

Для облицовки щитового паркета применена древесина ольхи, модифицированная смолой КФ-90 с красителем эритрозином, обладающая высокими физико-механическими и технологическими свойствами, позволяющая заменить древесину твердых лиственных пород и получить экономический эффект за счет разницы стоимости материалов.

Л и т е р а т у р а

1. Венкатамаран К. Химия синтетических красителей. Л., 1957, т. II. 2. Ханеня Г. П., Шутов Г. М. Некоторые физико-механические и технологические свойства древесины ольхи, модифицированной смолой КФ-90. - В сб.: Механическая технология древесины, Минск, 1977, вып. 7. 3. Ханеня Г. П., Шутов Г. М. Способ изготовления щитового паркета. А. с. 477839 (СССР). - Бюл. изобрет., 1975, №27.

УДК 674.048

М.Э.Эрдман, А.И.Соломаха

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ КАРБАМИДНО-ФУРАНОВОЙ СМОЛОЙ

Одним из наиболее эффективных методов улучшения свойств древесины мягких лиственных пород является модификация ее синтетическими полимерами.

Модифицированная древесина является композиционным материалом. Качество ее зависит от импрегнирующего состава и его реакционной способности, физико-механических свойств образовавшегося при модификации в пористой структуре древесины полимера. Свойства модифицированной древесины в значительной степени зависят от качества пропитки.

Применение для модификации древесины мягких лиственных пород поликонденсационных водорастворимых смол, способных отверждаться при нагревании под действием катализаторов или без них, позволило получить композиционный материал, соответствующий свойствами высококачественной древесине твердодлиственных пород.

При выборе импрегнирующих составов необходимо учитывать не только способность придания высоких физико-механических свойств древесине, но и технологическую и экономическую рациональность использования их. Особенно большое значение

Таблица 1. Жизнеспособность водных растворов смолы КФ -

Содержание воды в % к товарной смоле	Стабилизатор		Условная
	наименование	% к товарной смоле	продолжитель
1	2	3	4
40	-	0	11,8
20	МЭА	0,5	12,9
	-"	0,7	12,8
	-"	1,0	13,0
	-"	1,5	12,8
	-"	2,0	12,9
	-"	2,5	12,9
	-"	5,0	12,9
40	МЭА	0,5	12,0
	-"	0,7	11,8
	-"	1,0	11,8
	-"	1,5	12,0
	-"	2,0	11,9
	-"	2,5	12,0
	-"	5,0	11,7
60	-"	0,5	11,2
	-"	0,7	11,2
	-"	1,0	11,3
	МЭА	1,5	11,3
	-"	2,0	11,3
	-"	2,5	11,3
	-"	5,0	11,3
40	ТЭА	0,5	11,6
	-"	0,7	11,7
	-"	1,0	11,7
	-"	1,5	11,6
	-"	2,0	11,6
	-"	2,5	11,7
	-"	5,0	11,7

90 с 0,5% NH_4Cl

вязкость, с		Время отверждения при	
ность исследования, сутки		Т = 120°C, с	
6	12	нитеобразование	отверждение
5	6	7	8
-	-	-	-
13,6	15,4	-	-
13,7	15,1	-	-
13,7	15,1	-	-
13,7	15,1	-	-
13,6	15,0	-	-
13,7	15,0	-	-
13,9	15,0	-	-
12,6	-	16	23
12,3	12,4	18	25
12,0	12,3	21	32
12,0	12,3	35	54
12,4	13,1	51	75
12,1	12,4	61	86
12,1	12,8	-	-
11,3	осадок	-	-
11,3	11,6	-	-
11,3	11,6	-	-
11,3	11,5	-	-
11,3	11,5	-	-
11,3	11,6	-	-
11,3	11,7	-	-
осадок	-	48	77
11,8	-	54	82
11,9	-	65	95
11,9	-	84	125
12,0	-	106	169
12,1	-	126	195
12,1	-	185	340

приобретает вопрос жизнеспособности импрегнирующих составов для смол, конденсирующихся под действием катализаторов.

Для модификации древесины березы и ольхи применяется карбамидная смола марки КФ-90 [1], модифицированная фурфуроловым спиртом. Древесина пропитывается импрегнирующим составом, состоящим из водного раствора смолы КФ-90 и хлористого аммония, выступающего в качестве катализатора. Полученный импрегнирующий состав обладает низкой жизнеспособностью (от 22 ч до 3 суток), что приводит к нерациональному использованию его для пропитки древесины. С целью увеличения жизнеспособности импрегнирующих растворов исследована возможность введения стабилизаторов. В работе в качестве стабилизаторов использовались аминоспирты. Цель работы - влияния аминоспиртов на жизнеспособность водных растворов смолы КФ-90 с катализатором, используемых в качестве пропитывающих составов, и изучение процессов, протекающих при модификации древесины.

Аминоспирты общей формулы $\text{NH}_n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{3-n}$, где $n = 0, 1, 2$, в количестве 0,5...5,0% от массы товарной смолы вводились в смолу, затем смола разбавлялась водой до заданной концентрации с предварительно растворенным в ней катализатором хлористым аммонием в количестве 0,5% от массы товарной смолы. Жизнеспособность импрегнирующих растворов контролировалась по изменению вязкости через определенные промежутки времени. Условная вязкость измерялась с помощью вискозиметра ВЗ-4.

В табл. 1 представлены результаты проведенных исследований по влиянию моно- и триэаноламина (МЭА и ТЭА) на растворимость смолы КФ-90 и жизнеспособность пропитывающего раствора, состоящего из смолы КФ-90, воды и хлористого аммония.

Исследования показали, что введение МЭА и ТЭА приводит к значительному росту жизнеспособности импрегнирующего состава.

Кроме того, введение аминоспиртов позволило получить жизнеспособную композицию смолы КФ-90 с 0,5% NH_4Cl с введением 60% H_2O , такое разбавление смолы без добавки стабилизатора практически получить невозможно.

Все исследуемые составы обладают малой первоначальной вязкостью, которая на протяжении всего времени практически не изменялась для всех разбавлений. При этом величина сухих остатков в процессе испытания практически постоянна. Через 8

суток сухой остаток для раствора смолы КФ-90 с МЭА и 60% H_2O составил 23...24%, через 12 суток - 24%. Это свидетельствует о том, что импрегнирующий состав в течение всего времени сохраняет постоянными свои технологические параметры.

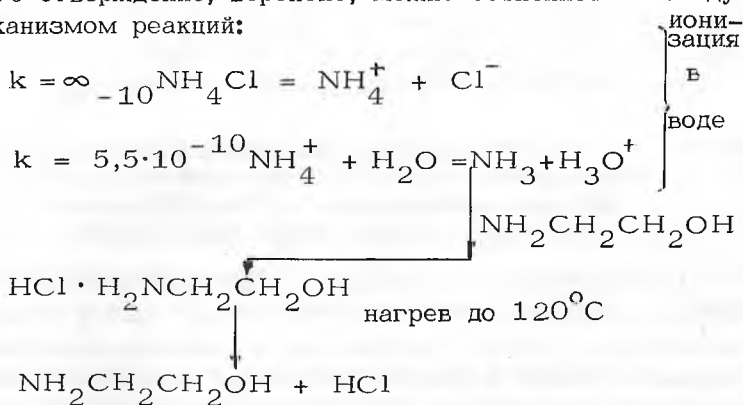
Водные растворы смолы КФ-90 с катализатором и указанными стабилизаторами при длительном хранении в открытых емкостях (от 40 до 55 суток) увеличивают вязкость, однако при этом сохраняют способность к дополнительному растворению в воде до начальной вязкости.

Нами исследована возможность отверждения полученных композиций. Отверждение проводилось на полимеризационной плитке при температуре $120^{\circ}C$.

Все импрегнирующие составы с МЭА и ТЭА под действием температуры образуют полимерные продукты. Время отверждения их, как видно из данных табл. 1, зависит от процентного содержания и вида аминоспирта.

Отверждение смолы КФ-90 с 0,5% NH_4Cl и 0,5% МЭА завершается в течение 23 с. С ростом процентного содержания МЭА в растворе время отверждения возрастает, введение 2,5% МЭА увеличивает продолжительность процесса конденсации почти в 4 раза по сравнению с содержанием МЭА 0,5%. Композиции с ТЭА отверждаются медленнее, чем композиции с МЭА. Например, при содержании 1,0% ТЭА в композиции она отверждается за 95 с, композиция с 1,0% МЭА за 32 с.

Влияние аминоспиртов на жизнеспособность импрегнирующего состава на основе смолы КФ-90 с катализатором и последующее его отверждение, вероятно, можно объяснить следующим механизмом реакций:



Константа скорости ионизации хлористого аммония в воде равна ∞ . Лимитирующей стадией является вторая реакция.

Однако при комнатной температуре она также имеет место. Аминоспирты, в частности МЭА, при комнатной температуре образуют устойчивое комплексное соединение с HCl , что и обеспечивает высокую жизнеспособность импрегнирующего состава. При нагревании это комплексное соединение способно гидролизироваться.

Для изучения процесса отверждения использован метод дифференциального термического анализа (ДТА) [2].

Образцы древесины березы, импрегнированные смолой КФ-90 с NH_4Cl и с МЭА или без него, подвергались термическому анализу на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в закрытых тиглях в следующих условиях: скорость подъема температуры $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, чувствительность записи ДТА 1/3 и 1/5, чувствительность ДТГ 1/5 и 1/10, ТК-50 - 200 мг. Образцом сравнения служила окись алюминия.

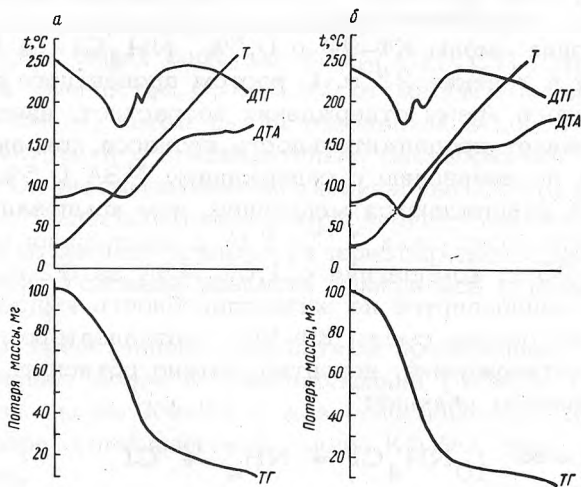


Рис. 1. Дериватограмма древесины, импрегнированной КФ-90 с 0,5% NH_4Cl (а); 0,5% NH_4Cl , 1,0% МЭА (б) (чувствительность ДТА и ДТГ — записи 1:10, скорость подъема температуры $5^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Дериватограммы древесины, пропитанной смолой КФ-90 с катализатором без МЭА и с МЭА (рис. 1, а, б), существенного различия не имеют. Различие на дериватограммах выражается в основном только в продолжительности основного процесса конденсации и в небольшом температурном смещении максимумов экзоэффектов. Это может служить подтверждением предложенного нами механизма стабилизации импрегнирующего сос-

тава при комнатной температуре, т.е. воздействие аминоспиртов направлено только на катализатор, изменение же процесса поликонденсации самой смолы КФ-90 не наблюдается. Однако предложенный механизм следует пока считать гипотетическим, требующим дополнительного исследования.

Данные термического анализа показывают наличие пяти процессов, качественно различающихся по тепловым характеристикам. Первый эндоэффект (30...50°C) на кривой ДТА соответствует процессу удаления свободного формальдегида, он совпадает с периодом прогрева исследуемого образца и поэтому выражен нечетко. Потеря массы в этот период составила 4,1%. Второй эндоэффект характеризует процесс интенсивного удаления основного количества влаги, сопровождающийся ростом затрат тепла на испарение. Он имеет максимум при 98°C на кривых ДТА и дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГ). Общая потеря массы в этот период составила 26,4%. В промежутке температур 115...167°C на кривой ДТА фиксируется наличие экзотермического эффекта. Он соответствует максимуму при 136°C на кривой ДТГ, характеризующему процесс отверждения смолы. Этот температурный интервал является основным в образовании полимерного продукта. Завершается процесс поликонденсации смолы при температуре 167°C. Общая потеря массы летучих веществ в этом температурном интервале составила 8,9%. Небольшой экзотермический эффект при 190°C, по всей вероятности, следует отнести к процессу частичной термической деструкции исследуемого материала, в частности полимера на основе карбамидной смолы. В этом случае потеря органической массы составила 4,1%. Дальнейший рост температуры до 250°C приводит к термодеструкции модифицированной древесины почти на 50%.

Для исследования процессов, протекающих при модификации древесины смолой КФ-90 с 0,5% NH_4Cl без МЭА и с ним, были использованы реакции, применяемые в химии древесины. В частности, выделение лигнина 72% H_2SO_4 по методу Классона в модификации Комарова, выделение целлюлозы - спиртоазотной смесью по методу Кюршнера и Хоффера [3].

Изучение процессов, протекающих при модификации древесины терморезактивными полимерами, возможно только на стадии образования низкомолекулярных продуктов конденсации. Это вызвало необходимость проведения исследования на стадии об-

разования растворимых продуктов конденсации. Температурный предел (95°C в течение 2 ч) был установлен на основании предварительного изучения кинетики отверждения импрегнирующих составов КФ-90 с катализатором и стабилизатором МЭА и без него.

В результате было установлено (табл. 2), что при модификации древесины смолой КФ-90 имеет место образование прочно связанного комплекса полимера с лигнином.

Так, выход лигнина из натуральной древесины составил 20,36%, а из древесины, модифицированной смолой КФ-90 с NH_4Cl без МЭА, - 37,07, с МЭА - 27,29%. Эти результаты могут предварительно свидетельствовать о наличии прочной химической связи с лигнином. С полисахаридным компонентом древесины (целлюлозой) - выход негидролизуемых остатков целлюлозы заметно снизился по сравнению с натуральной древесиной. Мы предполагаем, что это произошло в результате образования прочной связи целлюлозы с полимером, фрагменты которого подвергались преимущественному растворению в диметилсульфоксиде, которое предшествовало выделению целлюлозы.

Таблица 2. Содержание прочно связанного комплекса в модифицированной древесине

Объект исследования	Содержание полимера в древесине, %	Количество экстрагируемых из модифицированной древесины, % от		Содержание негидролизуемых остатков, %	
		комплекса древесина-полимер	полимера	лигнина	целлюлозы
1	2	3	4	5	6
Натуральная древесина березы	0	1,16	-	20,36	47,52
Древесина модифицированная смолой КФ-90 с 0,5% NH_4Cl	50,89	13,82	38,71	37,07	37,68
Древесина, модифицированная смолой КФ-90 с 0,5% NH_4Cl и 1% МЭА	43,66	33,81	92,15	27,29	40,62

Следовательно, при модификации древесины карбамидной смолой, модифицированной фурфуроловым спиртом, имеют место два параллельных процесса – процесс гомополиконденсации и процесс сополимеризации с высокомолекулярными компонентами древесины.

Л и т е р а т у р а

1. Шутов Г.М., Ханеня Г.П., Земцова Л.И. Водовла-гостойкий материал. А.с. 414096 (СССР). – Бюл. изобрет. , 1974, №5.
2. Берг Л.Г. Введение в термографию,–М., 1969.
3. Практические работы по химии древесины и целлюлозы/А.В. Оболенская, В.П.Шеголев, Г.Л.Аким и др. – М., 1965.