

Г. М. ШУТОВ, М. Э. ЭРДМАН, В. Е. ВИХРОВ, Ю. И. ХОЛЬКИН

МОДИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ СИНТЕТИЧЕСКИМИ СМОЛАМИ НА ОСНОВЕ ФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В современной науке и практике по использованию древесины важная роль принадлежит вопросам повышения качества материалов и изделий с целью увеличения срока их службы и расширения сферы практического использования.

В последние годы большое внимание уделяется новым методам модификации древесины химическим путем с использованием синтетических смол. Обзор современного состояния теории и практики модификации древесины сделан В. Е. Вихровым и др. [1].

Большой интерес представляет разработка метода модификации древесины синтетическими смолами на основе соединений фуранового ряда. В отличие от карбамидных и фенолоформальдегидных смол, полимеров на основе стирола, винилацетата и других, фурановые смолы почти не исследованы с точки зрения возможности модификации древесины.

Исходя из химического строения и свойств фурановых мономеров и полимеров на их основе, можно ожидать существенное улучшение целого комплекса свойств древесины при ее модификации фурановыми соединениями. Важным преимуществом фурановых соединений является то, что все технические фурановые мономеры и смолы производятся из фурфурола, который получается на гидролизных заводах при химической переработке древесины и растительных отходов сельского хозяйства. Производство фурфурола и его производных в нашей стране развивается очень быстро.

Литературные данные показывают, что изученные ранее фурановые соединения существенно изменяют свойства древесины. Гнаде [2] запатентовал способ пропитки древесины фурфуриловым спиртом и фурфуролом с последующей полимеризацией этих компонентов в древесине. Полученная древесина отличалась повышенной влагостойкостью и грибостойкостью. Гнаде предположил возможное взаимодействие фуранов с лигнином древесины.

Повышение прочности древесины было достигнуто при полимеризации фурфурилового спирта в древесине [3]. Фурфуриловый спирт для стабилизации древесины применили также Б. С. Чудинов и А. А. Соснина [4]. Эти авторы показали, что модифицированная древесина набухает в 5—6 раз медленнее, чем натуральная, ее водопоглощение снижается на 25—30%, гигроскопичность — на 60—70%, отмечена более высокая химическая и биологическая стойкость полученного материала. Г. В. Клар и М. И. Климова [5] сочетали стабилизацию древесины фурфуриловым спиртом с ее прессованием.

В. Е. Вихров с сотр. [6] предложил применять для модификации древесины совмещенную смолу.

Отмечена возможность повышения огнестойкости и стойкости бактериям древесностружечных плит, покрытых мономером «ФА» [7]. Положительные результаты дала обработка этим мономером сосновой древесины и березовой фанеры.

В настоящей работе предпринято исследование возможности модификации лиственной древесины с применением фурфурольно-ацетонового мономера. Для этого было необходимо разработать режим пропитки древесины данным мономером, разработать условия модификации древесины и исследовать свойства полученного материала.

Древесина — материал неоднородный, анизотропный, что связано с особенностями анатомического строения древесных клеточных стенок. Для получения характеристических свойств модифицированной древесины необходимо учитывать местоположение образцов по сечению ствола, для получения средних данных требуется испытывать достаточно большое количество образцов.

В настоящей работе использовали древесину березы *Betula verrucosa*. Модельные деревья были отобраны в Негорельском учебно-опытном лесхозе Белорусского технологического института. Выбирались совершенно здоровые деревья, не имеющие внешних дефектов; при этом руководствовались ГОСТ 11483—65.

Образцы древесины, использовавшиеся в настоящей работе, были получены из кряжа длиной в 6,5 м, диаметром 34 см, со средним объемным весом 0,60—0,66 г/см³. Разделка брусков проводилась по методике, рекомендованной Ю. М. Ивановым (ЦНИИСК). Из кряжа были выпилены в радиальном направлении доски, которые разделявали на бруски сечением 30—70×70×300 мм. Из брусков выпиливались рейки 15×15×300 мм и 20×20×300 мм. Партии одинаковых реек отбирались из одной и той же полосы годичных слоев в поперечном сечении бруска. Рейки затем прострагивались до точных размеров поперечного сечения и распиливались по длине для заготовки образцов в зависимости от вида физико-механических испытаний.

К образцам предъявлялись следующие требования: взаимная перпендикулярность противоположных граней в каждой рейке и их попарная параллельность касательной к радиусу дуги годичных слоев; прямолинейность волокон по длине каждой рейки; параллельность граней каждой рейки следу годичных слоев на радиальных гранях; отсутствие местных непаразитных и паразитарных пороков.

Таблица 1

Химический состав исходных образцов древесины, % от абсолютно сухого вещества

Компонент	Содержание
Влажность	9,17
Зольность	0,31
Вещества, экстрагируемые горячей водой	1,39
Вещества, экстрагируемые спиртобензольной смесью	4,12
Пентозаны (без поправки на полиуроновые кислоты)	23,8
Целлюлоза (по Кюршнеру и Хофферу)	49,9
Легкогидролизуемые полисахариды	18,4
Трудногидролизуемые полисахариды	52,9
Лигнин (по Классону)	24,8

Для возможности оценки результатов модификации древесины из каждого бруска и рейки отбирали контрольные образцы натуральной древесины.

Были определены физико-механические показатели исходной древесины. Химический состав исходной древесины (табл. 1) исследован по общепринятой схеме [8].

Для модификации древесины применяли продукт взаимодействия фурфурола и ацетона, имеющий техническое название мономер «ФА». Этот продукт представляет собой высококипящую жидкость темно-бурого цвета, хорошо растворим в органических растворителях. Технический мономер состоит из смеси моно-(I) и дифурфурилиденацетона (II) следующего строения:



При действии отвердителей ионного характера (кислоты, сульфокислоты и др.) образуется при определенной температуре твердая термостойкая смола.

Характеристика технического мономера «ФА»:

Удельный вес при 20°C, г/см ³	1,130
pH водной вытяжки	4,0
Скорость поликонденсации с отвердителем:	
2% бензолсульфокислоты при 105—140°C, мин.	9,75
4% БСК при 68—250°C, мин.	13,50
Содержание воды, %	1,85
Растворимость в ацетоне	полная
Время истечения по вискозиметру ВЗ—4 при 20°C, мин.	14,75
pH водной вытяжки измеряется на потенциометре ЛПМ-60, удельный вес определяется ареометром при 20°C, содержание воды в мономере — с помощью разгонки.	

С целью исследования процессов пропитки древесины мономерами и синтетическими смолами была спроектирована и изготовлена лабораторная пропиточная установка (рис. 1).

Установка состоит из автоклава 2, к которому подключены системы создания вакуума и давления. Автоклав стальной со сферическим дном, имеет внешний электрообогрев. Крышка автоклава съемная, крепится к фланцу корпуса при помощи болтов. В крышку вмонтирован карман для термометра, система кранов для подвода и замера вакуума и давления, предохранительный пружинный клапан. Прокладка между фланцем и крышкой сделана из свинца. Диаметр автоклава равен 200 мм, длина 650 мм, емкость 18 л. Образцы древесины, подлежащие пропитке, загружаются в автоклав. Максимальная длина образцов до 650 мм.

Принцип работы установки состоит в следующем. В сборник 1 заливается мономер или смола. Вакуумным насосом 5 в течение 3—4 мин. снижается давление в автоклаве 1 до 5—10 мм рт. ст. и древесина вакуумируется 4—5 мин. для удаления воздуха. Затем в автоклав из сборника 1, который снабжен смотровым стеклом, засасывается мономер. После наполнения автоклава мономером с помощью компрессо-

ра 4 устанавливается давление, например, 4, 6 или 8 атм, которое под-держивается 10—90 мин.

Для уменьшения вязкости мономеров предусмотрен обогрев автоклава. После выдержки под давлением, оставшийся мономер (из смола) перепускается из автоклава в сборник 1.

Установка позволяет осуществлять различные комбинации режимов пропитки с применением вакуума, давления или обогрева.

Для исследования режима пропитки древесины мономером «ФА» использовались образцы с размерами $15 \times 15 \times 22,5$, $20 \times 20 \times 30$, $20 \times 20 \times 300$, $35 \times 75 \times 300$ мм. Образцы высушивались до абсолютно сухого состояния, взвешивались и помещались в автоклав пропиточной установки.

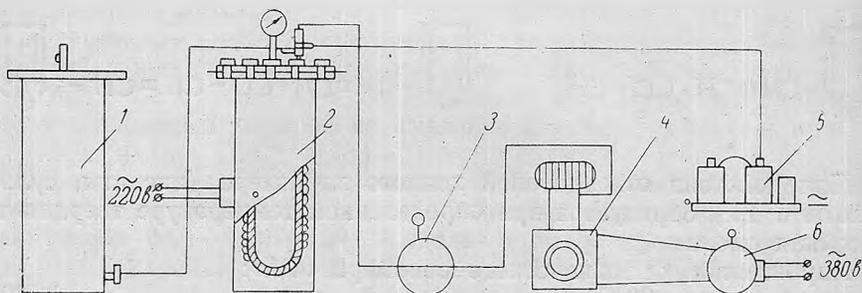


Рис. 1. Схема установки для пропитки древесины:

1 — сборник, 2 — автоклав, 3 — ресивер, 4 — компрессор, 5 — вакуум-насос, 6 — электродвигатель.

Пропитанные образцы осушались от излишков мономера фильтровальной бумагой и взвешивались. Количество поглощенного мономера подсчитывалось по формуле:

$$Q = \frac{V_2 - V_{\text{абс. сух}}}{V_{\text{абс. сух}}} \cdot 100\%,$$

где Q — количество поглощенного мономера, %;

V_2 — вес образца древесины после пропитки, г;

$V_{\text{абс. сух}}$ — вес образца до пропитки в абсолютно сухом состоянии, г.

Из данных рис. 2 видно, что вначале мономер интенсивно поглощается образцами. Это длится около 40 мин. В дальнейшем наблюдается постепенный спад интенсивности поглощения, и при времени выдержки 50—60 мин кривая поглощения при различном давлении асимптотически приближается к некоторой прямой линии, характеризующей максимально возможное поглощение мономера при данных параметрах пропитки. Максимальное поглощение мономера Q_{max} образцами древесины $15 \times 15 \times 22,5$ мм при $P=4$ атм составило 65%, при $P=6$ атм — 73% и при $P=8$ атм — 79%. За этот же промежуток времени образцы размером $35 \times 75 \times 300$ мм при давлении $P=8$ атм поглотили только 41% мономера.

В качестве оптимального режима пропитки выбрано давление 8 атм. Данные рис. 3 показывают, что при времени пропитки до 40—50 мин наблюдается рост содержания отвержденного полимера в древесине. В зависимости от требуемого содержания полимера в древесине время пропитки можно выбирать по кривой, приведенной на рис. 3.

При выборе режимов отверждения синтетических смол в процессе модификации древесины необходимо учитывать динамику прогрева образцов.

Для измерения температуры в различных точках образца при его прогреве были использованы медно-константановые термопары. Измерение температуры производилось в трех точках по центральной оси



Рис. 2. Влияние давления на пропитку образцов древесины $15 \times 15 \times 22,5$ мм (1—3) и $35 \times 75 \times 300$ мм (4). Давление: 1, 4—8 атм.; 2—6 атм.; 3—4 атм.; Q — количество поглощенного мономера в процентах от абсолютно сухой древесины, t — время пропитки.

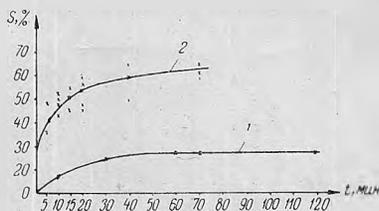


Рис. 3. Влияние времени пропитки (t) на содержание отвержденного полимера (S) в модифицированной древесине:

1 — образцы $20 \times 20 \times 30$ мм, давление атмосферное; 2 — образцы $20 \times 20 \times 300$ мм, давление 8 атм.

бруска и в трех точках на оси, перпендикулярной центральной оси бруска. В качестве измерительного прибора использован милливольт-микроамперметр М-198/3. Термопары предварительно калибровались по эталонному термометру, точность определения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$. На этой установке проведены опыты по исследованию прогрева образца древесины $35 \times 70 \times 300$ мм при температуре 130 и 150°C . Исследования проводились с абсолютно сухими образцами и с образцами, предварительно пропитанными смолой, для выяснения влияния жидкой фазы на температуропроводность. Интервал времени между замерами температуры составлял 3 мин.

Так как в центре брусок наиболее труднопрогреваем, то по температуре центральной части производится выбор температурного режима, обеспечивающего полную поликонденсацию мономера.

Экспериментальные данные показали, что в радиальном направлении теплопроводность выше. Как видно из рис. 4, возрастание температуры в первый период прогрева происходит очень интенсивно. Так, за 45 мин. при температуре теплоносителя 150°C древесина в центре бруска прогревается до 130°C . Далее интенсивность прогрева постепенно падает и увеличение продолжительности прогрева еще на 45 мин обеспечивает повышение температуры до 148°C .

Для интенсификации прогрева следует идти по пути увеличения температуры внешнего агента, что позволит значительно сократить время термического отверждения синтетических смол. Так как действие повышенной температуры порядка 140 — 150°C при обработке древесины лиственных пород не вызывает заметных изменений механической прочности древесины [9], этот путь нам представляется наиболее перспективным.

Общее время стадии отверждения смол при модификации древесины складывается из времени прогрева образца и времени поликонденсации:

$$t_{\text{цикл.}} = t_{\text{прогр.}} + t_{\text{поликонд.}}$$

Исходя из результатов эксперимента, мы выбрали следующие оптимальные режимы поликонденсации для крупных образцов: при 130°C продолжительность термообработки 6—8 час, при 150°C — 5—6 час.

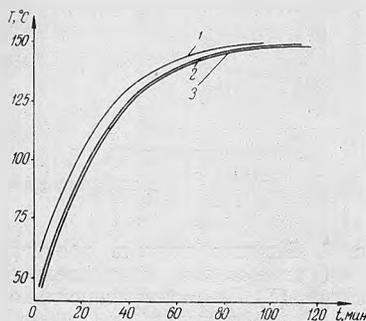


Рис. 4. Динамика прогрева древесины при 150°C. Точки замера:

1 — на поверхности образца, 2 — на половине расстояния от поверхности до центра, 3 — в центре образца.

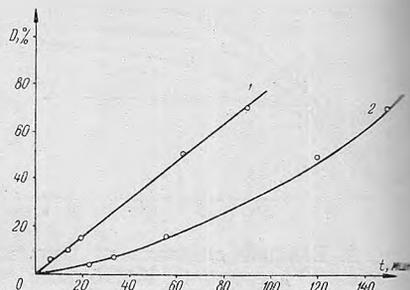


Рис. 5. Влияние содержания древесины (D) в мономере «ФА» на время его отверждения (t) (Содержание БСК:

1 — 4,0%; 2 — 2,0%).

При разработке режимов модификации древесины мономером ФА необходимо было выбрать наиболее эффективный катализатор процесса. Термическое отверждение мономера без катализаторов протекает длительное время.

Было изучено влияние некоторых катализаторов на скорость отверждения мономера ФА. Поликонденсация мономера с добавками катализаторов проводилась в колбе Эрленмейера с подогревом на глицериновой бане. Температура бани и реакционной смеси измерялась с помощью термометра. Время, необходимое для отверждения мономера, определялось с помощью секундомера. Реакция поликонденсации мономера ФА с катализатором — экзотермическая.

Из табл. 2 видно, что наиболее эффективными катализаторами поликонденсации являются серная кислота, бензолсульфокислота и гидрат окиси калия. Растворимость КОН при комнатной температуре в мономере неполная, при температуре реакции полная. Менее эффективными катализаторами реакции оказались монохлоруксусная кислота, соли никеля и малеиновый ангидрид, которые рекомендовались ранее [10] в качестве катализаторов для полимеризации и поликонденсации фурановых соединений. В данном случае протекает реакция поликонденсации фурфурольно-ацетонового мономера, причем возможно совмещение смол с полисахаридными компонентами древесины. В литературе отмечается хорошее совмещение фурановых смол с ацетилцеллюлозой [11], с эпоксидными смолами и другими полимерами [12].

По данным табл. 2 можно отметить связь между скоростью реакции и степенью диссоциации катионного катализатора. В качестве катали-

затора реакции выбрана бензолсульфоокислота (БСК); оптимальная концентрация катализатора в мономере — 2%.

Таблица 2.

Каталитическая поликонденсация мономера «ФА»

Катализатор	Содержание катализатора, %	Т-ра реакции, °С	Продолжительность реакции, мин	Агрегатное состояние продукта реакции
Малеиновый ангидрид	2,0	175—200	96,0	Жидкость
»	4,0	175—180	75,0	»
NiCl ₂	5,0	150—155	26,4	»
NiSO ₄	5,0	130—155	51,0	»
CH ₂ ClCOOH	2,0	135	180,0	»
»	4,0	135	110,0	»
H ₂ SO ₄	1,5	140—162	9,9	Твердая смола
»	4,0	140—175	3,3	»
БСК	2,0	105—140	9,7	»
»	4,0	88—250	3,5	»
КОН	3,0	135—145	6,0	»
»	5,0	130—150	4,0	»

Большой интерес представляют исследования влияния древесины и ее отдельных компонентов на отверждение мономера ФА. Нами изучено влияние древесных опилок на скорость поликонденсации мономера ФА с катализатором БСК.

Для равномерного смачивания опилок мономер ФА предварительно растворялся в необходимом объеме ацетона, затем в раствор загружалась опилки. Избыток ацетона удалялся испарением.

Данные, приведенные на рис. 5, показывают, что древесина оказывает ингибирующее влияние на скорость поликонденсации мономера, причем с повышением относительного содержания древесины в системе ингибирующий эффект увеличивается. Имеется почти прямолинейная зависимость между содержанием древесины в смеси и временем реакции.

Таким образом, полученные данные показали, что при выборе режима модификации древесины необходимо учитывать содержание мономера в материале: чем выше содержание мономера, тем меньше требуется времени для его полного отверждения. Например, при содержании в древесине мономера в количестве — 20—30%, для его полной поликонденсации при наличии катализатора в количестве 2% необходимое время составляет 140—160 мин.

Исследование свойств модифицированной древесины показало, что разработанный режим обеспечивает улучшение целого комплекса физических и химических свойств древесины. Влаго- и водостойкость модифицированной древесины в 2—3 раза выше, чем у натуральной. Экспериментальные данные показали высокую стойкость фурановых полимеров к действию органических растворителей. Наблюдается пропорциональная зависимость между повышением прочностных показателей модифицированной древесины и содержанием в ней синтетического полимера: при содержании полимера в количестве 40—50% предел прочности при сжатии вдоль волокон возрастает с 860 кг/см² у исход-

ной древесины до 1221 кг/см^2 у модифицированной древесины; предел прочности при статическом изгибе возрастает от 1400 кг/см^2 до 17000 кг/см^2 , модуль упругости при статическом изгибе возрастает с 163000 до 170000 кг/см^2 . Очень сильно увеличивается твердость: торцевая с 775 до 2160 кг/см^2 , радиальная с 514 до 1547 кг/см^2 , тангентальная с 424 до 1365 кг/см^2 .

Увеличение твердости древесины в 3 раза с одновременным ростом других прочностных показателей позволяет рекомендовать модифицированную древесину лиственных пород для замены ценных твердолиственных пород (дуба, бука и др.) при изготовлении, например, паркета. На Бобруйском фанДОК'е выработана опытная партия паркета из березовой древесины, модифицированной мономером ФА по разработанному режиму. Полученный паркет отличается высокими физико-механическими показателями и красивой текстурой. Паркетные полы в производственных помещениях, изготовленные с применением модифицированной древесины, находятся в длительной эксплуатации и полностью сохраняют высокие качественные показатели.

Выводы

1. Исследованы факторы, влияющие на процесс пропитки древесины лиственных пород фурфурольно-ацетоновым мономером ФА. Разработан режим пропитки различных образцов древесины, включающий стадию вакуумирования и пропитку под давлением.

2. Изучено влияние динамики прогрева древесины, химического строения, концентрации катализатора, количества введенного мономера и других факторов на процесс отверждения мономера в древесине. Разработаны режимы модификации древесины мономером ФА.

3. Модифицированная древесина березы отличается высокими физико-механическими показателями и рекомендуется для широкого применения вместо ценных твердолиственных пород.

Литература

- [1] В. Е. Вихров, Ю. И. Холькин, Э. Э. Пауль, М. Э. Эрдман. Модифицированная древесина и перспективы ее использования. Минск, 1966. [2] К. N. Gnade. Пат. ФРГ 940323 от 16.02.1956. [3] G. F. Sonnabend, C. R. Williams. Пат. США 2947648 от 2.08.1960. [4] Б. С. Чудинов, А. А. Соснина. В кн.: Свойства древесины, ее защита и новые древесные материалы. М., 1966. [5] Г. В. Клар, М. И. Климова. В кн.: Свойства древесины, ее защита и новые древесные материалы. М., 1966, 51. [6] В. Е. Вихров, Ю. И. Холькин, Г. М. Шутов, М. Э. Эрдман. Решение Комитета по делам изобретений и открытий о выдаче авторского свидетельства по заявке № 1103129, 1966. [7] И. В. Итинский, И. В. Каменский. Вестн. техн. и экон. информации Госкомитета по химии. 5, 28 (1961). [8] А. В. Оболенская, В. П. Щеголев, Г. Л. Аким, Э. Л. Аким, Н. Л. Коссович, И. З. Емельянова. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965. [9] Н. Н. Чулицкий. Исследование факторов и характеристик режимов сушки древесины. М., 1934. [10] A. P. Dunlop, F. N. Peters. The Furans. Reinhold Publ. Corp., N.-Y., 1953. [11] W. N. Moss. Пат. США 1902256 (1933). [12] W. Brenner. Materiales and Methodes, 41, 6, 102 (1955).