

процесса сушки в гидрофобном теплоносителе при пониженном давлении позволяют создать рациональную, научно обоснованную и эффективную технологию модифицирования древесины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mizumachi H., Morita H. Activation Energy of the Curing Reaction of Phenolic Resin in the Presence of Wood. — Wood Science, 1975, v. 7, N 3, p. 256—260. 2. Вайсшайдт А.А., Васильев А.А. Фенолоспирты как замесители термореактивных фенолформальдегидных смол в производстве пластмасс. — Журн. прикл. химии, 1946, № 1, с. 7—22. 3. Изменение сопротивления деформированию фенолформальдегидных реактопластов при их отверждении/Н.И.Басов, В.А.Любартович, В.А.Мионов и др. — Механика полимеров, 1971, № 4, с. 619—628. 4. Сергоский П.С. Особенности сушки древесины в жидких средах. — Деревообрабатывающая пром-сть, 1959, № 5, с. 5—8. 5. Сергоский П.С. Особенности сушки древесины в жидких средах. — Деревообрабатывающая пром-сть, 1959, № 6, с. 7—9. 6. Шубин Г.С. Физические основы и расчет процессов сушки древесины. — М.: Лесн. пром-сть, 1973. — 248 с.

УДК 674.048

М.Э.ЭРДМАН, Г.М.ШУТОВ, д-р техн. наук,
Ю.И.ХОЛЬКИН, д-р техн. наук (БТИ)

ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНОЛФУРФУРОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД

Проблемой модификации древесины синтетическими полимерами занимается большое число исследователей в различных странах. Результаты лабораторных исследований, а также опыт зарубежных коммерческих фирм показали техническую возможность и экономическую целесообразность модификации древесины.

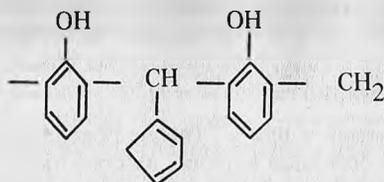
Для модификации древесины предложено большое число мономерных соединений и различных синтетических смол. В частности, хорошие качественные показатели древесным материалам обеспечивает модифицирование полимерами фенолформальдегидных и фурановых смол.

Наличие синтетических полимеров в макрополостях и клеточных стенках древесной растительной ткани обеспечивает получение нового материала, сочетающего положительные свойства древесины и пластических масс.

В настоящей работе для модификации мягколиственных пород применена олигомерная совмещенная фенолфурфуролформальдегидная смола (ФФФС).

Фенолфурфурольные и фенолфурфуролформальдегидные смолы отличаются от фенолоформальдегидных смол повышенной пластичностью, гидрофобностью, механической прочностью и термостойкостью [1].

ФФФС является смесью олигомеров, характеризующихся числом и расположением метилольных групп и фурановых циклов. Строение фурановой смолы этого типа в новолачной стадии можно представить в следующей общей форме [2]:



Проведенный анализ смолы методом газожидкостной хроматографии (на колонке с 15 % неопентилгликольсукцината на хромосорбе W с ситом 0,147–0,175 мм при 140 °С, $N_2 - 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$) показал, что в составе неотвержденной смолы содержится 2,63 % фурфурола и 2,07 % фенола в несвязанном состоянии.

В процессе отверждения смолы происходит образование полимера нерегулярного строения.

ФФФС отличается высокой стабильностью при хранении и может применяться для модификации древесины после хранения в течение 1–2 лет. Перед пропиткой древесины в олигомерную смолу вводят в качестве катализатора отверждения бензолсульфокислоту (БСК). После введения катализатора смола сохраняет свои исходные параметры не более четырех суток при температуре до 30 °С. В частности, при хранении в течение четырех суток время истечения ФФФС с катализатором возрастает со 129 до 416 с (вискозиметр ВЗ-4); содержание полимера в модифицированной древесине S снижается с 55,0 до 42,5 %; водопоглощение древесины (В), модифицированной более вязкой смолой, несколько ниже, чем при модификации исходной смолой (водопоглощение через одни сутки V_1 составило соответственно 5,1 и 4,5 %, а через 30 суток – $V_{30} - 42,7$ %, водопоглощение натуральной древесины – 120,2 %). При дальнейшем увеличении времени хранения значение S снижается до 33 %.

Пропитку образцов древесины проводили в автоклаве при последовательном создании вакуума и давления. Отверждение смолы в древесине осуществляли в термостате при $T = 130$ °С. В частности, полная пропитка образцов древесины березы (длина образцов 150 мм) достигается при вакуумировании автоклава с образцами и смолой при остаточном давлении 21,3 кПа в течение 20 мин с последующим созданием избыточного давления 0,7 МПа в течение 100 мин. Изменяя параметры пропитки, можно регулировать ее глубину и содержание вводимой смолы S. С практической точки зрения оптимальные значения S лежат в пределах 25–50 %.

При выборе температурных параметров модификации древесины учитывались результаты исследования кинетики гомополиконденсации ФФФС.

Исходный олигомерный продукт ФФФС полностью растворим в эфире. С увеличением температуры среды в присутствии БСК образуется олигомерная фракция, растворимая в ацетоне, но нерастворимая в эфире. При температуре > 50 °С начинается сшивка олигомерных макромолекул, которая практически заканчивается при ~ 100 °С.

В древесине скорость гомополиконденсации значительно снижается, что связано с уменьшением относительного содержания олигомерной смолы в единице объема.

Влияние относительного содержания смолы в древесине (x_1) и температуры процесса (x_2) на степень сшивки смолы и образование прочно связанного

комплекса с древесными компонентами (y) описывается уравнением регрессии:

$$y = 16,1 + 0,6x_1 + 2,5x_2 + 1,2x_1x_2.$$

Значимость коэффициента при x_2 (выше доверительного интервала) свидетельствует о том, что основное влияние на степень отверждения смолы оказывает температура процесса.

Уравнение регрессии выведено без учета времени модификации, так как на этот фактор большое влияние оказывают геометрические размеры модифицируемого образца (при математическом моделировании использовали древесину березы в виде опилок 0,5–1,0 мм).

В реальных условиях, в частности при модификации паркетных досочек, образование сшитого полимера происходит при температуре $>110^\circ\text{C}$, прогрев образцов и отверждение смолы заканчивается при температуре 130–150 $^\circ\text{C}$ за 250–400 мин. Максимальное содержание сшитого полимера в древесине составляет 92–93%. Значительное время при этом расходуется на прогрев образцов древесины (30–70% от общего времени модификации в зависимости от размеров модифицируемых образцов). Для сокращения времени целесообразно применение скоростных методов прогрева материалов в массе, например токами высокой частоты или СВЧ-нагрева.

При найденных параметрах в результате гомополиконденсационных процессов происходит отверждение введенной смолы с образованием нерастворимого неплавкого полимера сшитой структуры. Известно, что введение в состав композиции гетероциклического альдегида фурфурола обеспечивает полную сшивку фенола и линейных олигомерных макромолекул резольного и резитольного типов. Кроме Н-атомов, в орто- и пара-положении ароматического цикла и карбональных групп фурфурола и формальдегида в процессе модификации может принимать участие диеновая система пятичленного гетероцикла. В связи с этим в модифицированной древесине практически отсутствует свободный фенол, фурфурол и другие низкомолекулярные соединения. Полнота взаимодействия карбонильных соединений подтверждается при исследовании изменений в ходе гомополиконденсации ИК-спектров реакции в области поглощения С-О-групп.

Образование гомополимера в полостях и пустотах древесной ткани, а также в тонкой структуре клеточных стенок обеспечивает повышение гидрофобности древесины за счет снижения удельной поверхности материала. Помимо гомополиконденсационных процессов в условиях модификации образуются прочносвязанные комплексы (ПСК) синтетического полимера и высокомолекулярных компонентов древесины, что также придает материалу высокую водо- и влагостойкость в течение длительного периода эксплуатации.

Проведенные эксперименты показали, что эти комплексы образуются с изолированными компонентами древесины (целлюлозой, диоксанлигнином) и непосредственно древесиной уже при мягких температурных режимах (40–60 $^\circ\text{C}$), при которых не происходит образования сшитого нерастворимого гомополимера. При образовании ПСК с целлюлозой связывается 35–74% полимера от общей массы; с лигнином – 6–73% и в целом с древесиной – 18–82% (в зависимости от температуры процесса). Остальное количество смолы экстрагируется из образцов ацетоном.

При гидролизе проэкстрагированной модифицированной древесины по методу Класона выход лигнина повысился с 17,3 до 33,7 % от массы абсолютно сухой древесины; выход целлюлозы по методу Кюршнера и Хоффера возрос с 40,0 до 48,0 %. В используемых реагентах гомополимер, получаемый при аналогичной температуре (40–60 °С), полностью растворим.

В ИК-спектре выделенного препарата лигнина при 760 см^{-1} проявляется характеристическая полоса фуранового цикла [3] и при 820 см^{-1} полоса замещенного ароматического кольца [4]. В остальных областях спектра выявить полосы синтетического полимера трудно в связи с интенсивным поглощением лигнина в тех же областях.

Модификация лигнина приводит к значительному снижению содержания ОН-групп (в лигнине Класона из натуральной древесины содержится 12,4 % ОН-групп, в лигнине из ПСК – 8,4 %). Содержание ОСН_2 -групп практически не изменяется (19,4 и 19,3 % соответственно).

Гораздо больше полос ФФФС (при 760, 830, 1480, 1620 и 1670 см^{-1}) заметно в ИК-спектре целлюлозы, выделенной из ПСК по Кюршнеру и Хофферу. Эта целлюлоза отличается очень низким содержанием ОН-групп (10,5 %; целлюлоза из натуральной древесины содержит 32,5 % ОН-групп).

Полученные данные позволяют допустить образование прочных химических связей между синтетическим полимером и высокомолекулярными компонентами древесины по ОН-группам целлюлозы и лигнина, которые устойчивы к действию на ПСК органических растворителей и концентрированных неорганических кислот (H_2SO_4 , HNO_3).

Поликонденсационные процессы, протекающие при отверждении фенол-фурфуролформальдегидных смол, являются экзотермическими. В связи с этим существует возможность превышения допустимой температуры модификации за счет экзoeffекта, который заметно проявляется в условиях гомополиконденсации. Термометрические исследования (хромель-копелевые термопары с электронным самопишущим потенциометром КСП-3) показали, что температура в толще модифицированных образцов не превышает температуры теплоносителя. Экзотермический эффект способствует сокращению времени прогрева образцов, что является положительным фактором.

Пропитка древесины олигомерными смолами имеет ряд преимуществ по сравнению с применением мономерных соединений. При использовании летучих мономеров неизбежны их потери вследствие испарения (до 10–15 %), не всегда достигается высокая степень отверждения мономеров, что отражается на качестве получаемого материала.

Олигомерная ФФФС вводится в древесину без применения растворителя, что позволяет упростить технологию модификации, предотвратить коробление и растрескивание получаемого материала путем исключения операции сушки, повысить качественные показатели модифицированной древесины и снизить ее себестоимость.

Выбранные технологические параметры процесса модификации обеспечивают равномерное распределение полимера по сечению древесины, что подтверждается при сравнении твердости образцов, отобранных из различных частей.

Микроскопические исследования показали, что олигомерная ФФФС не только заполняет макрополости и пустоты, но также проникает в субмикроструктуру клеточной стенки.

Получаемый материал отличается высокой водо- и влагостойкостью, стабильностью форм и размеров, высокими прочностными показателями, хорошей износостойкостью и биостойкостью, высокой стойкостью к химически агрессивным средам.

При $S = 52,5\%$ водопоглощение модифицированной древесины за 1 сутки (V_1) в 14,9 раза ниже, чем соответствующий показатель натуральной древесины. Водопоглощение за 30 суток (V_{30}) ниже в 3,4 раза. Значительно ниже также водопоглощение модифицированной древесины. Предельное линейное разбухание снижается в радиальном направлении в 3 раза, в тангенциальном направлении — 2,5 раза.

Гидрофобность модифицированной древесины возрастает с увеличением содержания синтетического полимера.

Повышение гидрофобности модифицированной древесины сопровождается значительным возрастанием прочностных показателей (табл. 1).

В табл. 1 для сравнения приведены показатели древесины, модифицированной наиболее широко применяемым для этих целей полимером полиметилметакрилатом [5]. Приведенные данные наглядно иллюстрируют высокую эффективность применения рекомендуемой фенолфурфуролформальдегидной смолы.

Повышению качественных показателей модифицированной древесины (в частности ее упругих свойств) способствует пластификатор (ксилитан, диэтиленгликоль), вводимый в композицию фенолфурфуролформальдегидной смолы в процессе ее получения. Модифицированная древесина испытана также на биостойкость (по ГОСТ 11.540-65).

При выращивании культуры пленчатого домашнего гриба *Coniophora cerebella* Schr в течение двух месяцев на питательной среде, содержащей опилки и овсяную муку, степень деструкции натуральной древесины составляет 45,0 %, модифицированной — 6,1 %.

Высокие качественные показатели модифицированной древесины обеспечивают возможность ее практического применения в различных отраслях народного хозяйства.

В настоящей работе в качестве примера приводятся результаты опытов по применению модифицированной древесины в лыжном производстве. Одной из наиболее сложных задач в лыжном производстве является обеспечение прочности канта и скользящей поверхности при действии истирающей нагрузки. В настоящее время высококачественные гоночные лыжи окантовываются древесиной граба, бука или импортной древесиной гикори.

В связи с высокой стоимостью древесины этих пород (особенно древесины гикори), а также необходимостью повышения прочности канта предпринимаются попытки замены древесины ценных пород более дешевыми материалами — гетинаксом, текстолитом, полиэтиленом и др.

Высокоэффективным материалом для лыжного производства является модифицированная древесина, полученная по описанной технологии. Наиболее важным положительным свойством этого материала является его высокая прочность на истирание, которая выше аналогичного показателя исходной древесины в 2-4 раза (в зависимости от содержания синтетического полимера). Сопротивление угловому истиранию модифицированной древесины березы на 20 % выше соответствующего показателя древесины гикори.

Сравнение свойств натуральной и модифицированной древесины березы

Образец	Содержание полимера, %	Водопоглощение V_{30} , %	Влагопоглощение w , %	Разбухание, %		Предел прочности при сжатии вдоль волокон, МПа
				в тангенциальном направлении	в радиальном направлении	
Натуральная древесина	—	120	25—30	8,7	4,3	86
Модифицированная ФФФС	31,5	43,5	6,5	3,6	1,5	113
То же	49,6	39,0	—	—	—	126
То же	52,5	37,0	—	—	—	139
Модифицированная полиметилметакрилатом	22,7	85	15	9,9	6,5	98
То же	41,9	55	12	7,5	5,0	121

Модифицированная древесина может применяться для изготовления канта или нижней пластины, а также других элементов клееной лыжи. Этот материал может также изменяться при производстве многослойных шпоновых лыж и лыж из цельной древесины. На Телеханской лыжной фабрике Минлесдревпрома БССР проведена выработка опытных партий беговых многослойных лыж с применением канта из модифицированной древесины. Опытные партии лыж прошли в течение двух сезонов натурные испытания и показали высокие качественные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Остер-Волков Н.Н. Новые синтетические материалы на основе фурановых соединений. — Ташкент: Госиздат УзССР, 1963. — 65 с. 2. Орбаченко Е.В., Прынишникова Н.Ю. Фурановые смолы. — М.: Гостехиздат, 1963. — 140 с. 3. ИК-спектры фурановых соединений/Ю.И.Холькин, А.В.Финкельштейн, Л.С.Соловьев, Ю.С.Пилипчук. — В кн.: Спектроскопия. Методы и применение. М.: Изд-во АН СССР, 1964, с. 123—127.
4. Исследование лигнина, выделенных из продуктов поликонденсации фенола и формальдегида с участием древесины/ Б.К.Красноселов, Г.И.Попова, Л.А.Наумова, Н.И.Штеренгарп. — Тр. Урал. лесотехн. ин-та, 1971, вып. 24, с. 265—271.
5. Радиационно-химическая модификация цельной древесины метилметакрилатом. — В кн.: Модифицированная древесина. Рига: Зинатне, 1967, с. 213—215.