жидкостей в древесине, обладающей сложной микроскопической и субмикроскопической структурой, еще не ясен. Более сложен и менее изучен характер химического и физико-механического взаимодействия смол с химическими компонентами и анатомическими элементами древесины и влияние этих взаимодействий на химические, физические и прочностные свойства модифицированной древесины.

Из работ А. Стамма и Р. Себорга (1936), Э. Э. Пауля (1969), Ю. В. Вихрова (1969) нам известно, что фенолоформальдегидные смолы, проникая в субмикроскопические пространства клеточных стенок, вызывают разбухание древесины. После поликонденсации фенолоспиртов и образования полимера наблюдается усадка древесины, которая в несколько раз меньше обычной полной усушки натуральной древесины. При пропитке же древесины полиэфирными смолами, например типа ПН-1, не проникающими в клеточные стенки, а отлагающимися лишь в полостях клеток, усадка и набухание модифицированной древесины и усушка и разбухание натуральной по своим конечным размерам одинаковы.

Далее, по данным Ю. В. Вихрова (1969), оказалось, что отложение хрупкого полимера в клеточных стенках увеличивает хрупкость древесины и в то же время придает ей повышенную прочность при действии статических нагрузок. Размещение же полимера лишь в полостях клеток повышает сопротивление древесины к ударным нагрузкам, но не уменьшает набухания и усушки древесины в среде с переменной влажностью. Эти данные наглядно показали влияние особенностей расположения полимера в древесине на ее свойства.

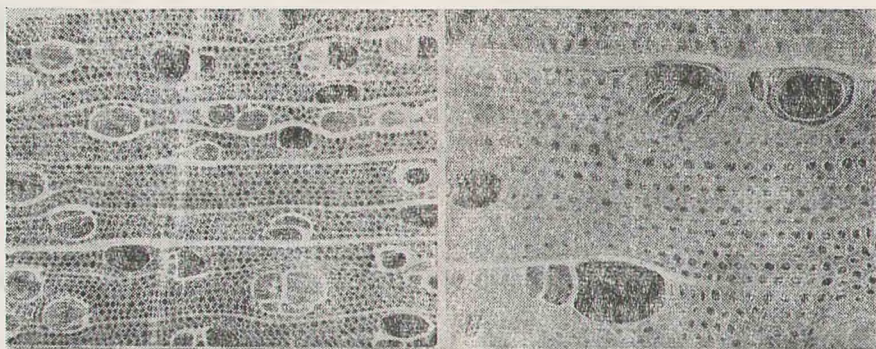


Рис. 1. Характер размещения полимера в полостях сосудов березы:
а) — ув. 112,5; б) — ув. 200.

Стремясь глубже разобраться в этих вопросах, мы провели микроскопический анализ древесины, модифицированной 50%-ными фенолоспиртами, переведенными посредством нагревания в полимер.

Древесина березы пропитывалась фенолоспиртами при давлении в 12 ати, а поликонденсация фенолоспиртов производилась при температуре в 60°C (подсушка), а затем при 100—120°C (поликонденсация смолы). Микросрезы делались от руки бритвой с небольших образцов модифицированной древесины после вымачивания их в воде или же с образцов абсолютно сухой древесины.

Под микроскопом было обнаружено, что полости некоторых сосудов березы полностью забиты полимером, который расположился в виде сплошных, примыкающих к стенкам, длинных, тонких нитей, упрочняющих древесину. В других же случаях полимер отложился в виде тонких пленок на стенках сосудов, проникнув в каналы и камеры окаймленных пор (рис. 1 а, б). Интересно, что полимер в этих случаях не забивает полностью окаймленные поры, а откладывается тонким слоем на стенках канала и камеры пор, что хорошо заметно под микроскопом. Такое расположение полимера вызывает незначительную усадку смолы в процессе ее полимеризации.

Полимер при таком расположении, несомненно, упрочняет стенки сосудов, особенно в неутолщенных ослабленных местах. Таким образом, капиллярное проникновение фенолоспиртов по сосудам идет при пропитке древесины с разной интенсивностью, что, несомненно, зависит от состояния и степени развития естественных промежуточных и конечных контактов между сосудами в виде окаймленных пор и лестничных перфораций.

Часто у сосудов, расположенных рядом (сомкнутых сосудов), полости бывают заполнены полимером с разной интенсивностью — у од-

ного сосуда полость целиком заполнена полимером, а у другого, рядом лежащего, частично (рис. 2). В большинстве случаев целиком заполненные полости встречаются у сосудов с небольшим диаметром и, несомненно, имеющих хорошие контакты с другими сосудами. Это явление можно, по-видимому, объяснить следующим образом. При подсушивании древесины происходит удаление из раствора воды и усадка полимера. У более крупных сосудов, обладающих меньшими силами капиллярности, раствор частично эвакуируется в сосуды с меньшим диаметром и с большей капиллярной силой. В результате у крупных сосудов полимер

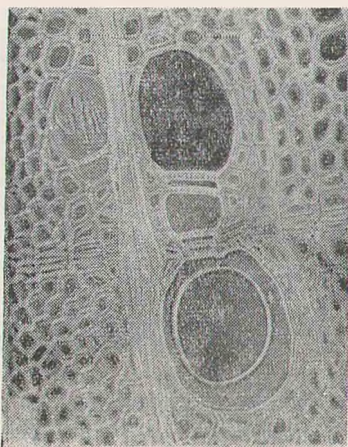


Рис. 2. Интенсивность заполнения полимером сомкнутых сосудов, ув. 400.

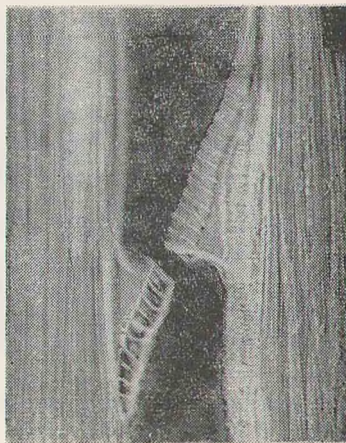


Рис. 3. Разрыв лестничной перфорации, ув. 400.

откладывается на стенках в виде тонких пленок, а у мелких забивает всю полость. Что же касается сосудов с совершенно свободными от полимера полостями, то более тщательный анатомический анализ, в том числе и в отраженном свете, убедил нас в том, что при приготовлении срезов в некоторых случаях полимер выкрашивается из полости крупных сосудов. В результате полости таких сосудов на микропрепаратах свободны.

Так как пропитка совершалась под давлением в 10—12 ати, то у некоторых сосудов разрывалась лестничная перфорация, лежащая между члениками, что, конечно, облегчало движение жидкостей вдоль сосудов (рис. 3). Такие разрывы перфораций, происшедшие при пропитке древесины, мы отмечаем впервые. Они указывают, что давление в 10—15 ати вполне достаточно для того, чтобы продавить жидкость на всю длину сосудов, разрушая при этом перфорационные пластинки.

К большому удивлению нам не удалось обнаружить полимер в полостях трахеид, волокон либриформа и клетках древесной паренхимы (рис. 4).

Полимер изредка располагался лишь в полостях сосудистых трахеид, примыкающих к сосудам. Полости почти всех древесных волокон оставались свободными, полимер не обнаруживался в них даже в виде тонкого слоя на клеточных стенках.

Между тем, анализ физических свойств модифицированной древесины (размеры ее усушки и разбухания, повышенная хрупкость древесины и др.) показал нам, что в клеточные стенки всех анатомических эле-

ментов древесины проник раствор фенолоспиртов и после процесса поликонденсации полимер отложился в межмолекулярных пространствах клеточных оболочек. Это предположение в дальнейшем подтвердилось при исследовании характера лучепреломления в поляризованном свете клеточных стенок волокон либриформа на поперечных срезах модифицированной и натуральной древесины. Оказалось, что полимер размещается в основном во вторичных оболочках. Это приводит к их свечению, разбуханию и особому характеру лучепреломления, отличному от лучепреломления натуральной древесины. Первичные же оболочки и особенно межклеточный слой остаются почти свободными.

Обращает внимание также скопление полимера в межклетниках и в углах, образующихся при соединении нескольких клеток между собой.

Полимер не был обнаружен в паренхимных клетках сердцевинных лучей (рис. 5). Только у некоторых клеток, непосредственно примыкаю-

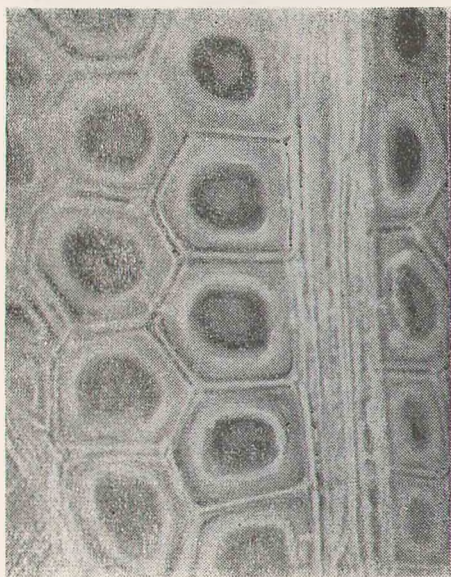


Рис. 4. Поперечный разрез древесных волокон, ув. 1200.



Рис. 5. Микрофотография тангенциального среза сердцевинного луча, ув. 1200.

щих к сосудам, в полостях найдены небольшие скопления полимера. Данные микроскопического анализа позволили высказать предположение о характере жидкостей в древесине. Во-первых, если предположить, что контакты между древесными волокнами отсутствуют и капиллярная проницаемость совершается только вдоль сосудов, то процесс пропитки древесины можно представить в следующем виде. Растворы под давлением в капельно-жидком состоянии свободно текут вдоль сосудов, разрывая в некоторых случаях лестничные перфорации по конечным и промежуточным контактам, и проникают из одного сосуда в другой.

Из-за отсутствия между сосудами и другими анатомическими элементами свободных контактов жидкости с низким молекулярным весом и низкой вязкостью распространяются в массивы древесины, состоящие из трахейд, волокон либриформа, тяжей древесной паренхимы и паренхимных клеток сердцевинных лучей, преимущественно диффузно.

Диффузное движение жидкостей происходит по межфибриллярным и межмолекулярным пространствам клеточных стенок.

В некоторых случаях движение жидкостей происходит и по межклетникам, идущим продольно, и по межклетникам сердцевинных лучей. Диффузное движение жидкостей приводит к пропитке лишь клеточных стенок древесных волокон, без образования полимера в их полостях.

Капиллярное и диффузное движение жидкостей происходит одновременно. По мере смачивания стенок сосудов возникает диффузное передвижение растворов. Такая пропитка возможна лишь в том случае, если жидкости обладают низким молекулярным весом и могут проникать в межмолекулярные пространства клеточных стенок.

Однако описанный нами процесс противоречит некоторым наблюдениям. Так, например, при пропитке древесины высокомолекулярными смолами (например, полиэфирной смолой ПН-1), не проникающими в клеточные стенки, полости сосудов и волокон древесины, клеток сердцевинных лучей бывают заполнены полимером (рис.6). Результаты про-

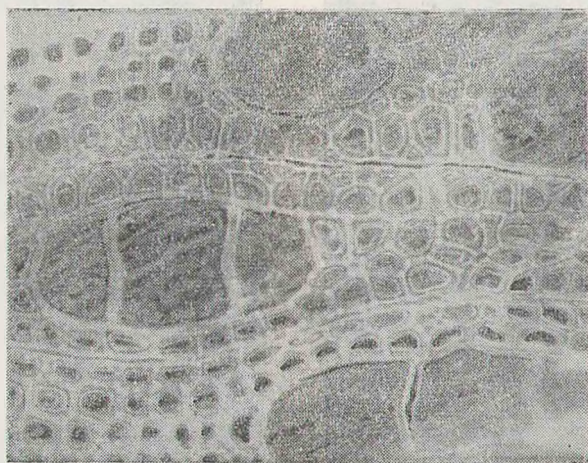


Рис. 6. Микрофотография поперечного среза древесины березы, пропитанной полиэфирной смолой. Полости сосудов и волокон древесины заполнены полимером, ув. 400.

питки древесины высокомолекулярными смолами указывают на существование контактов между волокнами древесины и между волокнами и сосудами. Попытаемся объяснить разницу в характере размещения фенолоформальдегидной смолы в сосудах и древесных волокнах. Во время пропитки под давлением фенолоспирты проникают в полости сосудов, древесных волокон и клеток сердцевинных лучей по естественным контактам в капельно-жидком состоянии. Затем при подсушке и поликонденсации (при удалении из растворов воды) в древесных волокнах весь раствор поглощается клеточными стенками и полости остаются свободными. Это происходит потому, что объем клеточных стенок у волокон значительно больше объема полостей и значительно больше их абсолютная поглощающая способность. При пропитке древесины высокомолекулярными смолами, не проникающими в клеточные стенки, полимер скапливается лишь в полостях сосудов, древесных волокон и древесной и лучевой паренхимы, что мы наблюдали в древесине, модифи-

цированной высокомолекулярными полиэфирными смолами. При пропитке древесины фенолоспиртами происходит и капиллярное, и диффузное движение раствора, однако при последующей подсушке и полимеризации совершается перераспределение смолы. У древесных волокон полимер скапливается в клеточных стенках, а у сосудов — и в полостях, и в клеточных стенках.

Наши исследования процессов пропитки древесины и характера распределения полимеров будут продолжены.