

Ю. В. Вихров

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОНИКАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ  
СМОЛ В КЛЕТЧНЫЕ СТЕНКИ ДРЕВЕСИНЫ И ИЗМЕНЕНИЕ  
ЕЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ\***

Улучшение ряда свойств древесины при ее модификации синтетическими смолами возможно только при правильном выборе модифицирующего реагента. В настоящее время наиболее широко для этой цели применяются метилметакрилат, стирол, венилацетат, полиэфирные и фенолформальдегидные смолы и некоторые соединения фуранового ряда.

В процессе исследований часто выясняется, что наиболее прочные и водостойкие смолы не приносят ожидаемого эффекта даже при их очень большом привесе в древесине. Например, было установлено, что полиэфирные смолы при 90—100% содержания от веса древесины в абсолютно сухом состоянии практически не снижают значений ее максимального разбухания при водо- и влагопоглощении, хотя скорость процесса разбухания значительно снижается по сравнению с необработанной древесиной. Прочность при ударном и статическом изгибе древесины, обработанной полиэфирными смолами, несколько возрастает. Древесина, обработанная фенолоспиртами, уже при 20—25% их содержания снижает значение максимального набухания в 5—6 раз, хотя скорость разбухания модифицированной древесины значительно отличается от скорости разбухания натуральной. При 50—60% содержания фенолоспиртов в древесине может произойти снижение ее прочности до 75% при ударном изгибе и до 20% при статическом, одновременно ее твердость возрастает в 2, а иногда и в 3 раза.

Р. Кессельман [1] отмечает, что, используя для пропитки древесины смолу даже одного типа, но взятую с различными молекулярными весами, можно получить древесину с отличными свойствами. Возникает вопрос: можно ли найти общий фактор для смол, применяемых для модификации древесины, который бы позволил, зная свойства смолы, хотя бы ориентировочно предсказать, как изменятся свойства древесины, модифицированной этой смолой. По данным Э. Э. Пауля [2], надежную и высокую стабильность размеров модифицированной древесины удается получить, только

\* Работа выполнена в Научно-исследовательской проблемной лаборатории модификации древесины Белорусского технологического института им. С. М. Кирова.

применяя для пропитки древесины реагенты, хорошо проникающие в клеточные стенки древесины, в ее субмикроструктуру. Если смола заполняет полости древесных волокон, но не проникает в их стенки, можно говорить только о замедлении разбухания, а не о его снижении.

К сожалению, непосредственно определить количество смолы, проникающей в клеточные стенки, пока не представляется возможным. Можно только с уверенностью сказать, что для хорошего проникновения в клеточные стенки древесины реагент должен иметь псевысокий молекулярный вес и быть достаточно полярным.

Мы поставили задачу найти фактор, позволяющий косвенно судить о проникающей способности пропитывающего реагента в клеточные стенки древесины, и заинтересовались взаимосвязями между этой способностью и свойствами модифицированной древесины. В процессе работы было установлено, что древесина, обработанная фенолоспиртами (начальным продуктом конденсации фенола с формальдегидом), не возвращается к первоначальным размерам, т. е. если во время пропитки фенолоспиртами она разбухает, то после термообработки и перевода фенолоспиртов в твердое вещество как бы остается набухшей, хотя ее размеры несколько и уменьшаются по сравнению с размерами в разбухшем состоянии.

Прирост размеров модифицированной древесины к размерам исходного образца (%) мы назвали остаточным набуханием. Так, если до пропитки размер древесины был равен  $a$ , то после нее он станет  $a + \Delta a$ , и после поликонденсации  $a + \frac{\Delta a}{K}$ , где  $K > 1$ ;

$\frac{\Delta a}{ak} \cdot 100 =$  остаточному набуханию, %.

Было установлено, что различные смолы дают различные значения остаточного набухания древесины. Так, для полиэфирных оно практически отсутствует, для эпоксидных, по данным В. М. Резникова, составляет 0,9—2,5% в тангенциальном направлении и 0,7—1,5% в радиальном, для фенолоспиртов — до 12% в тангенциальном направлении и до 7—8% в радиальном. Мы считаем, что остаточное набухание вызывается проникновением молекул пропитывающего реагента в клеточные стенки древесины и как бы «расталкиванием» фибрилл и микрофибрилл. После полимеризации или поликонденсации полимер размещается в промежутках между фибриллами и микрофибриллами и препятствует их сближению, причем, чем больше полимера в клеточных стенках, тем больше величина остаточного набухания. Таким образом, остаточное набухание может, хотя и косвенно, но более или менее точно характеризовать количество смолы, проникающей в клеточные стенки древесины. Для проверки этого положения мы приготовили серию фенолформальдегидных смол, взятых из реактора через различное время с начала момента их конденсации: 1-я партия конденсатора

отбиралась через 12 час варки при температуре  $50^{\circ}\text{C}$ , т. е. являлась фенолоспиртами. Затем температура поднималась до  $75^{\circ}\text{C}$  и периодически отбирались остальные партии.

Таким образом, был получен ряд смол с различным молекулярным весом и, как мы считаем, с различной полярностью. Вязкость полученных смол проверялась по ГОСТ 8420—57 на вискозиметре ВЗ-4 и составила 14 сек для фенолоспиртов и соответственно 93; 210; 327; 747 сек для других партий.

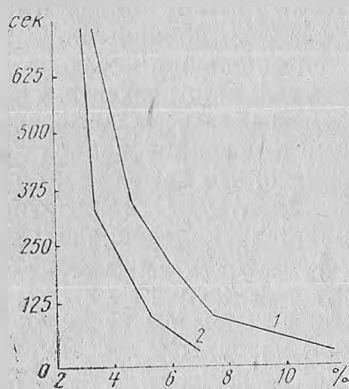


Рис. 1. Изменение остаточного набухания модифицированной древесины от вязкости применяемой смолы в тангенциальном (1) и радиальном (2) направлениях.

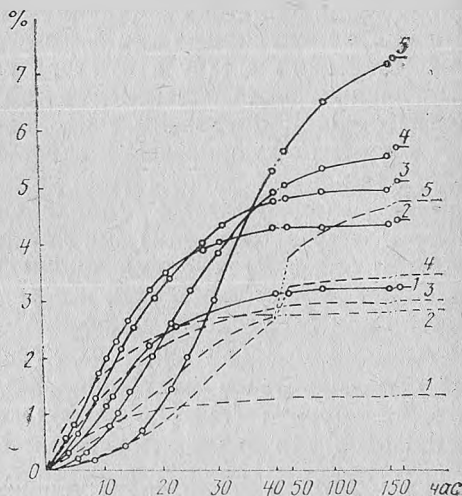


Рис. 2. Динамика разбухания образцов древесины, обработанных различными смолами, в тангенциальном (сплошные линии) и радиальном (пунктирные) направлениях. Нумерация линий соответствует изменению вязкости смол, взятых для обработки образцов, по мере ее возрастания.

Водными растворами этих смол были обработаны образцы древесины березы, причем концентрация смол подбиралась с таким расчетом, чтобы после удаления воды и поликонденсации смолы содержание полимера во всех образцах было одинаковым и составило 53—56% от исходного веса образца. Пропитка образцов осуществлялась до максимального поглощения раствора.

На рис. 1 приведены кривые, отображающие зависимость между вязкостью смолы и остаточным набуханием в тангенциальном и радиальном направлениях. Как видно из рисунка, с ростом вязкости смолы, что косвенно указывает на увеличение ее молекулярного веса (вязкость определялась на растворах смол одинаковой концентрации), остаточное набухание снижается.\*

\* Все испытания проводились на древесине в абсолютно сухом состоянии.

При рассмотрении под микроскопом шлифов древесины, обработанной фенолоспиртами и наиболее высокомолекулярной смолой, хорошо видно, что в образцах, пропитанных высокомолекулярной смолой, полости сосудов и древесных волокон заполнены полимером почти полностью, в образцах, пропитанных фенолоспиртами, он располагается только в виде тонких пленок, обволакивающих стенки полостей. Если учесть, что содержание полимера в образцах одинаково, можно считать, что во 2-ом случае большая часть полимера разместилась в клеточных стенках, вызвав этим наибольшее остаточное набухание.

В процессе исследования было выяснено, что разбухание модифицированной древесины при водо-влагопоглощении связано с остаточным набуханием и может быть выражено формулой

$$P_{\text{м}} = \frac{(P - P_{\text{ост}})}{P_{\text{ост}} + 100} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $P_{\text{м}}$  — разбухание модифицированной древесины, %;

$P$  — разбухание натуральной древесины, %;

$P_{\text{ост}}$  — остаточное набухание, %.

При пропитке древесины растворами фенолоспиртов ее набухание обычно на 2—2,5% выше, чем в воде. В этом случае в формулу (1) вместо  $P$  следует подставить не максимальное разбухание древесины в воде, а разбухание в фенолоспиртах.

Результаты, полученные опытным путем и вычисленные по данной формуле, хорошо согласуются между собой.

Динамика разбухания при водопоглощении для образцов, обработанных наиболее высокомолекулярной смолой, т. е. для образцов с меньшим остаточным набуханием, на начальном этапе более замедлена, чем для образцов, обработанных более низкомолекулярными смолами (рис. 2). Это можно объяснить тем, что смолы в основном заполняют полости древесных волокон и сосудов, временно препятствуя доступу физически свободной воды к клеточным стенкам. Конечное набухание этих образцов выше.

Остаточное набухание значительно влияет и на плотность модифицированной древесины.

Это связано с тем, что, обрабатывая древесину синтетическими смолами, мы не только увеличиваем ее вес, но в случае проникновения их в клеточные стенки изменяем ее объем.

На основании экспериментальных данных удалось получить формулу, позволяющую с достаточной степенью точности определить плотность модифицированной древесины, зная ее остаточное набухание в тангенциальном направлении и содержание в ней полимера:

$$\rho_{\text{ом}} = \frac{\rho_{\text{с}}(Q + 100)}{1,5 P_{\text{г. ост}} + 101,52}, \quad (2)$$

- где  $\rho_{\text{ом}}$  — плотность модифицированной древесины в абсолютно сухом состоянии;  
 $\rho_0$  — плотность исходной древесины в абсолютно сухом состоянии;  
 $Q$  — количество введенного полимера, %;  
 $P_{\text{т.ост}}$  — остаточное набухание в тангенциальном направлении, %.

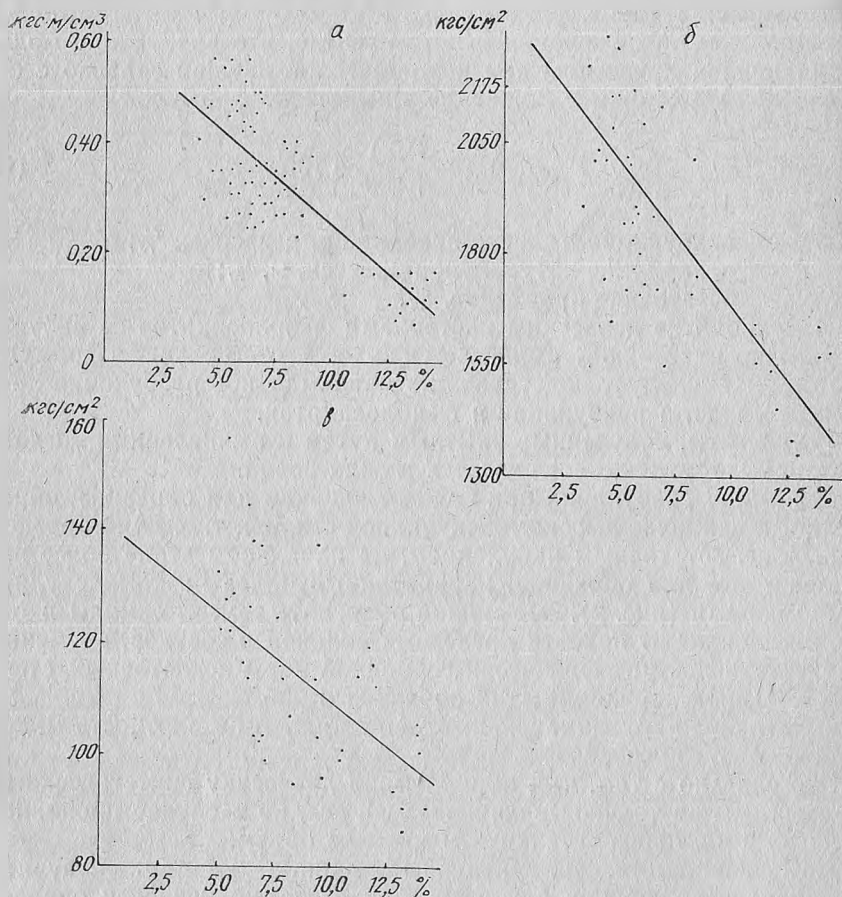


Рис. 3. а — изменение удельной работы при ударном изгибе модифицированной древесины от остаточного набухания ( $r = -0,79 \pm 0,04$ ); б — изменение предела прочности при статическом изгибе модифицированной древесины от остаточного набухания ( $r = -0,78 \pm 0,06$ ); в — изменение предела прочности при скалывании вдоль волокон модифицированной древесины от остаточного набухания ( $r = -0,60 \pm 0,1$ ).

Между остаточным набуханием в тангенциальном и в радиальном направлениях существует четкая прямолинейная зависимость (коэффициент корреляции  $r=0,97 \pm 0,008$ ), поэтому в формуле (2) для ее упрощения и при определении механических свойств древесины мы использовали данные по остаточному набуханию только в тангенциальном направлении, так как в этом направлении оно выше, что позволило получать данные с большей степенью точности.

В результате исследований установлено, что остаточное набухание, а следовательно, проникновение полимера в клеточные стенки древесины существенно влияет на целый ряд механических свойств модифицированной древесины. Так, если полимер размещается в основном в клеточных стенках древесины, ее сопротивляемость ударному и статическому изгибу падает, и, наоборот, при переводе полимера из клеточных стенок древесины в полости ее волокон и сосудов — возрастает (рис. 3, а, б).

Характер разрушения от хрупкого (при высоком остаточном набухании) переходит к защепистому.

Предел прочности при сжатии вдоль волокон меняется незначительно, причем по мере удаления полимера из клеточных стенок и перевода его в полости древесных волокон и сосудов предел прочности сначала несколько падает, а затем возрастает (табл. 1). Это можно объяснить тем, что полимер, заполнивший полости, создает некоторый подпор.

Модуль упругости при сжатии вдоль волокон при перераспределении полимера из клеточных стенок в полости древесных волокон и сосудов падает (табл. 1). Вид разрушения от хрупкого, не свой-

Таблица 1

**Изменение предела прочности и модуля упругости модифицированной древесины при сжатии вдоль волокон в зависимости от остаточного набухания**

Остаточное набухание в тангенциальном направлении, %	13,36	8,5	6,9	5,69	4,90	Немодифицированная древесина
Предел прочности при сжатии вдоль волокон, кг/см <sup>2</sup>	1793	1682	1627	1672	1715	1042
Модуль упругости при сжатии вдоль волокон, $E_a \cdot 10^{-3}$ , кгс/см <sup>2</sup>	272	252	232	—	227	170

ственного древесине, изменяется, напоминая разрушение немодифицированной древесины. При переводе полимера из клеточных стенок древесины в полости ее волокон и сосудов значительно возрастает ее прочность при скалывании вдоль волокон (рис. 3, в).

Таким образом, было установлено, что, изменяя характер рас-

положения полимера в древесине путем подбора реагентов различных молекулярных весов и различной полярности, мы можем значительно изменять свойства модифицированной древесины, регулировать по своему желанию стабильность ее размеров при воздействии воды и влаги, а также изменять ряд механических характеристик, получая более жесткий и хрупкий материал, или же, наоборот, менее жесткий и более вязкий.

Установлено, что остаточное набухание может достаточно полно характеризовать способность полимера проникать в клеточные стенки древесины и связано с целым рядом ее физико-механических свойств.

#### *Литература*

- [1] R. Casselman. Resin impregnation of wood. *Machonical Engineering*, 1943, t. 65, № 10. [2] Э. Э. Пауль. Исследования физико-механических свойств древесины, модифицированной фенолоспиртами. Автореф. канд. дисс. Минск, 1969.