

М. Э. ЭРДМАН, Ю. И. ХОЛЬКИН, А. И. СОЛОМАХА

СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФУРАНОВЫХ МОНОМЕРОВ И СМОЛ ПРИ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Несмотря на широкое применение древесины и материалов на ее основе в различных отраслях народного хозяйства, имеется принципиальная возможность дальнейшего расширения сферы практического применения древесины путем направленной модификации ее некоторых свойств.

Основным компонентом древесины, обеспечивающим механическую прочность клеточных стенок, является целлюлоза, построенная из ангидро- β -D-глюкопиранозных элементарных звеньев, связанных 1,4-глюкозидными связями.

В каждом элементарном звене целлюлозы имеется по три гидроксильные группы, некоторые из которых соединены межмолекулярными водородными связями. Наличие гидроксильных групп в целлюлозе определяет ее высокую гидрофильность. Сходные свойства имеют полисахариды, входящие в состав гемицеллюлозной части древесины. Значительно содержание фенольных и спиртовых гидроксильных групп в лигнине.

Гидрофильность высокомолекулярных компонентов древесного комплекса в сочетании с высокоразвитой внешней и внутренней поверхностью пористой структуры древесины определяет способность этого вещества поглощать значительные количества воды, находящейся в парообразном или жидком состоянии.

Сорбция воды сопровождается процессами сольватации макромолекул и ослаблением межмолекулярных связей, что ведет к падению механической прочности древесных материалов, изменяются их форма и размеры.

В настоящее время известно несколько способов повышения водостойкости древесины: метод механического заполнения капиллярной структуры древесины индифферентными гидрофобными веществами, методы, основанные на этерификации гидроксильных групп компонентов древесины. В последнее время наиболее эффективным методом снижения гидрофильных свойств древесины является модификация синтетическими смолами [1].

Следует отметить, что при модификации древесины наряду с повышением водостойкости и влагостойкости одновременно происходит улучшение ряда других свойств древесины (повышаются физико-механические свойства, биостойкость, огнестойкость и т. д.).

Модификация древесины возможна либо при наличии химического взаимодействия, т. е. сополимеризации компонентов древесины со смолами, либо за счет гомополимеризации мономерных единиц, введенных в пористую структуру древесины, либо модификация идет по двум на-

правлениям одновременно. Изучение реакции гомополимеризации и сополимеризации мономеров с древесиной и ее компонентами в условиях модификации представляет значительный интерес.

Термическое отверждение фурановых мономеров и смол без катализаторов длится довольно долго, поэтому для ускорения процессов необходимо инициирование реакции.

В качестве катализаторов отверждения фурановых мономеров и смол нами изучено действие кислотных, щелочных, солевых и перекисных инициаторов реакции.

При выполнении настоящих исследований использованы технические образцы фурановых мономеров и смол, а именно фурфурольно-ацетоновый мономер (ФА), совмещенная смола на основе фурфурольно-ацетонового мономера и эпоксидной смолы ЭД-6 (ФАЭД-8), лигнофурфурольная смола (ЛФ-1), фурфурол-фурфурил-ацетальная смола, продукт конденсации фурфурилового спирта (ФЛ-2), продукт конденсации фурфурилового спирта с фенолформальдегидной смолой (ФЛ-1). Все эти технические продукты способны отверждаться указан-

Таблица 1

Влияние катализаторов на скорость отверждения мономеров и смол (температура теплоносителя 150°C)

Марка мономера или смолы	Катализатор	Содержание катализатора, %	Температура реакции, °C	Время образования		Агрегатное состояние конечного продукта
				плавкого полимера, мин	неплавкого и нерастворимого полимера, мин	
ФА	Na ₂ CO ₃	2,0	173	120,00	—	Жидкость черного цвета
»	NaOH	1,0	140—170	17,08	—	Темно-вишневый твердый, хрупкий полимер
»	Спиртовый р-р					
	NaOH	2,0	87—110	1,33	—	»
ФАЭД-3	NaOH	2,0	110—170	240,00	—	Черная жидкость
ФАЭД-8	БСК	2,0	100—140	50,58	77,00	Твердая масса
ЛФ-1	NaOH	2,0	60—120	19,08	—	Каучукоподобная масса
»	БСК	2,0	96—110	25,00	39,50	Черный твердый полимер
»	»	3,0	96—108	15,00	26,00	»
Ацетальная смола	H ₂ O ₂	2,0	84—150	90,00	—	Темная жидкость
ФА	»	1,0	110—180	120,00	—	»
»	»	2,0	110—180	110,00	—	»
»	»	4,0	105—145	90,00	—	Вязкий продукт
»	Перекись фуруола	1,0	145	90,00	—	Темная жидкость
Ацетальная смола	NaOH	2,0	160	120,00	—	»
»	БСК	2,0	110—120	7,25	15,10	Твердый полимер
ФЛ-2	NaOH	1,0	90—156	90,00	—	Каучукоподобная масса
»	»	2,0	110—180	67,25	—	»
»	БСК	1,0	100—180	220,00	—	Черная жидкость
»	»	2,0	100—166	150,00	—	Вязкая черная масса
»	»	3,0	100—156	135,00	—	Каучукоподобная масса
»	»	5,0	90—142	118,00	—	Плотная черная масса
ФЛ-1	NaOH	2,0	39—125	16,00	—	Каучукоподобная масса
»	БСК	2,0	65—95	3,16	6,83	Черный твердый полимер

Мономер ФА под действием перекисных катализаторов так же способен отверждаться, т. е. возможно, что в этом случае протекает реакция по свободнорадикальному типу. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Для смол ЛФ-1 и ФЛ-2 более активный катализатор щелочной, остальные смолы лучше отверждаются в присутствии кислотного катализатора.

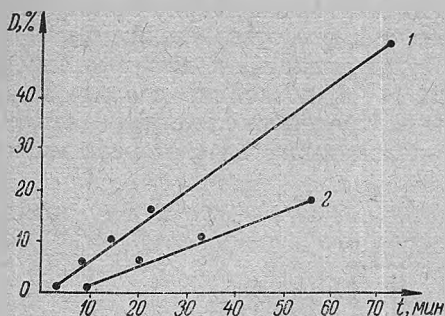


Рис. 1. Влияние содержания древесины (D) на время поликонденсации мономера ФА:

1 — ФА+4% БСК; 2 — ФА+2% БСК.

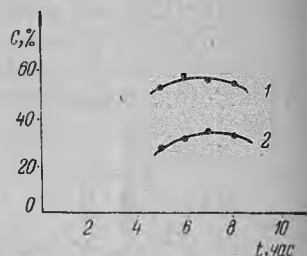


Рис. 2. Зависимость содержания неплавающего нерастворимого полимера в древесине, модифицированной мономером ФА от времени отверждения:

1 — 150°C; 2 — 130°C.

Со щелочными катализаторами все исследуемые фурановые соединения образуют продукты поликонденсации, представляющие собой растворимые полимеры. С кислотными катализаторами получают сшитые нерастворимые продукты конденсации. При использовании смол и мономеров на основе фурановых веществ для модификации свойств древесины представляет интерес применение кислотных катализаторов, в частности БСК, дающих стойкие к различным растворителям продукты поликонденсации. Содержание БСК в рассматриваемой системе не должно превышать 2% от веса мономера, применение более высоких концентраций кислоты вызывает значительную деструкцию древесины.

Большое практическое значение для изучения модификации древесины фурановыми соединениями имеет изучение влияния древесины на скорость отверждения полимеров. Эта зависимость была изучена для мономера ФА (рис. 1). Из приведенных данных видно, что древесина значительно замедляет процесс поликонденсации. Время поликонденсации находится в прямолинейной зависимости от содержания древесины в системе.

Полнота отверждения реакционной смеси при определенной температуре и разном времени нагрева определялась экстракцией непрореагировавшего мономера ацетоном. Для мономера ФА (рис. 2) при температуре 130°C время отверждения равно 7 час., а при 150°C — 6 час., при содержании древесины в системе 60—70%.

Все указанные фурановые мономеры и смолы не применялись для модификации древесины. До сих пор фурановые смолы в основном применялись для изготовления антикоррозийных материалов [8—10],

пластобетонов [11—12], древесно-стружечных плит и преспорошков [13—15], в качестве огнезащитных покрытий [16—17].

В настоящей работе проведены опыты по модификации древесины лиственных пород (береза) с помощью технических фурановых мономеров и смол.

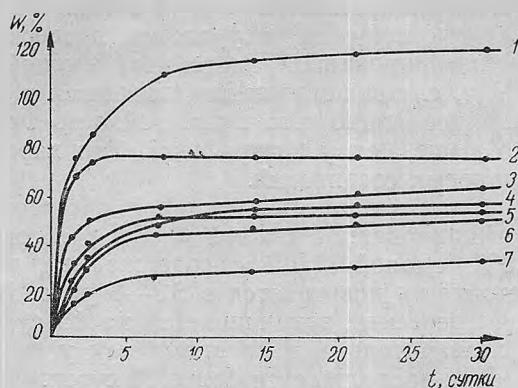


Рис. 3. Диаграмма водопоглощения:
 1 — натуральная древесина; 2 — ФЛ-1 (S=32%); 3 — ФАЭД-8 (S=37%); 4 — ЛФ-1 (S=37%); 5 — ФА (S=34%); 6 — ацетальная смола (S=43%); 7 — ФА (S=46%).

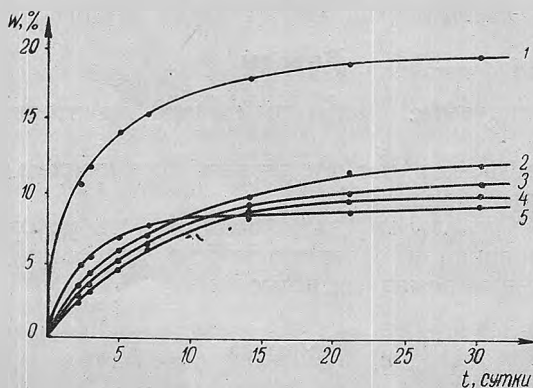


Рис. 4. Диаграмма влагопоглощения:
 1 — натуральная древесина; 2 — ФЛ-2 (S=36,0%); 3 — ФАЭД-8 (S=37,0%); 4 — ЛФ-1 (S=44,7%); 5 — ацетальная смола (S=64,5%).

Образцы древесины березы (*Betula verrucosa*) размерами 20×20×30 мм пропитывали в условиях, обеспечивающих необходимую пропитку образцов. Количество вводимой смолы с 2% БСК при этом составляло от 25% до 63%. Далее модифицируемые образцы подвергались термообработке при 130°C в течение 7 час.

Выводы об эффективности применения этих смол для гидрофобизации древесины были сделаны при исследовании водо- и влагопоглощения модифицированных образцов.

Результаты испытаний на водо- и влагостойкость модифицированной и натуральной древесины березы приведены на рис. 3 и 4. Расчет производился по формулам, указанным в статье [7].

Водопоглощение* натуральной древесины за 1 сутки составило 61,4%. за этот же промежуток времени для древесины модифицированной мономером ФА — 15,8%; для ацетальной смолы — 12,8%, т. е. в 3,9—4,7 раза меньше, чем у натуральной древесины.

Водопоглощение натуральной древесины интенсивно возрастает в течение 10 суток, модифицированной — 3—4 суток.

За 30 суток водопоглощение натуральной древесины равно 124%, для древесины модифицированной ацетальной смолой — 53%, мономером ФА — 42%, т. е. водопоглощение снижается в 2,3—2,9 раза.

Из рис. 4 наглядно видно, что влагостойкость модифицированной древесины гораздо выше, чем у натуральной. Это характерно для всех используемых фурановых соединений.

За 1 сутки влагопоглощение натуральной древесины равно 13,4%, а древесины, модифицированной смолой ФАЭД-8 с содержанием полимера 37,0%, — 2,3%, смолой ФЛ-2 с содержанием полимера 36% — 2,5%, т. е. влагостойкость повышается в 5,3—6 раза. Влагопоглощение модифицированной древесины заканчивается на 15 сутки и в дальнейшем повышается незначительно, в то время как у натуральной древесины влагопоглощение продолжается более 30 суток.

В среднем влагостойкость древесины, модифицированной фурановыми мономерами и смолами по сравнению с натуральной возрастает от 2,0 до 2,4 раза.

Наряду с увеличением гидрофобности отмечается улучшение физико-механических свойств модифицированной древесины.

Выводы

1. Все рекомендуемые смолы вызывают значительное улучшение свойств древесины.

2. Наиболее эффективным фурановым соединением оказался фурфурольно-ацетоновый мономер ФА.

3. Полученные результаты дают возможность рекомендовать для широкого использования в промышленности древесину, модифицированную фурановыми мономерами и смолами.

Литература

- [1] Вихров В. Е., Холькин Ю. И., Пауль Э. Э., Эрдман М. Э. Модифицированная древесина и перспективы ее использования. Минск, 1966. [2] Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л., 1964. [3] Итинский В. И., Козин М. М. Вестник техн. и эконом. информ., 3 (1960). [4] Каменский И. В. Пластмассы, 3 (1960). [5] Каменский И. В. Пластмассы, 2 (1960). [6] Оробченко Е. В., Прянишникова Н. Ю. Фурановые смолы. М., 1963. [7] Шутов Г. М., Эрдман М. Э., Вихров В. Е., Холькин Ю. И. Общая и прикладная химия, 1, 243, (1969). [8] Лопатин Б. Б. Гидролизная и лесохим. промышленность, 3 (1966). [9] Остер-Волков Н. Н. Гидролизная и лесохим. промышленность, 3 (1962). [10] Мошанский Н. А. Фаизол-изоляционный антикоррозийный материал. М., 1961. [11] Остер-Волков Н. Н., Итинский В. И. Пластбетон. М., 1965. [12] Сафронев В. Б. Производство строительных изделий из пластмасс. Минск, 1963. [13] Броневицкий В. Е., Исманов Х. У., Гутник М. Я. В сб.: Физика и химия природных и синтетических полимеров, 1. Ташкент, 1962. [14] Остер-Волков Н. Н. Новые синтетические материалы на основе фурановых соединений. Ташкент, 1963. [15] Денисов О. Б. В сб.: Материалы 1-й науч. конф. комплекс. проблем. лаборатории Сибирского технол. ин-та. Красноярск, 1961. [16] Остер-Волков Н. Н. Пластмассы, 2 (1962). [17] Итинский В. И., Каменский И. В. Вестник техн. и эконом. информ., 5 (1961).

* Определение водопоглощения проведено Шутовым Г. М.